

UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI KINETIKA REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK
METANA MENJADI KARBON NANOTUBE DAN HIDROGEN
MENGUNAKAN KATALIS Ni-Cu-Al YANG DIPREPARASI
DENGAN METODE KOPRESIPITASI**

SKRIPSI

**ANINDYA ADIWARDHANA
0606076122**



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

UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI KINETIKA REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK
METANA MENJADI KARBON NANOTUBE
MENGUNAKAN KATALIS Ni-Cu-Al YANG DIPREPARASI
DENGAN METODE KOPRESIPITASI**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**ANINDYA ADIWARDHANA
0606076122**



**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
KEKHUSUSAN TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2010**

ii

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

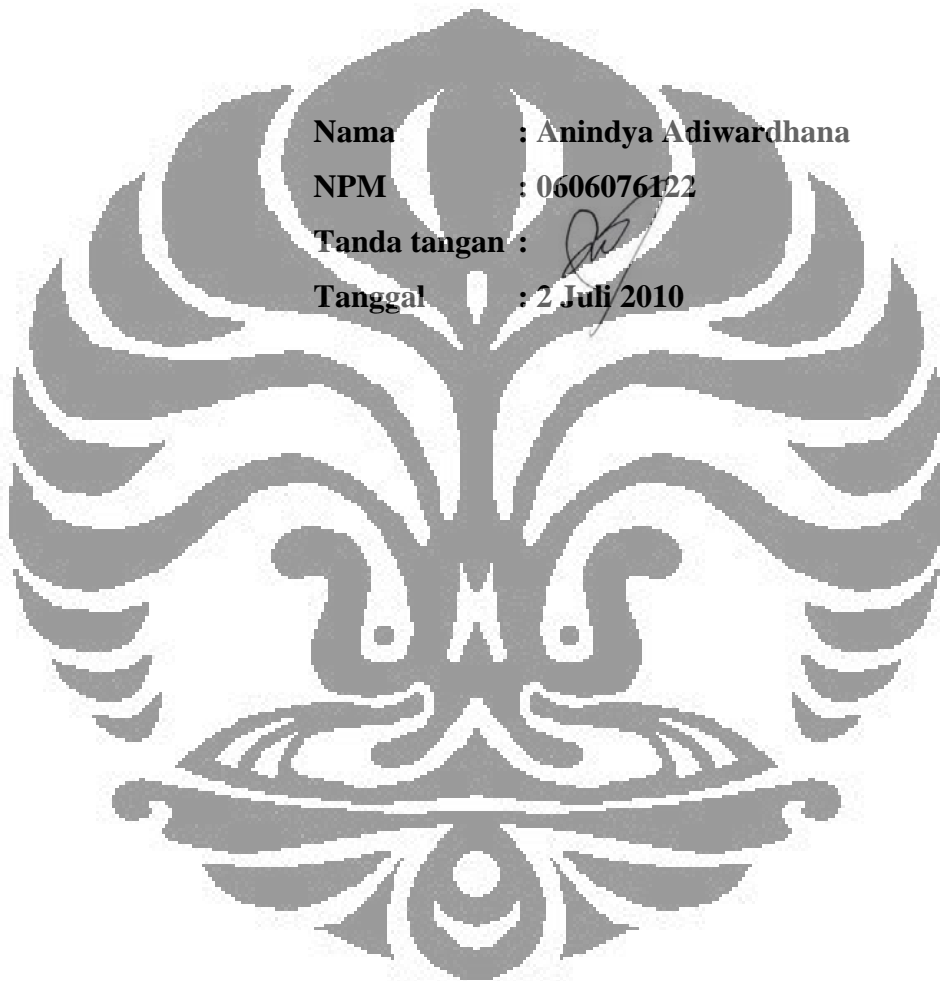
Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Anindya Adiwardhana

NPM : 0606076122

Tanda tangan : 

Tanggal : 2 Juli 2010



HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Anindya Adiwardhana
NPM : 0606076122
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Studi Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana Menjadi Karbon Nanotube Menggunakan Katalis Ni-Cu-Al Yang Dipreparasi Dengan Metode Kopersipitasi

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Ir. Praswasti PDK Wulan, MT.
Pembimbing II : Dr.rer.nat. Ir Yuswan Muharam, MT.
Penguji I : Dr. Ir. Asep Handaya Saputra, M.Eng.
Penguji II : Prof. Dr. Ir. Widodo W Purwanto, DEA

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 2 Juli 2009

KATA PENGANTAR/UCAPAN TERIMA KASIH

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

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

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
2. Bapak Ir. Yuliusman, M.Eng selaku Koordinator mata kuliah spesial Departemen Teknik Kimia FTUI.
3. Ibu Ir. Praswasti PDK Wulan, MT; Bapak Dr.rer.nat. Ir. Yuswan Muharam, MT; dan Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku dosen pembimbing riset grup Karbon Nanotube DTK FTUI.
4. Keluarga penulis: Bapak, Ibu dan Kakak, atas pengertian serta dukungan moral dan materialnya yang tak terhingga.
5. Hadi Yahya AF, Falah Fakhriyah, Hanani Fisafarani, Intan Pratiwi dan Nita Handayani, untuk semuanya.

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

Depok, 2 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 : Anindya Adiwardhana

NPM : 0606076122

Program Studi : Teknik Kimia

Departemen : Teknik Kimia

Fakultas : Teknik

Jenis Karya : Skripsi

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

STUDI KINETIKA REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA MENJADI KARBON NANOTUBE MENGGUNAKAN KATALIS Ni-Cu-Al YANG DIPREPARASI DENGAN METODE KOPRESIPITASI

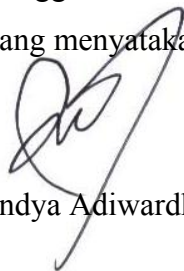
berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 2 Juli 2010

Yang menyatakan,



(Anindya Adiwardhana)

ABSTRAK

Nama : Anindya Adiwardhana
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Studi Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana Menjadi Karbon Nanotube Menggunakan Katalis Ni-Cu-Al Yang Dipreparasi Dengan Metode Kopresipitasi

Optimasi desain reaktor merupakan salah satu tahap penting dalam usaha peningkatan produksi karbon nanotube dan hidrogen melalui reaksi dekomposisi katalitik metana. Untuk mendukung hal ini, maka diperlukan suatu persamaan kinetika matematis yang akurat dan berlaku untuk kondisi operasi yang lebar. Pada penelitian, dilakukan studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana menggunakan katalis Ni-Cu-Al dengan target komposisi 2:1:1 yang dipreparasi dengan metode kopresipitasi menggunakan presipitan larutan sodium karbonat. Penelitian diawali dengan memformulasikan beberapa model persamaan kinetika dengan pendekatan analisis kinetika mikro (adsorpsi isotermis). Masing-masing model persamaan kinetika kemudian diuji dengan data kinetika yang diperoleh secara eksperimental. Data kinetika eksperimental diambil dengan variasi temperatur dari 650 °C sampai 750 °C pada tekanan atmosferik kemudian data tersebut lalu diuji dengan model kinetika mikro yang diturunkan dari mekanisme reaksi permukaan katalis dan didapat model kinetika yang paling representatif dengan eksperimen adalah model kinetika reaksi adsorpsi metana sebagai tahap pembatas laju reaksi dengan energi aktivasi yang dibutuhkan 40.6 kJ/mol dan faktor pra-eksponensial sebesar 0.02.

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

ABSTRACT

Name : Anindya Adiwardhana
Study Program : Chemical Engineering
Title : Kinetic Study of Catalytic Decomposition of Methane to Carbon Nanotube and Hydrogen with Ni-Cu-Al Catalyst Which Prepared by Coprecipitation Method

Optimization of reactor design is one important step in efforts to increase production of carbon nanotubes and hydrogen via methane catalytic decomposition reaction. To support this, it needs an accurate mathematical kinetic equation and is valid for a wide operating conditions. In the study, carried out the reaction kinetics study of catalytic decomposition of methane using the catalyst Ni-Cu-Al with a target composition of 2:1:1 which was prepared with coprecipitation method using sodium carbonate as a precipitating solution. The research began by formulating a model kinetic equation with kinetic micro-analysis approach (adsorption isotherm). Each kinetic equation model was then tested with kinetic data obtained experimentally. Experimental kinetic data were taken with temperature variation from 650 °C to 750 °C at atmospheric pressure. Then data can then be tested with a micro kinetic model derived from the surface of the catalyst and the reaction mechanism obtained the most representative model of the kinetics experiment is a model adsorption of methane as a limiting step reaction rate with activation energy 40.6 kJ / mol and pre-exponential factor of 0.02.

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

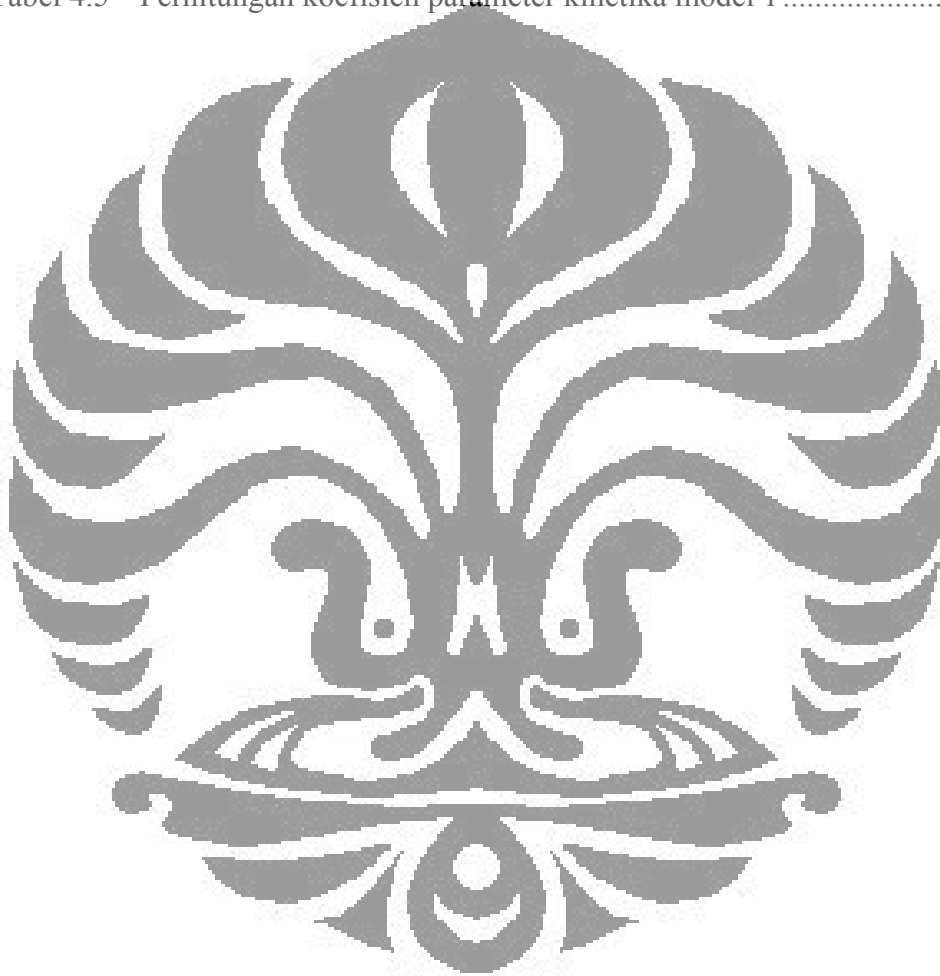
DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iii
LEMBAR PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR	v
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR NOTASI	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Sistematika Penulisan	5
2. TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	6
2.2 Produk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	8
2.2.1 Hidrogen	8
2.2.2 Nanokarbon	9
2.3 Mekanisme Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	12
2.4 Katalis Pada Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	16
2.4.1 Inti Aktif	16
2.4.2 Penyangga	17
2.4.3 Promotor	18
2.5 Teknik Preparasi Katalis Kopresipitasi	20
2.6 Kondisi Operasi Reaktor Dekomposisi Katalitik Metana	23
2.7 Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	24
2.7.1 Pendekatan Jenis Reaktor Katalitik	24
2.7.2 Peristiwa di Dalam Reaktor Katalitik	24
2.7.3 Persamaan Desain Reaktor Katalitik	26
2.8 Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	27
2.8.1 Metode Analisa Kinetika Makro	27
2.8.2 Metode Analisis Kinetika Mikro	28
2.9 Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	29
3. METODE PENELITIAN	31
3.1 Tahap Penelitian.....	31
3.2 Peralatan dan Bahan Penelitian.....	35
3.3 Prosedur Penelitian	36
3.3.1 Preparasi Katalis	36
3.3.2 Karakterisasi Katalis	37

3.3.3	Set-Up Rangkaian Peralatan	37
3.3.4	Kalibrasi Alat	38
3.3.5	Percobaan Kinetika Pendahuluan.....	38
	3.3.5.1. Pengaruh difusi eksternal.....	39
	3.3.5.2. Pengaruh difusi internal.....	39
3.3.6	Pengumpulan Data Kinetika Intrinsik.....	41
3.3.7	Pemodelan Kinetika	42
3.3.8	Validasi Data Eksperimen dengan Model.....	44
3.3.9	Pengolahan Data Kinetika.....	45
4.	HASIL DAN PEMBAHASAN	46
4.1	Hasil Preparasi dan Karakterisasi Katalis	46
	4.1.1. Karakterisasi XRF	47
	4.1.2. Karakterisasi XRD.....	48
4.2	Hasil Set-up Rangkaian Peralatan	49
4.3	Hasil Kinetika Pendahuluan.....	51
	4.3.1. Variasi diameter partikel katalis.....	51
	4.3.2. Variasi laju alir.....	52
4.4	Hasil Pengujian Data Kinetika.....	53
5.	KESIMPULAN DAN SARAN.....	63
5.1	Kesimpulan	63
5.2	Saran.....	64
	DAFTAR PUSTAKA	65

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Perbandingan Metode Sintesis CNT	7
Tabel 2.2	Beberapa persamaan laju pembentukan karbon filamen dan laju dekomposisi metana	31
Tabel 4.1	Hasil uji XRF	47
Tabel 4.2	Parameter kinetika dan statistika pada model persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana	56
Tabel 4.3	Perhitungan energi aktivasi	59
Tabel 4.4	Hasil perhitungan energi aktivasi	59
Tabel 4.5	Perhitungan koefisien parameter kinetika model 1	61



DAFTAR GAMBAR

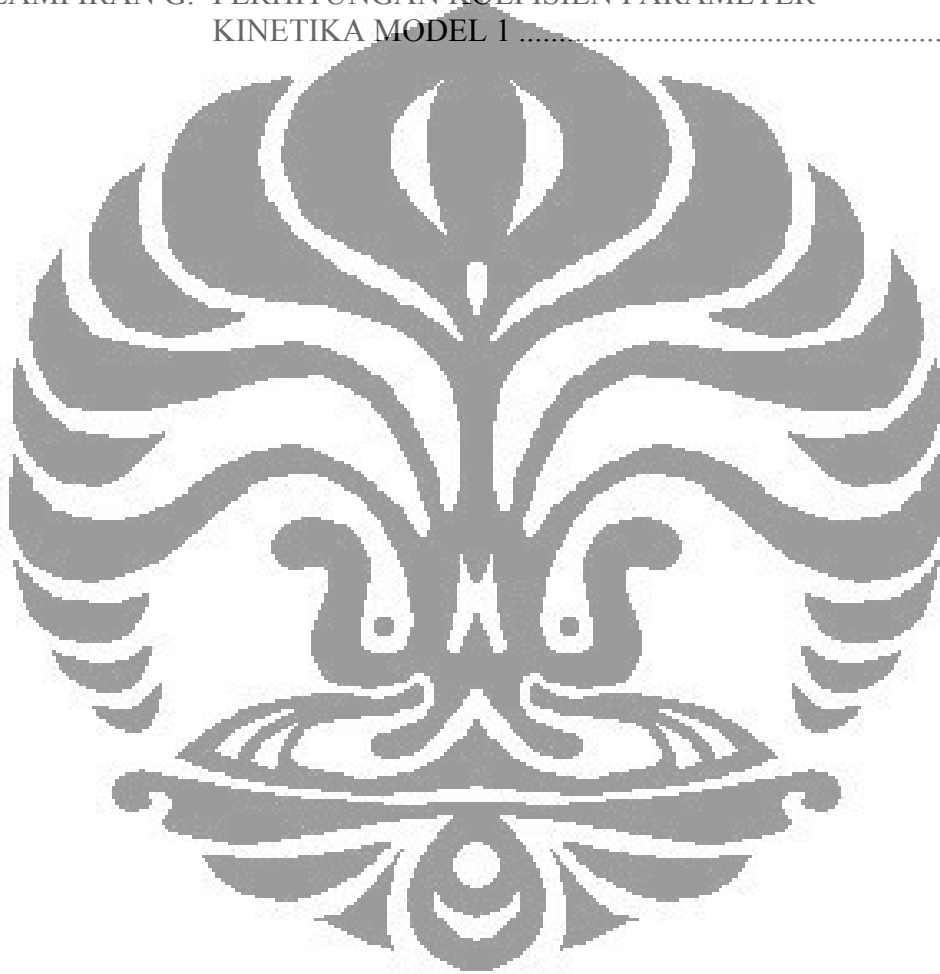
Gambar 2.1	Jenis karbon nanotube: (a) SWCNT, (b) MWCNT	10
Gambar 2.2	Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana	12
Gambar 2.3	Mekanisme pembentukan nukleus pada pertumbuhan (a) karbon nanofilamen; (b) MWNT; dan (c) SWNT	14
Gambar 2.4	Skema pertumbuhan CNT	15
Gambar 2.5	Hubungan antara orbital d kosong dengan aktivitas katalis	17
Gambar 2.6	Komponen pada katalis	19
Gambar 2.7	Hubungan antara kelarutan terhadap konsentrasi dan temperatur dalam proses pengendapan (Richardson, 1989)	21
Gambar 2.8	Reaktor plug flow (PFR)	24
Gambar 2.9	Peristiwa di dalam reaktor katalitik	25
Gambar 2.10	Reaksi dalam reaktor katalitik unggun diam	26
Gambar 3.1	Diagram Alir Preparasi Katalis dengan Metode Kopresipitasi ...	33
Gambar 3.2	Diagram Alir Penelitian Studi Kinetika	34
Gambar 3.3	Rangkaian peralatan penelitian	37
Gambar 3.4	Pengaruh tahanan perpindahan massa terhadap konversi	39
Gambar 3.5	Pengaruh ukuran katalis terhadap konversi untuk reaktor unggun diam	40
Gambar 4.1	Penampang katalis	46
Gambar 4.2	Pola difraksi XRD untuk katalis Ni-Cu-Al yang digunakan pada penelitian	48
Gambar 4.3	Rangkaian peralatan penelitian	49
Gambar 4.4	Peralatan data akuisisi ADAM 4108 hardware yang dihubungkan dengan komputer	50
Gambar 4.5	Profil pengaruh diameter katalis terhadap konversi	52
Gambar 4.6	Profil pengaruh laju alir terhadap konversi	53
Gambar 4.7	Profil Pengaruh Temperatur Terhadap Konversi	54
Gambar 4.8	Profil Pengaruh Temperatur Terhadap Konversi	55
Gambar 4.9	Hubungan antara laju reaksi eksperimen dan laju reaksi model pada reaksi permukaan 1	57

DAFTAR NOTASI

Notasi	Definisi	Dimensi
c_{CH_4}	Konsentrasi gas metana	mol/m^3
E_a	Energi aktivasi	kJ/mol
F	Laju alir molar	mol/menit
Q	Laju alir volumetrik	ml/menit
r	Laju reaksi	mol/menit.gr
R	Konstanta gas ideal	kJ/mol.K
T	Temperature	K
T_b	Temperature bulk	K
W	Berat katalis	kg
X	Konversi	
$k_{M+}; k_M'$	Parameter kinetika laju pembatas laju reaksi	
β	Lebar setengah tinggi <i>peak</i> tertinggi	rad
L	Ukuran kristal	
ΔG	Energi Gibbs	
ΔH	Entalpi	
S	Entropi	

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A. PEMODELAN KINETIKA.....	68
LAMPIRAN B. KALIBRASI ALAT	69
LAMPIRAN C. KARAKTERISASI KATALIS	74
LAMPIRAN D. DATA HASIL KINETIKA PENDAHULUAN	76
LAMPIRAN E. DATA KINETIKA	78
LAMPIRAN F. FITTING DATA.....	84
LAMPIRAN G. PERHITUNGAN KOEFISIEN PARAMETER KINETIKA MODEL 1	88



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Perkembangan dunia nanoteknologi sudah sedemikian pesat akhir-akhir ini. Salah satunya adalah riset mengenai nanomaterial. Kebutuhan manusia atas penemuan material baru yang lebih daripada yang ada sekarang merupakan dorongan dasar atas riset-riset yang dilakukan, selain kebutuhan manusia akan material yang cocok untuk kondisi ekstrim, seperti tahan pada temperatur tinggi atau tekanan tinggi. Karbon *nanotube* dari kelompok nanokarbon, merupakan contoh dari riset nanomaterial ini. Unsur ini (karbon *nanotube*) paling banyak dikaji pada kelompok nanokarbon karena strukturnya dan sifat fisiknya yang unik, serta mempunyai nilai tambah yang tinggi karena dapat digunakan sebagai penyimpan hidrogen, *nanoscale transistor*, *flat-panel display*, superkapasitor, *nanoprobes* dan sensor (Daenan dkk., 2003), dan katalis (Zhang dkk., 2006). Produksi nanokarbon secara komersial umumnya menggunakan proses *arc-discharge* penguapan *graphite* dan dekomposisi plasma yang menghasilkan karbon berbentuk *amorph*, tetapi proses ini membutuhkan energi yang sangat besar dan memerlukan pemurnian produk sehingga biaya produksinya sangat mahal dan sulit di *scale-up* (Li dkk., 2000).

