

**EVALUASI DAN PERBAIKAN DESAIN REAKTOR KATALIS
TERSTRUKTUR *GAUZE* SKALA PILOT UNTUK PRODUKSI
HIDROGEN DAN NANOKARBON MELALUI REAKSI
DEKOMPOSISI KATALITIK METANA**

SKRIPSI

**RIYANDI CHAIRUL SIREGAR
0606076766**



**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2010**

**EVALUASI DAN PERBAIKAN DESAIN REAKTOR KATALIS
TERSTRUKTUR *GAUZE* SKALA PILOT UNTUK PRODUKSI
HIDROGEN DAN NANOKARBON MELALUI REAKSI
DEKOMPOSISI KATALITIK METANA**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana

**RIYANDI CHAIRUL SIREGAR
0606076766**



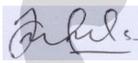
**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2010**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Riyandi Chairul Siregar

NPM : 0606076766

Tanda Tangan : 

Tanggal : 8 Juli 2010

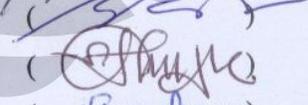
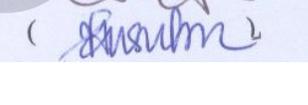
HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Riyandi Chairul Siregar
NPM : 0606076766
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Evaluasi dan Perbaikan Desain Reaktor Katalis Terstruktur
Gauze Skala Pilot untuk Produksi Hidrogen dan Nanokarbon melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I	: Dr.rer.nat. Ir. Yuswan Muharam, MT	()
Pembimbing II	: Prof.Dr. Ir. Widodo Wahyu P.,DEA.	()
Penguji I	: Dr. Ir. Asep Handaya Saputra, M.Eng.	()
Penguji II	: Ir. Praswasti PDK Wulan, M.T.	()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 8 Juli 2010

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Tuhan YME atas karunia-Nya sehingga skripsi ini dapat diselesaikan. Skripsi dengan judul “*Scale-up* Reaktor Katalis Terstruktur *Gauze* Skala Pilot untuk Produksi Hidrogen dan Nanokarbon Melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana” ini disusun 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 skripsi ini, sangat sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

1. Tuhan Yang Maha Esa
2. Dr. rer. nat. Yuswan Muharam, MT dan selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini;
3. Prof. Dr. Ir. Widodo W.P., DEA selaku ketua Departemen Teknik Kimia FTUI dan pembimbing skripsi penulis;
4. Kang Jajat dan Mang Izal selaku teknisi laboratorium yang telah membantu saya secara teknis,
5. Orang tua dan keluarga saya yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral; dan
6. Sahabat yang telah banyak membantu saya dalam menyelesaikan skripsi ini: Refani, Francy, Herry, Anindya, dan Peter sebagai teman seperjuangan, dan juga kepada teman-teman lain yang tidak dapat disebutkan satu-persatu.

Akhir kata, saya berharap semoga semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan kedepannya.

Depok, 8 Juli 2010

Penulis

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

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

Nama : Riyandi Chairul Siregar

NPM : 0606076766

Program Studi : 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:

“Evaluasi dan Perbaikan Desain Reaktor Katalis Terstruktur *Gauze* Skala Pilot
untuk Produksi Hidrogen dan Nanokarbon
melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana”

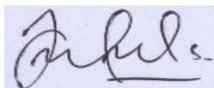
Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Nonesklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 8 Juli 2010

Yang menyatakan,



(Riyandi Chairul Siregar)

ABSTRAK

Nama : Riyandi Chairul Siregar
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Evaluasi dan Perbaikan Desain Reaktor Katalis Terstruktur *Gauze*
Skala Pilot untuk Produksi Hidrogen dan Nanokarbon melalui
Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

Evaluasi dan perbaikan desain *scale-up* reaktor katalis terstruktur *gauze* untuk memperoleh 1 kg/hari nanokarbon dengan prinsip *geometric similarity*. Menggunakan basis data *scale up* laju alir metana 140 L/h, diameter reaktor 8 cm, panjang reaktor 32 cm, diameter *wire* 0,64 mm, jumlah mesh/inch 10, dan luas permukaan katalis 2938,982 cm². Penelitian ini bertujuan untuk memperbaiki desain reaktor dan sistem produksi pada reaktor dengan katalis terstruktur *wire* melalui reaksi dekomposisi katalitik metana dengan katalis Ni-Cu-Al untuk memproduksi nanokarbon dan hidrogen. Pada reaktor katalis terstruktur *wire* ini dilakukan uji kinerja selama 860 menit pada suhu 700°C. Konversi metana tertinggi adalah 41,66% dan kemurnian hidrogen tertinggi adalah 30,45%. Yield karbon yang dihasilkan oleh 4,71 gram katalis adalah 179,15 gram karbon.

Kata kunci: evaluasi dan perbaikan desain, reaksi dekomposisi katalitik metana, nanokarbon, hidrogen, katalis terstruktur *gauze*.

ABSTRACT

Name : Riyandi Chairul Siregar
Study Program : Chemical Engineering
Title : Design Evaluation and Improvement Gauze Structural Catalyst Reactor Pilot Scale for Hydrogen and Nanocarbon Production by Catalytic Decomposition of Methane

Evaluation and improvement design of Scale-up of gauze-type structural catalyst reactor to produce 1 kg/day nanocarbon by geometric similarity. Seize on scale up data, 140 L/h methane flow, 8 cm reactor diameter, 32 cm reactor length, 0,64 mm wire diameter, 10 meshes/inch, and 2938,982 cm² catalyst surface area. The purpose of this experiment is to improve reactor design and production system by gauze-type structural catalyst reactor through catalytic decomposition of methane with Ni-Cu-Al catalyst. Performance experiment that have already done during 860 minutes at 700°C are stability test for 17 hours and activity test for 20 minutes of gauze structural catalyst at 700°C. The highest conversion of methane is 41,66% and the highest hydrogen purity is 30,45%. Yield carbon that produced by 4,71 gram catalyst is 179,15 gram carbon.

Keywords : design evaluation and improvement, catalytic decomposition of methane, nanocarbon, hydrogen, gauze structural catalyst.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	v
ABSTRAK.....	vi
ABSTRACT.....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR.....	x
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
DAFTAR SINGKATAN.....	xv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Batasan Masalah.....	5
1.5 Sistematika Penulisan.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Dekomposisi Katalitik Metana.....	6
2.2 Produk Dekomposisi Katalitik Metana.....	6
2.2.1 Hidrogen.....	6
2.2.2 Nanokarbon.....	7
2.3 Karbon Nanotube.....	9
2.3.1 Jenis karbon nanotube.....	10
2.3.2 Sifat fisik karbon nanotube.....	10
2.3.3 Sintesis karbon nanotube.....	11
2.3.4 Aplikasi karbon nanotube.....	13
2.4 Mekanisme Pertumbuhan Karbon Nanotube.....	16

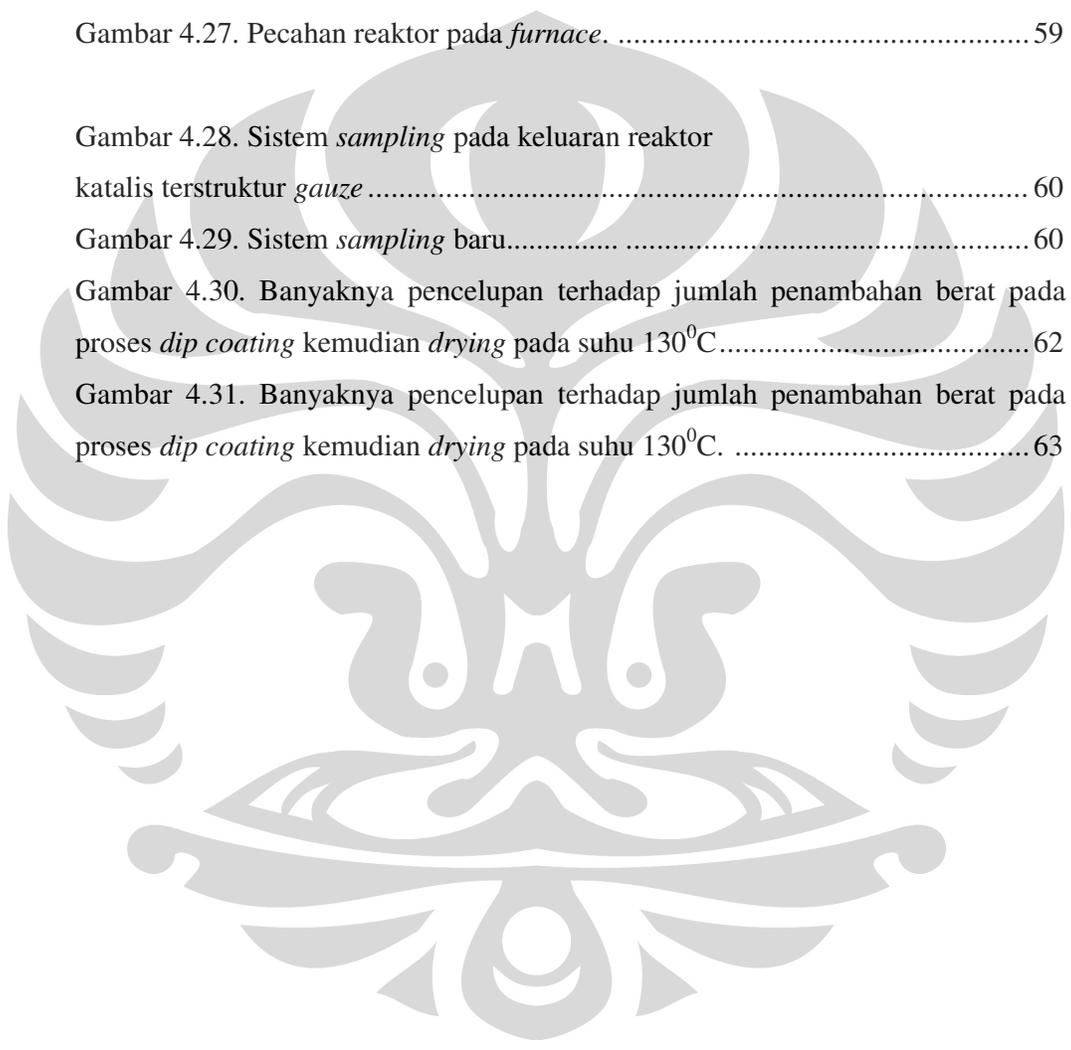
2.5 Katalis pada Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana.....	19
2.5.1 Katalis Ni-Cu-Al ₂ O ₃	19
2.5.2 Pengaruh Komposisi Katalis.....	21
2.6 Deaktivasi Katalis.....	22
2.7 Reaktor untuk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana.....	23
2.8 Teknik Preparasi Katalis dengan metode Sol-Gel.....	29
2.12.1.Preparasi Katalis terstruktur <i>gauze</i>	30
2.12.2.Pengaruh Asam Sitrat.....	31
2.13 Teknik Pelapisan <i>Dip-Coating</i>	32
BAB III METODE PENELITIAN.....	34
3.1 Diagram Penelitian.....	34
3.2 Alat dan Bahan.....	35
3.3 Prosedur Penelitian.....	35
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	40
4.1 Evaluasi dan Perbaikan Desain dan Sistem Reaktor Katalis Terstruktur <i>Gauze</i> Skala Pilot.....	40
4.2.Pelapisan Katalis pada <i>Gauze</i>	51
4.3.Uji Kinerja Katalis Terstruktur <i>Gauze</i>	53
4.4.1.Konversi Metana.....	54
4.4.2.Kemurnian Hidrogen	55
4.4.3.Yield Karbon.....	56
4.6. Permasalahan pada Sistem yang Telah Diperbaiki.....	58
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	64
5.1. Kesimpulan.....	64
5.2. Saran.....	64
DAFTAR PUSTAKA.....	65
LAMPIRAN.....	71

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Beragam struktur nanokarbon.	9
Gambar 2.2. Jenis karbon <i>nanotube</i> : (a) SWCNT, (b) MWCNT.....	11
Gambar 2.3. Skema <i>arch-discharge</i>	13
Gambar 2.4. Skema <i>Laser Ablation</i>	13
Gambar 2.5. Skema proses CVD	14
Gambar 2.6. Skema transistor CNT	16
Gambar 2.7 Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana.....	17
Gambar 2.8 Mekanisme pembentukan nukleus pada pertumbuhan (a) karbon nanofilamen; (b) MWNT; dan (c) SWNT.....	19
Gambar 2. 9 Skema pertumbuhan CNT.....	20
Gambar 2.10. Kurva konversi metana dan konsentrasi hidrogen pada gas keluaran selama dekomposisi metana pada 1013 K untuk empat katalis berbeda.....	23
Gambar 2.11. <i>Spouted bed reactor</i>	24
Gambar 2.12. Sistem reaktor	25
Gambar 2.13. <i>Two-staged fluidized bed reactor</i>	26
Gambar 2.14. Skema <i>Fluidized Bed Reactor Semi</i> Kontinu Skala Pilot	27
Gambar 2.15. Dinding reaktor solar untuk produksi hidrogen dari perengkahan gas alam	28
Gambar 2.16. Prinsip Proses Solar	28
Gambar 2.17. (a) Substrat anyaman kawat (<i>gauze</i>) baja sebelum dan (b) setelah dibentuk.	28
Gambar 2.18. <i>Gauze</i> , reaktor katalis terstruktur (d) dan (e) setelah reaksi, (f) hasil karbon <i>nanotube</i>	29
Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian	34
Gambar 3.2. Bentuk katalis terstruktur.....	36
Gambar 3.3. Rangkaian Peralatan.....	37
Gambar 4.1. Desain reaktor dengan tutup berbahan <i>pyrex</i>	41

Gambar 4.2. (a) <i>Seal</i> penutup reaktor	
(b) Tutup reaktor berbahan <i>pyrex</i>	41
Gambar 4.3. Desain <i>ferrul</i> pada tutup reaktor (dalam cm).....	42
Gambar 4.4. Sistem <i>ferrul</i> (a) bagian depan, (b) bagian belakang.....	42
Gambar 4.5. Desain tutup reaktor berulir (dalam cm).....	43
Gambar 4.6. Tutup reaktor dengan sistem ulir (a) bagian depan	
(b) bagian belakang	43
Gambar 4.7. Dimensi <i>seal</i> silikon pengganti <i>ferrul</i> (dalam cm).....	44
Gambar 4.8. Desain tutup reaktor berulir (dalam cm).....	45
Gambar 4.9. Tutup reaktor (a) bagian depan, (b) bagian belakang.....	45
Gambar 4.10. Desain penahan tutup reaktor (dalam cm)	46
Gambar 4.11. Penahan tutup reaktor (a) bagian belakang, (b) bagian depan.	46
Gambar 4.12. Desain <i>Seal</i> silikon (dalam cm).....	47
Gambar 4.13. <i>Seal</i> tutup reaktor dengan bahan silikon.....	47
Gambar 4.14. Tutup reaktor lengkap dengan penahan alumunium di bagian belakang serta dilengkapi dengan penahan kuarsa yang dilas permanen pada reaktor.....	48
Gambar 4.15. <i>Mass flow controller</i> tipe Sierra MX 1800.....	48
Gambar 4.16. <i>Furnace</i> (a). Sebelum perbaikan.	
(b). Sesudah perbaikan.....	49
Gambar 4.17. Percabangan aliran menuju <i>sampling</i>	50
Gambar 4.18. Pipa berdiameter (a) 1/8 (sebelum perbaikan).	
(b) 1/4 (setelah perbaikan)	51
Gambar 4.19. Pencelupan <i>gauze</i> dalam wadah berisi katalis.	51
Gambar 4.20. Banyaknya pencelupan terhadap jumlah penambahan berat pada proses <i>dip coating</i> kemudian <i>drying</i> pada suhu 130 ⁰ C.....	52
Gambar 4.21. Substrat setelah (a) <i>dip-coating</i> dan pengeringan,	
(b) kalsinasi.....	54
Gambar 4.22. Katalis terstruktur <i>gauze</i> dalam reaktor	52
Gambar 4.23. Hubungan waktu terhadap konversi metana pada	

uji aktivitas reaktor katalis terstruktur <i>gauze</i>	55
Gambar 4.24. Hubungan waktu terhadap kemurnian hidrogen pada uji aktivitas reaktor katalis terstruktur <i>gauze</i>	56
Gambar 4.25. <i>Gauze</i> setelah uji kinerja reaktor.....	57
Gambar 4.26. Perbandingan berat katalis dengan berat karbon	58
Gambar 4.27. Pecahan reaktor pada <i>furnace</i>	59
Gambar 4.28. Sistem <i>sampling</i> pada keluaran reaktor katalis terstruktur <i>gauze</i>	60
Gambar 4.29. Sistem <i>sampling</i> baru.....	60
Gambar 4.30. Banyaknya pencelupan terhadap jumlah penambahan berat pada proses <i>dip coating</i> kemudian <i>drying</i> pada suhu 130 ⁰ C.....	62
Gambar 4.31. Banyaknya pencelupan terhadap jumlah penambahan berat pada proses <i>dip coating</i> kemudian <i>drying</i> pada suhu 130 ⁰ C.	63

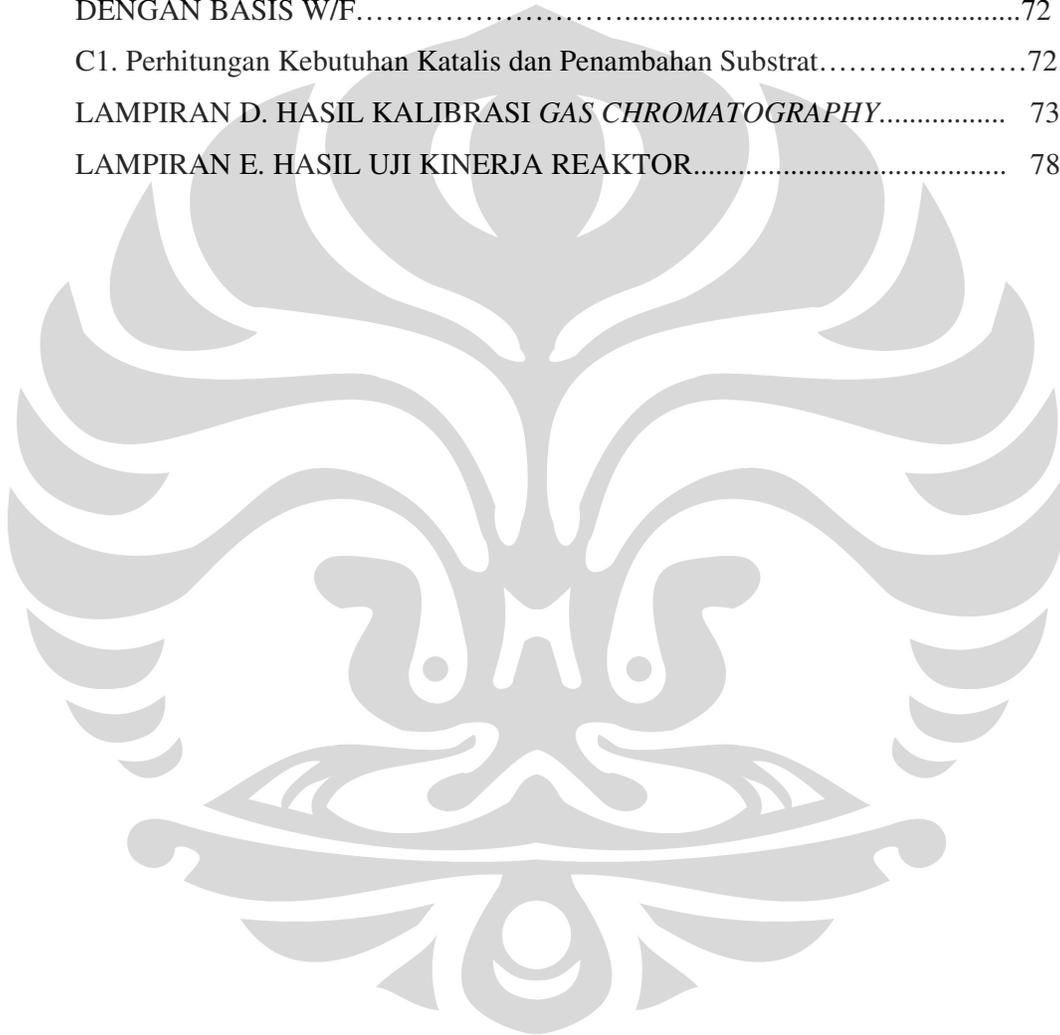


DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Komposisi katalis dan hasilnya.....	22
Tabel 2.2. Rangkuman hasil penggunaan reaktor	30
Tabel 2.3. <i>Scale-up factor</i> untuk reaktor <i>tubular</i>	33
Tabel 2.4. Korelasi Data Konsentrasi Asam Sitrat dengan Metal Ion.....	37
Tabel 4.1. Dimensi Tutup Reaktor Berbahan <i>Pyrex</i>	41
Tabel 4.2. Dimensi <i>ferrul</i>	42
Tabel 4.3. Dimensi Tutup Ulir Reaktor.....	43
Tabel 4.4. Dimensi Tutup Ulir Reaktor.....	43
Tabel 4.5. Dimensi <i>Seal</i> Silikon.....	43
Tabel 4.6. Dimensi Tutup Reaktor	45
Tabel 4.7. Dimensi Penahan Tutup Reaktor.....	45
Tabel 4.8. Dimensi <i>Seal</i> Silikon.....	42
Tabel 4.9. Loading Katalis pada Substrat Setelah Pengeringan pada 130°C.....	50
Tabel 4.10. Perbandingan Kinerja Reaktor <i>Gauze</i> Skala Pilot Sebelum dan Sesudah Dievaluasi dan Diperbaiki.....	56
Tabel 4.11. Loading Katalis pada Substrat Setelah Pengeringan pada 130°C	59
Tabel 4.12. Loading Katalis pada Substrat Setelah Pengeringan pada 130°C	60

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A. PERHITUNGAN DESAIN KATALIS YANG DIGUNAKAN.	69
LAMPIRAN B. PERHITUNGAN KEBUTUHAN PREKURSOR KATALIS...	71
LAMPIRAN C. PERHITUNGAN DALAM PEMBUATAN KATALIS DENGAN BASIS W/F.....	72
C1. Perhitungan Kebutuhan Katalis dan Penambahan Substrat.....	72
LAMPIRAN D. HASIL KALIBRASI <i>GAS CHROMATOGRAPHY</i>	73
LAMPIRAN E. HASIL UJI KINERJA REAKTOR.....	78



DAFTAR SINGKATAN

CNT	= Carbon Nanotube
SWNT	= Single-walled Nanotube
MWNT	= Multi-walled Nanotube
SRM	= Steam Reforming of Methane
SMI	= Stronger Metal Interaction
MDR	= Methane Decompositon Reaction
CNF	= Carbon Nanofiber
CVD	= Chemical Vapour Deposition
GC	= Gas Chromatography



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar belakang

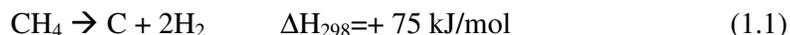
Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi manusia saat ini sudah sampai pada taraf nanoteknologi. Nanoteknologi adalah ilmu dan teknik menyusun dan mengontrol atom demi atom atau molekul untuk membuat dunia baru. Dengan nanoteknologi, objek dipecah sampai plasma, lalu dilakukan ionisasi membuat bentuk baru. Alokasi dana riset untuk keseluruhan negara – negara di Asia dalam bidang nanoteknologi mencapai satu miliar dolar AS yang mendekati total investasi keseluruhan negara – negara Eropa. Amerika menginvestasikan sekitar dua per tiga dari jumlah tersebut, yang hanya lebih besar sedikit dari jumlah yang diinvestasikan Jepang. Jika demikian besar jumlah dananya, dapat dikatakan riset di bidang nanoteknologi tentu sangatlah potensial. Dan teknologi itu memiliki prospek yang cerah di kemudian hari (LIPI, 2009). Namun studi mengenai teknologi nano di Indonesia dirasakan masih minim. Jika pun ada, sifatnya masih parsial dan belum terintegrasi dengan baik. Berdasarkan hasil survei, 85 % responden perusahaan (khususnya bidang kosmetik dan farmasi) sudah mulai menerapkan riset nano. Akan tetapi 89 % bahan, terutama instrumennya, masih harus diimport (Kompas, 2008).