Salah satu penelitian di bidang nanoteknologi ini adalah penelitian mengenai produksi karbon *nanotube* dengan menggunakan bahan baku metana (CH_4) yang berasal dari gas alam. Pemanfaatan potensi gas alam di Indonesia saat ini kurang optimal dan kurang bernilai ekonomi. Gas alam (metana) yang ada di Indonesia umumnya langsung digunakan untuk konsumsi bahan bakar atau diekspor dengan nilai jual yang lebih rendah daripada nilai jual di dalam negeri. Pengolahan gas metana lebih lanjut diharapkan mampu meningkatkan nilai ekonomi dari gas metana tersebut, salah satunya digunakan dalam proses produksi karbon *nanotube*.

Untuk memproduksi karbon *nanotube*, ada beberapa reaksi yang dapat dilakukan. Beberapa penelitian sebelumnya menggunakan reaktor jenis *fixed bed*, *spouted bed* atau *fluidized bed*. Namun, terdapat beberapa kendala dalam

penggunaan jenis reaktor-reaktor tersebut, seperti kenaikan *pressure drop* pada penggunaan reaktor jenis *fixed bed* (Purwanto, 2005) serta konversi metana yang rendah untuk penggunaan reaktor *spouted bed* (Muradov, 2001) dan reaktor *fluidized bed* (Muradov, 2001; Wang, 2002; Weizhong, 2004; Morancais, 2007). Produksi karbon *nanotube* juga dapat dilakukan melalui reaksi dekomposisi katalitik metana. Selain menghasilkan karbon *nanotube*, reaksi dekomposisi katalitik metana dapat memproduksi hidrogen dengan kemurnian tinggi yang mulai digunakan sebagai bahan bakar ramah lingkungan. Hidrogen merupakan energi tanpa unsur karbon yang diharapkan akan memainkan peran yang sangat vital sebagai sumber energi masa depan yang ramah lingkungan karena apabila dibakar tidak menghasilkan karbon dioksida. Kebanyakan aplikasi hidrogen ke depan (*hydrogen economy*) diarahkan untuk sel bahan bakar (*fuel cells*) yang akan menggantikan pembangkit listrik/power dengan siklus termodinamika dan kendaraan bermotor dengan mesin pembakaran langsung serta untuk peralatan *portable* sebagai pengganti baterai. Disamping itu hidrogen telah banyak dipakai sebagai bahan baku dalam jumlah yang besar untuk industri-industri kimia, pengilangan minyak dan makanan.

Reaksi dekomposisi katalitik metana ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$, $\Delta H_{298\text{K}} = +75 \text{ kJ/mol}$) bersifat endotermik sehingga membutuhkan temperatur yang tinggi agar terjadi reaksi dekomposisi (Song, 2005; Saputra, 2005). Oleh karena itu, digunakan katalis untuk menurunkan energi aktivasi, sehingga konversi maksimum dapat dicapai pada suhu yang lebih rendah. 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 dan Muharam, 2007a,b). Dari hasil penelitian tersebut memperlihatkan bahwa katalis multimetal Ni-Cu-Al merupakan katalis yang paling baik ditinjau dari dengan kualitas produk karbon *nanotube* maupun *yield* produk hidrogen serta *life time*. Promotor Cu mempunyai peran pencegah *sintering* dikeranakan partikel Cu akan menyisip diantara partikel Ni dan promotor tekstural alumina berperan

sebagai *stronger-metal-interaction* (SMI) sehingga mencegah terjadinya sintering sehingga diameter partikel Ni tetap kecil.

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

Pengembangan teknologi produksi karbon *nanotube* melalui konversi katalitik hidrokarbon akan efisien dan efektif jika didasarkan pada pengetahuan mekanisme nukleasi dan penumbuhan *nanotube*. Namun, data kinetika dan mekanisme penumbuhan karbon *nanotube* tidak tersedia dengan lengkap sehingga model kinetika proses selalu didasarkan pada data kinetika eksperimen. Dengan demikian, diperlukan suatu eksperimen tertentu untuk mendapatkan data kinetika dalam rangka untuk menentukan persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana. Berdasarkan penjelasan di atas, studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana masih perlu didalami lebih lanjut untuk mendapatkan persamaan kinetika yang akurat dan berlaku pada rentang kondisi operasi temperatur yang lebar. Keakuratan dalam persamaan ini berperan untuk keperluan pemodelan kinetika, desain reaktor, dan *scale-up* sehingga diharapkan penelitian tentang reaksi dekomposisi katalitik metana menggunakan reaktor katalis Ni-Cu-Al terstruktur yang masih dalam skala laboratorium ini dapat ditingkatkan ke skala yang lebih besar. Dalam penelitian ini akan dilakukan studi kinetika intrinsik reaksi dekomposisi katalitik metana untuk jenis reaktor katalitik menggunakan teknik kopresipitasi dalam preparasi katalis, sedangkan metode yang digunakan adalah metode analisa kinetika mikro dimana penentu laju reaksi bertumpu pada

mekanisme reaksi sehingga diharapkan dapat berlaku pada kondisi operasi yang lebih lebar.

1.2. Rumusan Masalah

Seperti yang telah disebutkan sebelumnya, persamaan kinetika diperlukan dalam usaha optimasi desain reaktor untuk produksi karbon *nanotube* sehingga diperlukan suatu persamaan matematis yang akurat dan berlaku untuk kondisi operasi yang lebar. Penelitian ini akan melakukan studi kinetika intrinsik reaksi dekomposisi katalitik metana dengan pendekatan analisis kinetika mikro.

1.3. Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan persamaan laju reaksi intrinsik dekomposisi katalitik metana menggunakan katalis Ni-Cu-Al yang representatif sebagai basis kegiatan perancangan dan optimasi desain reaktor katalitik dekomposisi metana untuk produksi hidrogen dan *nanotube* karbon secara simultan.

1.4. Batasan Masalah

Penelitian ini membahas mengenai:

1. Reaktor yang digunakan adalah reaktor mikro dengan panjang reaktor 43 cm dan diameter 1,6 cm, berjenis *packed bed reactor*
2. Katalis yang digunakan adalah nikel sebagai inti aktif dengan penambahan tembaga sebagai *structural promoter (second metal)* dan alumina sebagai *textural promoter* dengan target komposisi 2 : 1 : 1 (Ni : Cu : Al).
3. Preparasi katalis dilakukan dengan kopresipitasi
4. Karakterisasi katalis yang dilakukan adalah XRD dan XRF.
5. Penentuan daerah kinetika dilakukan dengan estimasi secara eksperimental.
6. Studi kinetika dilakukan dengan menggunakan metode analisa kinetika mikro.
7. Penelitian dilakukan pada rentang temperature reaksi 650 °C sampai dengan 750 °C pada tekanan atmosferik (1 atm).

1.5. Sistematika Penulisan

Sistematika dari penulisan penelitian ini adalah sebagai berikut:

Sistematika pada penulisan skripsi ini adalah:

BAB I Pendahuluan

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

BAB II Tinjauan Pustaka

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

BAB III Metode Penelitian

Berisi penjelasan mengenai prosedur penelitian secara umum, termasuk di dalamnya preparasi katalis, karakterisasi katalis, percobaan pendahuluan untuk mendapatkan kondisi operasi yang memenuhi syarat dalam pengambilan data kinetika, pengumpulan data kinetika, dan pengujian data kinetika hingga diperoleh persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana.

BAB IV Hasil dan Pembahasan

Berisi uraian hasil dan analisa terhadap data karakterisasi katalis, data percobaan pendahuluan, data kinetika dan *fitting* data kinetika eksperimen dengan model.

BAB V Kesimpulan dan Saran

Berisi kesimpulan dan saran atas penelitian yang telah dilakukan.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Reaksi Dekomposisi Metana

Dekomposisi didefinisikan sebagai salah satu dari reaksi kimia yang menguraikan atau memutuskan ikatan rantai suatu senyawa menjadi unsur-unsur atau senyawa yang lebih sederhana. Definisi ini memiliki arti yang sama dengan perengkahan (*cracking*). Salah satu contohnya adalah dekomposisi metana (hidrokarbon yang paling stabil) yang dapat diartikan sebagai pemutusan ikatan H-C dari metana menjadi komponen yang lebih sederhana yaitu hidrogen dan karbon. Pemilihan metana sebagai reaktan untuk produksi nanokarbon dan hidrogen adalah karena metana merupakan hidrokarbon dengan perbandingan hidrogen per 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 dirumuskan melalui persamaan sebagai berikut (Grujicic, 2002):



Nilai ΔH_r° yang positif menandakan reaksi bersifat endotermis. Konversi akan meningkat seiring dengan meningkatnya suhu reaksi sehingga reaksi ini harus dilakukan pada temperatur sangat tinggi. Oleh karena itu, untuk menurunkan temperatur reaksi perlu ditambahkan katalis yang dapat menurunkan energi aktivasi.

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;

Tabel 2.1. Perbandingan Metode Sintesis CNT

Metode	Arc Discharge	Chemical Vapour Deposition	Laser Ablation	Dekomposisi Katalitik Metana
Oleh	Ebbesen dan Ajayan, NEC, Jepang, 1992	Endo, Shinsu University, Nagano, Jepang	Smalley, Rice University, 1995	
Prosedur	Menghubungkan dua elektroda grafit pada sumber listrik, dipisahkan sejauh beberapa milimeter. Pada arus A, karbon akan menguap dan membentuk plasma	Meletakkan substrat pada oven, dipanaskan hingga 600°C, dan ditambahkan gas berkarbon secara perlahan-lahan. Saat gas terdekomposisi, atom karbon terbebas dan akan membentuk CNT	Grafit diuapkan oleh sinar laser untuk membentuk gas karbon yang kemudian akan membentuk CNT	Gas metana dialirkan dan direaksikan dengan katalis yang telah dipersiapkan dalam reaktor pada temperatur tinggi dan akan terbentuk nanokarbon pada permukaan katalis
Yield	30-90%	20-100%	Diatas 70%	Bervariasi
SWNT	Tabung pendek dengan diameter 1,4 nm	Tabung panjang dengan diameter 0,6-4 nm	Kumpulan SWNT, dengan panjang 5-20 µm dan diameter 1-2 nm	Bervariasi. Namun dihasilkan SWNT jika menggunakan katalis berukuran kecil
MWNT	Tabung pendek dengan diameter dalam 1-3 nm dan diameter luar hingga 10 nm	Tabung panjang dengan diameter 10-240 nm	Produksi MWNT sangat mahal, namun masih mungkin untuk dilakukan	Bervariasi. Diameter tergantung pada ukuran katalis
Pro	Mudah untuk memproduksi SWNT dan MWNT. SWNT memiliki sedikit <i>defect</i> dan MWNT diproduksi tanpa katalis dan tidak terlalu mahal. Dapat disintesis pada keadaan terbuka	Mudah untuk di <i>scale-up</i> hingga tahap industri. SWNT panjang, diameternya dapat dikontrol, juga cukup murni	Sebagian besar menghasilkan SWNT dengan sedikit <i>defect</i> . Diameternya dapat dikontrol dan cukup murni	Paling ekonomis. Bahan baku yang digunakan tidak terlalu mahal. Proses pemurniannya sederhana dan diameternya dapat dikontrol oleh ukuran katalis
Kontra	CNT pendek dan memerlukan purifikasi	Menghasilkan sebagian besar MWNT dengan banyak <i>defect</i>	Teknik yang mahal, karena memerlukan laser dan energi yang besar	Katalis yang digunakan akan mengalami deaktivasi

- 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.

Ada beberapa metode yang telah dikenal untuk mensintesis CNT, yaitu *arc discharge*, *laser ablation*, dan *chemical vapour deposition* (CVD) dan dekomposisi katalitik metana. Sampai saat ini metode sintesis yang paling ekonomis untuk memproduksi CNT masih diteliti. Tabel 2.1 menunjukkan perbandingan antara metode *arc discharge*, *laser ablation*, dan CVD, serta dekomposisi katalitik metana yang telah dilakukan oleh Felany Wijaya (2008).

2.2. Produk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

Sesuai dengan persamaan reaksi dekomposisi metana, berikut produk hasil reaksi dekomposisi katalitik metana.

2.2.1. Hidrogen

Hidrogen adalah bahan bakar alternatif yang sangat menjanjikan karena selama dibakar tidak menghasilkan polutan sama sekali sehingga mengurangi jumlah gas rumah kaca sehingga hidrogen sangat diharapkan dapat menggantikan bahan bakar fosil di masa yang akan datang.

Pembakaran dengan hidrogen memiliki kelebihan dari pembakaran metana atau hidrokarbon lainnya, yaitu tidak dihasilkannya polutan CO_x sebagai produk pembakaran dan dapat dilakukan pada temperatur ignisi yang lebih rendah. Keharusan akan kemurnian hidrogen sebagai bahan bakar sangat tergantung dari jenis sel bahan bakarnya. Sel bahan bakar yang bekerja pada temperatur tinggi bisa mentoleransi kehadiran CO_x (CO dan CO_2), tetapi sel bahan bakar yang bekerja pada temperatur rendah sulit untuk menolerir kehadiran CO . Hal ini terjadi karena CO memiliki tendensi untuk ter-*adsorb* ke permukaan dari katalis elektrodanya, seperti Pt dan Ru, dan menutupi daerah dimana seharusnya tempat hidrogen bereaksi dan bahkan CO menjadi racun yang kuat pada skala 10 ppm (Chen, 2004). Akan tetapi, kebanyakan produksi hidrogen yang ada sekarang, seperti *steam reforming*, *auto-thermal reforming*, dan oksidasi parsial metana menghasilkan CO dalam jumlah yang besar sebagai produk samping. Pemurnian CO ini memerlukan metode yang kompleks dan mahal.

2.2.2. Karbon *Nanotube*

Nanokarbon didefinisikan sebagai material karbon yang bukan hanya ukuran partikelnya saja yang berukuran nanometer akan tetapi struktur dan teksturnya pun berukuran nanometer (Inagaki dkk, 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 aplikasi nanoteknologi di masa yang akan datang.

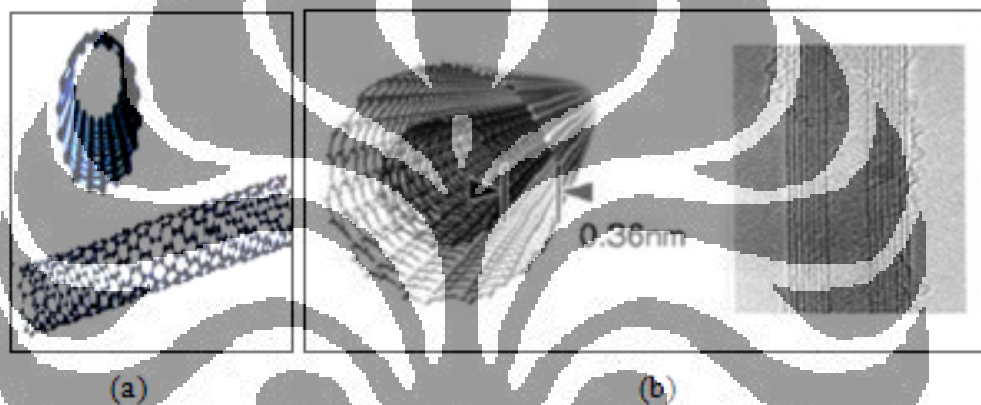
Dua bentuk susunan unsur karbon yang paling dikenal adalah intan dan grafit. Pada intan, masing-masing atomnya tersusun secara rapat dan secara simetris terkoordinasi memenuhi ruang tiga dimensi, sedangkan grafit tersusun dari karbon heksagonal yang membentuk lembar atom dua dimensi, dimana diantara keduanya tersebut terdapat jarak yang cukup panjang. Selain kedua bentuk tersebut, ada beberapa bentuk susunan unsur karbon lainnya yaitu (Peterson dkk, 1999):

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

Umumnya dalam reaksi dekomposisi metana dihasilkan dua jenis nanokarbon yakni karbon *nanotube* (CNT) dan karbon *nanofiber/filament* (CNF). CNT menunjukkan kapasitas elektrokimia empat kali lebih tinggi daripada CNF (Chen, 2004). Hal ini mengindikasikan potensial besar CNT sebagai *hydrogen storage* di masa yang akan datang. Selain itu, CNT yang lebih ringan dengan

ketahanan terhadap panas yang lebih tinggi menjadikannya pilihan yang lebih menyakinkan daripada CNF. Kemampuan penyimpanan hidrogen oleh CNT adalah sekitar 280 g/l sedangkan CNF hanya sekitar 14-20 g/l (Grujicic,2002).

Karbon *nanotube* merupakan ikatan kontinu dari *benzene* yang terdiri atas 6 atom C sehingga membentuk spiral, dengan diameter 1 hingga 100 nanometer. Berdasarkan jumlah dinding penyusunnya, karbon *nanotube* terbagi atas dua, yaitu SWCNT (*Single-Walled Carbon Nanotube*) yang tersusun hanya satu dinding grafit dan MWCNT (*Multi-Walled Carbon Nanotube*) yang tersusun lebih dari satu dinding grafit. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Jenis karbon nanotube: (a) SWCNT, (b) MWCNT

Properties *nanotube* yang lebih baik dalam kapasitas penyimpanan adalah *nanotube* dengan bentuk *single wall*, panjang, dan *uniform* (Ermakova, 1999). Karbon *nanotube* memiliki kombinasi sifat struktur yang sempurna, yakni ukuran yang kecil, densitas yang rendah, kekuatan yang tinggi (kekuatan tensil dari MWCNT sekitar 100 kali lebih kuat daripada aluminium), dan sifat elektronik yang bagus (Qian dkk, 2004).

Karbon *nanotube* memiliki karakteristik antara lain sebagai berikut:

a. Reaktivitas kimia

Reaktivitas kimia karbon *nanotube* dipengaruhi oleh bentuk setengah bola pada ujung CNT (*end caps* CNT). Semakin kecil diameter *nanotube*, maka reaktivitasnya akan meningkat. Hal ini akan mempengaruhi kelarutan karbon *nanotube* pada suatu larutan, yang dapat diatur oleh diameternya.

b. Konduktivitas elektrik

Konduktivitas elektrik dipengaruhi oleh vektor kiral CNT tersebut. CNT dengan diameter yang kecil dapat berupa semi-konduktor maupun logam. Perbedaan ini disebabkan oleh struktur molekul yaitu pita struktur yang berbeda dan celah pita yang berbeda pula. Perbedaan konduktivitas ini diturunkan dari karakteristik lembaran grafit. Suatu (n,m) *nanotube* dikatakan bersifat logam jika $n = m$ atau $(n - m) = 3i$, dimana i adalah integer dan n dan m adalah vektor kiralnya. Tahanan konduksi ditentukan oleh aspek mekanika kuantum dan tidak dipengaruhi atau mempengaruhi panjang *nanotube*.

c. Sifat optik

Aktivitas optik dari suatu karbon *nanotube* akan menghilang seiring bertambah besarnya diameter *nanotube* tersebut. Sifat ini cukup penting jika karbon *nanotube* digunakan untuk peralatan optik.

d. Kekuatan mekanik

CNT memiliki nilai modulus Young yang sangat besar pada arah aksialnya. Nilai modulus Young untuk SWNT dan MWNT yaitu sekitar 1 Tpa dan 1,8 Tpa (Qian dkk,2004). Akibatnya, CNT sangat elastik dan sangat kuat, bahkan kekuatan tensil lapisan terluar MWNT adalah sekitar 100 kali aluminium. Kekuatan CNT berasal dari ikatan antar-atom karbon yang memiliki hibridisasi sp^2 , dimana ikatan sigma yang dimilikinya adalah ikatan kovalen yang kuat.

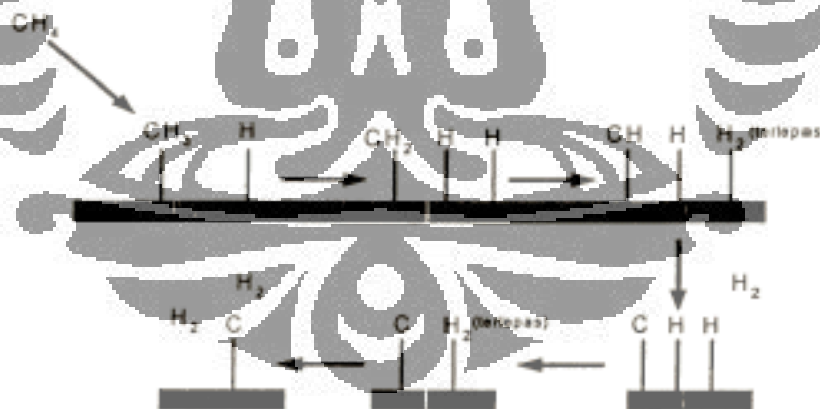
Sampai saat ini karbon *nanotube* telah digunakan untuk beberapa aplikasi dan sedang dilakukan penelitian untuk perkembangan yang lebih lanjut, antara lain:

- a. NASA menggunakan *nanotube* untuk peralatan luar angkasanya karena kekakuan dan kekuatannya dimana rasio kekuatan terhadap beratnya melebihi semua material yang tersedia saat ini (Qian dkk, 2004).
- b. *Nanotube* digunakan sebagai *field emission display* oleh beberapa perusahaan elektronik raksasa karena menghasilkan kualitas bagus dengan stabilitas yang tinggi.

- c. *Single-Walled Carbon Nanotube* (SWCNT) memiliki sifat yang kuat dan sifat konduktansi listrik yang besar, bahkan menghantarkan panas yang lebih baik daripada intan sehingga sangat baik untuk komponen nanoelektrik.
- d. SWCNT menunjukkan sifat memiliki daya simpan yang tinggi, sehingga sangat baik untuk ion alkali storage untuk sumber listrik maupun hidrogen storage untuk aplikasi *fuel cell*.
- e. Kekuatan, ukuran yang kecil, dan ketahanan terhadap kondisi keasaman tubuh telah menjadikan nanokarbon menjadi penelitian yang menarik untuk diaplikasikan di bidang kedokteran.

2.3. Mekanisme Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

Pada reaksi dekomposisi metana, sebuah molekul metana direngkahkan (*cracking*) menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen. Gambar 2.2 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 2.2. 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 atau logam. 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, 2004). 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*).

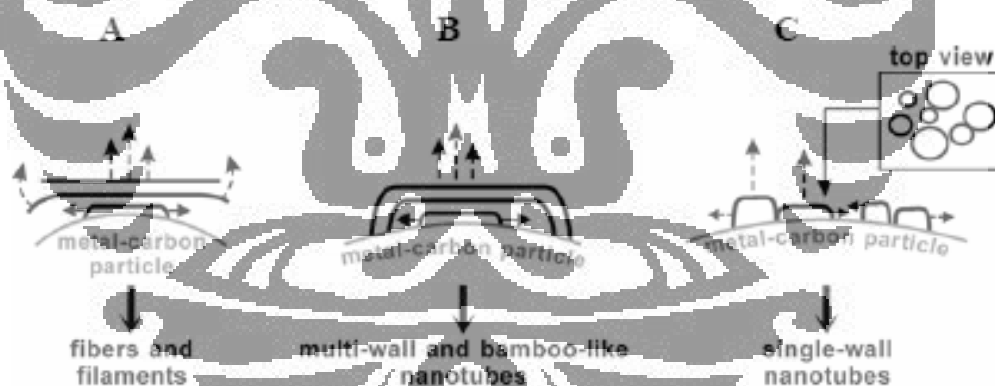
Penelitian lain menyatakan bahwa faktor yang menentukan jenis karbon yang dihasilkan suatu proses dekomposisi metana adalah proses nukleasi karbon pada logam (Kuznetov, 2001). Proses nukleasi ini merupakan proses presipitasi beberapa karbon pada permukaan partikel logam yang jenuh karbon (*carbon-saturated 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 2.3(a)). Bentuk nanokarbon yang dihasilkan ini dinamakan nanofilamen.

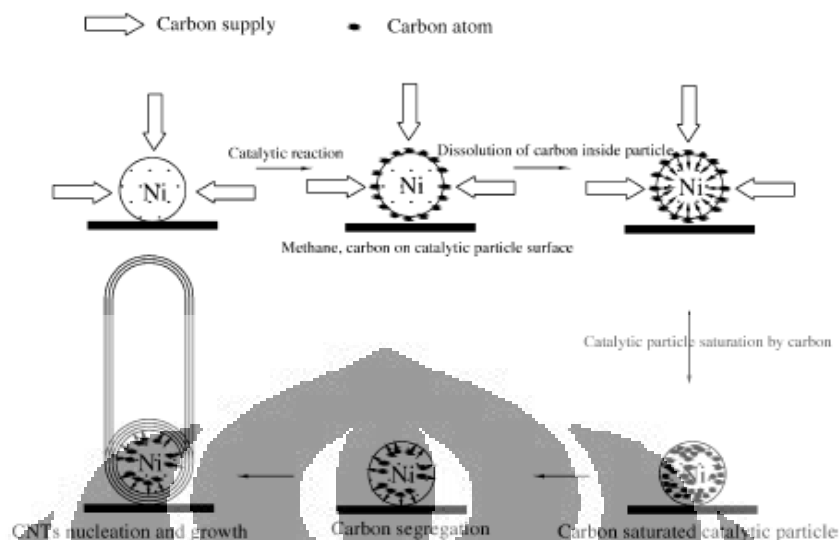
Proses pembentukan *Multi-Walled Nanotube* (MWNT) hampir sama dengan pembentukan nanofilamen. Hanya saja MWNT terbentuk pada permukaan partikel logam yang lebih jenuh karbon. Selain itu, ujung dari nukleus berikutnya akan selalu berikatan dengan permukaan partikel logam. Pada mekanisme pertumbuhan MWNT, sebelum terbentuk nukleus yang baru, terjadi difusi atom karbon membentuk nanotube, begitu seterusnya sehingga didapatkan dinding nanotube yang berlapis-lapis (Gambar 2.3 (b)).

Berbeda dengan proses pertumbuhan nanofilamen dan MWNT, pada pertumbuhan SWNT, beberapa nukleus mengendap pada permukaan partikel logam yang sama. Hal ini dapat terjadi jika karbon permukaan partikel logam sangat jenuh karbon (Gambar 2.3 (c)).



Gambar 2.3. Mekanisme pembentukan nukleus pada pertumbuhan (a) karbon nanofilamen; (b) MWNT; dan (c) SWNT

Gambar 2.3 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 *nanotube*.



Gambar 2.4. Skema pertumbuhan CNT

He, 2007, menggambarkan mekanisme penumbuhan karbon *nanotube* seperti pada Gambar 2.4. Setelah terjadi reaksi katalitik, terjadi penjumlahan karbon pada partikel nikel yang digunakan sebagai katalis. Pada suatu saat, partikel nikel akan jenuh dengan karbon dan pemisahan karbon terjadi. Dengan pemisahan karbon yang terjadi secara berkesinambungan, terjadi penumbuhan karbon *nanotube*.

Zavarukhin, 2004 mengasumsikan mekanisme reaksi dekomposisi metana dalam membentuk karbon *nanofiber* dari campuran metana dan hidrogen pada katalis Ni-Al₂O₃ yang digunakan untuk memperoleh persamaan laju maksimum pembentukan karbon dan persamaan deaktivasi katalis. Tahapan mekanisme reaksi yang diajukan oleh Zavarukhin, 2004 adalah sebagai berikut:

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

dengan:

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

2.4. Katalis Pada Reaksi Dekomposisi Metana

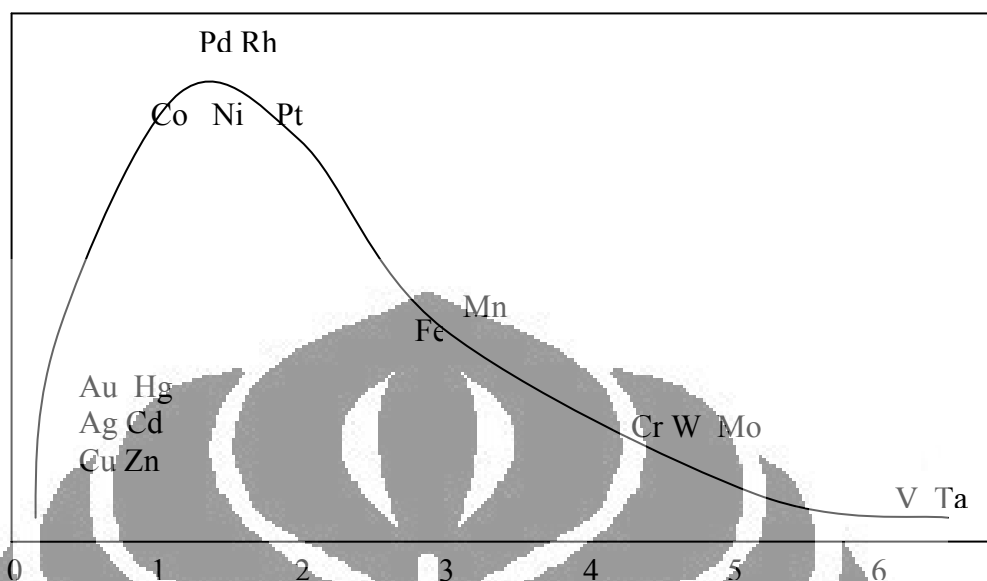
Reaksi dekomposisi katalitik metana merupakan reaksi yang sangat endotermis, sehingga diperlukan temperatur yang sangat tinggi agar tercapai konversi maksimum. Temperatur yang sangat tinggi ini tidak disukai dalam aplikasi industri karena mengakibatkan tambahan biaya untuk kebutuhan energi dan biaya 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. Katalis yang efisien untuk reaksi ini adalah yang paling tahan terhadap adanya akumulasi karbon dalam jumlah besar sesuai dengan konversi metana yang bersangkutan.

Katalis yang digunakan untuk reaksi ini harus mampu memutus ikatan C-H yang terdapat dalam metana sehingga produk yang diinginkan dapat terbentuk. Kekuatan pemutusannya harus tinggi karena metana bersifat stabil dan sulit untuk diputuskan ikatannya. *Cracking* dapat terjadi melalui mekanisme reaksi radikal bebas pada temperatur tinggi dan dapat dipercepat dengan penggunaan katalis yang bersifat non-asam. Tetapi aktivitas terbaik diperoleh dengan penggunaan katalis yang bersifat asam dimana katalis tersebut mampu melakukan transfer proton yang amat berguna dalam penata-ulangan ion karbonium. Katalis secara garis besar, tersusun dari inti aktif, penyangga, dan promotor.

2.4.1. Inti Aktif

Inti aktif suatu katalis merupakan unsur utama penentu aktivitas katalis dalam reaksi. Katalis yang paling banyak digunakan sebagai inti aktif dalam dekomposisi metana ini berasal dari logam transisi golongan VIII. Tetapi, tidak semua logam tersebut menunjukkan aktivitas yang baik untuk proses dekomposisi

metana. Hal ini dapat dijelaskan dengan kurva *volcano* yang menggambarkan kekuatan dehidrogenasi logam golongan transisi seperti terlihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Hubungan antara orbital d kosong dengan aktivitas katalis

Dalam kurva tersebut dapat dilihat bahwa logam Pd dan Rh terletak di atas kurva yang berarti kekuatannya tinggi. Karena dari aspek harga logam tersebut mahal, maka katalis yang digunakan dalam proses dekomposisi metana adalah katalis yang berbasis Ni. Nikel sering digunakan sebagai inti aktif, karena memiliki kelebihan dari logam lain (seperti Fe dan Co) sebagai berikut (Ermakova, 2000):

- Logam aktif yang biasanya paling banyak digunakan
- Memiliki aktivitas yang relatif tinggi dibanding logam lainnya (Co dan Fe)
- Memiliki kapasitas ukuran pori yang relatif tinggi untuk pertumbuhan karbon
- Yield* karbon yang dihasilkan relatif tinggi dibanding logam lainnya (Co dan Fe)
- Memiliki *toxicity* relatif rendah
- Harga relatif murah

2.4.2. Penyangga

Selain inti aktif, katalis juga terdiri dari *support* atau penyangga. Jenis penyangga yang sering digunakan dalam dekomposisi katalitik metana seperti

SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , dan ZrO_2 (Ermakova,2001). Penggunaan penyangga hanya mengijinkan *loading* inti aktif yang sedikit, sehingga jumlah inti aktif pada katalis berpenyangga lebih sedikit dibandingkan katalis tidak berpenyangga. Padahal banyaknya inti aktif secara langsung mempengaruhi *yield* karbon sehingga dapat disimpulkan bahwa katalis yang tidak berpenyangga menghasilkan lebih banyak *yield* daripada katalis berpenyangga. Namun di sisi lain, katalis berpenyangga memberikan kualitas nanokarbon yang lebih baik daripada katalis tidak berpenyangga karena partikel sangat terdispersi (Li,2005). Pada umumnya penyangga alumina menghasilkan produk CNT sementara silika cenderung menghasilkan CNF (Ermakova,1999).

2.4.3. Promotor

Permasalahan yang masih timbul dalam dekomposisi katalitik metana, salah satunya adalah umur katalis yang pendek (cepat terdeaktivasi). Salah satu alternatif adalah dengan penambahan promotor. Penambahan promotor dalam jumlah yang relatif sedikit meningkatkan aktivitas, selektivitas ataupun stabilitas (Satterfield,1991). Promotor dapat diklasifikasikan menjadi dua yaitu *structural promoter* dan *textural promoter*.

a. *Structural promoter*

Structural promoter mempengaruhi sifat kimia dari katalis. Hal ini terjadi karena *structural promoter* mengubah komposisi kimia dari katalis tersebut. Pada reaksi dekomposisi katalitik metana, *structural promoter* yang digunakan adalah logam transisi seperti Cu dan Mo. Logam Cu lebih banyak digunakan dalam penelitian reaksi dekomposisi katalitik metana. Hal ini disebabkan sifat logam Cu yang memiliki afinitas yang tinggi terhadap struktur grafit yang dapat menghambat terbentuknya lapisan grafit pada permukaan inti aktif sehingga deaktivasi katalis yang disebabkan pembungkusan katalis akibat akumulasi karbon yang terlalu cepat dapat dihindari (Chen,2004).

b. *Textural promoter*

Textural promoter lebih bersifat sebagai komponen *stabilizer* yang merupakan bahan *inert* yang mencegah terjadinya *sintering* pada partikel katalis yang berbentuk mikrokristal. Agar efektif ukuran *textural promoter* harus lebih

kecil daripada inti aktif (Ermakova,1999). Selain itu 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 promoter* 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 (Ermakova,2001).



Gambar 2.6. Komponen pada katalis

Informasi mengenai logam Ni yang baik sebagai inti aktif dan logam Cu yang baik sebagai *structural promoter*, memicu pengembangan katalis berbasis Ni-Cu. Dalam rangka mengetahui *textural promoter* yang paling baik untuk reaksi dekomposisi metana, maka telah dilakukan penelitian awal oleh Astika pada tahun 2005. Berdasarkan hasil penelitiannya disimpulkan bahwa penggunaan katalis Ni-Cu- Al_2O_3 menghasilkan produk nanokarbon dengan kualitas paling baik dibanding katalis Ni-Cu- SiO_2 dan Ni-Cu-MgO. Beberapa hasil penelitian menunjukkan bahwa komposisi terbaik untuk katalis Ni-Cu- Al_2O_3 adalah 2:1:1 baik dari jumlah karbon yang didapat maupun dari kualitas karbon yang dihasilkan (Lisa,2005).