Salah satu produk nanoteknologi yang sedang berkembang adalah nanokarbon. Nanokarbon ini mulai berkembang pada tahun 1985 dengan ditemukannya sebuah struktur karbon murni yang baru bernama *fullerene* (Hill, 2002). Penemuan *fullerene* ini kemudian memicu penemuan material baru bernama *carbon nanotube* (CNT). Struktur CNT mirip dengan *fullerene*. Bedanya atom – atom karbon pada *fullerene* membentuk struktur seperti bola sedangkan CNT berbentuk silinder yang tiap ujungnya ditutup oleh atom – atom karbon yang berbentuk setengah struktur *fullerene* (Hill, 2002). Struktur CNT pertama kali ditemukan oleh Sumio Iijima dari NEC Laboratories di Jepang (Yardley, 1997; Ouellette, 2002, 2003; Weisman, 2004).

Karbon nanotube merupakan nanokarbon yang paling banyak dikaji dan dikembangkan karena struktur dan sifat fisiknya yang unik serta memiliki nilai

tambah yang tinggi karena dapat digunakan sebagai penyimpan hidrogen, *nanoscale transistor*, *flat panel display*, *nanoprobes*, superkapasitor, dan sensor (Daenan, 2003).

Salah satu metode dalam memproduksi karbon nanotube adalah reaksi dekomposisi katalitik metana (Grujicic, 2002) :



Reaksi ini bersifat endotermik sehingga membutuhkan temperatur yang tinggi (sampai 1400°C) agar terjadi reaksi dekomposisi. Oleh karena itu, digunakan katalis untuk menurunkan energi aktivasi, sehingga konversi maksimum dapat dicapai pada suhu yang lebih rendah. Penggunaan logam transisi dapat menurunkan suhu reaksi dekomposisi metana secara signifikan.

Nikel merupakan katalis yang paling aktif untuk reaksi dekomposisi katalitik metana diantara logam-logam lainnya namun mudah terdeaktivasi dan *sintering* sehingga menyebabkan diameter partikel Ni membesar yang akan mempengaruhi kualitas karbon *nanotube*. Beberapa penelitian katalis berbasis nikel selanjutnya diarahkan untuk mengatasi deaktivasi dan terjadinya *sintering* (Ermakova, 1999, 2000, 2002; Purwanto, 2005a,b). Dari hasil penelitian, dapat dilihat bahwa katalis multimetal Ni-Cu-Alumina merupakan katalis yang paling baik ditinjau dari dengan kualitas produk karbon *nanotube* maupun yield produk hidrogen serta *life time*. Penyangga Alumina berfungsi untuk menaikkan luas permukaan inti aktif. Promotor Cu mempunyai peran pencegah *sintering* dikarenakan partikel Cu akan menyisip diantara partikel Ni dan promotor tekstural alumina berperan sebagai *stronger-metal-interaction* (SMI) sehingga mencegah terjadinya *sintering* dan diameter partikel Ni tetap kecil.

Pengembangan reaktor merupakan hal penting untuk mencapai hasil reaksi yang diinginkan. Beberapa penelitian telah dilakukan dalam merancang reaktor untuk produksi skala besar diantaranya dengan menggunakan jenis reaktor *fixed bed*, *spouted bed* atau *fluidized bed*. Penggunaan reaktor jenis *fixed bed* (unggun diam) mengalami masalah penyumbatan akibat deposit karbon pada katalis yang menyebabkan kenaikan *pressure drop* (Purwanto, 2005). Penggunaan *spouted bed reaktor* membuat pencampuran katalis tidak homogen sehingga konversi metana yang dihasilkan sangat kecil, yaitu 7% (Muradov, 2001). Reaktor jenis *fluidized*

bed memberikan konversi metana yang rendah pula, yaitu $< 40\%$ karena waktu tinggal reaktan yang singkat sehingga tidak mendapatkan hidrogen murni. Selain itu, laju alir umpan sulit dikontrol dikarenakan oleh perubahan ukuran partikel katalis selama reaksi serta terjadinya aglomerasi dan *sticking* dari partikel-partikel nanokarbon (Muradov, 2001; Wang, 2002; Weizhong, 2004; Morancais, 2007).

Dalam rangka mencari solusi permasalahan jenis reaktor diatas, Muharam dan Purwanto, 2007 telah memulai riset menggunakan reaktor katalitik terstruktur skala kecil untuk reaksi dekomposisi metana. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada reaktor katalis terstruktur, katalis Ni-Cu-Al mampu bertahan sampai 1400 menit (~24 jam) dengan penurunan laju alir yang relatif kecil (sekitar 10%) yang berarti dapat mengatasi permasalahan penyumbatan (*pressure drop*) pada reaktor unggun diam. Selain itu, ketinggian *wire mesh (gauze)* dan laju alir umpan dapat diatur dengan mudah tanpa mempengaruhi hidrodinamika sehingga dapat menambah waktu tinggal reaktan yang pada akhirnya meningkatkan konversi. Disamping itu, kualitas *nanotube* yang dihasilkan cukup baik dengan diameter 30-50 nm dan ketebalan dinding 10-20 nm serta kemurnian hidrogen yang mencapai 99%.

Selain itu, telah dilakukan juga penelitian reaktor katalis terstruktur *gauze* skala laboratorium oleh Yulianti, 2008 dan telah terbukti dapat mencegah terjadinya *pressure drop* serta katalis Ni-Cu-Al mampu bertahan sampai lebih dari 33 jam dengan konversi metana tertinggi didapatkan pada suhu 700°C adalah 94.87%. Produk kemurnian hidrogen yang dihasilkan mencapai 95.14% dan diperoleh produk 200g C/g katalis.

Dengan hidrodinamika fluida yang tidak terlalu kompleks pada reaktor jenis ini, maka akan memudahkan dalam *scaling up* ke skala pilot. Desain reaktor katalis terstruktur *gauze* skala pilot dilakukan berdasarkan hasil dari skala *laboratorium* (Yulianti, 2008) untuk menghasilkan nanokarbon sebanyak 1 kg/hari (Francy, 2009). Pada penelitian yang dilakukan Francy, hasil nanokarbon sebanyak 170, 36 gram dengan lama operasi 17 jam. Hal tersebut dapat terjadi karena masih ditemukan banyak kendala teknis seperti laju alir yang tidak sesuai desain (20 liter/jam dari 140 liter/jam), substrat katalis yang teroksidasi sehingga dapat mempercepat deaktivasi katalis, desain reaktor yang masih rentan dengan

kebocoran, dan *loading* katalis yang tidak sesuai target, yang akhirnya mengakibatkan produk nanokarbon yang tidak mencapai target 1 kg/hari. Dengan demikian dilakukan penelitian lebih lanjut untuk menyelesaikan masalah teknis yang ada sehingga dapat dihasilkan produk nanokarbon 1kg/hari.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan hasil penelitian awal tentang reaktor katalis terstruktur *gauze* skala pilot, maka akan dilakukan peninjauan ulang terhadap sistem produksi nanokarbon yang ada. Oleh karena itu, yang menjadi rumusan masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana mencapai target produksi nanokarbon sebanyak 1 kg/hari dengan reaktor katalis terstruktur *gauze* dan metode reaksi dekomposisi katalitik metana.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh prototipe reaktor katalis terstruktur *gauze* skala pilot untuk memproduksi nanokarbon (1 kg/hari) dan hidrogen secara simultan melalui reaksi dekomposisi katalitik metana.

1.4 Batasan Masalah

Batasan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Desain reaktor dan sistem peralatan yang digunakan pada penelitian sebelumnya.
2. Uji kinerja terhadap reaktor dilakukan dengan menggunakan katalis terstruktur *gauze* yang terbuat dari bahan SS 304.
3. Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah Nikel sebagai inti aktif dengan penambahan Cuprum sebagai *structural promoter* (*second metal*) dan Alumina sebagai *textural promoter*.
4. Preparasi katalis dilakukan dengan metode sol-gel. Pelapisan katalis pada kawat adalah dengan metode *dip-coating*.
5. Selama uji aktivitas dan stabilitas katalis, temperatur reaksi yang digunakan adalah 700 °C serta menggunakan tekanan atmosferik

(1atm). Gas masukan yang digunakan selama uji aktivitas adalah gas metana.

1.5 Sistematika Penulisan

BAB I Pendahuluan

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

BAB II Tinjauan Pustaka

Berisi tinjauan literatur mengenai reaksi dekomposisi metana, produk reaksi dekomposisi metana, katalis pada reaksi dekomposisi metana, reaktor untuk reaksi dekomposisi metana, katalis terstruktur, *scale-up* reaktor, teknik preparasi dan pelapisan katalis.

BAB III Metodologi Penelitian

Berisi penjelasan mengenai prosedur penelitian secara umum, termasuk di dalamnya perhitungan dimensi reaktor dan konfigurasi internalnya, preparasi dan pelapisan katalis, fabrikasi reaktor, karakterisasi katalis, *set-up* rangkaian peralatan, uji kinerja reaktor, dan karakterisasi produk nanokarbon.

BAB IV Hasil dan Pembahasan

Berisi penjelasan mengenai hasil uji kinerja katalis terstruktur *gauze* seperti konversi metana, yield karbon, dan kemurnian hidrogen.

BAB V Kesimpulan dan Saran

Berisi kesimpulan dari hasil penelitian serta saran untuk penelitian selanjutnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Dekomposisi Katalitik Metana

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



Reaksi perengkahan metana (*methane cracking*) dapat dibedakan menjadi dua, yaitu perengkahan metana secara langsung (*direct methane cracking*) dan perengkahan metana secara tidak langsung (*indirect methane cracking*). Reaksi dekomposisi metana tergolong dalam reaksi perengkahan metana secara langsung.

Selain itu, perkembangan penelitian dekomposisi metana secara umum dapat digolongkan menjadi:

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

2.2 Produk Dekomposisi Katalitik Metana

2.2.1 Hidrogen

Hidrogen adalah bahan baku bebas polutan (*clean fuel*), karena pembakaran hidrogen tidak menimbulkan polutan seperti CO dan CO₂ yang timbul akibat pembakaran bahan bakar dari minyak bumi. Pembakaran hidrogen dapat diformulasikan sebagai berikut:



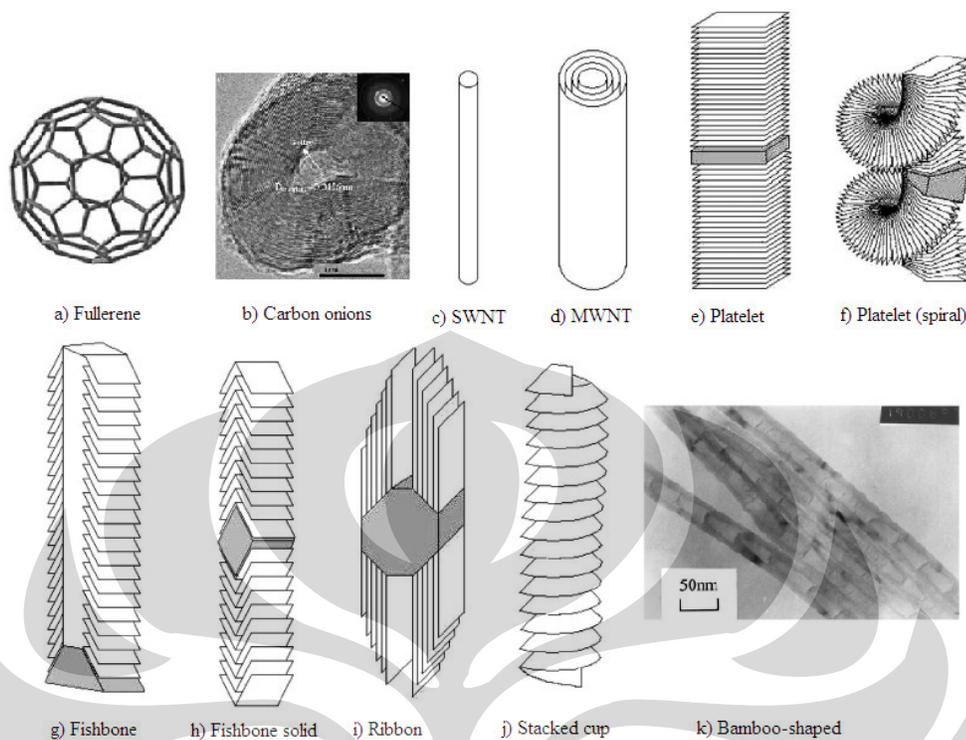
Reaksi di atas hanya menghasilkan air sebagai produknya. Selain itu energi yang dihasilkan oleh pembakaran hidrogen cukup tinggi, yaitu sebesar 286 kJ/mol atau 33.886 cal/g. Nilai ini lebih besar daripada energi pembakaran yang dihasilkan oleh bensin, yaitu berkisar 11.100-11.470 cal/g.

Selain diharapkan dapat menjadi bahan bakar alternatif, hidrogen telah banyak digunakan dalam sektor industri, seperti industri petroleum dan kimia, misalnya dalam produksi amonia yang menggunakan hidrogen sebagai bahan baku utama. Dalam bidang energi, hidrogen digunakan sebagai bahan bakar *fuel cell*.

2.2.2 Nanokarbon

Nanokarbon didefinisikan sebagai material karbon yang bukan hanya ukuran partikelnya saja yang berukuran nanometer akan tetapi struktur dan teksturnya pun berukuran nanometer (Michio, 2004). Karbon nanotube ditemukan oleh Ijima dengan *transmission electron microscopy* (TEM) pada tahun 1991 (Ijima, 2002). Sejak itu banyak penelitian tentang nanokarbon dilakukan, seperti terhadap struktur, sifat, dan metode preparasinya. Karbon nanotube telah menarik perhatian para peneliti sebagai komponen yang penting untuk mewujudkan nanoteknologi di masa yang akan datang.

Dua bentuk susunan unsur karbon yang paling dikenal adalah intan dan grafit. Pada intan, masing-masing atomnya tersusun secara rapat dan secara simetris terkoordinasi memenuhi ruang tiga dimensi, sedangkan grafit tersusun dari karbon heksagonal yang membentuk lembar atom dua dimensi, dimana diantara keduanya tersebut terdapat jarak yang cukup jauh.



Gambar 2.1. Beragam struktur nanokarbon (Rao, 2001, He, 2006, Gullon, 2006)

Selain kedua bentuk tersebut, ada beberapa bentuk susunan unsur karbon lainnya seperti terlihat pada Gambar 2,1 di atas, yaitu:

1. *Fullerene* atau *buckminsterfullerene* atau *bucky ball*, yaitu lembaran grafit yang membentuk bola (Gambar (a)). *Fullerene* terdiri dari karbon-karbon sp^2 dan sp^3 . Contohnya adalah C_{60} , yaitu *fullerene* yang terdiri dari 12 cincin pentana dan 20 cincin heksana (Rao, 2001).
2. *Carbon onions* terdiri dari lapisan grafit yang konsentrik seperti bola (*quasi-spherical*) dan seperti pada (Gambar (b)) (He, 2006).
3. Karbon nanofilamen adalah nanokarbon berbentuk filamen. Secara umum, karbon nanofilamen terdiri dari karbon nanofiber (CNF) dan karbon nanotube (CNT). Bentuk-bentuk nanofilamen secara umum adalah:
 - a. Karbon nanotube (CNT) berbentuk pipa, merupakan lapisan grafit yang berbentuk silinder (pipa). CNT dapat berupa *single-walled carbon nanotube* (SWNT) yang hanya terdiri dari satu lapis lembaran grafit seperti pada Gambar (c), maupun *multi-walled*

carbon nanotubes (MWNT) yang terdiri dari berlapis-lapis lembaran grafit yang konsentrik seperti pada Gambar (d).

- b. *Platelet carbon nanofiber*, berupa lapisan grafit kecil yang tegak lurus dengan arah aksial fiber seperti pada Gambar (e). Nanofiber ini harus memiliki hidrogen atau atom lainnya dalam jumlah tak terbatas untuk stabilisasi piringan (*plate*). *Platelet carbon nanofiber* dapat pula berbentuk spiral (Gambar (f)). Biasanya, partikel padatan berada pada bagian tengah fiber (Gullon, 2006).
- c. *Fishbone carbon nanofibers*, dimana lapisan grafit memiliki kemiringan dari sumbu aksialnya. Seperti platelet, bentuk ini juga membutuhkan hidrogen untuk menstabilkan bagian ujungnya. *Fishbone carbon nanofibers* dapat berinti kosong (*hollow core*) maupun berinti padatan (*solid core*) seperti pada Gambar (g) dan (h) (Gullon, 2006).
- d. *Ribbon carbon nanofibers* berupa lapisan grafit yang lurus dan tidak tergulung dan posisinya sejajar dengan sumbu aksial fiber (Gambar (i)) (Gullon, 2006).
- e. *Stacked cup carbon nanofibers* berupa lapisan spiral grafit yang kontinu sepanjang sumbu aksial fiber (Gambar (j)) (Gullon, 2006).
- f. *Bamboo-shaped carbon filament*, berbentuk seperti bambu, dimana banyak terdapat ruang kosong dan *joint-joint* seperti yang terlihat pada Gambar (k).

2.3 Karbon Nanotube

Karbon nanotube ditemukan pertama kali oleh Sumio Iijima pada tahun 1991. Karbon nanotube merupakan lembaran grafit yang membentuk *tube*/silinder. Lembaran grafit ini tersusun dari ikatan heksagonal atom-atom karbon sp^3 .

2.3.1 Jenis karbon nanotube

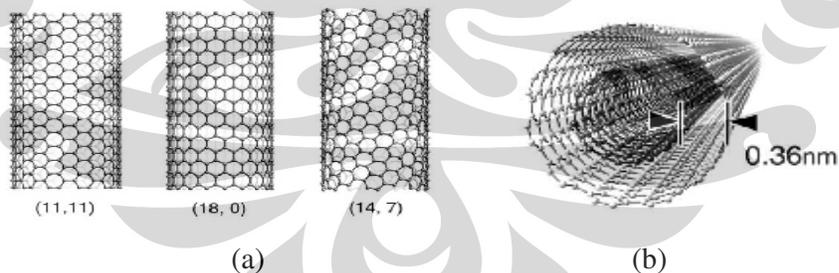
Karbon nanotube secara umum dapat dibagi menjadi 2 jenis yaitu :

1. *Single-Walled Carbon Nanotube (SWNT)*

Jenis karbon nanotube berdiameter antara 0.4 nm dan 2.5 nm dengan panjang beberapa mikrometer sampai beberapa milimeter (Gambar 2.2.a). Karbon nanotube jenis SWNT memiliki 3 jenis bentuk struktur yang berbeda antara lain: *armchair type*, *zig-zag type*, dan *helical type*. Karbon nanotube jenis SWNT memiliki sifat-sifat yang lebih unggul daripada bentuk MWNT, namun untuk memperoleh karbon jenis ini tidaklah mudah. Oleh karena diameternya yang sangat kecil, karbon jenis ini banyak diaplikasikan sebagai *hydrogen storage* untuk *fuel cell*.

2. *Multi-Walled Carbon Nanotube (MWNT)*

Karbon nanotube jenis ini merupakan SWNT yang tersusun secara aksial konsentris dengan jarak antara SWNT yang satu dengan yang lainnya sebesar 0.34 nm (gambar 2.2.b) . Jumlah lapisan yang terdapat MWNT bervariasi dari dua sampai beberapa puluh lapisan, sehingga memungkinkan diameter eksternalnya mencapai 100 nm. Meskipun harganya tidak semahal harga SWNT, yaitu sebesar \$55-150/g MWNT tergantung diameternya, karbon nanotube jenis ini memiliki banyak aplikasi yang tidak kalah dengan SWNT.



Gambar 2.2. Jenis karbon nanotube (a). *Single Walled Carbon Nanotube*, (b). *Multi-Walled carbon Nanotube* (Ijima, 2002)

2.3.2 Sifat fisik karbon nanotube

Karbon nanotube memiliki banyak sifat fisik yang unggul sehingga produk karbon nanotube banyak dimanfaatkan dalam dunia industri untuk digunakan

dalam berbagai aplikasi. Sifat-sifat yang dimiliki oleh karbon nanotube dan pemanfaatannya dalam bidang industri, antara lain:

- Memiliki kekuatan mekanis yang besar.
Karbon nanotube jenis SWNT memiliki kekuatan tensil sebesar 50-100 GPa dan bilangan modulus Young sebesar 1-2 TPa. Sedangkan karbon nanotube jenis MWNT, memiliki kekuatan tensile dan modulus Young masing-masing sebesar 11-63 GPa dan 270-950 TPa.
- Memiliki konduktivitas elektronik yang besar.
Penambahan karbon nanotube dalam konsentrasi rendah ke bahan plastik dapat memberikan efek konduktivitas elektrik. Hal ini memungkinkan pengerjaan *electrostatic painting* dalam proses pelapisan *sparepart* otomotif.
- Memiliki rasio panjang terhadap diameter yang tinggi sehingga memungkinkan aplikasi karbon nanotube sebagai bahan komposit.
- Karbon nanotube dapat digunakan sebagai pelapis anti-statis untuk mencegah bahaya sensitivitas komponen elektronik ketika sedang dalam penyimpanan dan proses perkapalan.

2.3.3 Sintesis Karbon Nanotube

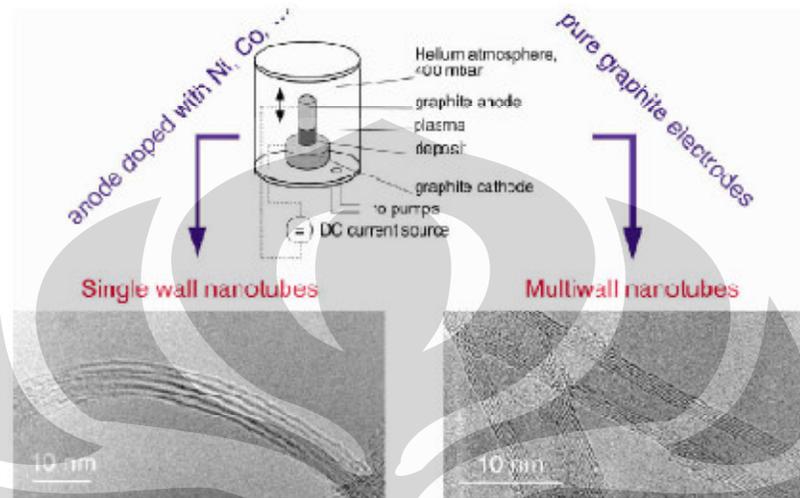
Untuk memperoleh karbon nanotube baik SWNT maupun MWNT dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu:

a. *Arch-Discharge*

Metode ini merupakan metode yang paling sederhana jika dibandingkan dengan metode yang lain. Prosesnya cukup singkat, yaitu mengalirkan arus listrik searah melewati elektrode grafit di dalam vesel yang berisi gas argon atau gas *inert* lainnya (Gambar 2.3). Pada proses ini karbon nanotube tumbuh pada bagian elektroda negatif (anoda). Meskipun kelihatannya sederhana, metode *arch-discharge* tidak bernilai ekonomis, karena grafit yang digunakan merupakan material yang bernilai tinggi, di samping itu diperlukan pemurnian produk dari grafit.