Dussault, 2006, melakukan penelitian dengan memvariasikan komposisi katalis Ni-Cu-Mg-Al dan metode preparasi katalis untuk mensintesis nanofilamen dan CNT. Dan dari penelitian tersebut diperoleh bahwa ukuran partikel katalis dan pada akhirnya diameter nanofilamen lebih kecil, jika terdapat sedikit Cu. Dengan komposisi Cu yang tinggi ternyata tidak dihasilkan produk karbon sama sekali. Aktifitas katalis tinggi saat kandungan Cu rendah (< 0.2). Jadi terdapat batasan kandungan Cu dalam katalis. Penelitian menunjukkan bahwa komposisi terbaik untuk katalis Ni/Cu/ Al_2O_3 adalah 2:1:1 baik dari jumlah karbon yang didapat maupun dari kualitas karbon yang dihasilkan (Li, Yongdan., 2000; Chen, 2001;

Universitas Indonesia

Chen, 2004).

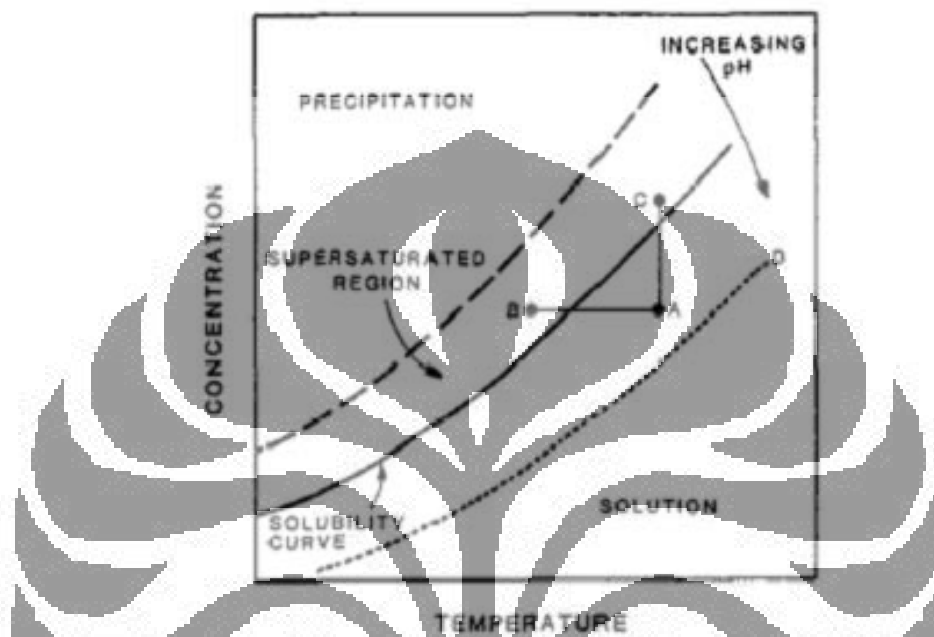
2.5. Teknik Preparasi Katalis Ko-Presipitasi

Saat ini teknik preparasi katalis telah berkembang demikian pesat seiring dengan perkembangan tuntutan karakterisasi dari suatu katalis, karena salah satu faktor penentu sifat dari katalis adalah metode preparasi yang digunakannya. Teknik preparasi katalis akan sangat menentukan transformasi yang dialami dari semula larutan prekursor sampai menjadi katalis dan 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, dimana untuk penelitian ini akan digunakan metode ko-presipitasi, karena metode ini memungkinkan *loading* logam dalam jumlah yang lebih besar daripada metode impregnasi. Metode ini bertujuan untuk mengendapkan suatu padatan pada suatu larutan, baik sebagai endapan maupun sebagai gel. Endapan maupun gel yang terbentuk ini merupakan prekursor yang akan menentukan struktur dan sifat katalis.

Bila larutan logam dalam bentuk garamnya dikontakkan dengan larutan basa seperti sodium karbonat (Na_2CO_3) maka akan menyebabkan pengendapan dari logam karbonat yang tidak larut. Hal ini kemudian dapat diubah menjadi bentuk oksidanya melalui proses pemanasan. Pada metode ini digunakan *precipitating agent* yang dapat ditambahkan dalam bentuk larutan atau gas, dalam hal ini penambahan dalam bentuk larutan dilakukan dengan metode titrasi, sedangkan penambahan dalam bentuk gas dilakukan dengan metode injeksi. Presipitan yang sering digunakan adalah hidroksida dan karbonat karena kelarutannya rendah, mudah terdekomposisi, dan juga tingkat racunnya rendah. Pemilihan sodium sebagai presipitan dikarenakan ketersediannya, memiliki kelarutan yang tinggi dalam air dan mampu mencegah adanya senyawa lain yang akan menyebabkan penghilangan fungsi dari katalis utama atau menyebabkan kerusakan *subsequm* pada katalis tersebut.

Unsur NO_x pada senyawa nitrat harus dihilangkan dengan cara *scrubbing* dengan menggunakan larutan basa atau alkali. Sulfat juga tidak diinginkan karena

dapat tereduksi menjadi senyawa sulfida yang dapat meracuni katalis logam. Senyawa organik seperti senyawa format dan oksalat bisa digunakan meskipun lebih mahal dan adanya fragmen organik dari dekomposisi karena proses pemanasan dapat terserap oleh katalis dan menyebabkan inaktivasi parsial.



Gambar 2. 7. Hubungan antara kelarutan terhadap konsentrasi dan temperatur dalam proses pengendapan (Richardson, 1989)

Gambar di atas merupakan salah satu contoh kurva kelarutan. Dari kurva kelarutan dapat diketahui jika kelarutan merupakan fungsi suhu dan pH. Titik kejenuhan bisa dicapai dengan menambah konsentrasi dari larutan (memindahkan titik A ke C) atau dengan menurunkan temperatur dari sistem (dari titik A ke B). Selain itu bisa pula dengan menaikkan pH dari larutan, sehingga kurva kelarutan bergeser dan titik A berada pada daerah lewat jenuh. Partikel yang sudah berada di daerah lewat jenuh berkembang dalam dua tahap, nukleasi dan pertumbuhan. Proses perkembangan sangat tergantung dari konsentrasi, temperatur, pH, dan kematangan dari larutan tersebut.

Secara umum, tahapan dalam preparasi katalis dengan menggunakan metode kopresipitasi adalah sebagai berikut:

- a. Presipitasi

Presipitasi adalah proses untuk mendapatkan padatan dari larutan. Proses tersebut dilakukan dengan cara menambahkan sedikit demi sedikit larutan pengendap (*precipitat*) dengan konsentrasi tertentu ke dalam larutan garam. Untuk memperoleh oksida logam yang terendap (terdeposit) pada permukaan bahan penyangga, bahan penyangga terlebih dahulu harus dicampurkan dengan larutan garam. Larutan ini kemudian diaduk sambil ditetesi larutan pengendap, yang biasanya adalah larutan basa atau larutan alkali sampai dicapai kondisi keasaman larutan yang optimal.

b. Pencucian / *washing*

Proses ini dilakukan dengan melarutkan padatan hasil presipitasi yang telah dipisahkan dari larutannya ke dalam air murni dan kemudian disaring dan dilakukan berulang-ulang sampai kadar ion-ion sisa proses pengendapan cukup kecil. Tujuan dari proses ini antara lain menghilangkan pelarut dalam pori-pori dan ruang antara partikel-partikel (*interparticular space*) menggunakan air murni dengan maksud mengeliminasi ion-ion atau padatan-padatan yang tidak bermanfaat dan tidak diharapkan. Selain itu, pencucian juga diharapkan dapat melepaskan ion-ion yang teradsorpsi pada permukaan padatan atau tercampur dalam padatan setelah proses presipitasi.

c. Pengeringan

Pengeringan adalah proses menghilangkan air atau pelarut dan pori-pori padatan yang dilakukan dengan cara memasukkan padatan yang telah dicuci ke dalam oven bertemperatur 120 °C.

d. Kalsinasi

Kalsinasi adalah proses pemanasan padatan katalis pada temperatur yang tinggi (250 – 800 °C). Idealnya proses ini dilakukan dalam aliran udara yang berfungsi membuang pengotor yang menguap karena pemanasan.

Tujuan dari tahap kalsinasi antara lain:

- Terputusnya ikatan kimia dengan air dan CO₂
- Perubahan pada ukuran pori katalis

Kalsinasi pada γ -Al₂O₃ akan menyebabkan hancurnya pori kecil sehingga akan menyebabkan naiknya ukuran pori dari katalis.

- Generasi fasa aktif
Pada temperatur di atas 300 °C akan menyebabkan nikel hidroksida yang terdeposisi pada alumina terdekomposisi menjadi oksidanya. Fasa NiAl_2O_4 tidak disukai karena akan mengurangi keaktifan sistem NiO. Perbandingan antara fasa NiO dan NiAl_2O_4 sangat bergantung pada temperatur kalsinasi.
- Pengkondisian permukaan
- Stabilisasi properti mekanis

2.6. Kondisi Operasi Reaktor Dekomposisi Metana

Selain aspek katalis, yang mempengaruhi produk akhir dari reaksi dekomposisi metana adalah kondisi operasi pada saat uji kinerja katalis dilakukan.

a. Temperatur Operasi

Reaksi dekomposisi katalitik metana terjadi pada suhu yang tinggi. Temperatur terbukti mempengaruhi hasil reaksi baik kualitas maupun kuantitas nanokarbonnya. Semakin tinggi temperatur maka metana akan semakin cepat terdekomposisi, tetapi pada suhu yang tinggi katalis juga lebih mudah mengalami *sintering* dan semakin banyak karbon yang terbentuk maka deaktivasi katalis juga semakin cepat terjadi. Walaupun masa aktif dari katalis berkurang secara signifikan, secara garis besar jumlah karbon yang terbentuk menjadi lebih banyak. Hasil uji produk membuktikan bahwa karbon jenis *nanotube*, yang menjadi tujuan dari penelitian ini, hanya akan terbentuk pada temperatur lebih tinggi daripada temperatur terbentuknya karbon *nanofiber* pada umumnya. Selain itu, karbon yang terbentuk pada temperatur yang lebih tinggi akan mempunyai bentuk yang lebih teratur dengan ketebalan yang seragam (Siregar, 2005).

Pertambahan temperatur juga akan menyebabkan diameter dan ketebalan dinding dari *nanotube* yang telah terbentuk semakin mengecil (Gruijicic, 2002), sedangkan yang diharapkan adalah *nanotube* karbon dengan dinding yang tebal. Semua hal ini membuat tidak ada temperatur tertentu yang mutlak untuk reaksi ini. Temperatur optimal untuk reaksi dekomposisi metana agar

terbentuk produk karbon *nanotube* yang diharapkan berada pada temperatur antara 650-750°C.

b. Tekanan Operasi

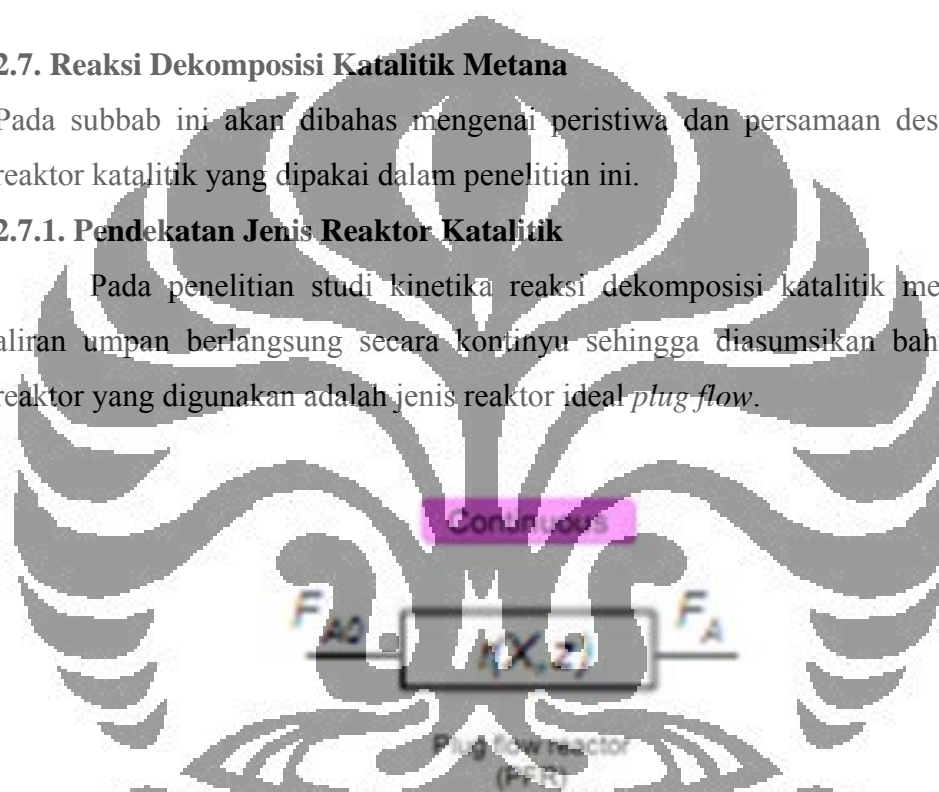
Tekanan operasi untuk reaksi ini adalah tekanan rendah atau tekanan atmosferik. Hal ini karena reaksi dekomposisi metana adalah reaksi endotermis dimana penambahan tekanan akan menggeser kesetimbangan reaksi ke arah kiri (menambah reaktan), sesuatu yang tidak diharapkan.

2.7. Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

Pada subbab ini akan dibahas mengenai peristiwa dan persamaan desain pada reaktor katalitik yang dipakai dalam penelitian ini.

2.7.1. Pendekatan Jenis Reaktor Katalitik

Pada penelitian studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana ini, aliran umpan berlangsung secara kontinu sehingga diasumsikan bahwa jenis reaktor yang digunakan adalah jenis reaktor ideal *plug flow*.



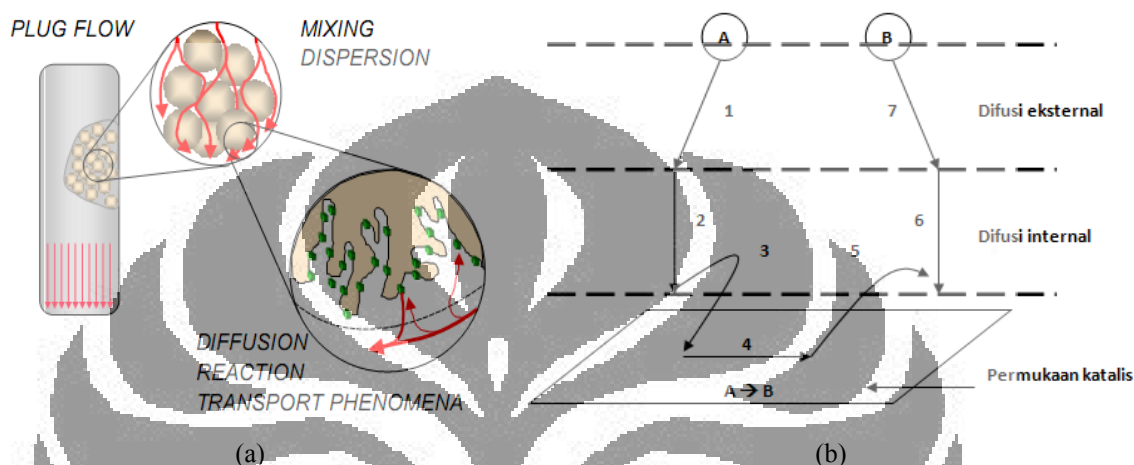
Gambar 2.8. Reaktor plug flow (PFR)

Akumulasi produk karbon yang terjadi di dalam reaktor diasumsikan terjadi karena adanya proses reaksi permukaan yang terjadi dan bukan disebabkan oleh kondisi yang tidak *steady*. Dengan demikian, jenis reaktor yang digunakan untuk menentukan persamaan desain pada pengukuran laju reaksi eksperimen menggunakan pendekatan jenis reaktor *plug flow* dengan kondisi *steady*.

2.7.2. Peristiwa di Dalam Reaktor Katalitik

Peristiwa-peristiwa yang terjadi di dalam reaktor katalitik antara dua fasa gas dan solid adalah peristiwa perpindahan panas, peristiwa perpindahan massa

(difusi eksternal), difusi internal, adsorpsi, reaksi permukaan, dan desorpsi. Dalam penelitian studi kinetika ini, persamaan laju reaksinya eksperimen dicari pada daerah kinetika yang secara keseluruhan hanya dikendalikan oleh kejadian-kejadian kimia saja dan dapat mengabaikan pengaruh limitasi panas (peristiwa perpindahan panas) dan limitasi massa (difusi eksternal dan difusi internal).



Gambar 2.9. (a) Peristiwa di dalam reaktor katalitik
(b) Tahapan reaksi katalitik

Pada reaksi katalitik heterogen terdapat beberapa tahap terjadinya reaksi seperti pada Gambar 2.9b (Fogler, 1999), yaitu:

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

Dalam penelitian ini, data kinetika intrinsik diambil pada kondisi operasi dimana laju reaksi hanya dipengaruhi oleh tahapan mekanisme reaksi yang terjadi di permukaan katalis, yaitu tahap reaksi 3-5 (adsorpsi, reaksi permukaan, dan

desorpsi). Dengan demikian untuk mendapatkan data kinetika intrinsik, kondisi operasi harus memenuhi syarat bahwa laju reaksi tidak dipengaruhi oleh difusi eksternal (tahap reaksi 1 dan 7) dan difusi internal (tahap reaksi 2 dan 6).

2.7.3. Persamaan Desain Reaktor Katalitik

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

$$r_{A,eff} = \eta \cdot r_{A,int} \cdot S \quad (2.1)$$

The diagram illustrates a catalytic reactor. A cylindrical vessel contains a catalyst bed. The inlet flow is labeled $F_{A,in} = F_{A0}(1 - X_{A,in})$ and the outlet flow is $F_{A,out} = F_{A0}(1 - X_{A,out})$. The volume of catalyst is labeled ΔV_s . The moles of A reacted per second is labeled $W(-r'_A) = V_s(-r''_A)$. The equation $r_{A,eff} = \eta \cdot r_{A,int} \cdot S$ is shown above the reactor.

Gambar 2.10. Reaksi dalam reaktor katalitik unggun diam (Levenspiel, 2001)

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

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

$$F_{A0} dx_A = r_A dW \quad (2.2)$$

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (2.3)$$

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

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{x_A}{-r_A} \quad (2.4)$$

Sehingga,

$$-r_{A,eks} = \frac{F_{A0} \cdot X_A}{W} \left(\frac{\text{mol}}{\text{gr cat. menit}} \right) \quad (2.5)$$

2.8. Kinetika Reaksi Kimia Heterogen

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

- Metode analisa kinetika makro
- Metode analisa kinetika mikro

2.8.1. Metode Analisa Kinetika Makro (Slamet, 1999)

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

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

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

Pada metode analisa kinetika mikro, penyusunan persamaan lajunya bertumpu pada mekanisme reaksi yang terjadi. Analisa kinetika mikro adalah

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

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

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

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

2.9. Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

Pengembangan teknologi produksi SWCNT dan MWCNT melalui konversi katalitik hidrokarbon akan efisien dan efektif jika didasarkan pada pengetahuan mekanisme nukleasi dan penumbuhan nanotube. Sayangnya data kinetika dan mekanisme penumbuhan CNT tidak tersedia dengan lengkap

sehingga model kinetika proses selalu didasarkan pada data kinetika eksperimen (Krestinin, 2008). Sebagian studi dilakukan untuk mempelajari kinetika dekomposisi metana untuk produksi hidrogen.

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

Berikut adalah tabel yang memuat rangkuman beberapa persamaan kinetika yang telah dipublikasikan untuk reaksi dekomposisi metana dan pembantuan karbon filamen.

Tabel 2.2. Beberapa persamaan laju pembentukan karbon filamen dan laju dekomposisi metana

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

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

BAB 3

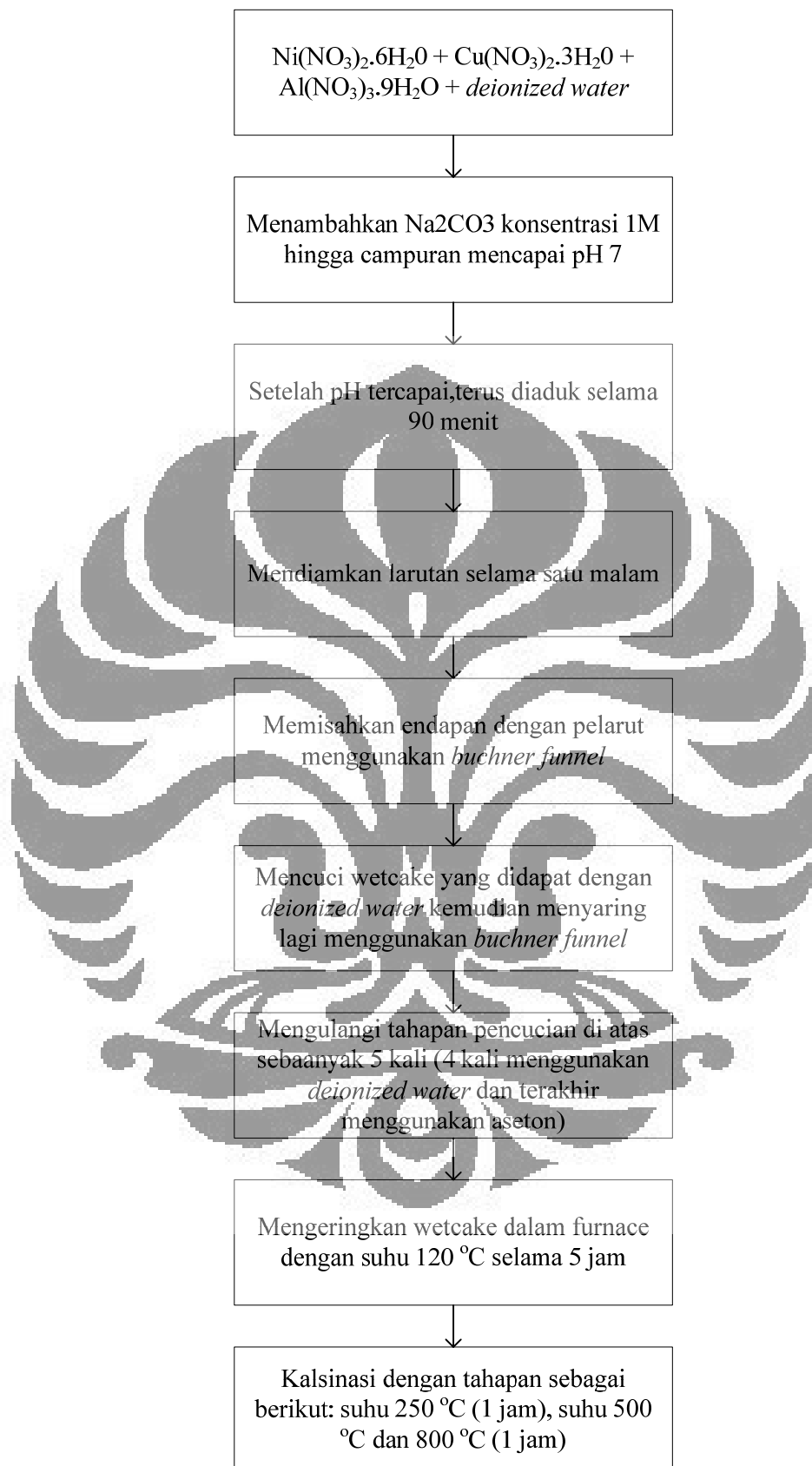
METODE PENELITIAN

3.1. Tahap Penelitian

Penelitian akan dilakukan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam, Departemen Teknik Kimia Departemen Teknik Kimia FTUI, Depok. Secara garis besar, penelitian ini terbagi menjadi tahapan preparasi katalis dengan metode ko-presipitasi, studi pendahuluan kinetika, uji kinetika reaksi, penurunan persamaan kinetika mikro serta pengujian data kinetika untuk mendapatkan persamaan kinetika reaksi.

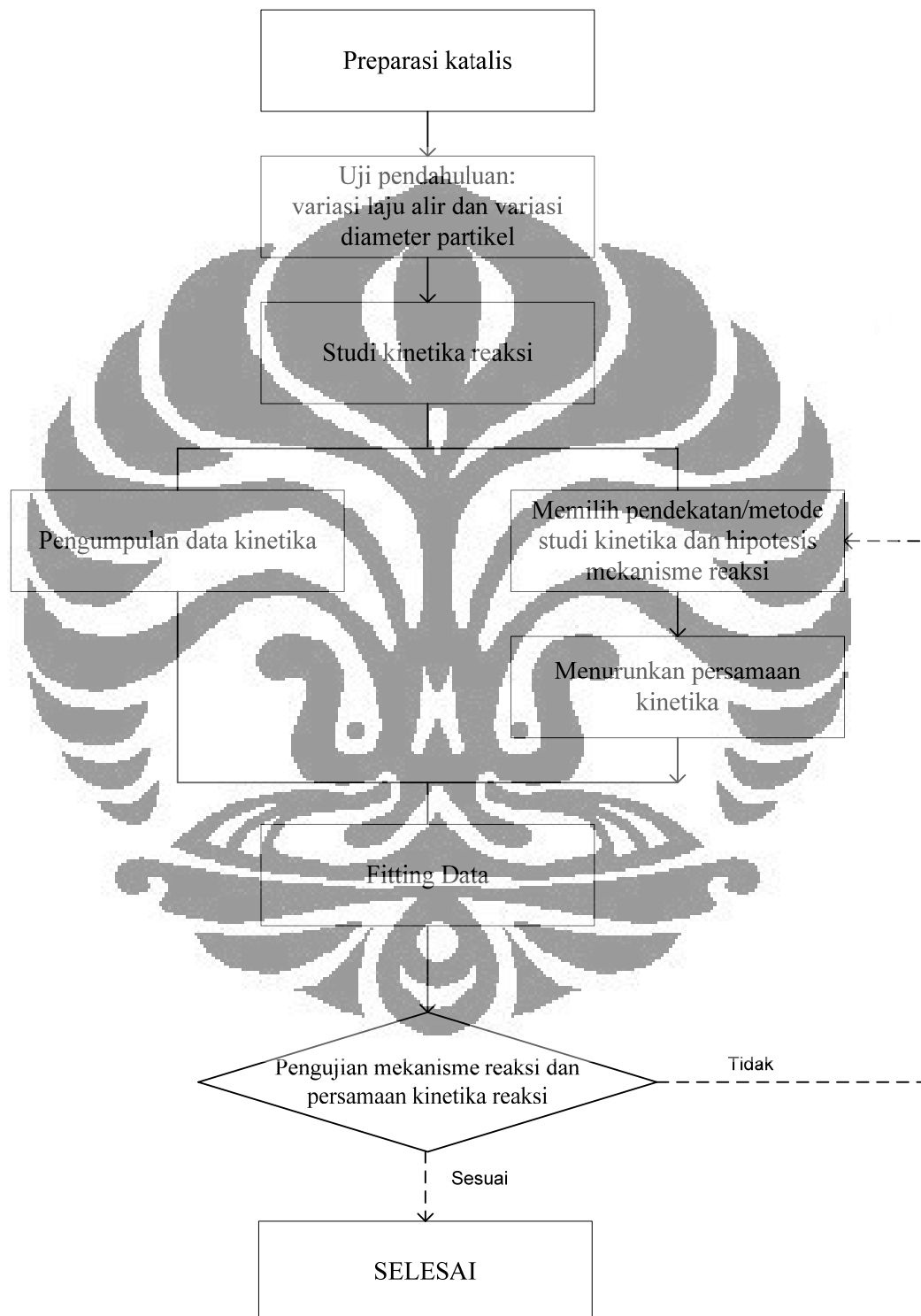
Berikut adalah diagram alir preparasi katalis untuk penelitian ini:





Gambar 3.1. Diagram Alir Preparasi Katalis dengan Metode Kopresipitasi

Sedangkan diagram alir keseluruhan untuk penelitian ini adalah sebagai berikut:



Gambar 3.2. Diagram Alir Penelitian Studi Kinetika

3.2. Peralatan dan Bahan Penelitian

Peralatan yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Alat-alat untuk preparasi katalis terdiri dari:

- *Beaker glass* (2000 ml dan 500 ml)
- Gelas ukur (100 ml dan 250 ml)
- Pipet ukur (25 ml)
- Spatula
- Botol aquadest
- *Hot plate*
- Timbangan
- Cawan keramik
- Termometer
- *Stop watch*
- *Magnetic stirrer*
- Labu erlenmayer
- *Buchner funnel*
- Kaca arloji
- pH meter digital

2. Alat-alat untuk studi kinetika katalis terdiri dari:

- Mikroreaktor tabung *quartz*
- *Gas Chromatography* (GC)
- *Cromato Integrator* dan kertas recorder

GC yang digunakan adalah Shimadzu Model GC-8A pada kolom karbon aktif dengan argon sebagai *carrier gas*

Cromato Integrator yang digunakan adalah Shimadzu Model R-G6A Chromatopac, dimana alat ini digunakan untuk mencetak hasil analisis dari kromatografi gas pada kertas recorder.

- *Tube furnace* temperatur tinggi

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

1. Bahan-bahan untuk preparasi katalis adalah sebagai berikut:
 - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Nickel nitrate hexahydrate*, Merck
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Copper nitrate hexahydrate*, Merck
 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Aluminium nitrate nonahydrate*, Merck
 - Na_2CO_3 , *Sodium carbonate*, Merck
 - *Deionized water*
 - Aseton
2. Bahan-bahan untuk studi kinetika katalis terdiri dari:
 - Gas Metana
 - *Quartz wool*
 - Kuarsa bubuk (inert)

3.3. Prosedur Penelitian

3.3.1. Preparasi Katalis

Pada studi kinetika reaksi dekomposisi metana ini, menggunakan katalis yang dipreparasi dengan metode kopresipitasi. Seperti yang telah digambarkan pada diagram alir di atas, berikut adalah langkah-langkah untuk preparasi katalis yang digunakan pada penelitian ini:

- a. Seluruh logam nitrat yang terdiri dari 145,355 gram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 60,3925 gram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan 78,25 gram $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dicampur dalam 200 ml *deionized water* kemudian diaduk pada temperatur 50°C sampai seluruh padatan tercampur seluruhnya
- b. Pada temperatur normal tambahkan sedikit demi sedikit larutan Na_2CO_3 1M hingga mencapai pH campuran sama dengan 7. Setelah pH yang diinginkan tercapai, teruskan pengadukan selama 90 menit.
- c. Mendinginkan larutan selama semalam untuk pengendapan
- d. Endapan yang terbentuk disaring menggunakan *buchner funnel* dengan pemvakuman
- e. *Wetcake* yang didapat selama penyaringan vakum dicuci dengan *deionized water*. Langkah ini diulang sebanyak lima kali, kecuali untuk pencucian terakhir dicuci menggunakan aseton.

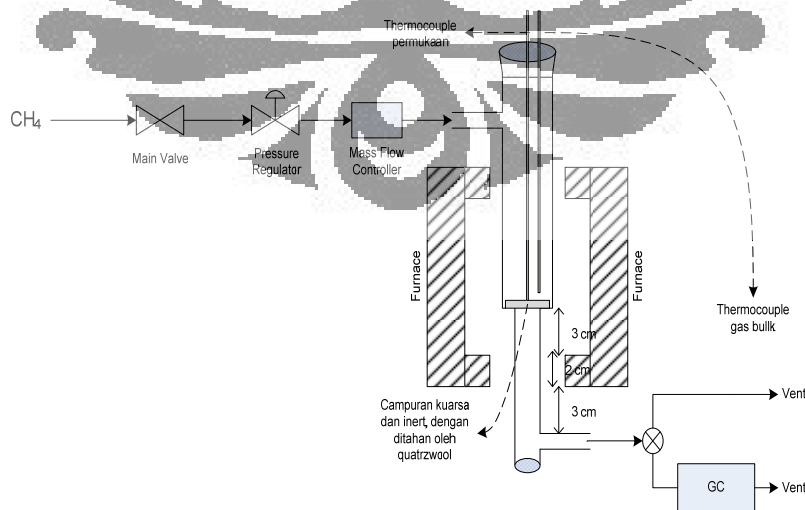
- f. Mengeringkan *wetcake* yang telah dicuci menggunakan *furnace* dengan temperatur 120 °C selama 5 jam.
- g. Katalis yang didapat setelah pengeringan dikalsinasi dengan rician sebagai berikut:
- Pada suhu 250 °C selama 1 jam
 - Pada suhu 500 °C selama 1 jam
 - Pada suhu 800 °C selama 1 jam

3.3.2. Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis dilakukan untuk mengetahui spesifikasi (properti) dan efektifitas katalis yang telah dipreparasi, selain juga untuk memperkirakan kondisi operasi serta spesifikasi produk yang dihasilkan. Jenis karakterisasi yang dilakukan adalah analisa *X-Ray Diffraction (XRD)* untuk menentukan struktur, fasa, identifikasi dan ukuran kristalografik inti aktif katalis yang telah dipreparasi dan karakterisasi *X-Ray Fluorescence* yang dilakukan di laboratorium PPSM-BATAN, Serpong. Untuk analisa XRD, ukuran kristal dapat ditentukan dengan menggunakan hukum Bragg sebagai berikut:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

3.3.3. Set-Up Rangkaian Peralatan



Gambar 3.3. Rangkaian peralatan penelitian

Universitas Indonesia

Pada penelitian ini, daftar peralatan dan bahan seperti yang terdapat pada subbab 3.2 di *set-up* berdasarkan skema di atas.

3.3.4. Kalibrasi Alat

Sebelum dilakukan percobaan kinetika, dilakukan tiga kalibrasi alat utama yang digunakan, yaitu kalibrasi data akuisisi (temperatur *furnace*), kalibrasi *flowmeter* dan kalibrasi kromatografi gas. Kalibrasi data akuisisi dilakukan untuk mengetahui seberapa besar perbedaan temperatur aktual yang berada di dalam reaktor dengan temperatur yang ditunjukkan oleh *display furnace*. Kalibrasi *flowmeter* dilakukan untuk mengetahui laju alir aktual dari angka yang tertera di *flowmeter*, dilakukan dengan mengalirkan gas umpan, yaitu metana ke *bubble soap* sesuai dengan laju alir yang tertera pada *flowmeter*. Besarnya waktu yang dibutuhkan oleh gelembung udara melewati jarak (volume) tertentu dapat dikonversikan menjadi besaran laju alir.

Sedangkan kalibrasi kromatografi gas dilakukan untuk menentukan *retention time* dari masing-masing gas baik umpan maupun produk dan juga kuantitas gas yang dihasilkan. Kalibrasi kromatografi gas ini dilakukan dengan menginjeksikan gas secara langsung ke GC dengan menggunakan *syringe*, dan dengan melewati gas melalui reaktor kosong lalu ke GC. Perlu diingat jika pasti akan terdapat perbedaan *retention time* yang terbaca antara gas yang diinjeksi dengan gas yang dihubungkan secara *online* ke GC.

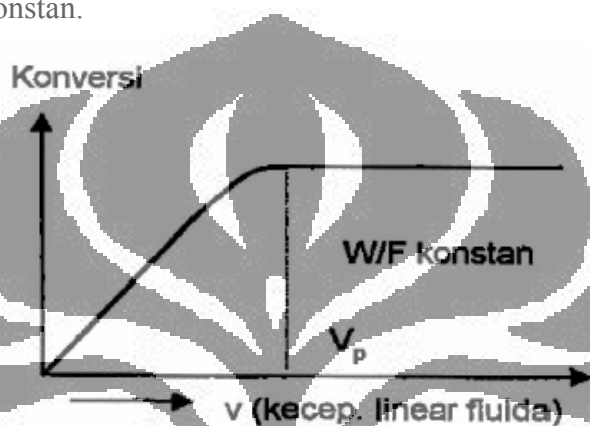
3.3.5. Percobaan Kinetika Pendahuluan

Untuk mendapatkan data kinetika yang akurat diperlukan kondisi operasi yang hanya dipengaruhi oleh peristiwa kimia saja. Penentuan daerah kinetika ini dilakukan dengan estimasi secara eksperimental melalui percobaan pendahuluan sebelum dilakukan pengumpulan data kinetika. Data kinetika memenuhi syarat apabila memenuhi persamaan laju reaksi yang berlaku umum, seperti tidak dipengaruhi oleh besaran fisik seperti bentuk dan dimensi reaktor, bentuk, dimensi dan sifat fisik katalis, kondisi aliran dan sifat fisik fluida, maka harus diusahakan agar reaksi secara keseluruhan hanya dikendalikan oleh peristiwa-peristiwa kimia saja (tidak termasuk adsorpsi eksternal dan internal). Percobaan pendahuluan ini

terdiri atas percobaan pengaruh difusi internal dan difusi eksternal terhadap laju reaksi.

3.3.5.1. Pengaruh difusi eksternal (tahanan perpindahan massa) pada laju reaksi

Percobaan ini dilakukan dengan melakukan variasi laju alir umpan pada rasio berat katalis per kecepatan molar (W/F) yang konstan, sampai diperoleh nilai konversi yang konstan.