Metode ini pertama kali dilakukan oleh Iijima pada tahun 1991. Dari hasil penelitiannya didapatkan karbon nanotube jenis MWNT untuk pertama

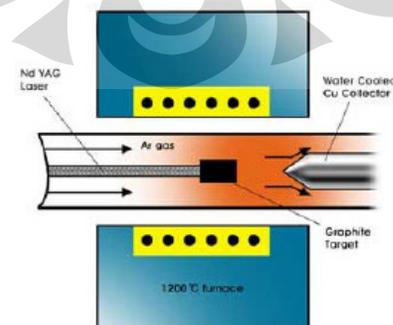
kalinya, dengan ukuran diameter 4-30 nm dan panjang lebih dari satu mikrometer. MWNT yang didapatkan oleh Iijima ini terdiri dari 2-50 silinder yang tersusun secara aksial konsentris.



Gambar 2.3. Skema *arch-discharge*. Dua elektrode grafit digunakan untuk memproduksi arus listrik searah *arch-discharge* dalam atmosfer gas *inert* (Daenan, 2003)

b. *Laser Ablation*

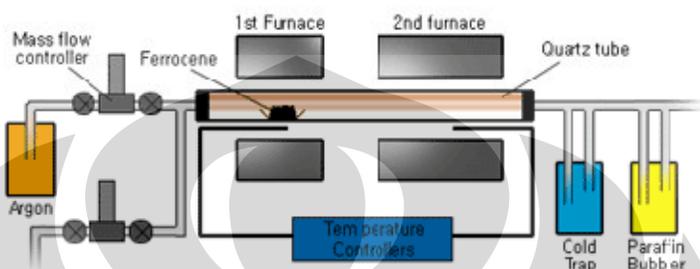
Metode ini diperkenalkan oleh Smalley dan rekan-rekannya pada tahun 1996 dan dihasilkan karbon *nanotube* jenis SWNT berdiameter 5-20 nm dalam bentuk *bundle*, dengan menggunakan metode *laser ablation* (penguapan) batang grafit dengan Ni dan Co pada suhu 1200°C (Gambar 2.4).



Gambar 2.4. Skema *Laser Ablation* (Daenan, 2003)

c. *Chemical Vapor Deposition (CVD)*

Proses CVD merupakan reaksi dekomposisi katalitik hidrokarbon (biasanya asetilen atau etilen) di dalam reaktor berbentuk *tube* pada temperatur 550-750°C, yang diikuti pertumbuhan karbon *nanotube* di permukaan katalis pada sistem pendinginan (Gambar 2.5).



Gambar 2.5. Skema proses CVD (Daenan, 2003)

d. Dekomposisi Katalitik Metana

Sintesis karbon *nanotube* dengan metode dekomposisi katalitik metana akan dijelaskan lebih detail pada sub-bab setelah ini. Reaksi dekomposisi metana merupakan proses sintesis karbon nanotube yang paling ekonomis di antara metode lainnya. Pada metode ini, material yang digunakan sebagai bahan baku harganya tidak terlampau tinggi dan proses pemurnian produknya cukup sederhana karena hanya memisahkan karbon nanotube yang terbentuk dari logam katalis tempat nanotube tersebut menempel. Sedangkan pada metode *laser ablation* dan *arch-discharge* diperlukan proses pemurnian yang kompleks, karena struktur grafit dan karbon nanotube yang terbentuk memiliki kesamaan sifat sehingga seringkali produk nanotube yang dihasilkan ikut terbuang dengan grafit.

2.3.4 Aplikasi Karbon Nanotube

CNT banyak diaplikasikan karena sifat-sifatnya yang unik, antara lain:

a. Penyimpan energi

Bahan-bahan yang mengandung karbon biasanya digunakan sebagai elektroda pada *fuel cell*, baterai, dan aplikasi elektrokimia yang lainnya. Pada *fuel cell*, efisiensinya ditentukan oleh laju perpindahan elektron pada

elektroda karbon. Efisiensi yang tinggi ditemukan dengan menggunakan CNT, dimana CNT memiliki ukuran yang kecil dan topologi permukaan yang halus (Daenan, 2003). Sebagai penyimpan energi, CNT diaplikasikan sebagai penyimpan hidrogen dan superkapasitor.

- Penyimpan hidrogen

CNT diprediksi dapat menyimpan cairan atau gas pada bagian dalamnya melalui efek kapiler, karena bentuknya yang berupa silinder kosong dan ukuran diameter yang berskala nanometer. Oleh karena itu, CNT dapat digunakan sebagai penyimpan hidrogen. Hidrogen dapat diabsorb dengan dua cara, yaitu dengan *chemisorptions*, dimana molekul H_2 berdisosiasi dan hidrogen disimpan dalam bentuk atom, dan dengan *physisorption*, dimana hidrogen disimpan dalam bentuk molekul. CNT yang berkualitas baik sebagai penyimpan hidrogen adalah karbon *nanotube* yang *single-wall* (diameternya kecil), panjang, dan seragam (Grujicic, 2002).

- Superkapasitor

Superkapasitor berpotensi untuk digunakan pada peralatan elektronik karena kapasitansinya yang tinggi. Kapasitor adalah komponen listrik yang digunakan untuk menyimpan muatan listrik, dan secara sederhana terdiri dari dua elektroda yang dipisahkan oleh suatu penyekat (dielektrik). Dalam pemakaiannya, salah satu elektroda diberi muatan positif dan elektroda lainnya diberi muatan negatif yang besarnya sama. Antara kedua elektroda ini muncul medan listrik yang berarah dari positif ke elektroda yang bermuatan negatif. Kemampuan kapasitor dalam menyimpan muatan listrik atau kapasitansi bergantung pada geometri kapasitor, yaitu jarak pisah antar elektroda, luas elektroda, dan permitivitas bahan penyekat.

Pada elektroda nanotube, kapasitansi yang sangat besar timbul karena jarak pisah antar elektroda berskala nanometer dan luas permukaan nanotube yang besar. Oleh karena itu, muatan dalam

jumlah besar dapat diberikan pada elektroda, dengan hanya membutuhkan voltase (beda potensial) listrik yang kecil. Oleh karena itu, CNT dapat digunakan sebagai superkapasitor.

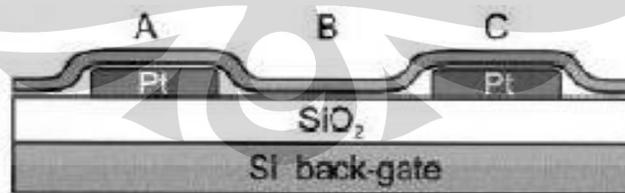
b. Peralatan elektronik

- *Field emitting devices*

Pada medan listrik tinggi, elektron dapat terekstraksi dari suatu padatan. Arus emisi ini tergantung pada kekuatan medan listrik pada permukaan teremisi dan pada jumlah energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron ke keadaan vakum. Diperlukan medan listrik yang tinggi agar dapat mengeksitasi suatu elektron. *Emitter* yang ideal adalah yang mempunyai diameter berukuran nanometer, berstruktur utuh, konduktivitas listrik tinggi, dan stabilitas kimia yang baik. Karbon nanotube memiliki semua karakteristik ini. Penggunaan karbon nanotube dalam *field emitting device* adalah untuk *flat panel display*, tabung gas *discharge* pada jaringan telekomunikasi, *electron guns* untuk mikroskop elektron.

- Transistor

Transistor dapat dibuat dari satu buah SWNT. Hanya dengan menghubungkan dengan elektroda-elektroda yang beda potensialnya tinggi, CNT dapat berubah fungsinya dari sebagai konduktor menjadi insulator. Skema transistor dari CNT dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Skema transistor CNT (Daenan, 2003)

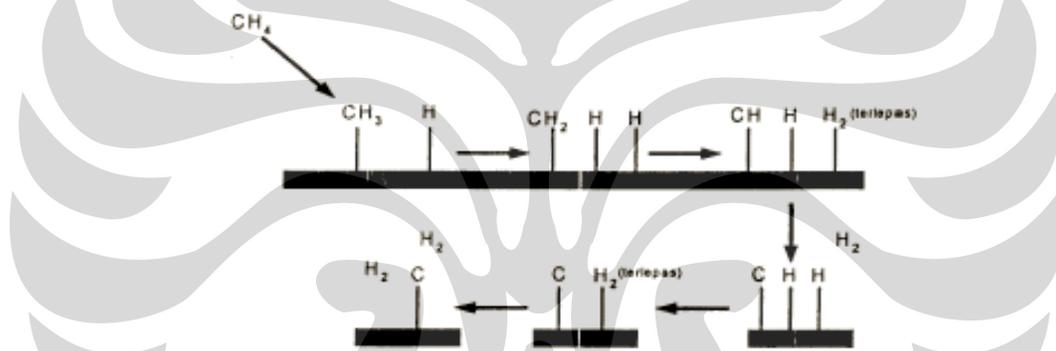
c. *Nanoprobes* and sensor

CNT dapat pula digunakan sebagai *scanning probe instruments* karena karakteristiknya yang fleksibel. Penggunaan CNT akan meningkatkan

resolusi instrumen dibandingkan dengan penggunaan Si atau ujung logam. Namun, vibrasi CNT cukup mengganggu resolusi instrumen. Vibrasi ini akan semakin besar, apabila CNT semakin panjang. Oleh karena itu, untuk mengatasinya dibutuhkan CNT yang pendek.

2.4 Mekanisme Pertumbuhan Karbon Nanotube

Pada reaksi dekomposisi metana, sebuah molekul metana direngkah (*cracking*) menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen. Gambar 2.7 menunjukkan mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana. Atom hidrogen terputus satu persatu membentuk ion karbonium. Dan pada akhirnya didapatkan sebuah molekul atom karbon dan dua molekul hidrogen pada akhir reaksi.



Gambar 2.7 Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana

Salah satu teori mekanisme pertumbuhan nanokarbon, menyebutkan bahwa mekanisme pertumbuhan nanokarbon dipengaruhi oleh laju pembentukan lapisan karbon terhadap laju pergerakan metal. Dalam teori itu, Safronov dan Kovalski menyatakan bahwa mekanisme pertumbuhan karbon diawali dengan pembentukan lapisan karbon yang membungkus partikel katalis yang meleleh, lalu diikuti dengan pecahnya lapisan karbon tersebut akibat tekanan uap logam katalis dan impuls mekanik yang diterima katalis. Selanjutnya mereka berpendapat bahwa jika kecepatan partikel logam lebih cepat dari pembentukan lapisan karbon maka nanokarbon yang diperoleh berbentuk *nanochains* atau *torn shells*, namun jika hal yang sebaliknya terjadi maka nanokarbon yang diperoleh

adalah *bamboo-shaped carbon*. Karbon nanotube baru diperoleh bila laju pembentukan lapisan karbon dan laju pergerakan logam sama (Chen, 2001).

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

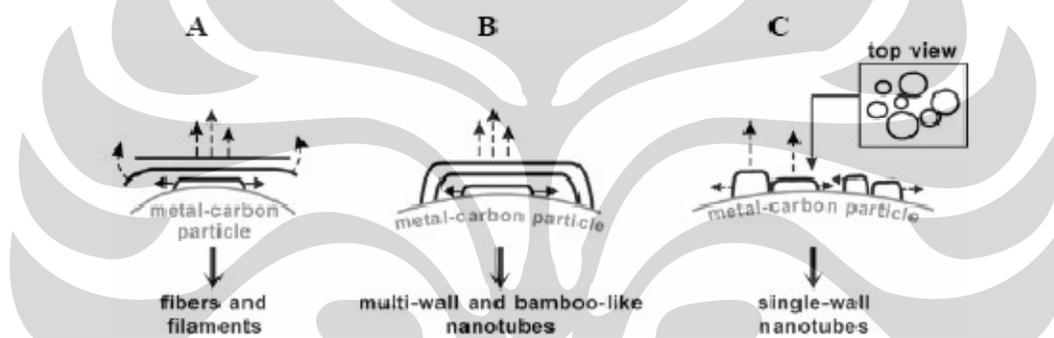
Berdasarkan kedua teori di atas, agar terbentuk karbon nanotube diperlukan laju pembentukan lapisan karbon dan laju pergerakan logam sama. Agar laju, pergerakan logam sama dengan laju pembentukan lapisan karbon, diperlukan keadaan partikel logam yang meleleh (*liquid*).

Penelitian lain menyatakan bahwa faktor yang menentukan jenis karbon yang dihasilkan suatu proses dekomposisi metana adalah proses nukleasi karbon pada logam (Kuznetov, 2001). Proses nukleasi ini merupakan proses presipitasi beberapa karbon pada permukaan partikel logam yang jenuh karbon (*carbon-saturated metal particles*). Partikel logam yang jenuh karbon ini dicapai pada saat logam berada dalam fasa *liquid* yaitu pada temperatur sedikit di bawah temperatur eutektik. Karbon-karbon tersebut selanjutnya bergabung membentuk ikatan heksagonal yang kemudian bertransformasi menjadi lembaran grafit.

Apabila permukaan partikel logam kurang jenuh karbon, nukleus yang dihasilkan berukuran relatif besar dan tumbuh secara berkesinambungan menghasilkan pembentukan lembaran grafit yang menutupi sebagian besar permukaan partikel logam. Karena permukaan logam kurang jenuh karbon, nukleus berikutnya tumbuh di bawah nukleus yang pertama tanpa berikatan dengan partikel logam di permukaan. Hal ini berlangsung terus-menerus sehingga didapatkan tumpukan lembaran grafit menuju sudut tertentu atau sejajar arah aksial dan fiber (Gambar 2.8(a)). Bentuk nanokarbon yang dihasilkan ini dinamakan nanofilamen.

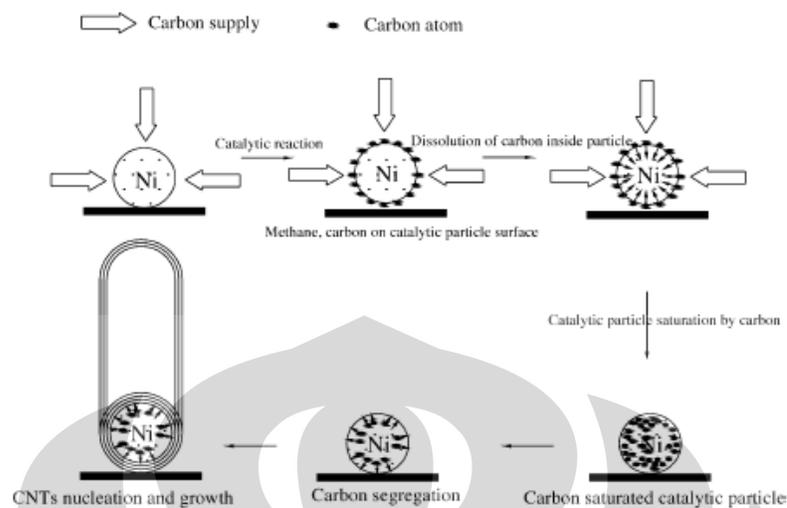
Proses pembentukan *Multi-Walled Nanotube* (MWNT) hampir sama dengan pembentukan nanofilamen. Hanya saja MWNT terbentuk pada permukaan partikel logam yang lebih jenuh karbon. Selain itu, ujung dari nukelus berikutnya akan selalu berikatan dengan permukaan partikel logam. Pada mekanisme pertumbuhan MWNT, sebelum terbentuk nukelus yang baru, terjadi difusi atom karbon membentuk nanotube, begitu seterusnya sehingga didapatkan dinding nanotube yang berlapis-lapis (Gambar 2.8 (b)).

Berbeda dengan proses pertumbuhan nanofilamen dan MWNT, pada pertumbuhan SWNT, beberapa nukelus mengendap pada permukaan partikel logam yang sama. Hal ini dapat terjadi jika karbon permukaan partikel logam sangat jenuh karbon (Gambar 2.8 (c)).



Gambar 2. 8 Mekanisme pembentukan nukleus pada pertumbuhan
(a) karbon nanofilamen; (b) MWNT; dan (c) SWNT

Gambar 2.9 menunjukkan mekanisme pertumbuhan karbon nanotube. Setelah terjadi reaksi katalitik, terjadi penjumlahan karbon pada partikel nikel yang digunakan sebagai katalis. Pada suatu saat, partikel nikel akan jenuh dengan karbon dan pemisahan karbon terjadi. Dengan pemisahan karbon yang terjadi secara berkesinambungan, terjadi pertumbuhan karbon nanotubes.



Gambar 2. 9 Skema pertumbuhan CNT

2.5 Katalis pada Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

Reaksi dekomposisi katalitik metana merupakan reaksi yang sangat endotermis, sehingga diperlukan temperatur yang sangat tinggi agar tercapai konversi maksimum. Temperatur yang sangat tinggi ini tidak disukai dalam aplikasi industri karena mengakibatkan tambahan biaya untuk kebutuhan energi dan biaya perawatan. Penambahan katalis dalam reaksi dekomposisi metana memungkinkan tercapainya konversi yang maksimum pada temperatur yang lebih rendah. Selain meningkatkan kuantitas yield yang dihasilkan, katalis juga berperan dalam hal kualitas nanokarbon.

2.5.1 Katalis Ni-Cu-Al₂O₃

Inti aktif suatu katalis merupakan unsur utama penentu aktivitas katalis dalam reaksi. Pada reaksi dekomposisi metana yang paling banyak dipakai adalah logam Ni, Co, dan Fe. Diantara ketiga logam tersebut, Ni memiliki beberapa kelebihan, yaitu: aktivitas, kapasitas ukuran pori dan yield karbon yang relatif tinggi, toksisitas yang relatif rendah, dan harga yang relatif murah. Selain itu, Ni juga memiliki titik leleh terendah dibanding logam Co dan Fe sehingga pembentukan karbon nanotube dapat dilakukan pada temperatur yang lebih rendah.

Selain inti aktif, katalis juga terdiri dari penyangga (*support*) agar kualitas nanokarbon lebih baik karena partikel sangat terdispersi. Biasanya penyangga alumina menghasilkan produk CNT sementara silika cenderung menghasilkan CNF.

Salah satu permasalahan dalam dekomposisi katalitik metana adalah umur katalis yang pendek (cepat terdeaktivasi). Salah satu alternatif adalah dengan penambahan promotor. Penambahan promotor dalam jumlah yang relatif sedikit dapat meningkatkan aktivitas, selektivitas, ataupun stabilitas. Promotor dapat diklasifikasikan menjadi dua, yaitu *structural promotor* dan *textural promotor*.

- *Structural promotor*
Structural promotor mempengaruhi sifat kimia dari katalis. Hal ini terjadi karena *structural promotor* mengubah komposisi kimia dari katalis tersebut. Pada reaksi dekomposisi katalitik metana, *structural promotor* yang digunakan adalah logam transisi seperti Cu dan Mo. Logam Cu lebih banyak digunakan dalam penelitian reaksi dekomposisi katalitik metana karena memiliki afinitas yang tinggi terhadap struktur grafit sehingga dapat menghambat terbentuknya lapisan grafit pada permukaan inti aktif dan deaktivasi katalis yang disebabkan akumulasi karbon yang terlalu cepat dapat dihindari.
- *Textural promotor*
Textural promotor lebih bersifat sebagai penstabil (*stabilizer*) yang merupakan bahan *inert* yang mencegah terjadinya *sintering* pada partikel katalis yang berbentuk mikrokristal. Agar efektif, ukuran *textural promotor* harus lebih kecil daripada inti aktif. Selain itu, promotor ini juga harus terdispersi dengan baik dan tidak bereaksi atau membentuk larutan padat dengan inti aktif katalis, serta memiliki titik lebur yang tinggi karena jumlahnya yang sedikit. Keseluruhan sifat yang harus dimiliki oleh material *textural promotor* tersebut terdapat pada senyawa oksida logam *Hard-to-Reduced Oxide* (HRO), seperti Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CrO_2 , CeO_2 , MgO_2 , dan TiO_2 .

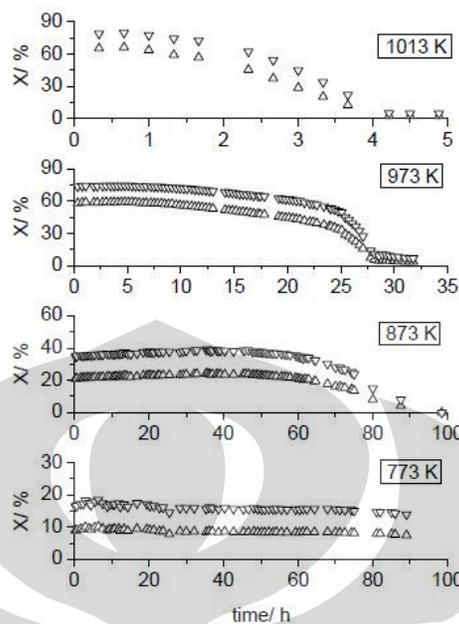
Informasi mengenai logam Ni yang baik sebagai inti aktif dan logam Cu yang baik sebagai *structural promotor*, memicu pengembangan katalis berbasis Ni-Cu. Berdasarkan hasil penelitian (Muharam, 2007), disimpulkan bahwa penggunaan katalis Ni-Cu-Al₂O₃ menghasilkan produk nanokarbon dengan kualitas paling baik dibanding katalis Ni-Cu-SiO₂ dan Ni-Cu-MgO.

2.5.2. Pengaruh Komposisi Katalis

Chen, 2004 melakukan percobaan dengan memvariasikan komposisi katalis Ni-Cu-Al seperti yang ditunjukkan pada tabel berikut. Percobaan dilakukan dengan gas metana 99,99%, tubular reaktor dengan diameter dalam 38 mm, 100mg katalis digunakan pada 200-260 meshes, tekanan atmosferik, laju alir metana 68 ml/min(STP), dan *carrier* gas argon. Pada percobaan dilakukan reduksi dengan menggunakan gas hidrogen selama 2 jam pada suhu 973 K. Setelah konversi metana menurun hingga 3% maka reaksi dihentikan, dan dilakukan analisis karbon yang terbentuk secara analitik *balance*. Berikut adalah perbandingan komposisi katalis dan hasilnya dari beberapa hasil penelitian.

Tabel 2.1. Komposisi katalis dan hasilnya

Sampel	Komposisi/ rasio atomik (Ni:Cu:Al)	gC/g katalis	Suhu opera si (K)	Produk nanokarbon	Referensi
15Ni-3Cu- 2Al	15:3:2	39	773 873 973 1013	<i>Octopus-shaped</i> dan <i>fibrous nanocarbon</i> <i>Octopus-shaped</i> dan <i>fibrous nanocarbon</i> <i>Octopus-shaped</i> dan <i>hollow fiber</i> <i>Hollow fiber</i>	Chen, 2004
2Ni-1Cu-1Al	2:1:1	152	773 1013	<i>Octopus-shaped</i> dan <i>fibrous nanocarbon</i> <i>Hollow fiber</i>	Chen, 2004
3Ni-3Cu-2Al	3:3:2	42	1013	<i>Hollow fiber</i>	Chen, 2004
1Ni-1Cu-1Al	1:1:1	41	1013	<i>Nanofiber</i> dan <i>nanoballs</i>	Chen, 2004
2Ni-1Cu-1Al	2:1:1	1,04	700	Nanotube dengan diameter 7,51 nm	Saputra, 2005



Gambar 2.10. Kurva konversi metana dan konsentrasi hidrogen pada gas keluaran selama dekomposisi metana pada 1013 K untuk empat katalis berbeda, 15Ni-3Cu-2Al, 2Ni-1Cu-1Al, selama dekomposisi metana pada 1013 K untuk empat katalis berbeda, 15Ni-3Cu-2Al, 2Ni-1Cu-1Al, 3Ni-3Cu-2Al, dan 1Ni-1Cu-1Al; (Δ) konversi metana, (∇) konsentrasi hidrogen (Chen,2004).