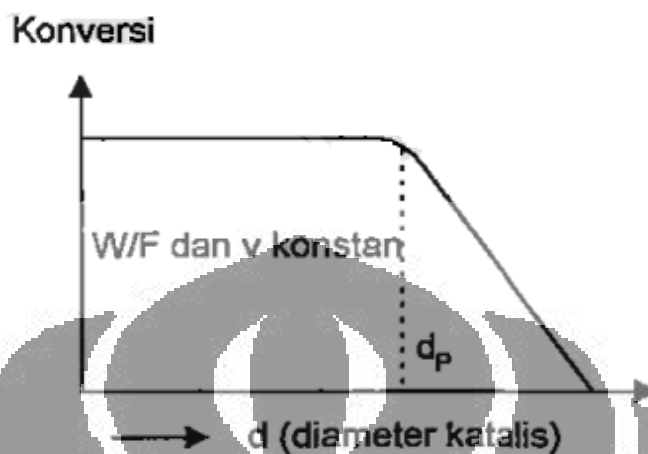
Gambar 3.4. Pengaruh Tahanan Perpindahan Massa Terhadap Konversi

Nilai konversi metana yang konstan mengindikasikan bahwa laju reaksi tidak lagi dipengaruhi oleh laju perpindahan massa (difusi eksternal). Sehingga, pada penentuan persamaan laju reaksi, dapat mengabaikan pengaruh difusi eksternal (tahanan perpindahan massa). Kondisi operasi pada percobaan pendahuluan ini adalah pada W/F yang konstan pada 6.67×10^{-4} gram.menit/ml, temperatur $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, tekanan 1 atm dan laju alir metana yang divariasikan adalah 90 sampai dengan 170 ml/menit.

3.3.5.2 Pengaruh difusi internal pada laju reaksi

Percobaan ini dilakukan dengan melakukan variasi ukuran diameter partikel katalis pada rasio berat katalis per kecepatan molar (W/F) konstan, laju lair umpan konstan sampai diperoleh nilai konversi yang konstan. Nilai konversi metana yang konstan mengindikasikan bahwa laju reaksi tidak lagi dipengaruhi oleh difusi internal. Sehingga, pada penentuan persamaan laju reaksi dapat mengabaikan pengaruh difusi internal. Kondisi operasi pada percobaan

pendahuluan ini adalah pada W/F yang konstan pada 6.67×10^{-4} gram.menit/ml, temperatur 700 °C, tekanan 1 atm, laju alir umpan 45 ml/menit dan variasi diameter partikel 0.125 – 0.500 mm.



Gambar 3.5. Pengaruh ukuran katalis terhadap konversi untuk reaktor unggun diam

Berikut adalah prosedur percobaan untuk melakukan percobaan kinetika pendahuluan:

- Melakukan set up reaktor yang telah berisi katalis pada *tube furnace*.
- Memasang termokopel gas *bulk* dan termokopel permukaan katalis yang melekat pada silikon penutup reaktor.
- Menutup reaktor yang telah terpasang termokopel serta memastikan bahwa kedua termokopel berada pada posisi yang benar.
- Melakukan tes kebocoran pada rangkaian peralatan reaktor.
- Mengalirkan gas umpan metana dan menset tekanan sebesar 1 atm untuk proses *purging* udara yang masih terdapat pada reaktor sekaligus mengatur laju alirnya dengan menggunakan *flowmeter* dan *soap bubble*. Mengatur temperatur furnace sesuai suhu yang diinginkan.
- Produk gas yang keluar dari reaktor sebagian langsung diinjeksikan ke dalam *Gas Chromatography* pada kolom yang berisi karbon aktif, sedangkan produk gas yang lain dialirkan menuju pembuangan (*vent*). Injeksi ini dilakukan tiap 5 menit selama 1 jam.

- g. Setelah 1 jam, reaksi dihentikan dan kemudian reaktor beserta katalis yang masih berada di dalamnya ditimbang untuk mengetahui massa karbon *nanotube* yang terbentuk.
- h. Data-data yang diperoleh berupa laju alir umpan dan produk, massa produk karbon *nanotube*, luas area *peak* komponen reaktan dan produk gas, serta temperatur gas *bulk* dan permukaan katalis kemudian diolah untuk mengetahui kinerja reaksi.

Dari hasil kedua percobaan pendahuluan di atas, maka pengumpulan data kinetika reaksi berkatalis padat harus dilaksanakan pada kondisi:

- Kecepatan linear fluida, $v > v_p$ untuk reaktor unggun diam
- Ukuran diameter partikel, $d < d_p$

3.3.6. Pengumpulan Data Kinetika Intrinsik

Data kinetika diambil pada kondisi operasi yang memenuhi syarat, yaitu laju reaksi yang tidak dipengaruhi oleh laju perpindahan panas, laju perpindahan massa (laju difusi eksternal), laju antar fasa, dan laju difusi internal, dimana kondisi operasi tersebut didapatkan dari Di samping itu, waktu tinggal (W/F) juga harus diatur dan dibuat konstan pada masing-masing temperatur agar konversi yang diperoleh cukup rendah ($< 15\%$), sehingga pengolahan datanya dapat didekati dengan teknik perhitungan reaktor diferensial dan efek reaksi balik dapat diabaikan.

Untuk memenuhi kondisi kinetika tersebut, berdasarkan percobaan pendahuluan maka dipilih laju alir umpan sesuai dengan percobaan uji tahanan perpindahan massa (difusi eksternal) yaitu 160 ml/min dan tekanan 1 atm. Peubah yang divariasikan adalah temperatur reaksi (650, 660, 670, ... , 750 °C). Prosedur percobaan untuk pengambilan data kinetika intrinsik adalah sebagai berikut:

- a. Umpan dialirkan dengan laju alirnya yang diatur (sesuai laju alir yang diperoleh pada percobaan pendahuluan) dengan menggunakan *flowmeter* dan *bubble soap* dialirkan ke dalam reaktor. Reaktor kemudian diset pada tekanan dan temperatur tertentu (1 atm dan variasi temperatur 650, 660, 670, ... , 750 °C).

- b. Produk gas yang keluar dari reaktor diinjeksikan ke dalam kromatografi gas setiap 5 menit sekali selama waktu reaksi 60 menit. Hal ini dilakukan untuk menganalisa konsentrasi produk gas dari luas area peak, sedangkan massa produk karbon *nanotube* yang berupa solid ditimbang setelah reaksi berakhir.
- c. Data-data yang diperoleh berupa laju alir umpan, laju alir produk fasa gas, massa produk karbon *nanotube*, serta luas area peak dari GC, kemudian diolah untuk mendapatkan data kinerja reaksi.

3.3.7. Pemodelan Kinetika

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



Berdasarkan persamaan di atas, maka berikut adalah tahapan reaksi dekomposisi katalitik metana seperti yang terdapat pada gambar 2.2:

- o Adsorpsi:
 1. $\text{CH}_4 + \text{I} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{I}$
- o Reaksi Permukaan:
 2. $\text{CH}_4\text{I} + \text{I} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$
 3. $\text{CH}_3\text{I} + \text{I} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{I} + \text{HI}$
 4. $\text{CH}_2\text{I} + \text{I} \rightleftharpoons \text{CHI} + \text{HI}$
 5. $\text{CHI} + \text{I} \rightleftharpoons \text{CI} + \text{HI}$
- o Desorpsi:
 6. $\text{CI} \rightleftharpoons \text{C} + \text{I}$
 7. $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{I}$

Untuk persamaan di atas, konsentrasi spesies pada fasa gas dapat digantikan oleh tekanan parsial masing-masing, sehingga:

$$[\text{CH}_4] = P_{\text{CH}_4} \text{ dan } [\text{H}_2] = P_{\text{H}_2} \quad (3.2)$$

Maka penurunan persamaan model kinetika untuk reaksi ini berdasarkan Snoeck (1997) untuk masing-masing reaksi sebagai tahap pembatas laju reaksi adalah sebagai berikut:

- Adsorpsi metana:

$$r_{C,M} = r_{CH_4} = \frac{\left(k_M^+ P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r K_2} P_{H_2}^2 \right)}{\left(1 + \frac{K_r''}{K_r} \frac{K_H^2}{K_3 K_4 K_5} \left(K_H^{-1/2} P_{H_2}^{-1/2} + \frac{1}{K_2} \right) P_{H_2}^2 \right)} \quad (3.3)$$

- Reaksi permukaan CH_4I menjadi CH_3I dan HI

$$r_{C,M} = r_{CH_4I} = \frac{k_M^+ K_{CH_4} P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r} P_{H_2}^2}{\left(1 + \frac{1}{K_r} P_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2} \quad (3.4)$$

- Reaksi permukaan CH_3I menjadi CH_2I dan HI

$$r_{C,M} = r_{CH_3I} = \frac{k_M^+ K_{CH_4} \frac{K_2}{K_H^{1/2}} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{1/2}} - \frac{k_M^-}{K_r} \frac{1}{K_H^2 / K_3} P_{H_2}^{3/2}}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4}}{K_H^{1/2}} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{1/2}} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2} \quad (3.5)$$

- Reaksi permukaan CH_2I menjadi CHI dan HI

$$r_{C,M} = r_{CH_2I} = \frac{\left(k_M^+ K_{CH_4} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} - \frac{k_M^-}{K_r} P_{H_2} \right)}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4}}{K_H^{1/2}} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{1/2}} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2} \quad (3.6)$$

- Reaksi permukaan CHI menjadi CI dan HI

$$r_{C,M} = r_{CHI} = \frac{\left(\left[k_M^+ K_{CH_4} K_r'' \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{3/2}} \right] - \left[k_M^- P_{H_2}^{1/2} \right] \right)}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4}}{K_H^{1/2}} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{1/2}} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2} \quad (3.7)$$

- Desorpsi karbon

$$r_{C,M} = r_{CI} = \frac{\left(\frac{k_M^+ K_{CH_4} K_r'' P_{CH_4}}{k_M^- K_H^{1/2} K_C P_{H_2}^2} - 1 \right)}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4} P_{CH_4}}{K_H^{1/2} P_{H_2}^{1/2}} + \frac{K_{CH_4}}{K_H^{1/2}} K_r' \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)} \quad (3.8)$$

- Desorpsi hidrogen

$$r_{C,M} = r_{HI} = \frac{k_M^+ K_r'^{1/2} K_{CH_4}^{1/2} K_H^{3/4} P_{CH_4}^{1/2} - k_M^- P_{H_2}}{\left(1 + \frac{K_{CH_4}^{3/4} K_2^2}{K_r'^{1/4} K_r'^{1/4} K_H^{3/8}} P_{CH_4}^{3/4} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2} \quad (3.9)$$

Dengan: $k_M^- = k_M^- \cdot K_H^{1/2}$ dan $K_r' = \frac{K_r}{K_H^{3/2}} = \frac{K_3 K_4 K_5}{K_H^{3/2}}$

3.3.8. Validasi Data Eksperimen dengan Model

Setelah diketahui mekanisme reaksi dan penurunan persamaan kinetika setiap mekanisme reaksi, maka untuk mengetahui parameter model kinetika reaksi, dilakukan tahapan-tahapan sebagai berikut:

- Mengumpulkan data konsentrasi reaktan (metana) serta produk (hidrogen) berupa tekanan parsial dan data laju reaksi pada saat eksperimen.
- Melakukan pengolahan data dengan menggunakan regresi non linear untuk memperoleh nilai parameter-parameter kinetika yang dibutuhkan. Regresi non linear dilakukan dengan bantuan program solver pada *Microsoft Excel*. Pada regresi non linear, masing-masing model persamaan kinetika yang ada diuji kesesuaiannya antara nilai laju reaksi metana dari hasil perhitungan dengan model dengan data eksperimen. Kesesuaian model ini dapat dilihat dari parameter statistik, yakni data yang memberikan harga error kecil dan R^2 yang besar (mendekati 100%).

$$\text{Error (\%)} = \frac{|r_{CH_4 \text{ eksp}} - r_{CH_4 \text{ model}}|}{r_{CH_4 \text{ eksp}}} \times 100\% \quad (3.10)$$

- Setelah seluruh model diuji, selanjutnya dilakukan perbandingan terhadap harga error dan R^2 masing-masing model persamaan.
- Laju reaksi pemodelan dianggap akurat bila mendekati nilai laju reaksi data hasil percobaan.

3.3.9. Pengolahan Data Kinetika

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

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

BAB 4

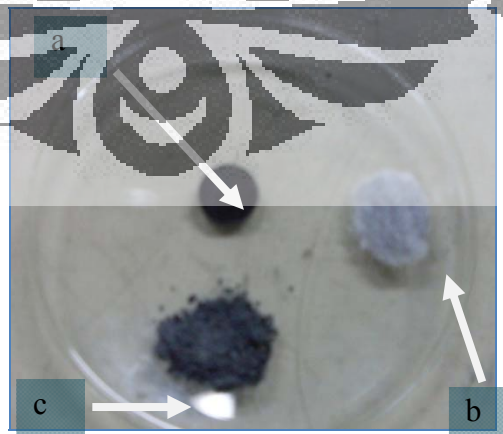
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Hasil Preparasi dan Karakterisasi Katalis

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah katalis Ni/Cu/Al₂O₃ dengan komposisi 2:1:1. Komposisi didasarkan pada studi literatur yaitu komposisi katalis terbaik untuk katalis Ni/Cu/Al₂O₃ adalah 2:1:1 baik dari jumlah karbon yang didapat maupun dari kualitas karbon yang dihasilkan (Li, Yongdan., 2000; Chen, 2001; Chen, 2004) dan dipreparasi dengan metode kopresipitasi. Jika terdapat dua atau lebih komponen logam dalam suatu bejana, komponen-komponen tersebut akan mengendap pada laju yang berbeda sehingga mempengaruhi struktur akhir padatan. Pada metode kopresipitasi, komponen-komponen logam tersebut diharapkan mengendap pada saat yang bersamaan, sehingga dispersi partikel dalam ukuran mikro lebih merata.

Secara umum, ada beberapa keuntungan dari metode kopresipitasi, yaitu:

- Menghasilkan campuran yang lebih merata pada skala molekular terhadap variasi unsur katalis.
- Distribusi inti aktif katalis merata.
- Ukuran dan bentuk katalis tidak dibatasi untuk menjadi bentuk yang diinginkan penyangga.



Gambar 4.1. (a) Katalis setelah dipeletisasi; (b) campuran katalis-kuarsa sebelum reaksi; (c) campuran katalis-kuarsa setelah reaksi

Setelah melalui proses kalsinasi, katalis yang dihasilkan berwarna kehitaman. Kristal katalis hasil kalsinasi kemudian melalui proses peletisasi agar katalis mempunyai ukuran struktur yang seragam, baru kemudian dihaluskan sesuai dengan ukuran diameter yang diinginkan.

Untuk melihat apakah katalis yang dipreparasi telah memenuhi komposisi yang diinginkan, maka dilakukan karakterisasi dengan metode X-Ray Diffraction (melihat ukuran diameter partikel) dan X-Ray Fluorescence (mengetahui komposisi katalis) yang dilakukan di PPSM-BATAN, Serpong.

4.1.1. Karakterisasi XRF

Loading yang diharapkan adalah Ni:Cu:Al = 2:1:1. Sedangkan hasil yang didapat dari uji XRF adalah sebagai berikut:

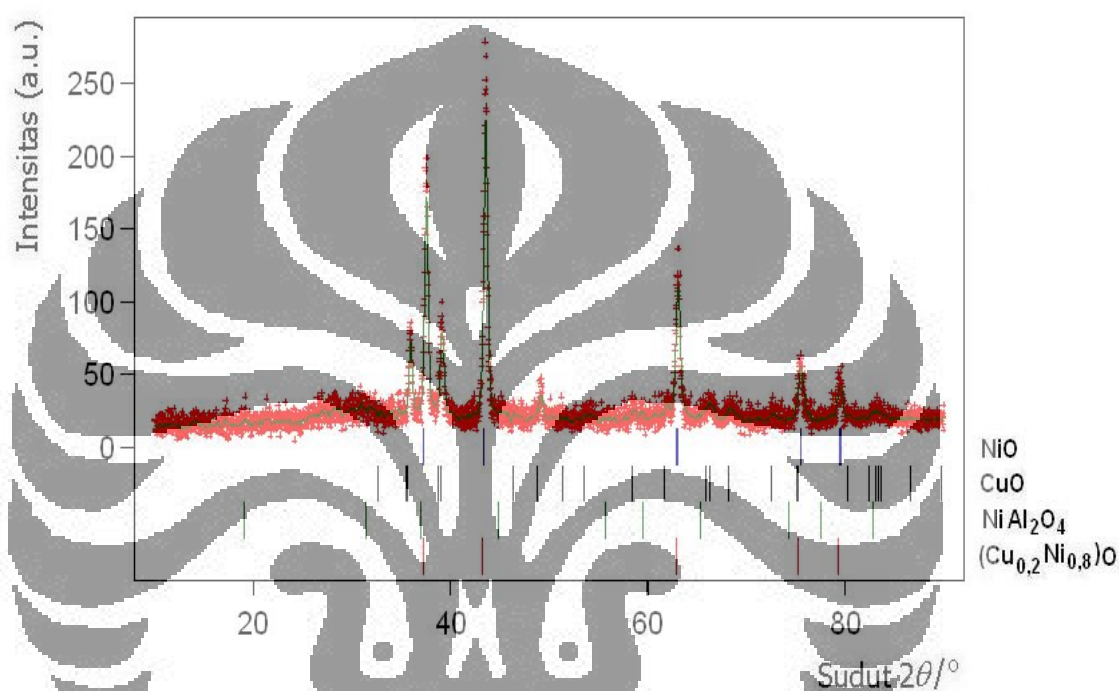
Tabel 4.1. Hasil Uji XRF

Unsur	%-wt
Ni	52.59 %
Cu	28.27 %
Al	18.27 %

Komposisi akhir yang didapat ternyata tidak sesuai dengan yang diharapkan. Hal tersebut terjadi karena laju pengendapan masing-masing *starting material* setelah ditambah dengan prekursor sodium karbonat berbeda, sehingga hal tersebut akan berpengaruh terhadap *loading* akhir. Peristiwa ini juga dipengaruhi oleh faktor eksternal yang tidak dapat dihindari saat preparasi. Sebagai tambahan, pada uji XRF ini terdeteksi unsur Na, namun memiliki standar deviasi yang sangat tinggi, untuk perhitungan selanjutnya, unsur Na ini diabaikan, sehingga perhitungan hanya melibatkan unsur yang hanya memiliki standar deviasi yang kecil. Selain itu, diketahui pula masih banyak pengotor yang terkandung di dalam katalis, yang selanjutnya secara tidak langsung pasti akan mempengaruhi hasil dari percobaan yang dilakukan. Data selengkapnya mengenai hasil XRF dapat dilihat pada lampiran.

4.1.2. Karakterisasi XRD

Analisis menggunakan XRD dilakukan secara kualitatif dengan membandingkan pola difraksi (*peak*) dengan nilai indeks masing-masing komponen yang mempunyai referensi tersendiri dan berbeda untuk masing-masing komponennya. Berikut adalah pola difraksi XRD untuk katalis Ni-Cu-Al yang digunakan selama penelitian.



Gambar 4.2. Pola difraksi XRD untuk katalis Ni-Cu-Al yang digunakan pada penelitian

Berdasarkan grafik di atas, dengan mencocokkan *peak* yang dihasilkan dengan *reference*, maka hasil analisa XRD untuk katalis Ni-Cu-Al yang digunakan dalam penelitian ini diketahui semua unsur penyusun katalis ini sudah dalam bentuk oksidanya. Hal ini sesuai dengan prinsip metode kopresipitasi yaitu mengontakkan garam logam dengan larutan basa (sodium karbonat) sehingga terjadi pengendapan yang kemudian berubah menjadi bentuk oksida melalui proses pemanasan.

4.2. Set-Up Rangkaian Peralatan Penelitian

Setelah preparasi katalis selesai, maka sebelum dilakukan penelitian terlebih dahulu dilakukan set-up rangkaian peralatan. Rangkaian peralatan yang digunakan selama penelitian dapat dilihat pada Gambar 4.8, sebagai berikut:



Gambar 4.3. Rangkaian peralatan penelitian

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

Untuk mengetahui temperatur aktual di *bulk* dan di permukaan katalis maka digunakan dua buah termokopel. Satu buah termokopel dipasang menyentuh bagian padatan katalis (dasar reaktor) dan termokopel yang lain dipasang di bagian kolom kosong yang dilewati gas. Kedua termokopel tersebut dihubungkan dengan peralatan data akuisisi (Adam 4018 *hardware* seperti pada gambar berikut yang telah diset-up ke PC) sehingga pembacaan data temperatur dapat diambil dan tercatat setiap rentang waktu tertentu.



Gambar 4.4. Peralatan data akuisisi ADAM 4108 hardware yang dihubungkan dengan komputer

Sedangkan untuk set-up reaktor, pada penelitian ini menggunakan persamaan desain untuk *packed-bed* reaktor dan harus memenuhi persamaan:

$$\frac{L}{D} \geq 50 \quad (4.1)$$

dengan L adalah panjang unggun dan D adalah diameter padatan katalis yang digunakan. Persamaan di atas wajib dipenuhi agar aliran yang mengalir di dalam reaktor dapat dianggap aliran *plug*, dan pada penelitian ini digunakan perbandingan $\frac{L}{D}$ sebesar 51. Parameter kinetik untuk reaksi global dari disosiasi metana diidentifikasi dengan model reaktor sederhana, model reaktor *plug-flow*. Profil kecepatan fluida berbentuk *plug* (merata pada posisi radial) dan elemen fluida tercampur sempurna ke arah radial sehingga temperatur fluida merata pada bidang normal terhadap bidang aliran (arah radial) dan tidak terdapat akumulasi reaktan sepanjang reaktor. Untuk memenuhi panjang unggun yang disyaratkan, maka katalis dicampur dengan *inert* yang tidak berpengaruh terhadap hasil reaksi, dalam penelitian ini digunakan kuarsa bubuk sebagai *inert* karena memiliki titik leleh yang tinggi (1650 °C) dan merupakan jenis bahan yang sama dengan bahan reaktor.

Katalis dicampur merata dengan *inert* kuarsa dalam penelitian ini, selain untuk memenuhi persamaan reaktor *plug flow*, pencampuran merata ini juga bertujuan mengencerkan katalis dan meratakan transfer panas sepanjang unggun.

Di dalam reaktor, campuran katalis-*inert* disangga dengan menggunakan *quartz wool* di bagian bawah, dan diletakkan juga sejumlah *quartz wool* di bagian atas.

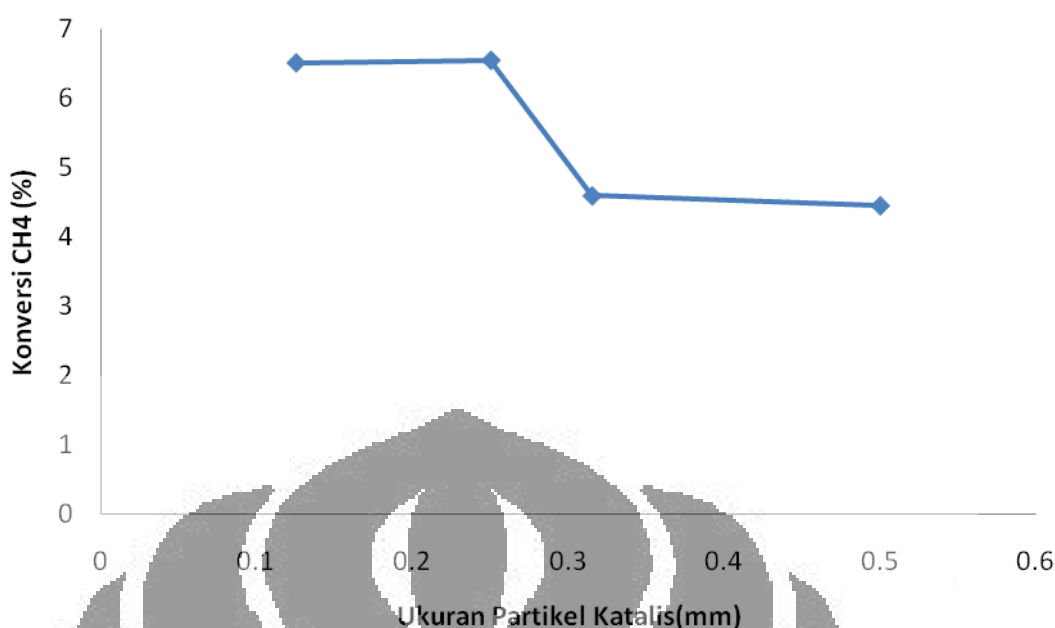
Aliran keluar dari reaktor disambungkan pada *gas sampler* yang dapat mengatur aliran keluar menuju vent (*discharge*) atau menuju kromatografi gas (*charge*). Bila menuju *vent*, maka gas produk dibuang ke luar laboratorium dengan aman. Sedangkan bila diteruskan ke GC, maka dapat diambil data *peak*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

4.3. Hasil Kinetika Pendahuluan

Percobaan pendahuluan bertujuan untuk menentukan kondisi operasi percobaan yang memenuhi data kinetika. Percobaan pendahuluan ini meliputi variasi diameter partikel katalis dan variasi laju alir umpan yang dilakukan pada kondisi $W/F = 0.000667$, temperatur $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tekanan 1 bar.

4.3.1. Variasi diameter partikel katalis

Percobaan ini dilakukan untuk mengetahui batasan daerah yang dikontrol oleh reaksi kimia dan daerah yang dikontrol oleh difusi internal. Jika perubahan diameter dalam hal ini jika ukuran diameter partikel diperbesar mengakibatkan turunnya nilai konversi, maka daerah tersebut dikontrol oleh difusi internal dan sebaliknya jika perubahan diameter partikel katalis tidak mempengaruhi besarnya konversi (konversi relatif konstan) maka daerah tersebut dikontrol oleh reaksi kimia. Pengambilan data kinetika harus dilakukan pada daerah yang dikontrol oleh reaksi kimia, sehingga besaran kinetika yang diperoleh tidak dipengaruhi oleh difusi internal/difusi pori. Profil konversi CH_4 terhadap ukuran diameter katalis dapat dilihat pada gambar berikut:



Grafik 4.5. Profil pengaruh diameter katalis terhadap konversi

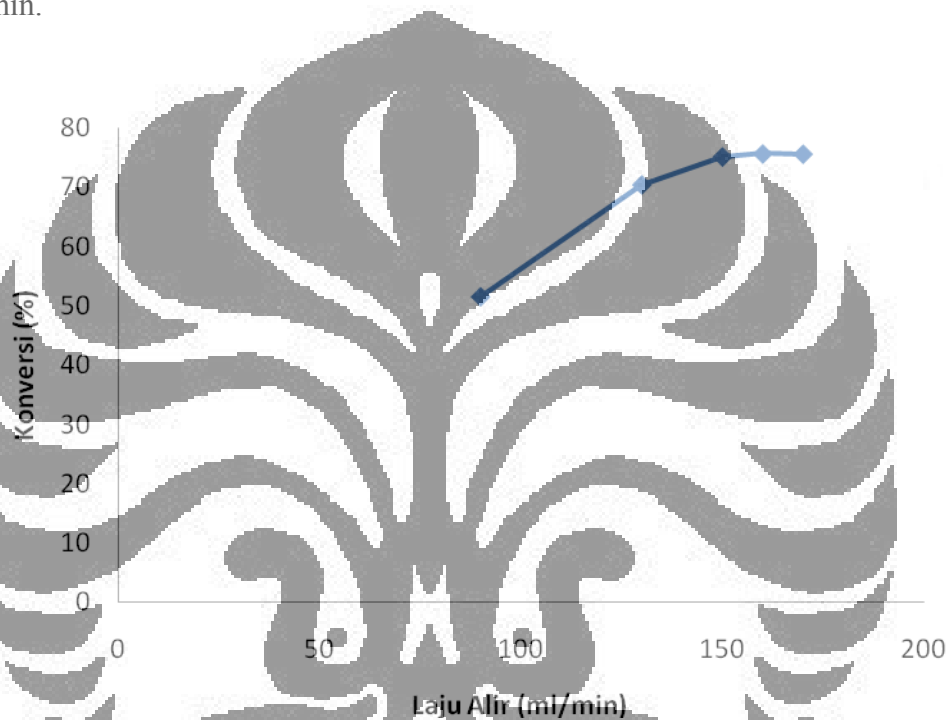
Pada grafik di atas dapat terlihat jika untuk ukuran diameter katalis 0.125 – 0.250 mm akan menghasilkan nilai konversi yang konstan, namun bila katalis yang digunakan berukuran di atas 0.250 mm konversi akan menurun. Hal ini menandakan bahwa partikel katalis yang berukuran di atas 0.250 mm bila direaksikan masih akan dipengaruhi difusi internal, sehingga daerah kinetika yang dapat digunakan adalah pada rentang di bawah 0.250 mm. Selanjutnya, pengambilan data kinetika dilakukan dengan menggunakan ukuran partikel katalis 0.125 mm.

4.3.2. Variasi laju alir

Pada uji kinetika pendahuluan dengan variasi laju alir ini, terlihat bahwa kenaikan laju alir umpan akan meningkatkan konversi CH₄. Fenomena ini diakibatkan adanya peningkatan difusi eksternal (difusi ruah), sehingga tumbukan antar molekul reaktan menjadi bertambah. Namun, pada suatu nilai laju alir tertentu, konversi akan cenderung konstan walaupun laju alir terus ditingkatkan, yang dikarenakan laju difusi eksternal telah mencapai maksimum. Selama kenaikan laju alir umpan mengakibatkan kenaikan konversi, maka daerah tersebut dikontrol oleh difusi eksternal. Namun, jika peningkatan laju alir sudah tidak lagi

mempengaruhi nilai konversi, maka daerah tersebut dikontrol oleh reaksi kimia dan daerah ini dapat digunakan untuk daerah pengambilan data kinetika.

Gambar berikut merupakan profil pengaruh laju alir terhadap nilai konversi pada penelitian ini. Pada uji kinetika pendahuluan ini, terlihat bahwa konversi CH_4 relatif konstan pada laju alir umpan di atas 150 ml/min, dan menandakan daerah tersebut sudah tidak lagi dipengaruhi difusi eksternal. Selanjutnya, untuk pengambilan data kinetika digunakan laju alir sebesar 160 ml/min.



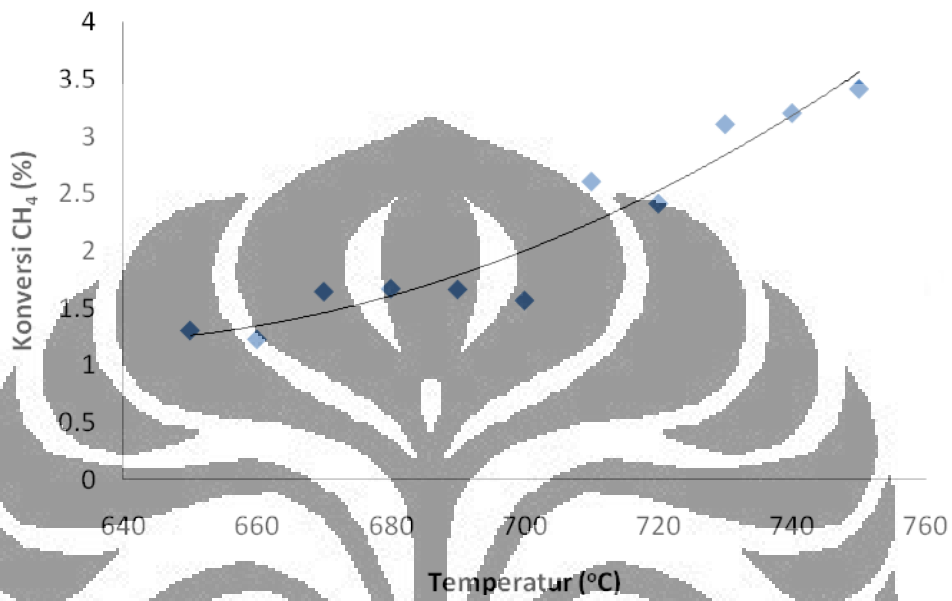
Gambar 4.6. Profil pengaruh laju alir terhadap konversi

4.4. Data Kinetika

Data kinetika diambil pada nilai W/F sedemikian rupa sehingga konversi yang dihasilkan cukup kecil (di bawah 15%). Konversi yang cukup rendah ini diperlukan agar perhitungan selanjutnya dapat dilakukan dengan pendekatan reaktor diferensial dan efek reaksi balik dapat diabaikan. Berdasarkan hasil percobaan kinetika pendahuluan, maka pengambilan data kinetika dilakukan pada kondisi berikut:

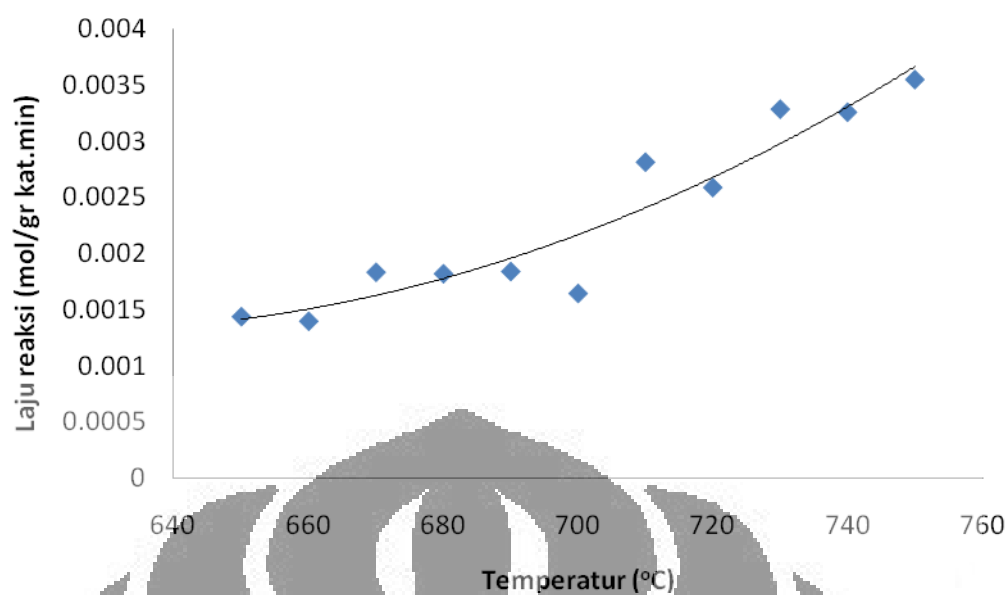
- W/F : 0.00025 gr.min/ml
- Laju alir umpan CH_4 : 160 ml/min

- Massa katalis : 0.04 g
- Massa *inert* (kuarsa) : 1.4566
- Temperatur : 650,660,..., 750 °C
- Tekanan : 1 bar



Gambar 4.7. Pengaruh Temperatur terhadap Konversi CH₄ dan Selektivitas H₂

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



Gambar 4.8. Profil Pengaruh Temperatur terhadap Laju Reaksi

Gambar di atas merupakan profil dari pengaruh temperatur terhadap laju reaksi yang didapat pada penelitian ini. Secara teoritis, karena reaksi berlangsung secara endotermis, semakin tinggi temperatur maka reaksi akan berlangsung dengan semakin cepat karena semakin tinggi temperatur reaksi maka energi aktivasi yang harus dilewati untuk terjadinya reaksi akan semakin kecil, namun hasil pada penelitian ini didapati tren laju reaksi memang memiliki tren positif secara keseluruhan, namun pada beberapa titik mengalami sedikit penurunan. Namun hal ini dapat diverifikasi bila melihat penurunan tekanan parsial H_2 dan kenaikan tekanan parsial CH_4 pada output reaktor dan selanjutnya data ini digunakan dalam perhitungan kinetika reaksi.

4.5. Hasil Pengujian Data Kinetika

Model persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana dilakukan dengan analisa kinetika mikro. Analisa kinetika mikro diawali dengan merumuskan terlebih dahulu mekanisme reaksi berdasarkan reaksi-reaksi elementer yang terjadi pada permukaan katalis. Secara umum, prosedur untuk melakukan pengujian data kinetika dengan menggunakan analisa kinetika mikro adalah sebagai berikut:

- a. Menyusun persamaan model

- b. Mengumpulkan data konsentrasi reaktan dan produk berupa tekanan parsial
- c. Melakukan pengolahan data dengan menggunakan regresi non-linear untuk memperoleh nilai parameter-parameter kinetika yang dibutuhkan
- d. Menghitung laju reaksi pemodelan dengan menggunakan nilai parameter kinetika yang diperoleh
- e. Membandingkan laju reaksi pemodelan dengan data laju reaksi hasil percobaan.

Model kinetika mikro yang digunakan dalam penelitian ini adalah model-model yang disusun berdasarkan mekanisme Langmuir sebagaimana yang ditunjukkan pada persamaan (3.3) sampai (3.9) dan penurunan persamaan reaksinya dapat dilihat pada bagian lampiran A. Model-model tersebut kemudian diuji keakuratannya dengan data kinetika yang diperoleh dari hasil eksperimental. Pengujian model dilakukan dengan regresi non linear menggunakan analisis *solver* yang ada pada *Microsoft Excel*.

Tabel 4. 2. Parameter kinetika dan statistika pada model persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana

	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5	Model 6	Model 7
kM^+	0.0023	0.0496	0.0111	0.0000	0.0005	-4.2505	0.4763
kM^-	0.0979	0.0301	-0.0531	-0.0011	-0.0778	22.6057	0.5428
Kr'	0.0859					22.6057	0.5617
Kr''	0.1106	0.0294	0.1759	0.0071	0.0008	-4.2505	0.4789
K_2	0.0982		0.0211	0.0251	0.0118	9.0000	0.7752
K_3	0.0859		-0.0531				
K_4	0.0859						
K_5	0.0859						
KCH_4		0.0500	0.0907	0.0037	0.0013	9.0000	0.6314
KC						6.6786	
KH	0.1163		0.1945	0.0097	0.0021	22.6057	0.4785
Error (%)	7.4036	7.3851	7.2400	15.1540	7.5522	7.2261	7.4861
R²	0.9819	0.9820	0.9836	0.7923	0.9811	0.9831	0.9787

Dalam studi ini, justifikasi model mana yang paling representatif menggambarkan hasil eksperimen, didekati dengan dua metode, yaitu secara

statistik dan secara kinetika. Penilaian secara statistik menggunakan dua parameter, yaitu persentase kesalahan (% *error*) antara model dengan data di bawah 10 % dan persentase kevalidan persamaan garis (R^2) di atas 95 %. Dari penilaian statistik ini, hanya persamaan model 4 saja yang tidak memenuhi batas parameter yang digunakan, sedangkan enam model sisanya memenuhi. Pada tahap ini belum didapatkan satu model akhir yang paling representatif, maka tahap justifikasi model dilanjutkan dengan penilaian dari segi kinetika.