2.6 Deaktivasi Katalis

Permasalahan utama dalam proses dekomposisi hidrokarbon, termasuk metana, adalah terjadinya deaktivasi katalis. Secara umum terdapat tiga kategori penyebab terjadinya deaktivasi katalis, yaitu:

a. Deaktivasi karena *sintering* (*Aging*)

Deaktivasi katalis yang terjadi karena katalis kehilangan luas permukaan aktif. Berkurangnya luas permukaan ini bisa dikarenakan temperatur yang terlalu tinggi, aglomerasi katalis, dan tertutupnya permukaan katalis. *Sintering* dapat dihindari dengan mengoperasikan temperatur di bawah 40% *melting point* padatan katalis.

b. Deaktivasi karena *coking* atau *fouling*

Terjadi karena terdapatnya *coke* atau material yang menutupi permukaan pori-pori katalis. *Coking* dapat diatasi dengan menaikkan tekanan. *Coking*

akan mempengaruhi kecepatan deaktivasi yang disebabkan adanya proses difusi karbon ke dalam pori-pori katalis Ni dengan ditandai terbentuknya deposit karbon.

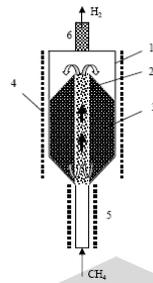
c. Deaktivasi karena *poisoning*

Terjadi karena terdapatnya senyawa yang bersifat racun katalis. Senyawa ini ditemukan karena terbawa pada saat *fresh feed* atau terbentuk pada saat reaksi, misalnya kandungan sulfur dalam metana.

2.7 Reaktor untuk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

Selain aspek katalis yang digunakan, salah satu faktor untuk mencapai hasil yang optimum dari reaksi dekomposisi katalitik metana adalah perancangan reaktor. Beberapa penelitian tentang perancangan reaktor untuk reaksi dekomposisi katalitik metana telah dilakukan, diantaranya oleh Nazim Muradov dan Qian Weizhong.

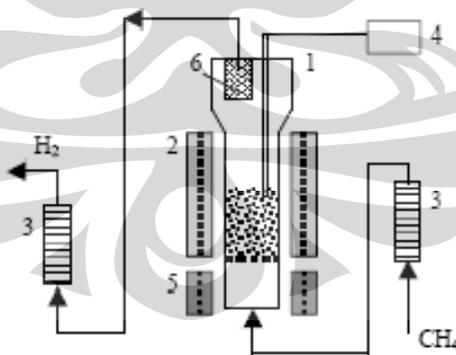
Muradov menggunakan dua jenis reaktor, yaitu *spouted bed* reaktor dan *fluidized bed* reaktor. Pada *spouted bed reaktor* (SBR), metana dialirkan dari dasar reaktor dengan kecepatan tinggi sehingga menimbulkan *spouting zone* di tengah reaktor. Sebagian katalis terbawa aliran metana di sepanjang *spouting zone* dan akan tersembur keluar di bagian atas *spouting zone*. Agar fluidisasi katalis menjadi homogen, maka proses dilakukan dengan kecepatan superfisial gas 2 cm/s dan rasio tinggi reaktor terhadap diameternya 5 sampai 6. Namun, dengan kondisi tersebut konversi metana yang dihasilkan sangat kecil, yaitu 7%. Hal ini dapat terjadi karena waktu kontak yang sangat singkat antara metana dengan katalis. *Spouted bed reaktor* yang digunakan Muradov dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar 2.11. *Spouted bed reaktor*: (1) dinding luarluar reaktor , (2) *Spouting Zone*, (3) Katalis, (4)Pemanas elektrik, (5) *pre-heater*, dan (6) filter

Selain menggunakan SBR, Muradov juga menggunakan *fluidized bed reaktor* (FBR). FBR telah digunakan secara luas dalam industri kimia, metalurgi, dan perminyakan. Prinsip kerjanya adalah metana dialirkan dari dasar reaktor dengan kecepatan tertentu sehingga menyebabkan katalis terfluidisasi.

Selama fluidisasi akan terjadi kontak antara katalis dengan metana selama waktu tertentu yang lamanya dapat dikontrol dengan menggunakan rasio antara kecepatan umpan dengan massa katalis. Dari hasil penelitian ini, setelah 1.5-2 jam laju dekomposisi metana mulai menurun karena terjadi pengurangan luas inti katalis akibat deposit karbon. Sistem reaktor yang digunakan oleh Muradov adalah sebagai berikut:



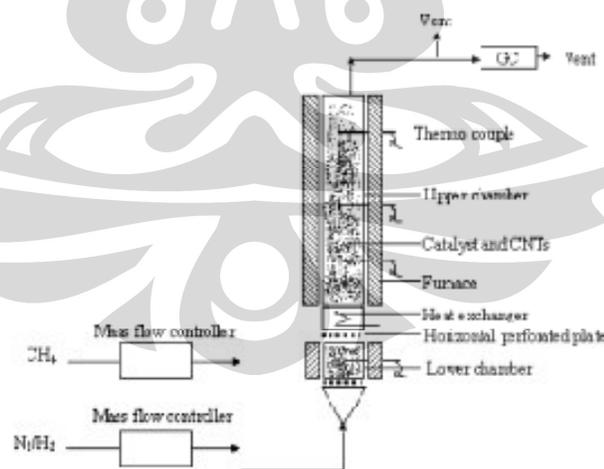
Gambar 2.12. Sistem reaktor: (1) *fluidized bed reaktor*, (2) *electric heater*, (3) *flow- meter*, (4)*temperature controller*, (5) *pre-heater*, (6) *filter*

Pada reaksi dekomposisi katalitik metana, untuk memutuskan ikatan kuat C-H dari metana yang merupakan reaksi endotermis, diperlukan temperatur tinggi

dan katalis dengan aktivitas tinggi. Namun, karbon yang dihasilkan dalam jumlah besar dan pada temperatur tinggi akan merusak struktur katalis dan menyebabkan deaktivasi katalis. Untuk menjaga kesetimbangan antara produksi dan difusi karbon pada operasi yang berlangsung kontinu, maka diperlukan temperatur yang rendah. Oleh karena itu, diperlukan reaktor dengan temperatur tinggi dan rendah. Hal inilah yang membuat Weizhong mengembangkan *two-stage fluidized bed reaktor* untuk reaksi dekomposisi katalitik metana (Weizhong, 2004).

Reaktor *two-stage fluidized bed* terdiri dari dua *stage* dengan temperatur berbeda. *Lower stage* menggunakan temperatur rendah yaitu dari 773 K, sedangkan *upper stage* menggunakan temperatur tinggi yaitu dari 773 K sampai 1123 K. Hal ini menyebabkan katalis terfluidisasi dapat mendekomposisi metana dengan aktivitas tinggi pada daerah temperatur tinggi dan karbon dapat berdifusi secara efektif untuk membentuk karbon *nanotube* pada daerah bersuhu rendah dan tinggi.

Usia katalis dapat diperpanjang dengan menggunakan jenis reaktor ini. Selain itu, konversi metana untuk waktu operasi yang lama dapat meningkat dari 20% pada 873 K menjadi 40% pada 1123 K. CNT yang dihasilkan dengan menggunakan reaktor ini pun memiliki mikrostruktur yang sempurna. Sistem reaktor yang digunakan oleh Weizhong ini dapat dilihat pada gambar berikut.



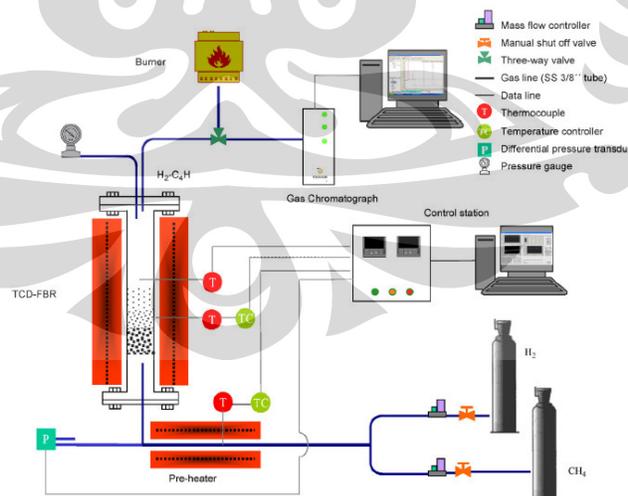
Gambar 2.13. *Two-stage fluidized bed reaktor*

Dari beberapa penelitian perancangan reaktor tersebut, konversi metana yang dihasilkan masih rendah karena waktu tinggal reaktan yang singkat sehingga

tidak mendapatkan hidrogen murni. Selain itu, laju alir umpan sulit diatur dikarenakan perubahan ukuran partikel katalis selama reaksi dan terjadi aglomerasi dan *sticking* dari partikel-partikel nanokarbon.

FBR skala pilot seperti pada Gambar 2.10 yang telah dilakukan semi kontinu dengan menggunakan katalis bubuk Ni/Cu/Al yang dipreparasi dengan metode co-presipitasi dan menghasilkan 60 liter per jam hidrogen serta 15 gram per jam CNT. Sistem FBR ini menyediakan aliran konstan dari padatan yang melewati zona reaksi, sehingga sistem ini sesuai untuk reaksi kontinu.

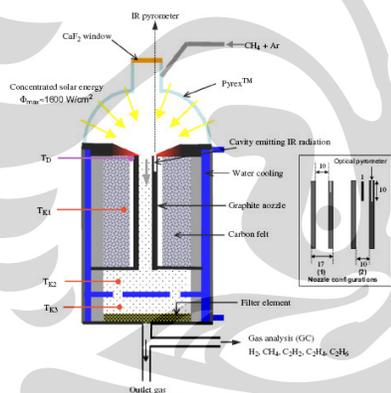
Unggun partikel katalis dalam FBR ini berkelakuan sebagai bagian dari *liquid* yang tercampur dengan baik sehingga meningkatkan perpindahan massa dan perpindahan panas yang tinggi antara partikel dengan gas. Tetapi FBR ini mempunyai masalah penyumbatan reaktor akibat deposisi karbon sehingga sering dilakukan '*shut down*'. Pinilla, 2007 menggunakan reaktor FBR ini dengan katalis bubuk yang dipreparasi dengan metode co-presipitasi dan metode *fusion* serta memperbaiki reaktor semi kontinu ini menjadi reaktor kontinu dengan menggunakan *Kanthal* (logam alloy yang terbentuk dari lapisan oksida yang sangat stabil pada suhu tinggi) dan membagi reaktor menjadi 2 tahap serta pengoperasian dilakukan dengan komputer. FBR diharapkan dapat menghasilkan hidrogen dan nanokarbon secara simultan.



Gambar 2.14. Skema Fluidized Bed Reactor Semi Kontinu Skala Pilot

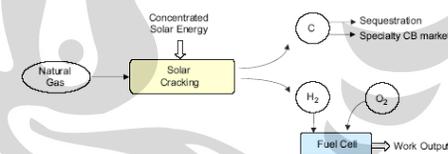
Hasil reaksi diperoleh yield hidrogen 65% serta konversi metana 48% tetapi hanya mampu menghasilkan karbon berupa filamen (*Carbon Nanofiber*) yang struktur dan sifatnya tidak seunggul karbon berbentuk *nanotube* dengan produksi 200 gram per jam. Kesulitan pengoperasian masih terasa karena kecepatan metana harus dijaga 2x kecepatan fluidisasi minimum untuk mencegah terjadinya aglomerasi partikel katalis.

Reaktor kimia bertenaga matahari (*solar chemical Reactor*) pun dilakukan oleh Abanades, Stephane., 2007 (Gambar 2.11) untuk perengkahan metana. Rute ini merupakan rute non-konvensional dalam produksi gas hidrogen dengan matahari sebagai sumber panas. Prinsip kerjanya (Gambar 2.12) adalah menginjeksikan metana dan argon ke bagian atas reaktor yang terbuat dari kaca saat suhu reaksi sudah tercapai dan dalam keadaan *steady*. Bagian atas reaktor ini mampu menyerap radiasi matahari dan mengalirkan radiasi yang terkonsentrasi tersebut ke daerah reaksi dan grafit dinding reaktor mampu menyimpan radiasi matahari juga.



Gambar 2.15.

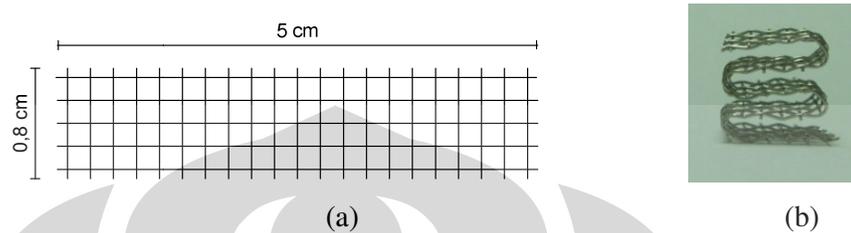
Dinding reaktor solar untuk produksi hidrogen dari perengkahan gas alam



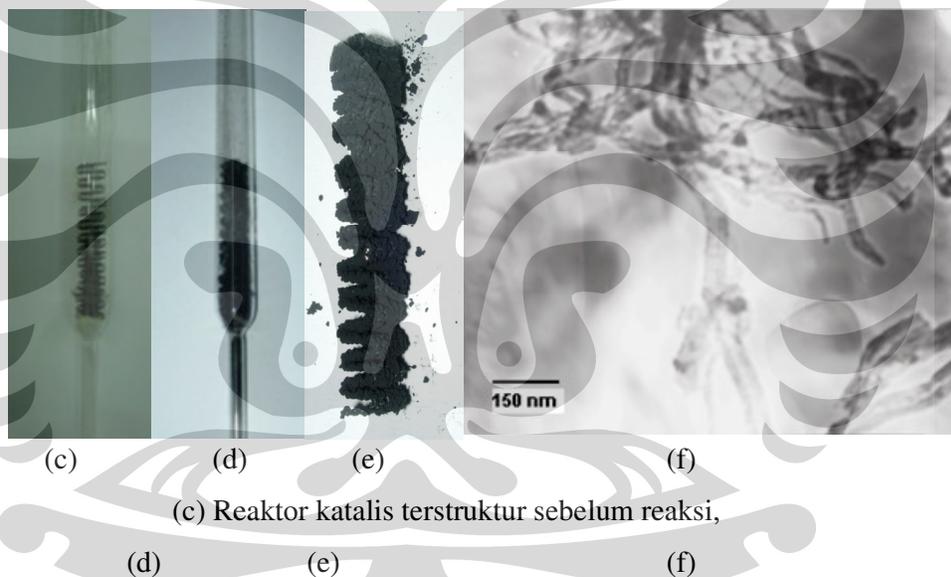
Gambar 2.16. Prinsip Proses Solar

Produk akan mengalir ke bagian bawah melalui filter yang digunakan untuk memisahkan partikel nanokarbon dengan aliran gas. Reaktor ini bekerja pada suhu tinggi ($> 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bentuk geometri reaktor akan mempengaruhi besarnya fluks dari radiasi matahari sehingga suhu dinding reaktor harus dimonitor secara kontinu. Produk yang dihasilkan tidak murni hidrogen dan karbon yang terbentuk adalah karbon hitam.

Dalam rangka mencari solusi permasalahan jenis reaktor diatas, Muharam dan Purwanto, 2007 telah menginisiasi riset menggunakan reaktor katalitik terstruktur skala kecil untuk reaksi dekomposisi metana, seperti terlihat pada gambar dibawah.



Gambar 2.17. (a) Substrat anyaman kawat (gauze) baja sebelum dan (b) setelah dibentuk.



Gambar 2.18. Gauze, reaktor katalis terstruktur (d) dan (e) setelah reaksi, (f) hasil *nanotube* karbon

Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis Ni-Cu-Al mampu bertahan sampai 1400 menit (24 jam) dengan penurunan laju alir yang relatif kecil (sekitar 10%) sehingga dapat disimpulkan reaktor katalis terstruktur dapat mengatasi permasalahan penyumbatan (*pressure drop*) pada reaktor unggun diam dan ketinggian *wire mesh* (gauze) dan laju alir umpan dapat diatur dengan mudah

tanpa mempengaruhi hidrodinamika sehingga dapat menambah waktu tinggal reaktan yang pada akhirnya meningkatkan konversi. Disamping itu, kualitas *nanotube* yang dihasilkan cukup baik dengan diameter 30-50 nm dan ketebalan dinding 10-20 nm serta kemurnian hidrogen mencapai 99%. Dikarenakan *voidage* yang besar kelemahan reaktor jenis ini *loading* katalis per satuan volume kecil namun dengan hidrodinamika fluida yang tidak terlalu kompleks akan memudahkan dalam *scaling up* ke skala industri.

Tabel 2.2 Rangkuman hasil penggunaan reaktor

Peneliti	Tahun	Jenis Reaktor	Konversi	Pressure drop	Lifetime katalis	Aglomerasi & penyumbatan
Muradov	2000	Spouted bed	7%	Rendah	-	Tidak
	2001	Fluidized bed	20%	Rendah	-	Tidak
Qian, dkk	2003	2-stage fluidized bed	20-40%	Rendah	~ 17 jam	Tidak
Siang-Pao, dkk	2006	Fixed bed	47%	Tinggi	~ 1 jam	Ya
Muharam dan Purwanto	2007	Reaktor katalis terstruktur	59,57%	Rendah	~ 24 jam	Ya setelah waktu yang lama

2.8. Teknik Preparasi Katalis dengan Metode sol-gel

Teknik preparasi katalis berpengaruh pada sifat partikel katalis yang dihasilkan, seperti luas permukaan kontak, diameter partikel katalis, dan lain sebagainya. Teknik preparasi yang paling sering digunakan pada dekomposisi katalitik metana adalah impregnasi, presipitasi atau ko-presipitasi, dan sol-gel. Pada penelitian ini akan digunakan metode sol-gel agar katalis dapat dilapiskan pada kawat *stainless steel*.

Proses sol-gel didefinisikan sebagai sintesis jaringan anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan dengan suhu yang rendah. Dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloidal (sol) membentuk fasa cair kontinu (gel). Keuntungan memakai metode sol-gel adalah:

- Stabilitas termal yang tinggi
- Luas permukaan katalis yang tinggi

- Ketahanan terhadap pelarut yang tinggi
- Stabilitas mekanik yang tinggi
- Permukaan dapat dimodifikasi

Pada proses sol-gel digunakan bahan prekursor. Prekursor adalah substrat yang digunakan untuk membuat katalis dengan komposisi awal yang sesuai secara stoikiometrik sehingga komposisi katalis yang dihasilkan didapat dari dekomposisi substrat yang digunakan. Prekursor yang umum digunakan adalah logam garam anorganik atau senyawa logam organik yang dikelilingi oleh ligan yang reaktif seperti logam alkoksida ($M(OR)_y$), dimana R untuk gugus alkil. Logam alkoksida yang paling banyak digunakan karena sifatnya yang mudah bereaksi dengan air antara lain Tetrametoksisilan (TMOS), Tetraetoksisilan (TEOS), dan alkoksida lainnya seperti Alumunium isopropoksida (ALIP) atau Alumunium secbutoksida.

2.8.1. Preparasi Katalis terstruktur *gauze*

Dibandingkan dengan *conventional bed* dari katalis *pellet*, katalis yang dibuat dari *wire mesh* logam memiliki banyak keuntungan termasuk *pressure drop* yang rendah, konduktivitas termal yang tinggi, kekuatan mekanik, aliran fluida yang seragam, dan lebih dikitnya daerah stagnant. Katalis *wire mesh* dari logam mulia (seperti Pt, Ru, Ag) telah banyak digunakan untuk produksi asam nitrat dari amonia dan formaldehid dari metanol. Katalis *mesh* ini memiliki luas permukaan spesifik yang rendah dan harganya mahal sehingga diusahakan untuk memakai *wire meshes* yang terbuat dari bahan yang lebih murah seperti besi dan *stainless steel* sebagai support dari komponen inti aktif.

Penelitian yang dilakukan oleh Gao, 2008 menggunakan *mesh* yang terbuat dari SS 304 sebagai *support* katalis. Permukaan dari *wire mesh* awalnya sangat halus sehingga sulit untuk melapisinya dengan katalis. Berhubungan dengan *loading* katalis, *mesh* dihembuskan dengan *fine grits* untuk meningkatkan kekasaran permukaan dan meningkatkan luas permukaan spesifik katalis dari 0.01 m^2/g menjadi 0.3 m^2/g . *Mesh* yang telah diproses dengan *sand blasted* direndam dalam larutan asam nitrat (30%) selama 5 menit untuk menciptakan lapisan nitrat (seperti nikel nitrat atau kromium nitrat) pada permukaan *mesh* yang lebih cocok

dan reaktif dengan prekursor katalis nitrat. *Mesh* berikutnya dicelupkan dalam larutan prekursor katalis. Larutan prekursor katalis disiapkan dengan melarutkan lanthanide nitrat dan nikel nitrat dalam larutan air dan asam sitrat (20 g asam sitrat dalam 500 ml air suling) berdasarkan rasio stoikiometri dari $\text{La/Ni}=2$ ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.866 g; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.291 g. 500 ml H_2O).

Awalnya larutan dipanaskan sampai 80°C dengan pengadukan konstan sehingga larutan menjadi sirup viskos homogen. *Mesh* yang telah dicelup dalam larutan prekursor katalis diangkat dan dikeringkan pada 100°C selama 1 jam dan dikalsinasi dengan aliran N_2 pada 800°C . Untuk menghilangkan katalis yang terikat lemah pada *mesh*, *mesh* dialirkan dengan udara terkompresi dan dicuci dalam *ultrasonic bath* sehingga hanya katalis yang kuat yang tetap menempel pada *mesh*. *Mesh* yang telah dilapisi oleh katalis ($\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{SS}$) lalu direduksi dengan aliran H_2/N_2 (v/v, 10/90, 30 ml/min) untuk memperoleh katalis metal Ni dengan ukuran nano.

2.8.2. Pengaruh Asam Sitrat

Katalis yang efektif dengan struktur perovskite dapat dibuat dengan complexmetry asam sitrat. Senyawa perovskite adalah senyawa oksida kompleks yang mempunyai struktur geometri oktahedral dan secara umum rumus molekulnya dapat ditulis sebagai ABO_3 . Penambahan asam sitrat pada preparasi katalis bertujuan untuk mendapatkan ukuran partikel katalis yang efektif misalnya Ni sebagai partikel logam untuk pertumbuhan CNT dengan reaksi kompleks antara asam sitrat dengan ion logam.

Asam sitrat tidak terdapat pada saat proses untuk mendapatkan prekursor katalis. Pengaruh asam sitrat terhadap pertumbuhan karbon nanotube adalah sebagai agen pengompleks. Agen pengompleks adalah suatu zat yang mampu membentuk senyawa kompleks dengan zat lain. Penelitian yang dilakukan oleh Jiang 2009 adalah memvariasikan konsentrasi asam sitrat dengan menggunakan prekursor katalis LaNiO_3 yang diperoleh dari Ni_2O_3 dan La_2O_3 . Berdasarkan hasil data eksperimen didapatkan bahwa perubahan konsentrasi dari asam sitrat menyebabkan perubahan hasil CNT dan *patterns* yang didapatkan. Berikut adalah tabel data perubahan konsentrasi asam sitrat banding *metal i*

Tabel 2.4. Korelasi Data Konsentrasi Asam Sitrat dengan Metal Ion

Asam sitrat : Ni dan La (rasio atom)	Yield CNT (g CNT/g LaNiO ₃ .h)	Permukaan kristal partikel Ni	Ukuran partikel Ni/nm
0:1	5.15		
1:1	8.47		
2:1	13.46	(111)	27.5
		(200)	13.7
3:1	4.07	(111)	22.5
		(200)	68.6
4:1	6.70		
5:1	8.21		
6:1	7.60		
7:1	6.48		
8:1	6.81		

2.9. Teknik Pelapisan *Dip Coating*

Beberapa teknik pelapisan (*coating*) yang dapat digunakan untuk membentuk lapisan tipis katalis pada substrat, antara lain: pencelupan (*dip coating*), *spin coating*, dan *spraying*. Pada penelitian ini digunakan teknik pencelupan atau *dip coating*.

Teknik *dip-coating* merupakan teknik pelapisan *sol-gel* yang paling sederhana. Pada prinsipnya, teknik *dip coating* ini dilakukan dengan mencelupkan substrat yang akan dilapisi ke dalam larutan sol dan diangkat dengan kecepatan tertentu pada suhu dan kondisi atmosfer yang terkontrol. Metode ini telah luas digunakan terutama untuk mendapatkan lapisan yang seragam dengan ketebalan kurang lebih 100 nm.

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

dengan mengatur kecepatan pengangkatan. Korelasi antara variabel tersebut dapat dilihat pada persamaan berikut:

$$h = 0,94 \times \frac{(\eta \times v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho \times g)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.14)$$

dimana : h = ketebalan lapisan

η = viskositas

v = kecepatan pengangkatan

γ = tegangan permukaan

ρ = densitas

g = percepatan gravitasi

Prosedur *dip-coating* secara umum dibagi menjadi tiga tahap, yaitu:

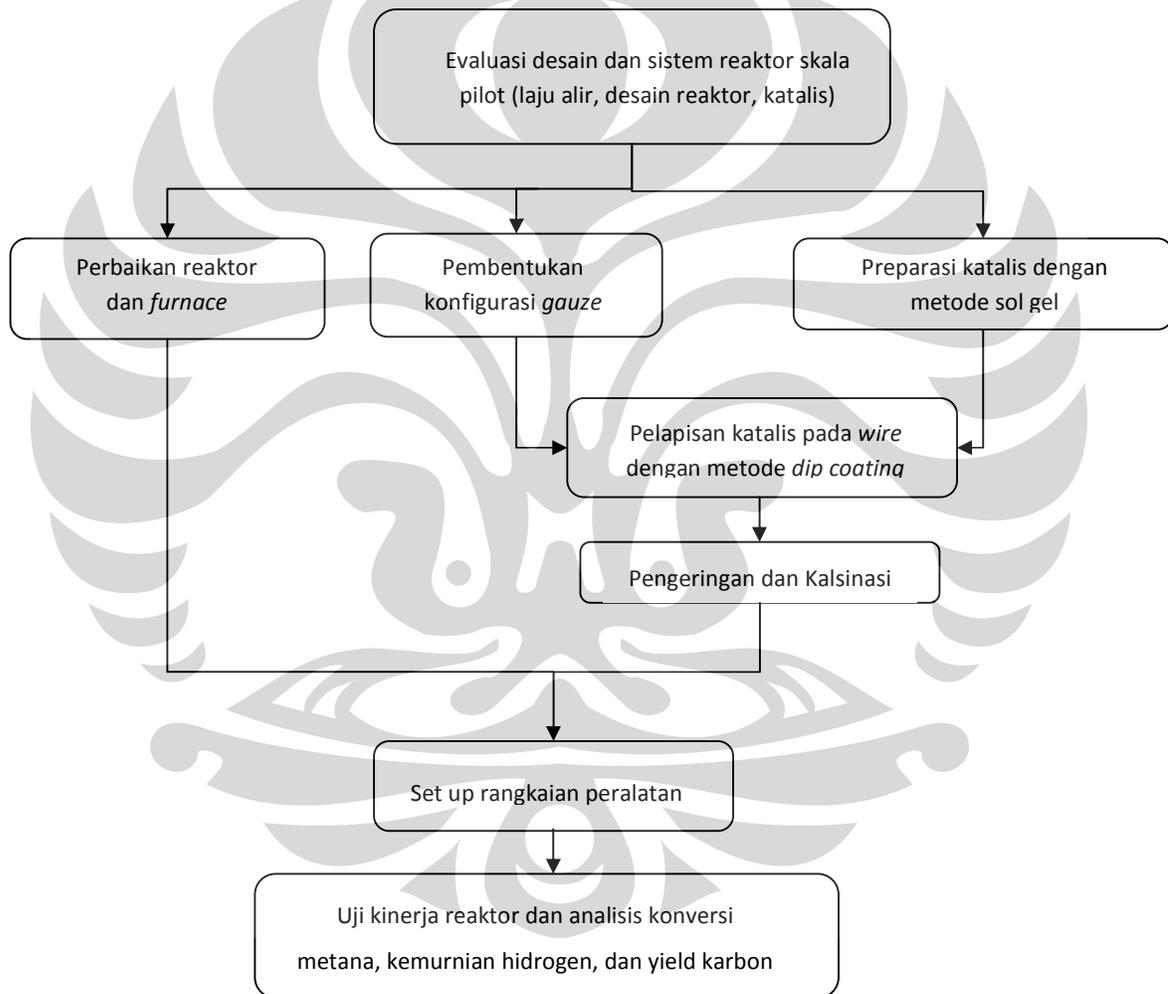
- Pencelupan material yang akan dilapisi ke dalam sol
- Pengangkatan material dari larutan sol
- Pengeringan sol, air, dan alkohol berlebih

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

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Diagram Penelitian

Penelitian akan dilakukan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam, Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia. Penelitian dilakukan sesuai dengan diagram alir sebagai berikut:



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian

3.2 Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan selama penelitian adalah sebagai berikut:

- Beaker Glass
- Gelas ukur
- Spatula
- Pinset
- *Hotplate & Magnetic Stirrer*
- Timbangan digital
- Cawan keramik
- *Stop watch*
- Termometer
- Tabung kuarsa
- *Soap bubbler*
- *Flowmeter dan Mass Flow Controller*
- *Digital atmospheric furnace*
- *Digital tube furnace*
- GC (*Gas Chromatography*)
- Alat XRD (*X-Ray Diffraction*)
- Alat XRF (*X-Ray Fluoresence*)

Bahan-Bahan yang digunakan selama penelitian ini adalah sebagai berikut:

- Nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Aluminium nitrate trihydrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Copper nitrate nonahydrate, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Citric Acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, JT Baker
- Asam Nitrat, HNO_3
- Kawat stainless steel (bentuk *wire mesh*)
- Aseton
- Gas Metana
- Gas Hidrogen
- *Deionized (demineralized) water*

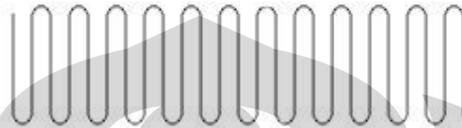
3.3 Prosedur Penelitian

Tahap 1: Evaluasi desain dan sistem reaktor skala pilot

1. *Redesign* tutup reaktor katalis *gauze* skala pilot dan uji coba desain tutup reaktor baru.
2. Pemasangan *mass flow controller* baru serta kalibrasi laju alir sistem.
3. Penggantian substrat katalis dan perhitungan ulang kebutuhan katalis.
4. Pengecekan seluruh sistem perpipaan dan alat – alat yang digunakan.

Tahap 2: Pembentukan konfigurasi wire

1. Memotong *wiremesh* yang akan dipakai dengan ukuran seperti hasil perhitungan pada tahap 1.
2. Membentuk *wiremesh* yang sudah dipotong dengan struktur seperti pada gambar berikut dengan *separating gap* (jarak antara satu *wire sheet* dengan *wire sheet* lainnya yang berdekatan) sesuai perhitungan tahap 1.



Gambar 3.2. Bentuk katalis terstruktur

Tahap 3: Preparasi Katalis

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

1. Seluruh logam nitrat yang terdiri dari 477 gram Ni(NO₃)₂·6H₂O, 198 gram Cu(NO₃)₂·6H₂O, dan 307,25 gram Al(NO₃)₃·9H₂O dilarutkan ke dalam *deionized water* sebanyak 1100 ml.
2. Asam sitrat sebanyak 689 gram ditambahkan ke dalam larutan tersebut.
3. Larutan diaduk selama 1 jam pada temperatur 80⁰C hingga membentuk larutan sol yang sangat *viscous* (kental).

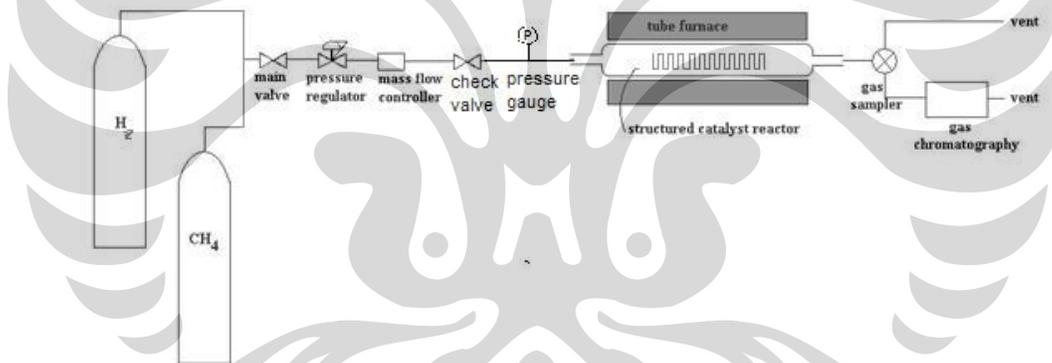
Tahap 4: Pelapisan Katalis

1. *Wiremesh* (substrat) yang telah dibentuk direndam di dalam aseton untuk menghilangkan pengotornya, lalu dicuci dengan air untuk membilas aseton yang masih menempel di permukaan kawat, lalu dikeringkan.
2. *Wiremesh* (substrat) direndam dalam larutan asam nitrat untuk menciptakan lapisan nitrat (seperti nikel nitrat) pada permukaan *mesh* yang lebih cocok dan reaktif dengan prekursor katalis nitrat lalu dikeringkan.
3. Menimbang berat awal substrat (W₀).
4. Substrat direndam dalam larutan katalis sol-gel.
5. Substrat diangkat dengan kecepatan konstan lalu dikeringkan di dalam *digital atmospheric furnace* pada temperatur 130 °C selama 1 jam.
6. Menimbang berat substrat (W₁).

7. Mengulang prosedur nomor 2 s/d 5 beberapa kali agar *loading* katalis yang melekat pada kawat lebih besar.
8. Substrat dikalsinasi pada temperatur 700°C selama 1 jam dalam *digital atmospheric furnace*.
9. Menimbang berat akhir substrat (W_t).

Tahap 7: Set-Up Rangkaian Peralatan

1. Merangkai peralatan yang akan dipakai dan menghubungkan peralatan tabung gas metana, *mass flow controller*, *check valve*, *pressure gauge*, reaktor, *bubble soap*, *gas sampling*, aliran *vent*, dan GC seperti pada Gambar 3.3.
2. Mengkalibrasi laju alir *mass flow controller* dan GC.



Gambar 3.3. Rangkaian Peralatan

Tahap 8: Kalibrasi Alat

Sebelum dilakukan uji aktivitas katalis, dilakukan kalibrasi kromatografi gas dan *flowmeter*. Kalibrasi kromatografi gas dilakukan untuk menentukan *retention time* dari gas umpan dan gas produk dan juga kuantitas gas yang dihasilkan. Kalibrasi kromatografi gas ini dilakukan dengan menginjeksikan gas secara langsung ke GC dengan menggunakan *syringe*, dan dengan melewati gas melalui reaktor kosong menuju ke GC.

Sedangkan kalibrasi *mass flow controller* dilakukan untuk mengetahui laju alir yang sebenarnya dari angka yang tertera di *mass flow controller*. Kalibrasi ini dilakukan dengan mengalirkan gas umpan, yaitu metana ke *bubble soap* sesuai dengan laju alir yang tertera pada *mass flow controller*. Lamanya waktu yang dibutuhkan oleh gelembung udara melewati jarak tertentu dapat dikonversikan menjadi besaran laju alir.

Tahap 9: Uji Kinerja Reaktor dan Analisis Produk Nanokarbon dan Hidrogen

Uji kinerja reaktor dilakukan setelah katalis dibuat dan kalibrasi dilakukan. Adapun tahapannya adalah sebagai berikut:

1. Menimbang berat *gauze* yang telah dilapisi katalis.
2. Memasukkan katalis terstruktur *gauze* dalam reaktor.
3. Mengatur temperatur reaksi dalam *tube furnace* pada 700 °C .
4. Mengalirkan gas hidrogen dengan laju alir 25 L/jam selama 1 jam untuk proses reduksi.
5. Menghentikan aliran hidrogen lalu mengalirkan umpan metana pada suhu dan tekanan atmosferik, dengan laju alir 20 L/jam untuk uji stabilitas dan 6 L/jam untuk uji aktivitas.
6. Mengambil data laju alir produk, *peak area* produk setiap periode tertentu (5 menit) selama 20 menit dan selanjutnya data diambil setiap 15 menit dengan Gas Chromatography (GC). Untuk uji *lifetime* katalis, data diambil selama 17 jam. Untuk uji aktivitas, data diambil selama 20 menit.
7. Menghentikan aliran metana.
8. Menurunkan suhu *furnace* menjadi suhu ruang lalu mengeluarkan katalis terstruktur dari dalam reaktor.
9. Menimbang berat *gauze*.
10. Menimbang berat nanokarbon yang telah terbentuk pada katalis terstruktur *gauze*.
11. Mengolah data untuk menghitung parameter kinerja produksi.
Kinerja produksi yang diamati meliputi konversi metana, yield karbon *nanotube* serta kemurnian hidrogen. Konversi metana didefinisikan

sebagai persentase metana yang bereaksi terhadap metana yang dimasukkan ke reaktor.

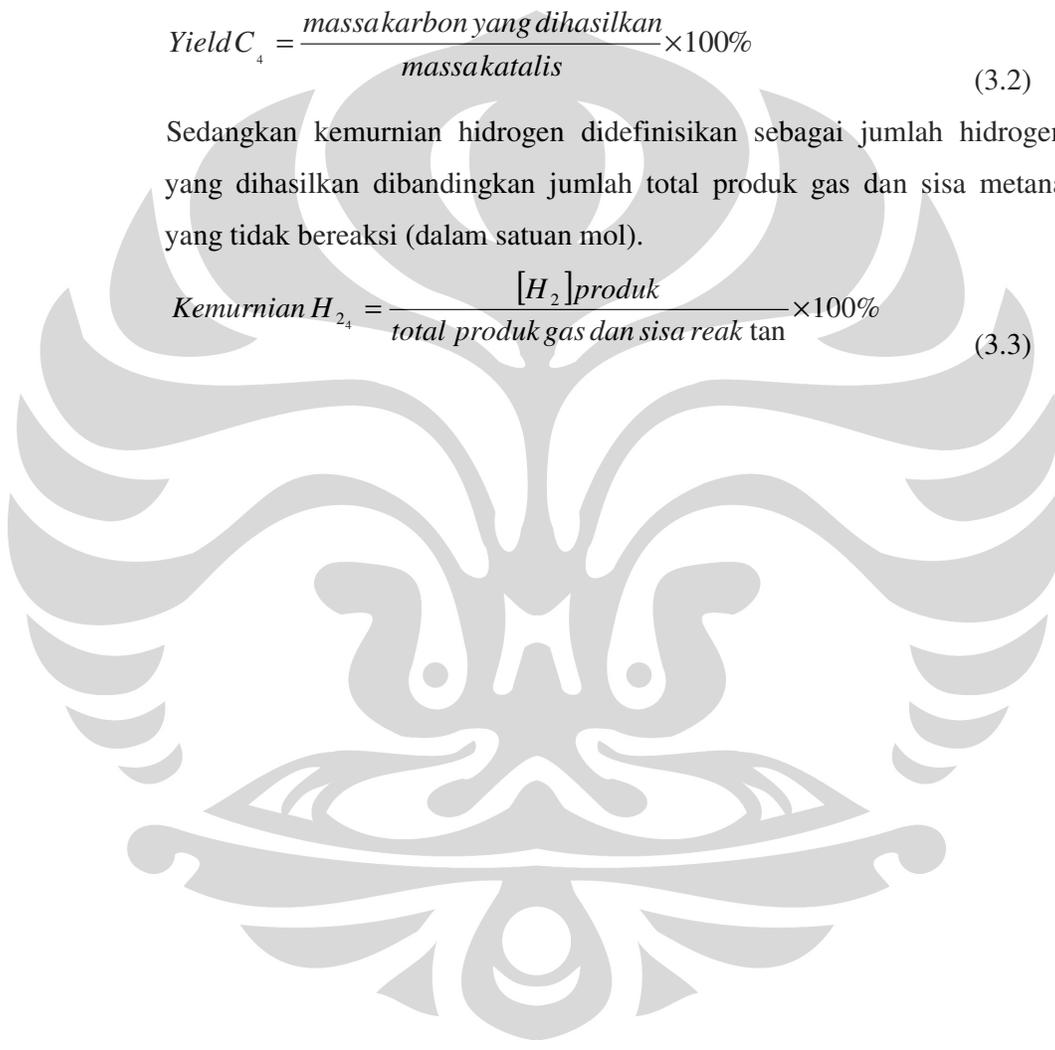
$$X_{CH_4} = \frac{[(CH_4 in) - (CH_4 out)]}{(CH_4 in)} \times 100\% \quad (3.1)$$

Sementara itu definisi yield karbon didefinisikan sebagai massa karbon yang dihasilkan dibandingkan dengan massa katalis.

$$Yield C_4 = \frac{\text{massa karbon yang dihasilkan}}{\text{massa katalis}} \times 100\% \quad (3.2)$$

Sedangkan kemurnian hidrogen didefinisikan sebagai jumlah hidrogen yang dihasilkan dibandingkan jumlah total produk gas dan sisa metana yang tidak bereaksi (dalam satuan mol).

$$\text{Kemurnian } H_{2_4} = \frac{[H_2] \text{ produk}}{\text{total produk gas dan sisa reaktan}} \times 100\% \quad (3.3)$$



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

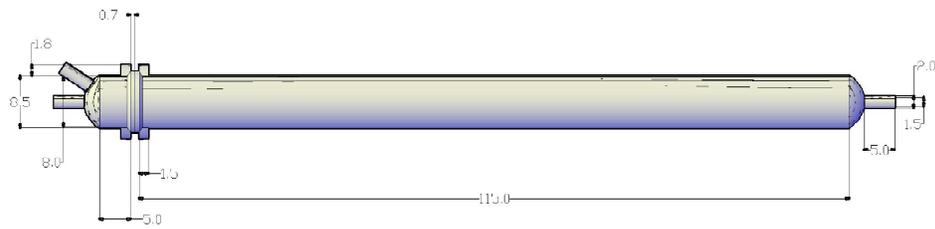
4.1 Evaluasi dan Perbaiki Desain dan Sistem Reaktor Katalis Terstruktur *Gauze* Skala Pilot

Reaktor katalis terstruktur skala pilot yang sebelumnya masih memiliki beberapa kekurangan pada desain dan sistemnya sehingga perlu dilakukan evaluasi agar target produksi CNT dapat tercapai sesuai dengan target desain yaitu sebesar 1kg/hari. Beberapa kekurangannya adalah sebagai berikut :

- ✓ Desain tutup reaktor yang masih rentan terhadap kebocoran.
- ✓ Laju alir yang tidak dapat mencapai 140 liter/jam sehingga tidak sesuai desain awal. Dengan begitu target 1 kg/ hari tidak akan tercapai.
- ✓ *Furnace* tidak dapat tertutup rapat karena engsel yang terpasang tidak tepat. Hal ini dapat mengganggu kinerja *furnace*.
- ✓ Substrat katalis yang teroksidasi. Substrat yang teroksidasi dapat mengakibatkan deaktivasi katalis menjadi lebih cepat sehingga kinerja katalis menjadi menurun.
- ✓ Sistem *sampling* dan perpipaan yang digunakan masih menghasilkan *pressure drop* yang cukup tinggi sehingga dapat menyebabkan proses berjalan tidak aman.

Oleh sebab itu, untuk reaktor skala pilot ini dilakukan perubahan desain reaktor sebagai berikut:

- ✓ Pada awalnya reaktor ini menggunakan tutup dengan sistem *seal*. Tutup reaktor terbuat dari *pyrex* yang kemudian disambung dengan reaktor berbahan kuarsa menggunakan *seal* berbahan *carbon steel*. Kelemahan dari sistem ini adalah penggunaan lem silikon untuk menutup rapat sambungan tutup dengan reaktor agar tidak terjadi kebocoran.



Gambar 4.1. Desain reaktor dengan tutup berbahan *pyrex*

Tabel 4.1. Dimensi Tutup Reaktor Berbahan *Pyrex*

Dimensi	
Panjang	16 cm
Diameter dalam	8,5 cm
Diameter luar	9 cm
Material	<i>Pyrex</i>



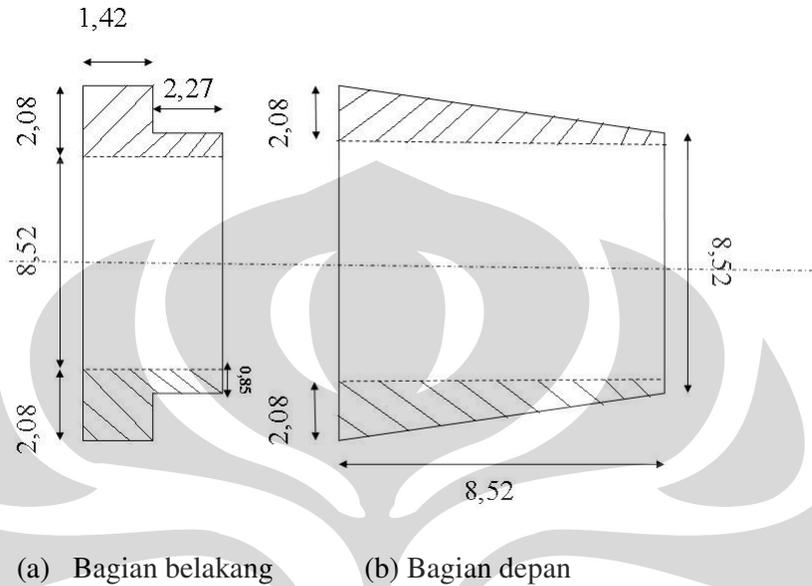
(a)



(b)

Gambar 4.2. (a) *Seal* penutup reaktor. (b) Tutup reaktor berbahan *pyrex*

Untuk mengatasi permasalahan kebocoran ini, tutup reaktor diubah menggunakan sistem ulir yang dilengkapi dengan *ferrul* yang berfungsi sebagai *seal*.



Gambar 4.3. Desain *ferrul* pada tutup reaktor (dalam cm)

Tabel 4.2. Dimensi *ferrul*

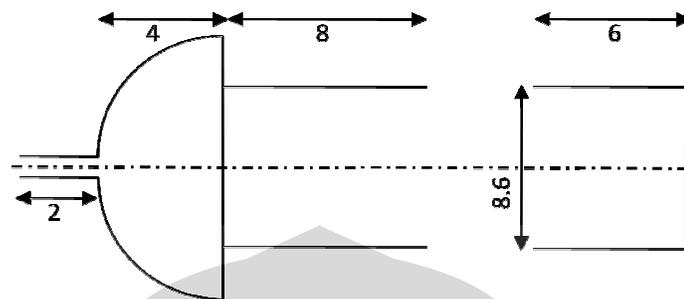
Dimensi	Bagian Depan (b)	Bagian Belakang (a)
Panjang	8,52 mm	3,69 mm
Diameter dalam	8,52 mm	8,52 mm
Diameter luar	12,68 mm	12,68 mm
Material	Teflon	Teflon



(a)

(b)

Gambar 4.4. Sistem *ferrul* (a) bagian depan (b) bagian belakang.



(a) Bagian depan (b) Bagian belakang

Gambar 4.5. Desain tutup reaktor berulir (dalam cm)

Tabel 4.3. Dimensi Tutup Reaktor Berulir

Dimensi	Bagian Depan (a)	Bagian Belakang (b)
Panjang	14 cm	6 cm
Diameter dalam	8,6 cm	8,6 cm
Diameter luar	8,8 cm	9cm
Material	Teflon	Teflon



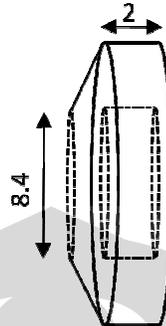
(a)

(b)

Gambar 4.6. Tutup reaktor dengan sistem ulir (a) bagian depan (b) bagian belakang

Desain ini memiliki kekurangan berupa bahan yang tidak elastis sehingga dapat menimbulkan keretakan pada reaktor. Oleh karena itu *seal* yang awalnya

berupa *ferrul* diganti dengan silikon merah dengan dimensi yang sama dengan dimensi *ferrul*.



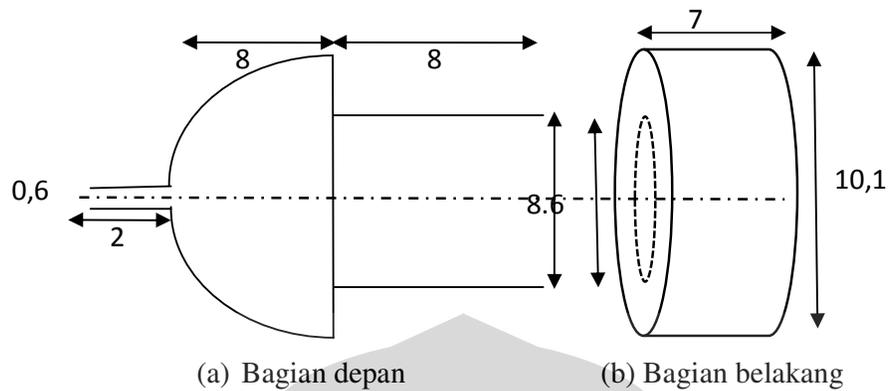
Gambar 4.7. Dimensi *seal* silikon pengganti *ferrul* (dalam cm)

Tabel 4.5. Dimensi *Seal* Silikon

Dimensi	
Panjang	2 cm
Diameter dalam	8,4 cm
Diameter luar	9 cm
Material	Silikon

Desain tutup reaktor ini pun belum kuat menahan tekanan pada reaktor yang mengakibatkan tutup reaktor terlempar dari reaktor. Oleh karena itu perlu dilakukan perbaikan lagi pada desain tutup reaktor.

Untuk menghindari terlemparnya tutup reaktor diperlukan penahan permanen pada tutup reaktor. Sehingga dihasilkan desain tutup reaktor yang menggunakan sistem ulir dan penahan logam dari alumunium yang dihubungkan dengan tutup reaktor oleh baut. Selain itu, juga ditambahkan penahan dari bahan pipa kuarsa yang disambung dengan reaktor secara permanen dengan mekanisme pengelasan sehingga tutup reaktor tidak akan bergerak atau bergeser dari posisinya. Sedangkan untuk menghindari kebocoran, ditambahkan *seal* dari silikon merah pada bagian dalam sistem ulir tutup reaktor. Untuk memperkuat tutup reaktor maka dibagian depan tutup reaktor ditambahkan dengan penahan dari bahan alumunium. Tutup reaktor ini terbuat dari bahan teflon. Berikut ini adalah gambar desain dari tutup reaktor yang baru.



Gambar 4.8. Desain tutup reaktor berulir (dalam cm)

Desain tutup reaktor ini memiliki dimensi sebagai berikut :

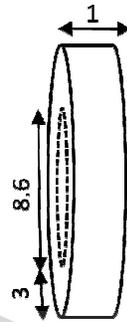
Tabel 4.6. Dimensi Tutup Reaktor

Dimensi	Bagian Depan	Bagian Belakang
Panjang	12 cm	7 cm
Diameter luar	8,8 cm	10,1 cm
Material	Teflon	Teflon



Gambar 4.9. Tutup reaktor (a) bagian depan (b) bagian belakang

Sedangkan untuk penahan dari bahan aluminium memiliki dimensi sebagai berikut :



Gambar 4.10. Desain penahan tutup reaktor (dalam cm)

Tabel 4.7. Dimensi Penahan Tutup Reaktor

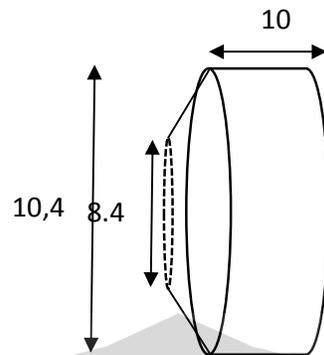
Dimensi	
Panjang	1 cm
Diameter dalam	8,6 cm
Tebal	3 cm
Material	Aluminium



(a)

(b)

Gambar 4.11. Penahan tutup reaktor (a) Bagian belakang, (b) Bagian depan

Gambar 4.12. Desain *Seal* silikonTabel 4.8. Dimensi *Seal* Silikon

Dimensi	
Panjang	10 cm
Diameter dalam	8,4 cm
Diameter luar	10,4 cm

Gambar 4.13. *Seal* tutup reaktor dengan bahan silikon

Berikut ini dapat dilihat gambar dari komponen - komponen tutup reaktor yang telah dirangkai menjadi satu.



Gambar 4.14. Tutup reaktor lengkap dengan penahan alumunium di bagian belakang serta dilengkapi dengan penahan kuarsa yang dilas permanen pada reaktor.

- ✓ Kondisi laju alir yang tidak mencapai target dapat diselesaikan dengan memasang *mass flow controller* baru sehingga dapat dicapai laju alir 140 liter/jam. Karena *mass flow* yang digunakan sebelumnya tidak dapat berfungsi dengan baik sehingga *set value* dari laju alir metana tidak dapat mencapai 140 liter/jam. Selain penggantian *mass flow controller* juga dilakukan pengecekan ulang pada pipa keluaran *sampling* menuju GC untuk memastikan tidak terdapat kerak yang dapat menyumbat aliran pada pipa. Laju alir maksimum yang dapat dicapai dengan *mass flow* ini sebesar 190 liter/jam.



Gambar 4.15. *Mass flow controller* tipe Sierra MX 1800

- ✓ Perbaiki *furnace* pada bagian engselnya sehingga dapat tertutup rapat saat reaksi berlangsung. Gambar 4.9 menunjukkan perbedaan *furnace* sebelum dan sesudah diperbaiki.



(a)



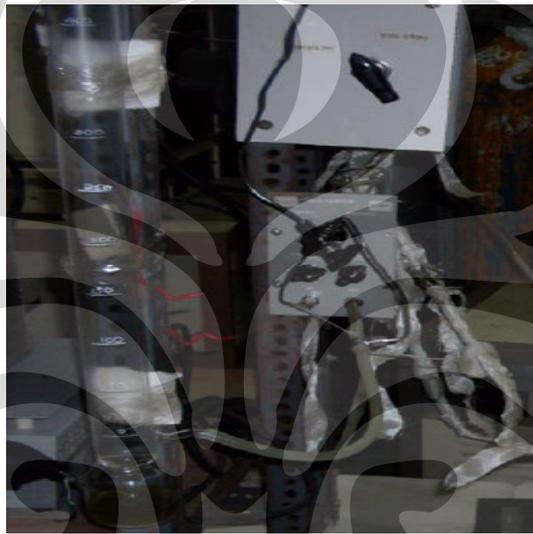
(b)

Gambar 4.16. *Furnace* (a). Sebelum perbaikan. (b). Sesudah perbaikan.

- ✓ Mengganti substrat katalis dari kawat berdiameter 0,65 mm dengan kawat jenis sama dengan diameter 0,33 mm. Penggantian kawat ini berdasarkan penelitian – penelitian sebelumnya (Yulianti, 2008) bahwa kawat SS 304 dengan diameter 0,33 mm tidak mengalami oksidasi setelah proses kalsinasi.

✓ Beberapa hal yang dilakukan untuk mengantisipasi masalah *pressure drop* ialah sebagai berikut :

1. Membuat percabangan pada aliran menuju *sampling*, dengan tujuan menghindari aliran gas selalu melalui *sampling* karena sistem *sampling* yang menggunakan pipa berdiameter kecil (1/16 inchi) sehingga dimungkinkan terjadi *sudden contraction* (pipa menuju *sampling* sebesar 1/4 inchi).



Gambar 4.17. Percabangan aliran menuju *sampling*

2. Memperbesar pipa yang digunakan pada keluaran reaktor dari diameter 1/8 menjadi diameter 1/4. Sehingga tidak terjadi proses *sudden contraction* pada keluaran reaktor. Hal ini menurunkan kondisi tekanan absolut operasi dari 2 bar menjadi sekitar 1,6 bar pada saat aliran dilewatkan pada *sampling*.



(a)



(b)

Gambar 4.18. Pipa berdiameter (a) 1/8 (sebelum perbaikan). (b) 1/4 (setelah perbaikan).

4.2 Pelapisan Katalis pada *Gauze*

Pelapisan pada katalis dilakukan dalam 6 kali tahapan pencelupan sesuai dengan prosedur. *Gauze* dicelup dalam suatu wadah sampai terendam seluruhnya seperti pada Gambar 4.19.

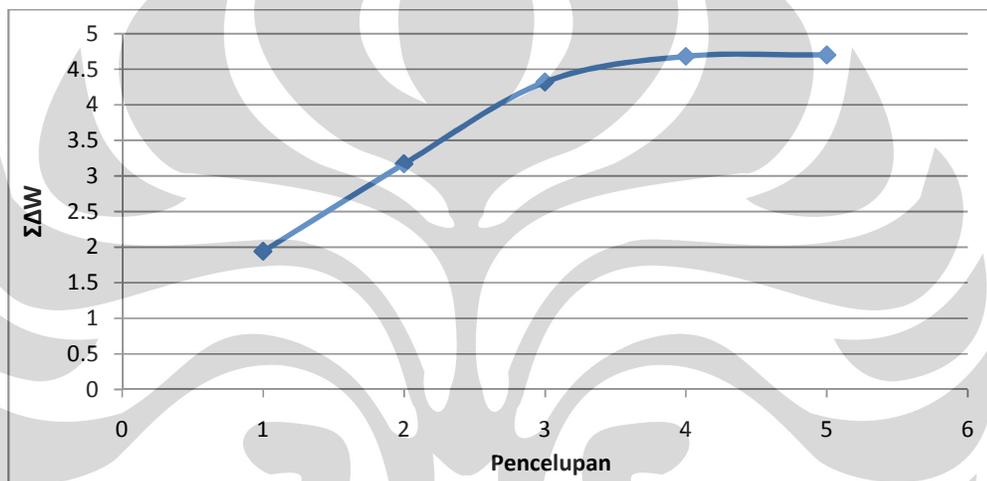


Gambar 4.19. Pencelupan *gauze* dalam wadah berisi katalis

Setelah itu, substrat dikeringkan pada suhu 130°C selama 1 jam. Proses pencelupan dan pengeringan ini berlangsung berulang – ulang hingga tidak lagi terjadi penambahan berat akumulatif pada substrat yang signifikan. Hasil pencelupan dan pengeringan dapat dilihat dari tabel 4.9 berikut.

Tabel 4.9. Loading Katalis pada Substrat Setelah Pengeringan pada 130°C

Pencelupan	Berat (W)	Perubahan Berat ($\Sigma\Delta W$)	Total Perubahan Berat ($\Sigma\Delta W$)	Loading
0	146,71	-	-	-
1	148,65	1,94	1,94	0.00066009
2	149,88	1,23	3,17	0.0010786
3	151,03	1,15	4,32	0.0014699
4	151,39	0,36	4,68	0.00159239
5	151,41	0,02	4,7	0.00159919
6	151,42	0,01	4,71	0.0016026



Gambar 4.20. Banyaknya pencelupan terhadap jumlah penambahan berat pada proses *dip coating* kemudian *drying* pada suhu 130°C.

Kemudian substrat yang telah dilapisi katalis dikalsinasi pada suhu 700°C selama 1 jam yang bertujuan untuk menghilangkan senyawa volatil serta kation dan anion yang tidak stabil yang ada sebelumnya. Setelah kalsinasi, substrat ditimbang kembali. Perbedaan fisik antara substrat yang telah dan belum dikalsinasi dapat dilihat pada Gambar 4.21.



(a)



(b)

Gambar 4.21. Substrat setelah (a) *dip-coating* dan pengeringan, (b) kalsinasi

Secara umum, berat setelah kalsinasi akan memiliki berat yang lebih ringan daripada berat setelah pencelupan keenam (W_6), sebab seluruh sisa air menguap dan sebagian katalis rontok sehingga mengurangi berat substrat. Namun secara umum, beratnya lebih besar daripada W_0 sehingga berat katalis bersih dapat dihitung. Pada eksperimen kali ini berat setelah kalsinasi didapat sebesar 150,95 gram.

Dari data di atas dapat diperoleh *loading* katalisnya, yaitu berat katalis per satuan luas *gauze* yang menandakan jumlah katalis tiap satuan luas pada *gauze* yang dapat digunakan sebagai tempat pertumbuhan nanokarbon, sebesar $0,00144 \text{ g/cm}^2$. *Loading* katalis dapat meningkat dari penelitian sebelumnya setelah dilakukan peningkatan viskositas larutan katalis dengan cara pengurangan penambahan *deionized water*. Tidak terjadi penambahan ataupun pengurangan berat yang signifikan berarti substrat yang digunakan tidak mengalami oksidasi dan katalis yang telah menempel pada substrat tidak terlepas atau rontok.

4.3. Uji Kinerja Reaktor Katalis Terstruktur *Gauze*

Reaktor katalis terstruktur *gauze* ditargetkan dapat menghasilkan 1 kg nano karbon dalam waktu operasi satu hari (24 jam).

Katalis terstruktur *gauze* diletakkan pada jarak 12 cm dari bagian depan *furnace* (Yulianti, 2009). Hal ini bertujuan untuk mendapatkan suhu yang tepat 700°C pada waktu reaksi. Berikut adalah posisi *gauze* dalam reaktor yang diletakkan di *furnace*.



Gambar 4.22. Katalis terstruktur *gauze* dalam reaktor

Sebelum dilakukan reaksi dengan menggunakan gas metana, terlebih dahulu dilakukan reduksi dengan mengalirkan gas hidrogen. Hal ini bertujuan untuk mereduksi oksida (NiO , CuO , dan Al_2O_3) sehingga didapatkan komponen Ni, Cu, dan Al sesuai dengan yang kita inginkan untuk reaksi dekomposisi katalitik metana. Proses reduksi dimaksudkan untuk menghilangkan oksida yang terbentuk sehingga ukuran inti aktif katalis menjadi lebih kecil dan diameter nanokarbon yang terbentuk menjadi lebih kecil. Proses reduksi ini dilakukan secara *in-situ* dalam reaktor. Saat reduksi, hampir tidak terlihat adanya air yang berarti oksida yang terbentuk pada katalis hanya sedikit jumlahnya.

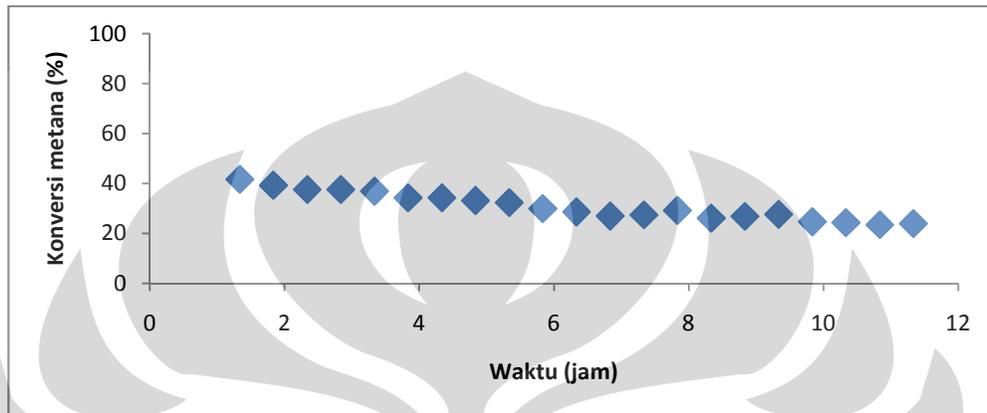
Proses reaksi dekomposisi katalitik metana pada percobaan ini dilakukan pada tekanan absolut 2 atm, suhu 700°C , dan laju alir gas metana yang digunakan adalah 140 liter/jam.

4.3.1. Konversi Metana

Konversi metana menunjukkan seberapa banyak metana yang terkonversi menjadi produk, baik utama (hidrogen dan karbon) maupun sampingan (karbon monoksida dan karbon dioksida, bila terbentuk). Produk-produk berupa gas dapat

dideteksi dari GC. Konversi metana dihitung dari pembagian antara selisih mol metana masuk dengan mol metana keluar, terhadap mol metana masuk.

Pada pengujian kinerja reaktor yang dimulai pada menit ke-80 selama 14 jam (860 menit) pada suhu 700⁰C didapatkan hasil sebagai berikut.



Gambar 4.23. Hubungan waktu terhadap konversi metana pada uji aktivitas reaktor katalis terstruktur *gauze*.

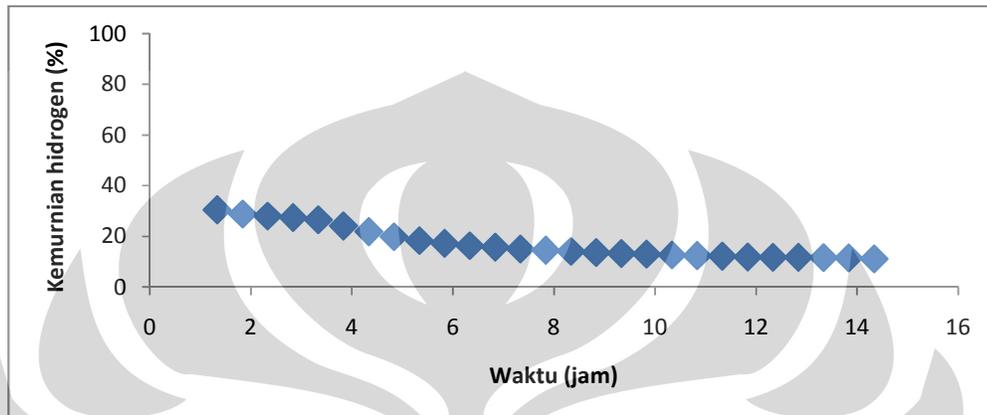
Pengambilan data baru dilakukan pada menit ke-80 dikarenakan terjadi masalah pada *mass flow controller* saat awal pengaliran gas metana. Masalah yang terjadi berupa penunjuk *flow rate* pada *mass flow controller* tidak dapat stabil. Hal ini dikarenakan *zero point* pada *mass flow controller* yang berbeda pada gas nitrogen dan metana.

Dari grafik dapat dilihat bahwa konversi tertinggi yang dihasilkan sebesar 41,66% pada menit ke-80 dan kemudian kecenderungannya mengalami penurunan sampai konversi terendah sebesar 21,74% pada jam ke 14. Konversi tertinggi yang dihasilkan jauh lebih rendah daripada reaktor skala pilot pada penelitian sebelumnya yaitu sebesar 96,77% (Francy, 2009). Hal ini terjadi karena kebutuhan katalis yang menempel pada substrat tidak terpenuhi.

4.3.2. Kemurnian Hidrogen

Kemurnian hidrogen adalah rasio antara volume gas hidrogen pada keluaran terhadap volume total gas keluaran. Parameter kemurnian hidrogen ini menunjukkan banyaknya produk utama yaitu gas hidrogen yang dihasilkan dari

reaksi dekomposisi katalitik metana dengan katalis terstruktur *gauze* ini dibandingkan dengan metana yang tidak terkonversi dan gas pengotor lainnya, yaitu CO dan CO₂. Oleh karena itu, nilai kemurnian hidrogen berbanding lurus dengan konversi metana. Berikut adalah kemurnian hidrogen yang dihasilkan.



Gambar 4.24. Hubungan waktu terhadap kemurnian hidrogen pada uji aktivitas reaktor katalis terstruktur *gauze*.

Pengambilan data baru dilakukan pada menit ke-80 dikarenakan terjadi masalah pada *mass flow controller* saat awal pengaliran gas metana. Masalah yang terjadi berupa penunjuk *flow rate* pada *mass flow controller* tidak dapat stabil. Hal ini dikarenakan *zero point* pada *mass flow controller* yang berbeda pada gas nitrogen dan metana.

Pada percobaan dapat dilihat bahwa kemurnian hidrogen tertinggi terdapat pada menit ke-80 reaksi yaitu 30,45% dan yang terendah pada jam ke 14 sebesar 11,11%. Kemurnian hidrogen tertinggi yang dihasilkan jauh lebih rendah dari penelitian sebelumnya yang dapat mencapai kemurnian sebesar 97,46% (Francy, 2009). Hal ini terjadi juga dikarenakan kekurangan kebutuhan katalis yang digunakan pada proses reaksi ini.

4.3.3. Yield Karbon

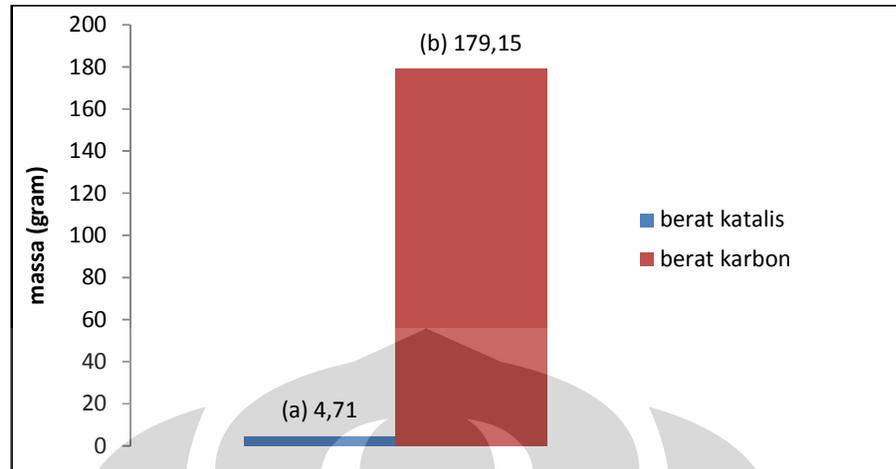
Yield karbon adalah banyaknya karbon yang terbentuk per berat katalis yang terpakai. Dari penelitian, didapatkan bahwa untuk proses reaksi selama 14 jam (860 menit) dengan 4,71 gram katalis didapatkan karbon sebanyak 179,15

gram dengan yield sebesar 38,04 gram karbon per gram katalis. Hasil ini lebih baik daripada penelitian sebelumnya (Francy,2009) yang menghasilkan 170,36 gram karbon selama 17 jam reaksi dengan yield sebesar 93,09 gram karbon per gram katalis. Dapat terlihat bahwa yield karbon yang dihasilkan penelitian sebelumnya lebih tinggi. Ini terjadi dikarenakan tidak sesuainya banyak katalis dengan besarnya laju alir yang ada. Berikut adalah *gauze* hasil uji kinerja reaktor.



Gambar 4.25. *Gauze* setelah uji kinerja reaktor.

Yield karbon yang didapatkan pada percobaan ini dapat diperbesar dengan memperpanjang waktu reaksi atau dengan menambah *loading* katalis atau memperluas luas permukaan substrat agar kebutuhan katalisnya terpenuhi sesuai dengan laju alir gas metana sebagai sumber gas untuk reaksi ini. Semakin lama waktu reaksi maka semakin besar konsentrasi produk yang terbentuk karena laju reaksinya yang semakin besar juga. Berikut adalah grafik perbandingan antara berat katalis yang menempel pada substrat dengan berat karbon yang dihasilkan.



Gambar 4.26. Perbandingan berat katalis dengan berat karbon.

Berikut ini merupakan tabel yang menunjukkan perbandingan kinerja reaktor skala *gauze* pilot sebelum dilakukan evaluasi dan perbaikan dengan reaktor *gauze* skala pilot sesudah dievaluasi dan diperbaiki.

Tabel 4.10. Perbandingan Kinerja Reaktor *Gauze* Skala Pilot Sebelum dan Sesudah Dievaluasi dan Diperbaiki

No.	Kinerja Reaktor	Sebelum Evaluasi dan Perbaikan	Setelah Evaluasi dan Perbaikan
1	Konversi tertinggi	96,77%	41,66%
2	Kemurnian H ₂ tertinggi	97,46%	30,45%
3	Yield karbon	93,09 g katalis/g karbon	38,04 g katalis/g karbon
4	Produk karbon (basis 1 hari)	240,51 gram	252,92 gram

4.4. Permasalahan pada Sistem yang Telah Diperbaiki

Setelah evaluasi pada sistem diterapkan, ternyata pada kondisi aktualnya masih terjadi banyak kendala, diantaranya sebagai berikut :

1. Sistem *sampling* yang masih belum sesuai dikarenakan aliran yang cukup besar harus selalu melalui pipa berdiameter kecil pada masukan *sampling* sehingga *sudden contraction* dapat terjadi walaupun upaya untuk pencegahan sudah dilakukan dengan pembuatan percabangan aliran. Aliran pertama langsung menuju *vent* dan aliran kedua menuju *sampling*. Namun begitu aliran dilewatkan ke *sampling*, maka tekanan sistem

meningkat sehingga dapat berakibat terlemparnya tutup reaktor ataupun pecahnya reaktor.

Selain itu juga, penyebab pecahnya reaktor dapat dikarenakan *fatigue* yang terjadi pada reaktor yang berbahan kuarsa karena sudah beberapa kali dilakukan pemanasan saat proses pembuatan ataupun perbaikan reaktor sehingga reaktor akhirnya pecah. Peristiwa terlemparnya tutup reaktor ini telah terjadi beberapa kali sedangkan pecahnya reaktor baru terjadi sekali seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.27.



Gambar 4.27. Pecahan reaktor pada *furnace*.

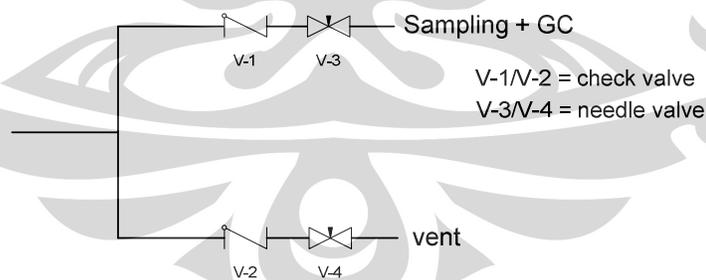
Sistem *sampling* yang dipergunakan saat ini masih sangat sederhana. Aliran keluaran reaktor langsung menuju pipa masukan *sampling* yang berdiameter 1/16 inci dengan rute yang berbelok – belok hingga masuk ke dalam *gas chromatography* atau dibuang ke luar melalui *vent*.

Berikut di bawah ini merupakan gambar yang menunjukkan sistem *sampling* aktual yang digunakan.



Gambar 4.28. Sistem *sampling* pada keluaran reaktor katalis terstruktur *gauze*

Sistem *sampling* baru yang diusulkan adalah dengan menambahkan *check valve* pada aliran keluaran reaktor sebelum memasuki *sampling* gas kemudian diinstalasi juga *gate valve* pada aliran menuju *sampling* dan GC. Jika tidak dilakukan analisis gas, maka aliran akan langsung diteruskan ke *vent* dan jika akan dilakukan analisis gas, aliran *valve* menuju *sampling* dan GC dibuka. Berikut ini merupakan gambaran sistem tersebut.



Gambar 4.29. Sistem *sampling* baru

2. Konversi reaksi yang rendah dimungkinkan akibat dari kekurangan jumlah katalis yang menempel pada substrat. Walaupun laju alir sudah terpenuhi sebesar 140 liter/jam konversi tak dapat terpenuhi sesuai dengan penelitian sebelumnya yaitu sebesar sekitar 90% karena katalis yang

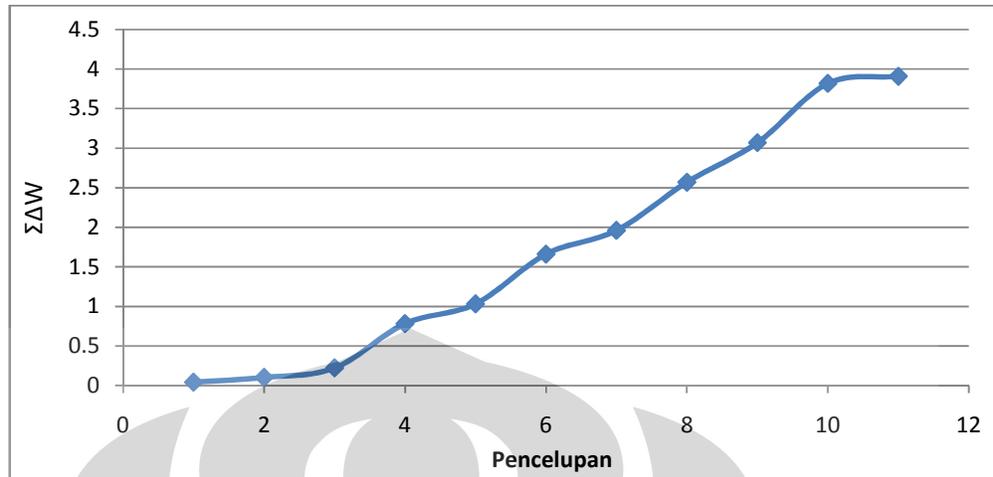
digunakan untuk mengkonversi metana menjadi hidrogen tidak tercukupi. Pada perhitungan berikutnya, digunakan basis W/F dari beberapa penelitian terdahulu yang telah terbukti menghasilkan konversi besar.

Setelah dilakukan perhitungan maka didapat panjang substrat yang dibutuhkan sebesar 6 meter. Dan kebutuhan katalisnya sebanyak 6,38 gram. Pada pembuatan katalis ini, substrat dibagi menjadi dua yaitu bagian pertama sepanjang 4 meter dan bagian kedua sepanjang 2 meter. Hal ini dilakukan agar proses pelapisan katalis pada substrat tetap dapat dilakukan dengan wadah yang telah ada. Berikut ini merupakan hasil pelapisan katalis pada substrat.

1. Bagian pertama (panjang = 4m)

Tabel 4.11. Loading Katalis pada Substrat Setelah Pengeringan pada 130°C

Pencelupan	Berat (W)	Perubahan Berat ($\Sigma\Delta W$)	Total Perubahan Berat ($\Sigma\Delta W$)
0	128,68	-	-
1	128,72	0,04	0,04
2	128,78	0,06	0,1
3	128,9	0,12	0,22
4	129,46	0,56	0,78
5	129,71	0,25	1,03
6	130,34	0,63	1,66
7	130,64	0,3	1,96
8	131,25	0,61	2,58
9	131,75	0,5	3,07
10	132,5	0,75	3,82
11	132,59	0,09	3,91



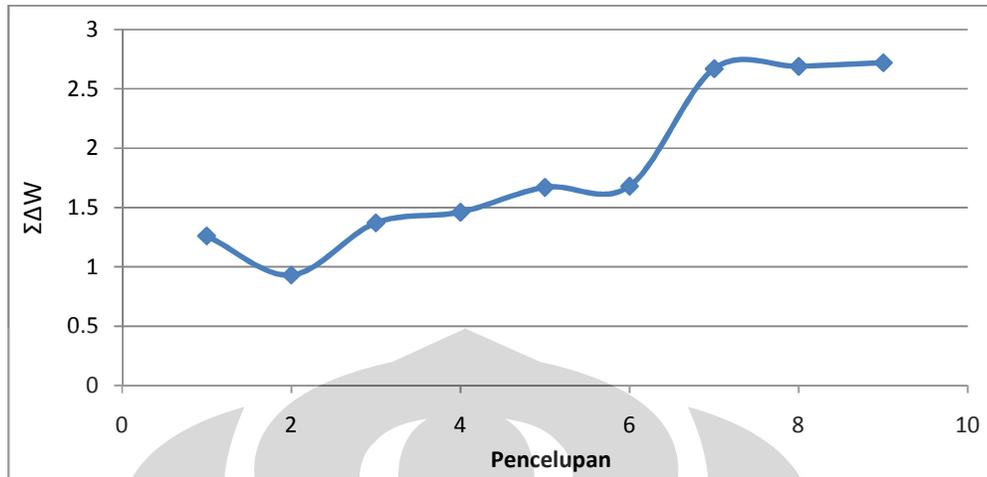
Gambar 4.30. Banyaknya pencelupan terhadap jumlah penambahan berat pada proses *dip coating* kemudian *drying* pada suhu 130⁰C.

Berat setelah kalsinasi pada suhu 700⁰C selama 1 jam dihasilkan 132,12 gram. Maka berat katalis yang menempel pada substrat sebanyak 3,44 gram.

2. Bagian kedua (panjang = 2m)

Tabel 4.12. Loading Katalis pada Substrat Setelah Pengeringan pada 130⁰C

Pencelupan	Berat (W)	Perubahan Berat ($\Sigma\Delta W$)	Total Perubahan Berat ($\Sigma\Delta W$)
0	78,83	-	-
1	80,09	1,26	1,26
2	79,76	-0,33	0,93
3	80,2	0,44	1,37
4	80,29	0,09	1,46
5	80,5	0,21	1,67
6	80,51	0,01	1,68
7	81,5	0,99	2,67
8	81,52	0,02	2,69
9	81,55	0,03	2,72



Gambar 4.31. Banyaknya pencelupan terhadap jumlah penambahan berat pada proses *dip coating* kemudian *drying* pada suhu 130°C .

Berat setelah kalsinasi pada suhu 700°C selama 1 jam dihasilkan 81,23 gram. Maka berat katalis yang menempel pada substrat sebanyak 2,4 gram.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. KESIMPULAN

Dari penelitian ini, dapat disimpulkan beberapa hal berikut:

1. Pelapisan katalis Ni-Cu-Al pada kawat *stainless steel* dengan metode dip-coating menghasilkan kapasitas loading sebesar 0,00144 g/cm².
2. Untuk uji kinerja reaktor selama 14 jam (860 menit) pada suhu 700°C dengan laju alir metana 142 L/h, konversi metana tertinggi adalah 41,66% dan kemurnian hidrogen tertinggi adalah 30,45%. Produk karbon yang dihasilkan memiliki yield 38,04 gr karbon / gr katalis dengan produksi sebesar 179,15 gram.
3. SS 304 dengan diameter 0,33 mm tidak mengalami oksidasi seperti pada kawat SS 304 diameter 0,65 mm.
4. Konversi yang rendah diakibatkan kurangnya jumlah katalis yang menempel pada substrat atau dengan kata lain *loading* katalis tidak terpenuhi.

5.2. SARAN

Untuk penelitian selanjutnya, peneliti menyarankan hal berikut:

1. Perhitungan ulang kebutuhan katalis dengan melihat aspek kinetika. Hal ini dapat dilakukan dengan membandingkan perbandingan W/F dari penelitian sebelumnya. Detail perhitungan dapat dilihat pada lampiran.
2. Membuat sistem *sampling* baru sehingga aliran gas tidak harus selalu seluruhnya melewati pipa *sampling* ketika akan diinjeksikan ke dalam *gas chromatography*. Sistem *sampling* yang direkomendasikan ada pada bab sebelumnya.

DAFTAR PUSTAKA

Anonim. Nanoteknologi, Peluang atau Pilihan?. (2008) [diakses pada 14 Juni 2009]. Tersedia di : <http://www.nano.lipi.go.id>.

Anonim. Nanoteknologi. (2008) [diakses pada 10 Februari 2009]. Tersedia di:<http://www.kompas.com/index.php/read/xml/2008/05/17/15584879/nanoteknologi.dbd>.

Anonim. Nanotechnology and Government Strategies Worldwide. (2003) [diakses pada 22 Maret 2009]. Tersedia di: <http://www.researchandmarkets.com/reports/37902>.

Chen, Jiuling, Li, Yongdan, Zongquan, Li, Zhang, Xixiang. Production of Cox-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni-Cu-alumina catalysts. Elsevier: General 269 (2004) 179-186.

Colomer, J. (2000). Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition_CCVD/method. Chemical Physics Letters 317_2000.83-89.

Daenan M, de Fouw RD, Hamers B, Janssen PGA, Schouteden K, Veld MAJ. (2003). Wondrous World of Carbon Nanotubes. Eindhoven University of Technology.

Ermakova, M. A. et al. (1999). New Nickel Catalyst for the Formation of Filamentous Carbon in the Reaction of Methane Decomposition. Journal of Catalysis, 187, 77 – 84.

- Ermakova, M. A. (2000). Effective Catalysts for Direct of Methane to Produce Hydrogen and Filamentous Carbon. *Applied Catalysis A: General* 201, 61 – 71.
- Ermakova, M. A. and D. Yu. Ermakov. (2002). Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ Catalysts for Production of Hydrogen and Filamentous Carbon via Methane Decomposition. *Catalysis Today*, 77, 225 – 235.
- Francy. (2009). *Scale-up* Reaktor Katalis Terstruktur *Gauze* Skala Pilot untuk Produksi Hidrogen dan Nanokarbon Melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana. Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Gao, L.Z., Kiwi-Minsker, L., Renken, A. Growth of Carbon Nanotubes and Microfibers over Stainless Steel Mesh by Cracking of Methane. *Elsevier* 202(2008)3029-3042.
- Grujicic M, Cao G, Gersten B. (2002). An atomic-scale analysis of catalytically-assisted chemical vapor deposition of carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering*; B94:247-259.
- Gullon IM, Vera J, Conesa JA, Gonzalez JL, Monino C. (2006). Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *Carbon* 2006;xxx:xxx-xxx (Article in Press).
- He C, Zhao N, Shi C, Xiwen D, Li J. (2006). Carbon nanotubes and onions from methane decomposition using Ni/Al catalysts. *Materials Chemistry and Physics* 2006; 97:109-115.
- Ijima, S. (2002). Carbon Nanotubes:Past Present and Future. *Physica B*,323, 1-5.

- Jiang, Q., Z.W. He, B.Du, X.F. Zhao, Y.Zhao. Effect of Citric Acid to Carbon Nanotube Growth. *Journal of Physics: Conference Series* 152 (2009) 011209.
- Kolodziej, Andrzej et al. (2007). Structured catalytic reactor for VOC combustion. *Polish Journal of Chemical Technology*, 9,1,10-14,2007,10.2478/v10026-007-0004-0.
- Kvande I, Chen D, Yu Z, Ronning M, Holmen A. (2008). Optimization and scale-up of CNF production based on intrinsic kinetic data obtained from TEOM. *Journal of Catalysis* 256, 204–214.
- Kvande, I et al. (2006). Towards Large Scale Production of CNF for Catalytic Applications. *Chemistry of Sustainable Development* 14 (2006) 583-589.
- Li, Yongdan et al. (2000). Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon from Decomposition of Methane on a Nickel-Based Catalyst. *Energy & Fuels*, 14, 1188 – 1194.
- Michio, Inagaki, Katsumi Kaneko, Takashi Nishizawa. (2004). Nanocarbons – Recent Research in Japan. *Carbon*, 42, 1401-1417.
- Muharam Y., Purwanto W.W., Afianty A. (2007), Uji kinerja reaktor katalitik terstruktur untuk reaksi dekomposisi katalitik metana, Laporan Riset Departemen Teknik Kimia UI.
- Muharam Y., Purwanto W.W., Astika O.S. (2007), Pengaruh tekstural promotor pada kuantitas dan kualitas karbon nanotube pada reaksi dekomposisi katalitik metana, Laporan Riset-Osaka Gas.
- Muradov N (2001). Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels, *Proceedings of the DOE Hydrogen Program Review*.

Morançais A, Causat B, Kihn Y, Kalck P, Plee D, Gaillard P, Bernard D et al. (2007). A parametric study of the large scale production of multi-walled carbon nanotubes by a fluidized bed catalytic chemical vapour deposition. *Carbon*, 45, 624-635.

Nauman, Bruce. (2001). *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*. New York: McGraw-Hill.

Purwanto, W.W., Yuswan M., Wong T.T. (1997). *Simulasi Reaktor Uap Air/Metana*. Prosiding Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardoyo, ITB. Bandung.

Purwanto W.W. (2005). *Catalysis Role in Solving Future Energy Problems*. Clean combustion, Hydrogen, Synthetic Fuels and Fuel Cells, *Berita Iptek LIPI Tahun ke 44 Nomor 1 - Teknologi Katalisis dalam Penyediaan Energi*.

Purwanto W.W., M. Nasikin, E. Saputra, L. Song (2005). *Decomposition of Methane to Produce NanoCarbon and Hydrogen with Ni-Cu-Al-Si as the Catalyst*, Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses, UNDIP Semarang.

Purwanto W.W, E. Saputra, L. Song (2005). *Utilization of very Small Field of Natural Gas by Methane Catalytic Decomposition*. Effect of Nickel Catalyst Diameter and Acidity on Nanocarbon and Hydrogen Quality and Methane Activation, *Proceeding the International Energy Conference, SCNCER, 7th Asean Science and Technology Weeks, Jakarta*.

Rao CNR, Satishkumar BC, Govindaraj A, Nath M. (2001). *Nanotubes*. *Chemphyschem* 2001;2:78-105.

- Saputra, Eky. (2005). Studi Pengaruh Diameter Partikel Nikel terhadap Kinerja Katalis Ni-Cu/Al pada Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana. Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Shafa, Shantya. (2009). Aplikasi Pengadukan Ultrasonik dan Pemanasan Microwave untuk Memurnikan Karbon Nanotube yang Disintesis dengan Metode Dekomposisi Katalitik Metana. Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Smet, Carlo R.H. de, (2000). Partial oxidation of methane to synthesis gas : reaction kinetics and reactor modelling. Technische Universiteit Eindhoven, Terneuzen, The Netherlands.
- Wang Y., F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu (2002). The large scale production of carbon nanotubes in a nano agglomerate fluidized bed reactor, *Chemical Physics Letters*, 364, 568-572.
- Weizhong, Qian, et al. (2004). Production of Hydrogen and Carbon Nanotubes from Methane Decomposition in a Two-Stage Fluidized Bed Reactor. *Applied Catalysis*, 260, 223-228.
- Wyszynski and Jamal (1994). *Int.J.Hydrogen Energy*, 19, 557.
- Yulianti, Dwi. (2009). Pengaruh *space time*, temperatur, dan rasio umpan terhadap kinerja reaktor *gauze* untuk produksi hidrogen dan nanokarbon melalui reaksi dekomposisi metana. Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Yulianti, Ira (2008). Perancangan Reaktor Katalis Terstruktur untuk Produksi Karbon Nanotube dan Hidrogen melalui Proses Dekomposisi Katalitik Metana. Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

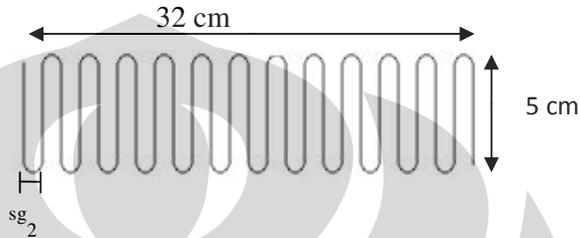
Zhang D, Shi L, Fang J, Dai K, Li X. (2006). Preparation and desalination performance of multiwall carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics* 2006; 97:415-419.



LAMPIRAN A. PERHITUNGAN DESAIN KATALIS YANG DIGUNAKAN

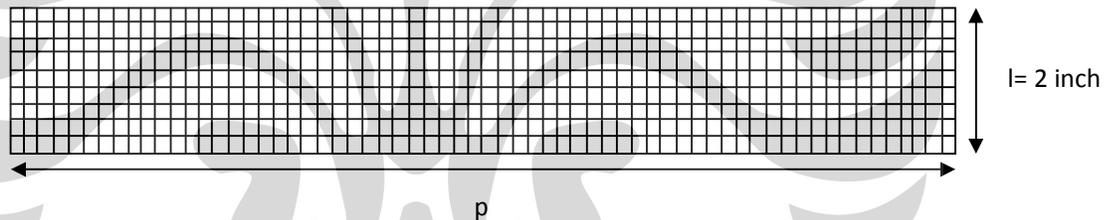
A.1. Menghitung *wire sheet* (n_2), *separating gap*, dan panjang *wire* yang diperlukan untuk reaktor (diameter *wire* = 0,33mm)

Bila *separating gap* reaktor 2 = sg_2 , maka ukuran katalis terstrukturnya menjadi:



dengan: $sg_2 \times (n_2 - 1) = 320 \text{ mm}$ sehingga

Bila katalis tersebut dibentangkan, maka akan menjadi:



Selanjutnya kita akan menghitung *meshes/inch* untuk reaktor 2, yaitu:

Dengan jumlah *meshes/inch* = 10, maka kita dapat menghitung jumlah *meshes*:

$$p = p \text{ mm} = p/25,4 \text{ inch}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{meshes} &= (p/25,4) \text{ inch} \times 16 \text{ meshes/inch} \\ &= 0,63p \text{ meshes} \end{aligned}$$

$$l = 2 \text{ inch} = 5,08 \text{ cm}$$

$$\rightarrow \text{meshes} = 2 \text{ inch} \times 16 \text{ meshes/inch} = 32 \text{ meshes}$$

$$A = \text{luas permukaan wire}$$

$$293898,2 = 32 (2\pi(0,33/2)^2 + \pi \cdot 0,33 \cdot p) + (0,63p + 1)(2\pi(0,33/2)^2 + \pi \cdot 0,33 \cdot 50,8)$$

$$293898,2 = 5,474 + 33,175 p + 33,287p + 52,837$$

$$293839,889 = 66,462 p$$

$$p = 4421,17 \approx 4422$$

Jadi, panjang *wire mesh* = 4422 mm.

Selanjutnya, kita dapat menghitung n_2 dan sg_2 , yaitu:

$$p = (n_2 \times l) + (sg_2 \times (n_2 - 1))$$

$$4422 \text{ mm} = (n_2 \times 50,8 \text{ mm}) + \left(\frac{320 \text{ mm}}{n_2 - 1} \times (n_2 - 1) \right)$$

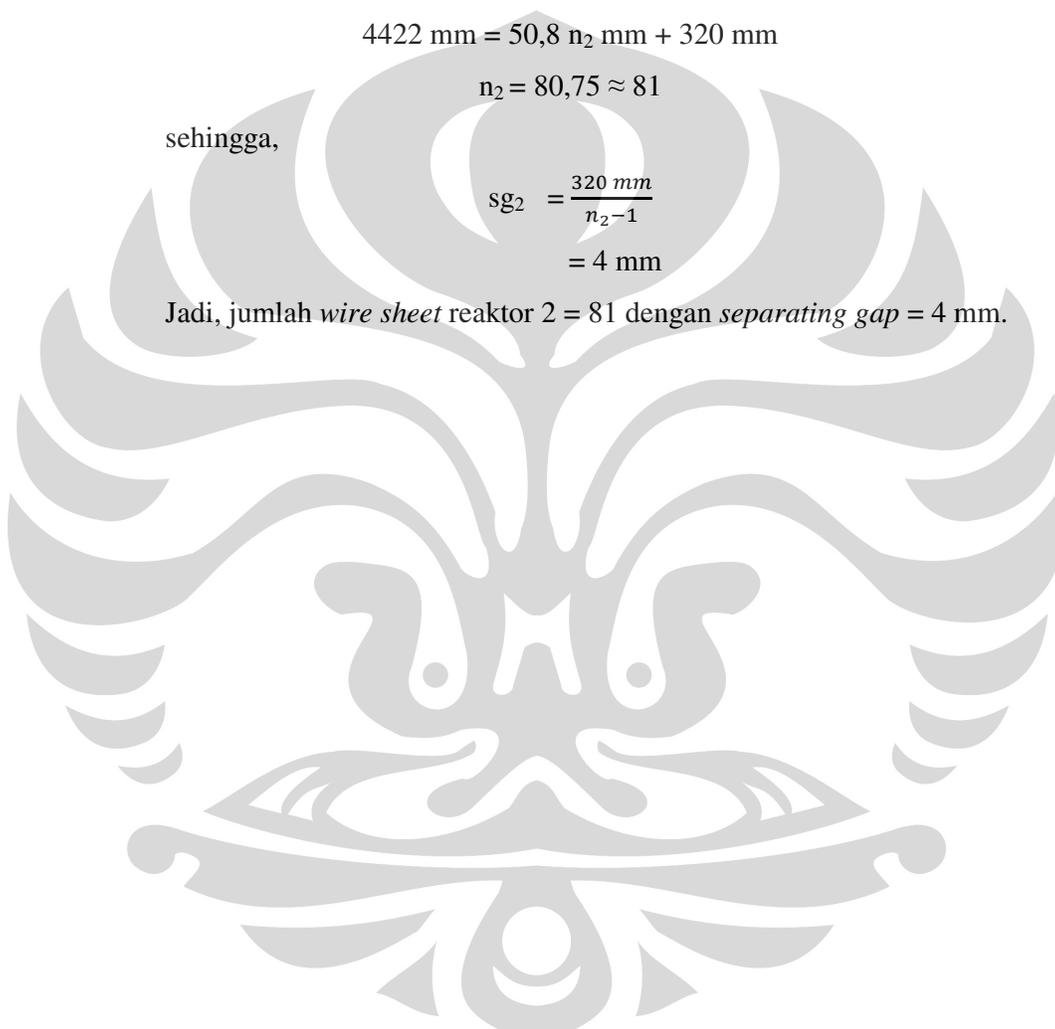
$$4422 \text{ mm} = 50,8 n_2 \text{ mm} + 320 \text{ mm}$$

$$n_2 = 80,75 \approx 81$$

sehingga,

$$\begin{aligned} sg_2 &= \frac{320 \text{ mm}}{n_2 - 1} \\ &= 4 \text{ mm} \end{aligned}$$

Jadi, jumlah *wire sheet* reaktor 2 = 81 dengan *separating gap* = 4 mm.



LAMPIRAN B. PERHITUNGAN KEBUTUHAN PREKURSOR KATALIS

Perbandingan mol Ni : Cu : Al = 2 : 1 : 1 (target)

Basis : Katalis = 3,23 gram

$$\text{Mr Ni} = 58.69$$

$$\text{Mr Cu} = 63.546$$

$$\text{Mr Al} = 26,9815$$

$$\text{Mr campuran} = 0.5 \times 58.69 + 0.25 \times 63.546 + 0.25 \times 26,9815 = 51,977$$

$$n \text{ campuran} = 3,23 / 51,977 = 0,062$$

Perbandingan mol Ni : Cu : Al = 0.031 : 0.0155 : 0.0155

$$\text{Mr Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.81$$

$$\text{Mr Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 241,6$$

$$\text{Mr Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 375,13$$

Perbandingan katalis yang dibutuhkan:

$$= \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

$$= 0,031 : 0,0155 : 0,0155 \quad (\text{dalam mol})$$

$$= 9,02 : 3,74 : 5,81 \quad (\text{dalam gram})$$

$$\text{Jumlah mol nitrat} = 0,031 + 0,0155 + 0,0155 = 0,078 \text{ mol}$$

Untuk mendapatkan larutan 2 M maka:

$$V = n/M = 0,078/2 = 0,039 \text{ L} = 39 \text{ mL}$$

Jumlah larutan yang diinginkan disesuaikan dengan ukuran *gauze* dan wadah yang ada adalah = 1584 mL maka, $1584 \text{ mL} / 39 \text{ mL} = 40,62 \approx 41$

Untuk pembuatan larutan ini, jumlah mol dikalikan dengan 42, sehingga:

$$n = 0,078 \text{ mol} \times 42 = 3,276 \text{ mol}$$

sehingga volume larutannya menjadi:

$$V = n/M = 3,276 \text{ mol} / 2 \text{ M} = 1638 \text{ mL}$$

Jumlah asam sitrat yang dibutuhkan (mol nitrat:mol asam sitrat = 1:1), yaitu:

$$= 3,276 \text{ mol} \times 210,14 \text{ (Mr asam sitrat)}$$

$$= 688,419 \text{ gram}$$

LAMPIRAN C. PERHITUNGAN DALAM PEMBUATAN KATALIS DENGAN BASIS W/F

C1. Perhitungan Kebutuhan Katalis dan Penambahan Substrat

Dari data penelitian Yulianti, 2004 didapat nilai W/F sebagai berikut :

$$\frac{W}{F} = \frac{0,9115 \text{ gram}}{20 \text{ L/jam}} = 0,0456 \text{ gram.jam/liter}$$

Maka nilai W/F tersebut dijadikan basis untuk menentukan jumlah kebutuhan katalis yang harus *terloading* pada substrat.

$$\frac{W}{F} = 0,0456 \text{ gram.} \frac{\text{jam}}{\text{liter}}$$

$$\frac{W}{140 \frac{\text{liter}}{\text{jam}}} = 0,0456 \text{ gram.} \frac{\text{jam}}{\text{liter}}$$

$$W = 6,384 \text{ gram}$$

Dengan asumsi *loading* katalis maksimum adalah *loading* pada percobaan sebelumnya, maka luas permukaan yang dibutuhkan :

$$\frac{6,384 \text{ gram}}{0,001603 \frac{\text{gram}}{\text{cm}^2}} = 3,982,533 \text{ cm}^2$$

Karena tidak mungkin memperlebar substrat katalis, maka substrat katalis harus diperpanjang.

$$A = \text{luas permukaan wire}$$

$$398253,3 = 32 (2\pi(0,33/2)^2 + \pi \cdot 0,33 \cdot p) + (0,63p+1)(2\pi(0,33/2)^2 + \pi \cdot 0,33 \cdot 50,8)$$

$$398253,3 = 5,474 + 33,175 p + 33,287p + 52,837$$

$$398194,99 = 66,462 p$$

$$p = 5,99 \text{ m} = 6 \text{ m}$$

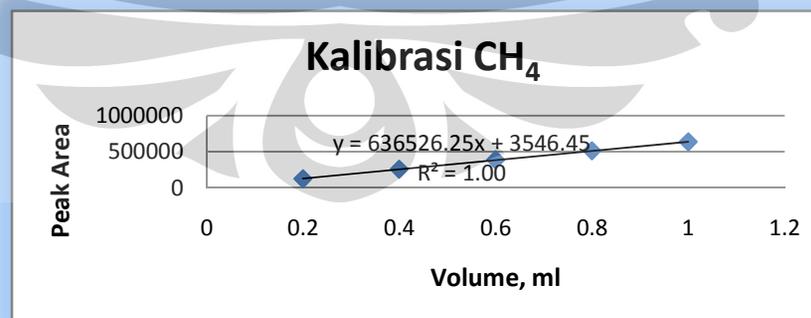
LAMPIRAN D. HASIL KALIBRASI GAS CHROMATOGRAPHY

Temperatur INJ (Injection) = 130 °C
 Temperatur COL (kolom) = 100 °C
 Laju alir *carrier gas* (Argon) = 54,3 ml/menit

Kalibrasi CH₄

Volume	Concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	τ1	τ2	τ3	PA1	PA2	PA3	Concentration	Retention Time	Peak Area
0.20	98.6843	98.7257		1.348	1.358		127291	12764		98.7050	1.353	127468
0.40	99.2665	99.2894		1.278	1.317		265312	25323		99.2780	1.298	259273.5
0.60	99.4906	99.5093		1.307	1.298		388138	39107		99.5000	1.303	389608
0.80	99.5943	99.6064		1.288	1.263		512092	51723		99.6004	1.276	514661
1.00	99.8594	99.6036		1.263	1.262		639384	63321		99.7315	1.263	636300.5

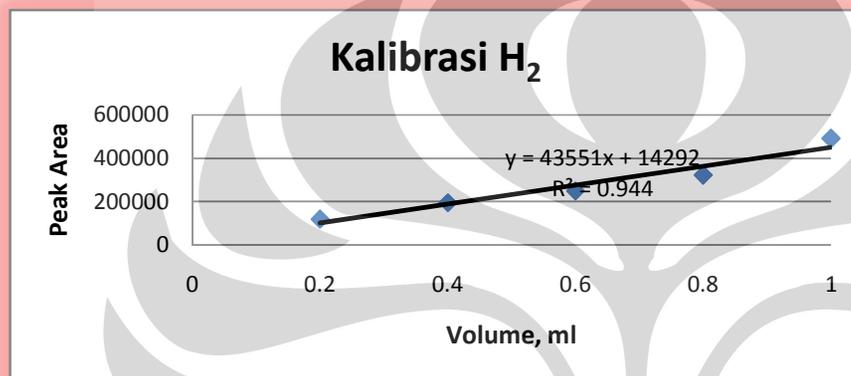
1.298



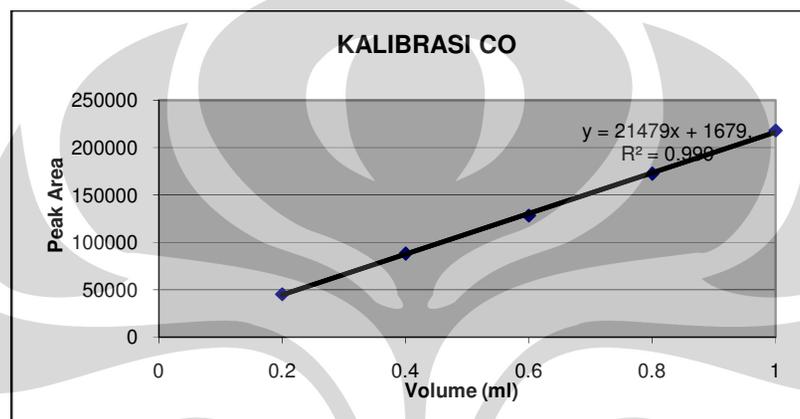
Universitas Indonesia

Kalibrasi H₂

Volume	Concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	τ_1	τ_2	τ_3	PA1	PA2	PA3	Concentration	Retention Time	Peak Area
0.20	93.501 5	95.010 5	92.591 8	0.330	0.32 5	0.32 3	19805 0	83754	77234	93.7013	0.326	119679.333 3
0.40	93.982 3	93.885 0	93.501 5	0.328	0.32 8	0.33 0	20857 5	17860 2	19805 0	93.7896	0.329	195075.666 7
0.60	92.130 5	95.207 9	93.050 3	0.327	0.32 8	0.33 3	24625 0	20620 3	29582 3	93.4629	0.329	249425.333 3
0.80	91.516 9	93.807 0	95.387 9	0.332	0.33 0	0.34 0	28379 7	27622 8	40658 3	93.5706	0.334	322202.666 7
1.00	94.275 4	95.387 9	95.321 1	0.338	0.34 0	0.35 0	40383 4	40658 3	66448 7	94.9948	0.343	491634.666 7
											0.332	

**Kalibrasi CO**

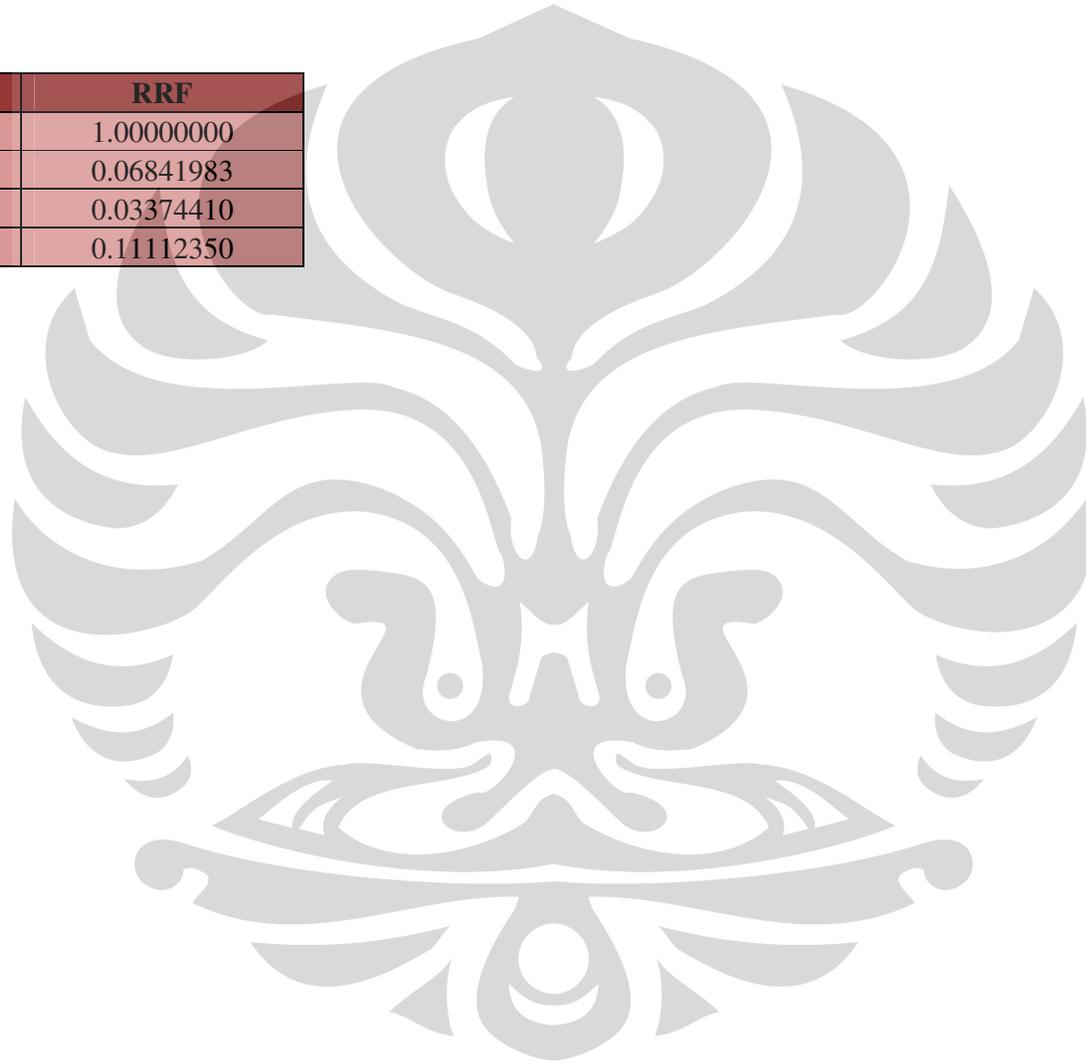
Volume	concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	τ_1	τ_2	τ_3	PA1	PA2	PA3	Concentration	Retention Time	Peak Area
0.20	94.1692	95.8798		1.095	1.109		46679	44157		95.0245	1.102	45418.00
0.40	97.5038	96.7466		1.087	1.072		89242	87327		97.1252	1.080	88284.50
0.60	98.8914	98.0851		1.107	1.073		127776	129158		98.4883	1.090	128467.00
0.80	98.0328	98.4584		1.088	1.095		174799	170248		98.2456	1.092	172523.50
1.00	98.5850	98.3476		1.067	1.077		219069	217124		98.4663	1.072	218096.50
											1.087	



Kalibrasi CO₂

Volume	Concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	τ_1	τ_2	τ_3	PA1	PA2	PA3	Concentration	Retention Time	Peak Area
0.20	91.8503	94.3679		4.317	4.357		16419	17230		93.1091	4.337	16824.5000
0.40	96.5527	94.3447		4.242	4.270		34568	33560		95.4487	4.256	34064.0000
0.60	97.9868	97.9938		4.142	4.192		50233	43947		97.9903	4.167	47090.0000
0.80	98.7021	98.4883		4.007	4.058		66962	69398		98.5952	4.033	68180.0000
1.00	98.7511	98.6501		4.045	4.047		63022	77977		98.7006	4.046	70499.5000
											4.168	

Gas	Response Factor	RRF
CH4	636526.00	1.00000000
H2	43551.00	0.06841983
CO	21479.00	0.03374410
CO2	70733.00	0.11112350



LAMPIRAN E. HASIL UJI KINERJA REAKTOR

Waktu (menit)	Waktu (jam)	Volume bubble (ml)	Input		Output		ΔP	Peak Area				Komposisi gas (y, %)			
			flow (ml/min)	kmol/h	Waktu bubble (detik)	flow (m ³ /hr)		CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂
0	0	50	2666.67	0.0064887	1.343333	0.133995	8	570465	249796			0.695467662	0.304532338	0	0
4.00	0.066666667	50	2666.67	0.0064887	1.32	0.1363636	8	573555	231788			0.71218723	0.28781277	0	0
8	0.133333333	50	2666.67	0.0064887	1.3	0.1384615	8	581092	226057			0.719931512	0.280068488	0	0
12.00	0.2	50	2666.67	0.0064887	1.31	0.1374046	8	580831	219150			0.726055994	0.273944006	0	0
20	0.333333333	50	2666.67	0.0064887	1.31	0.1374046	8	584799	211841			0.734081894	0.265918106	0	0

Volume (m ³ /h)				Out molar flow rate (kmol/h)				Konversi CH ₄ (%)	Yield H ₂ (%)	Kemurnian H ₂ (%)
CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂			
0.093189215	0.040805822	0	0	0.003785548	1.66E-03	0.00E+00	0.00E+00	41.65974128	30.66043147	30.4532338
0.09711644	0.039247196	0	0	0.00394508	1.59E-03	0.00E+00	0.00E+00	39.20113779	31.33882158	28.781277
0.099682825	0.038778714	0	0	0.004049333	1.58E-03	0.00E+00	0.00E+00	37.59447627	32.28806813	28.0068488
0.099763419	0.037641161	0	0	0.004052606	1.53E-03	0.00E+00	0.00E+00	37.54402097	31.3830341	27.3944006
0.100866214	0.036538366	0	0	0.004097404	1.48E-03	0.00E+00	0.00E+00	36.85362594	31.03427437	26.5918106

50.00	0.833333333	50	2666.67	0.0064887	1.3	0.1384615	8	588047	186629			0.75908767	0.24091233	0	0
80	1.333333333	50	2666.67	0.0064887	1.34	0.1343284	8	591367	164981			0.781871572	0.218128428	0	0
110.00	1.833333333	50	2666.67	0.0064887	1.35	0.1333333	8	574821	142706			0.801114104	0.198885896	0	0
140	2.333333333	50	2666.67	0.0064887	1.36	0.1323529	8	601404	134913			0.81677321	0.18322679	0	0
170.00	2.833333333	50	2666.67	0.0064887	1.33	0.1353383	8	603545	125315			0.828067119	0.171932881	0	0

0.105104447	0.033357092	0	0	0.004269571	1.36E-03	0.00E+00	0.00E+00	34.2003193	30.53027527	24.091233
0.105027525	0.029300834	0	0	0.004266446	1.19E-03	0.00E+00	0.00E+00	34.24847562	26.78005286	21.8128428
0.106815214	0.026518119	0	0	0.004339066	1.08E-03	0.00E+00	0.00E+00	33.12930904	25.05549829	19.8885896
0.108102337	0.024250604	0	0	0.004391351	9.85E-04	0.00E+00	0.00E+00	32.32351757	23.48424773	18.322679
0.112069234	0.023269112	0	0	0.004552495	9.45E-04	0.00E+00	0.00E+00	29.84007761	24.40914448	17.1932881

200	3.33333333	50	2666.67	0.0064887	1.32	0.1363636	8	611120	119177			0.836810229	0.163189771	0	0
230.00	3.83333333	50	2666.67	0.0064887	1.3	0.1384615	8	599958	111345			0.843463334	0.156536666	0	0
260	4.33333333	50	2666.67	0.0064887	1.32	0.1363636	8	600830	106008			0.850025041	0.149974959	0	0
290.00	4.83333333	50	2666.67	0.0064887	1.36	0.1323529	8	612139	103772			0.855049021	0.144950979	0	0
320	5.33333333	50	2666.67	0.0064887	1.31	0.1374046	8	611685	100186			0.859263827	0.140736173	0	0

0.114110486	0.022253151	0	0	0.004635415	9.04E-04	0.00E+00	0.00E+00	28.56217058	24.38782096	16.3189771
0.116787231	0.021674308	0	0	0.004744151	8.80E-04	0.00E+00	0.00E+00	26.88641872	25.23393468	15.6536666
0.115912506	0.020451131	0	0	0.004708617	8.31E-04	0.00E+00	0.00E+00	27.43403251	23.33460088	14.9974959
0.113168253	0.019184688	0	0	0.00459714	7.79E-04	0.00E+00	0.00E+00	29.15204694	20.59958135	14.4950979
0.118066785	0.019337795	0	0	0.004796129	7.86E-04	0.00E+00	0.00E+00	26.08536526	23.2050615	14.0736173

350.00	5.833333333	50	2666.67	0.0064887	1.33	0.1353383	8	609572	96146			0.863761446	0.136238554	0	0
380	6.333333333	50	2666.67	0.0064887	1.35	0.1333333	8	601128	91782			0.867541239	0.132458761	0	0
410.00	6.833333333	50	2666.67	0.0064887	1.3	0.1384615	8	609939	91543			0.869500572	0.130499428	0	0
440	7.333333333	50	2666.67	0.0064887	1.3	0.1384615	8	598597	86853			0.873290539	0.126709461	0	0
470.00	7.833333333	50	2666.67	0.0064887	1.29	0.1395349	8	600728	84870			0.876210257	0.123789743	0	0
500	8.333333333	50	2666.67	0.0064887	1.3	0.1384615	8	599167	83009			0.878317326	0.121682674	0	0

0.116900045	0.018438301	0	0	0.004748733	7.49E-04	0.00E+00	0.00E+00	26.81579229	21.52300753	13.6238554
0.115672165	0.017661168	0	0	0.004698854	7.17E-04	0.00E+00	0.00E+00	27.58449542	20.041355	13.2458761
0.120392387	0.018069152	0	0	0.0048906	7.34E-04	0.00E+00	0.00E+00	24.6294437	22.96444003	13.0499428
0.120917152	0.017544387	0	0	0.004911917	7.13E-04	0.00E+00	0.00E+00	24.30091953	22.59894625	12.6709461
0.122261896	0.017272987	0	0	0.004966543	7.02E-04	0.00E+00	0.00E+00	23.4590543	23.04780946	12.3789743
0.121613168	0.01684837	0	0	0.004940191	6.84E-04	0.00E+00	0.00E+00	23.86518467	22.09865285	12.1682674

530.00	8.833333333	50	2666.67	0.0064887	1.33	0.1353383	8	592139	79685			0.881390066	0.118609934	0	0
560	9.333333333	50	2666.67	0.0064887	1.32	0.1363636	8	609144	80450			0.883337152	0.116662848	0	0
590.00	9.833333333	50	2666.67	0.0064887	1.29	0.1395349	8	588777	77686			0.88343539	0.11656461	0	0
620	10.33333333	50	2666.67	0.0064887	1.33	0.1353383	8	608038	79745			0.884055	0.115945	0	0
650.00	10.83333333	50	2666.67	0.0064887	1.29	0.1395349	8	611540	78703			0.885977837	0.114022163	0	0
680	11.33333333	50	2666.67	0.0064887	1.28	0.140625	8	618156	77260			0.888901032	0.111098968	0	0

0.119285874	0.016052472	0	0	0.004845651	6.52E-04	0.00E+00	0.00E+00	25.32216619	19.84329425	11.8609934
0.120455066	0.01590857	0	0	0.004893146	6.46E-04	0.00E+00	0.00E+00	24.59020387	20.2507783	11.6662848
0.123270054	0.016264829	0	0	0.005007497	6.61E-04	0.00E+00	0.00E+00	22.82790619	22.30263274	11.656461
0.119646541	0.015691805	0	0	0.004860302	6.37E-04	0.00E+00	0.00E+00	25.09637348	19.57197359	11.5945
0.123624814	0.015910069	0	0	0.005021908	6.46E-04	0.00E+00	0.00E+00	22.60581187	22.03051564	11.4022163
0.125001708	0.015623292	0	0	0.005077841	6.35E-04	0.00E+00	0.00E+00	21.74382045	22.49103326	11.1098968