Dari segi kinetika, hanya parameter bernilai positif saja yang dapat dimasukkan dalam persamaan untuk menghitung laju reaksi berdasarkan perhitungan model. Dalam hal ini, maka untuk persamaan model 3, model 5 dan model 6, tidak memenuhi arti fisis yang benar secara kinetika (Slamet, 1996), sehingga untuk selanjutnya yaitu penilaian berdasarkan parameter kinetika hanya melibatkan model 1, model 2 dan model tujuh.

Pendekatan secara kinetika dihitung dengan menggunakan persamaan Arrhenius untuk mendapatkan nilai energi aktivasi (E_a) dan faktor pra-eksponensial / faktor frekuensi (A). Verifikasi model dilakukan dengan mencocokkan energi aktivasi untuk reaksi serupa yang terdapat pada literatur, sedangkan untuk faktor pra-eksponensial yang representatif bernilai kurang dari 1 (Xu dan Froment, 1989). Persamaan kinetika untuk model 1, model 2 dan model 7 adalah sebagai berikut, dengan sebelumnya melakukan substitusi parameter kinetika masing-masing model yang terdapat pada tabel 4.2 ke dalam persamaan 3.3, 3.4 dan 3.9.

- Untuk model 1:

$$-r_{CH_4} = \frac{\left(k_M^+ P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r K_2} P_{H_2}^2 \right)}{\left(1 + \frac{K_r''}{K_r'} \frac{K_H^2}{K_3 K_4 K_5} \left(K_H^{-1/2} P_{H_2}^{-1/2} + \frac{1}{K_2} \right) P_{H_2}^2 \right)} \quad (3.3)$$

$$-r_{CH_4} = k_1 \frac{\left(k_M^+ P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r K_2} P_{H_2}^2 \right)}{\left(1 + \frac{K_r''}{K_r'} \frac{K_H^2}{K_3 K_4 K_5} \left(K_H^{-1/2} P_{H_2}^{-1/2} + \frac{1}{K_2} \right) P_{H_2}^2 \right)} \quad (4.2)$$

$$k_1 = -r_{CH_4} \frac{\left(1 + \frac{K_r^n}{K_r'} \frac{K_H^2}{K_3 K_4 K_5} \left(K_H^{-1/2} P_{H_2}^{-1/2} + \frac{1}{K_2}\right) P_{H_2}^2\right)}{\left(k_M^+ P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r' K_2} P_{H_2}^2\right)} \quad (4.3)$$

$$k_1 = -r_{CH_4} \frac{(1 + 27.4886(2.9326 P_{H_2}^{-1/2} + 10.1827) P_{H_2}^2)}{(0.0023 P_{CH_4} - 9.0168 P_{H_2}^2)} \quad (4.4)$$

- Untuk model 2:

$$-r_{CH_4} = \frac{k_M^+ K_{CH_4} P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r'} P_{H_2}^2}{\left(1 + \frac{1}{K_r^n} P_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} P_{CH_4}\right)^2} \quad (3.4)$$

$$-r_{CH_4,2} = k_2 \frac{k_M^+ K_{CH_4} P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r'} P_{H_2}^2}{\left(1 + \frac{1}{K_r^n} P_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} P_{CH_4}\right)^2} \quad (4.5)$$

$$k_2 = -r_{CH_4} \frac{\left(1 + \frac{1}{K_r^n} P_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} P_{CH_4}\right)^2}{k_M^+ K_{CH_4} P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r'} P_{H_2}^2} \quad (4.6)$$

$$k_2 = -r_{CH_4} \frac{(1 + 34.0223 P_{H_2}^{3/2} + 0.05 P_{CH_4}^2)^2}{0.0024 P_{CH_4} - 0.0108 P_{H_2}^2} \quad (4.7)$$

- Untuk model 7:

$$-r_{CH_4} = \frac{k_M^+ K_r^{n-1/2} K_{CH_4}^{1/2} K_H^{1/2} P_{CH_4}^{1/2} - k_M^- P_{H_2}}{\left(1 + \frac{K_{CH_4}^{3/4} K_2^2}{K_r^{14} K_r^{n-1/4} K_H^{3/8}} P_{CH_4}^{3/4} + K_{CH_4} P_{CH_4}\right)^2} \quad (3.9)$$

$$-r_{CH_4} = k_7 \frac{k_M^+ K_r^{n-1/2} K_{CH_4}^{1/2} K_H^{1/2} P_{CH_4}^{1/2} - k_M^- P_{H_2}}{\left(1 + \frac{K_{CH_4}^{3/4} K_2^2}{K_r^{14} K_r^{n-1/4} K_H^{3/8}} P_{CH_4}^{3/4} + K_{CH_4} P_{CH_4}\right)^2} \quad (4.8)$$

$$k_7 = -r_{CH_4} \frac{\left(1 + \frac{K_{CH_4}^{3/4} K_2^2}{K_T^{1/4} K_T^{n-1/4} K_H^{3/8}} P_{CH_4}^{3/4} + K_{CH_4} P_{CH_4}\right)^2}{k_M^+ K_T^{n-1/2} K_{CH_4}^{1/2} K_H^{1/2} P_{CH_4}^{1/2} - k_M^- P_{H_2}} \quad (4.9)$$

$$k_7 = -r_{CH_4} \frac{\left(1 + 6.776 P_{CH_4}^{3/4} + 0.6314 P_{CH_4}\right)^2}{0.1507 P_{CH_4}^{1/2} - 0.5428 P_{H_2}} \quad (4.10)$$

Dengan menggunakan persamaan Arrhenius (4.11), nilai E_a merupakan nilai gradien persamaan garis dengan memplotkan grafik $\frac{\ln k}{k}$ terhadap $1/T$ untuk masing-masing model seperti diperlihatkan pada tabel 4.3.

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (4.11)$$

Tabel 4.3. Perhitungan Energi Aktivasi

T (oC)	1/T	P CH4	P H2	-r exp	k1	ln k1	k2	ln k2	k7	ln k7
650	0.001538	0.987645	0.0000440	0.00144	1.58E-05	-11.0546	0.67004	-0.40042	0.56868	-0.40245
660	0.001515	0.987905	0.0000457	0.00140	1.63E-05	-11.0259	0.65963	-0.42981	0.65031	-0.43031
670	0.001493	0.983742	0.0000446	0.00184	2.07E-05	-10.7872	0.85607	-0.15540	0.54930	-0.16334
680	0.001471	0.983573	0.0000439	0.00182	2E-05	-10.8193	0.84996	-0.16256	0.84298	-0.17081
690	0.001449	0.983615	0.0000444	0.00184	2.06E-05	-10.7905	0.85924	-0.15171	0.85224	-0.15988
700	0.001429	0.984522	0.0000373	0.00165	1.41E-05	-11.1658	0.76792	-0.26407	0.76289	-0.27064
710	0.001408	0.975079	0.0000447	0.00281	3.2E-05	-10.3493	1.32273	-0.27970	1.29196	0.25616
720	0.001389	0.976879	0.0000443	0.00259	2.9E-05	-10.447	1.21452	-0.19435	1.19013	0.17406
730	0.00137	0.971064	0.0000449	0.00328	3.79E-05	-10.1815	1.54920	-0.43774	1.50220	0.40693
740	0.001351	0.971011	0.0000446	0.00326	3.71E-05	-10.2023	1.53663	0.42959	1.48987	0.39869
750	0.001333	0.968998	0.0000453	0.00355	4.15E-05	-10.0895	1.67675	0.51686	1.61979	0.48230

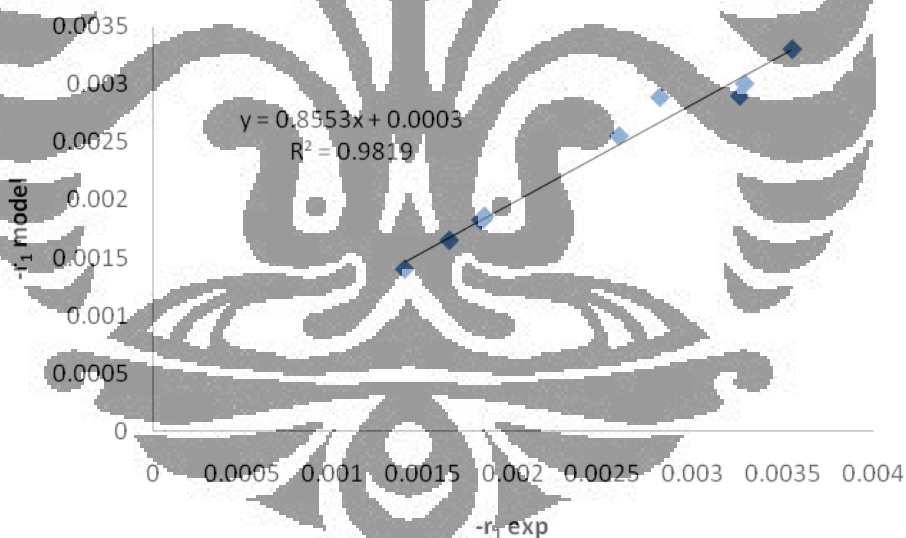
Berdasarkan perhitungan di atas, didapat hasil seperti pada tabel berikut:

Tabel 4.4. Hasil Perhitungan Energi Aktivasi

	Slope	Intercept	Ea	A
k1	-4890.8	-3.6273	40662.11	0.026588
k2	-4833.6	6.9461	40186.55	1039.089
k7	-4660.9	6.6831	38750.72	798.7915

Pada penelitian ini, didapat nilai energi aktivasi antara 38 hingga 40 kJ/mol. Nilai energi aktivasi ini ternyata lebih rendah daripada energi aktivasi pada beberapa jurnal ilmiah untuk jenis reaksi yang sama, yaitu 60 – 236 kJ/mol (Alstrup, 1993; Hussein, 2004; Kushinov, 1998; Muradov, 2000). Ketiga model di atas menghasilkan nilai energi aktivasi yang hampir sama, sehingga juga masih belum mendapatkan satu persamaan kinetika yang representatif. Namun, ternyata persyaratan terakhir dalam penilaian dari segi kinetika, yaitu nilai faktor pra-eksponensial / faktor frekuensi hanya dipenuhi oleh model 1, sedangkan model 2 dan model 7 tidak memenuhi syarat tersebut. Berdasarkan langkah-langkah verifikasi di atas, baik secara statistik maupun kinetika, maka tahapan yang merupakan tahap pembatas laju reaksi adalah tahapan adsorpsi reaktan (metana) di atas permukaan katalis.

Gambar berikut menunjukkan hasil *fitting* model 1 yang menunjukkan hubungan yang cukup representatif antara laju reaksi eksperimen dengan laju reaksi yang dihitung berdasarkan model.



Gambar 4.9. Hubungan antara laju reaksi eksperimen dan laju reaksi model pada model 1

Setelah memasukkan nilai energi aktivasi dan faktor frekuensi pada persamaan 4.4, maka persamaan akhir persamaan laju reaksi untuk penelitian ini adalah sebagai berikut:

$$-r_{CH_4} = k_1 \frac{(0.0023P_{CH_4} - 9.0168P_{H_2}^2)}{(1 + 27.4886(2.9326P_{H_2}^{-1/2} + 10.1827)P_{H_2}^2)} \quad (4.4)$$

$$-r_{CH_4} = 0.02 e^{\frac{-40662}{RT}} \frac{(0.0023P_{CH_4} - 9.0168P_{H_2}^2)}{(1 + 27.4886(2.9326P_{H_2}^{-1/2} + 10.1827)P_{H_2}^2)}$$

$$-r_{CH_4} = 0.18336 e^{\frac{-40662}{RT}} \frac{(2.55 \times 10^{-4} P_{CH_4} - P_{H_2}^2)}{83.5456P_{H_2}^{3/2} + 290.0908P_{H_2}^2} \quad (4.12)$$

Sedangkan bila diinginkan persamaan laju reaksi 3.3 sebagai fungsi temperatur, maka perlu diturunkan k_M^+ dan k_M^- menggunakan persamaan Arrhenius (persamaan 4.11), sedangkan Kr' , Kr'' , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 dan K_H diturunkan menggunakan persamaan van't Hoff seperti berikut:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$K = e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (4.13)$$

Dengan ΔH merupakan nilai entalpi standar, ΔG adalah energi Gibbs dan ΔS adalah nilai entropi, sehingga berdasarkan perhitungan yang terdapat pada lampiran G, didapat hasil perhitungan koefisien kinetika untuk model 1 sebagai berikut:

Tabel 4.5. Perhitungan koefisien parameter kinetika model 1

	Ea	A	ΔH	ΔS
kM+	36284.79	1.130998		
kM-	-931.584	0.083234		
Kr'			1434.414	-22.5027
Kr''			547.3688	-19.0981
K2			929.0064	-20.642
K3			1434.414	-22.5027
K4			1434.414	-22.5027
K5			1434.414	-22.5027
KH			377.148	-18.4338

Maka persamaan akhir parameter kinetika untuk model adsorpsi metana sebagai tahap pembatas laju reaksi, sebagai fungsi temperatur yaitu:

$$k_M^+ = 1.13 e^{-36284/RT} \quad (4.14)$$

$$k_M^- = 0.08 e^{931/RT} \quad (4.15)$$

$$K_{r'} = e^{\frac{-1434}{RT}} \cdot e^{\frac{-22.5}{R}} \quad (4.16)$$

$$K_{r''} = e^{\frac{-547}{RT}} \cdot e^{\frac{-19.1}{R}} \quad (4.17)$$

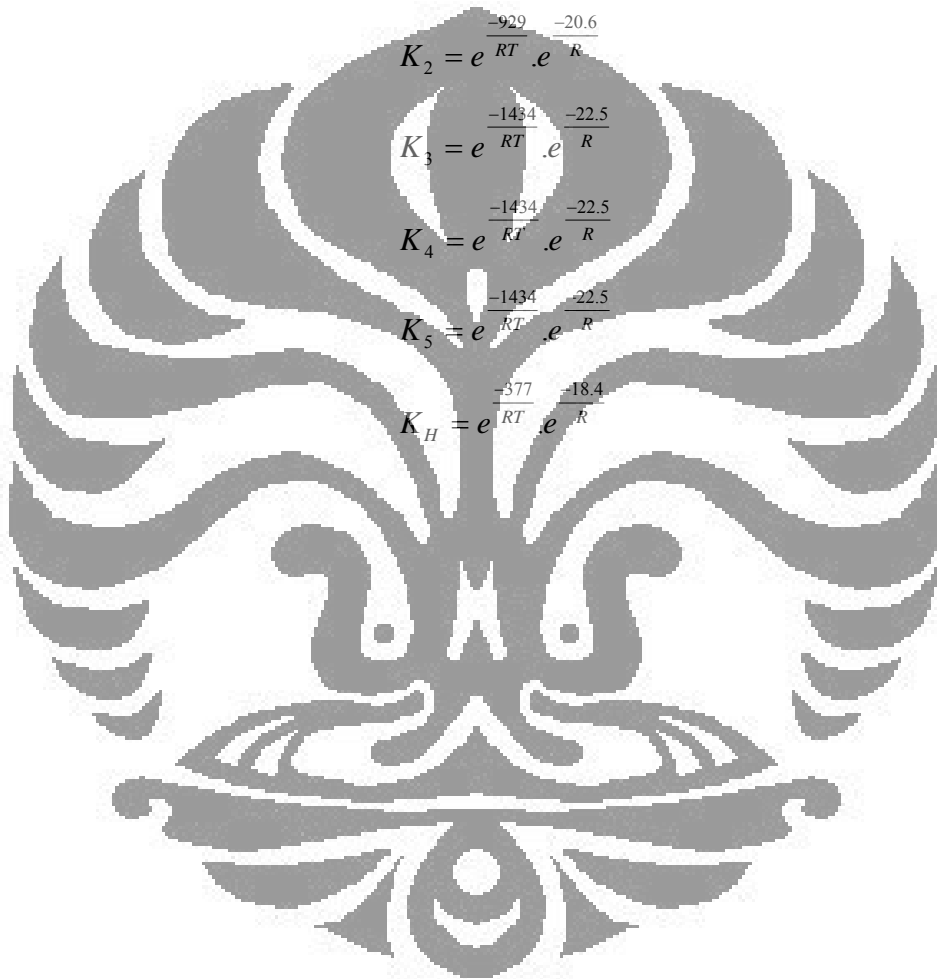
$$K_2 = e^{\frac{-929}{RT}} \cdot e^{\frac{-20.6}{R}} \quad (4.18)$$

$$K_3 = e^{\frac{-1434}{RT}} \cdot e^{\frac{-22.5}{R}} \quad (4.19)$$

$$K_4 = e^{\frac{-1434}{RT}} \cdot e^{\frac{-22.5}{R}} \quad (4.20)$$

$$K_5 = e^{\frac{-1434}{RT}} \cdot e^{\frac{-22.5}{R}} \quad (4.21)$$

$$K_H = e^{\frac{-577}{RT}} \cdot e^{\frac{-18.4}{R}} \quad (4.22)$$



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Berikut beberapa simpulan yang dapat ditarik dari penelitian ini:

- a. Komposisi katalis Ni-Cu-Al yang dihasilkan pada penelitian ini bernilai sekitar 6:3:2 dari target komposisi 2:1:1.
- b. Hasil percobaan pendahuluan menunjukkan bahwa penentuan daerah kinetika yang dapat mengabaikan difusi eksternal dan internal dapat dilakukan secara eksperimental. Pada penelitian ini, daerah kinetika berada di atas 150 ml/min untuk laju alir, dengan diameter partikel di bawah 0,250 mm.
- c. Secara statistika, model persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana dengan reaksi adsorpsi metana pada permukaan katalis sebagai tahap pembatas laju reaksi lebih baik (akurat) dibandingkan model persamaan dengan reaksi permukaan ataupun reaksi desorpsi sebagai tahap pembatas laju reaksi, dengan energi aktivasi bernilai 40.6 kJ/mol dan faktor pra-eksponensial sebesar 0.02 dengan persamaan laju reaksi seperti berikut:

$$-r_{CH_4} = 0.18336 \cdot e^{\frac{-40662}{RT}} \frac{(2.55 \times 10^{-4} P_{CH_4} - P_{H_2}^2)}{83.5456 P_{H_2}^{3/2} + 290.0908 P_{H_2}^2} \quad (4.12)$$

- d. Persamaan akhir parameter kinetika untuk model adsorpsi metana sebagai tahap pembatas laju reaksi, sebagai fungsi temperatur yang diturunkan menggunakan persamaan Arrhenius dan van't Hoff yaitu:

$$k_M^+ = 1.13 e^{-36284/RT} \quad (4.14)$$

$$k_M^- = 0.08 e^{931/RT} \quad (4.15)$$

$$Kr' = e^{\frac{-1434}{RT}} \cdot e^{\frac{-22.5}{R}} \quad (4.16)$$

$$Kr'' = e^{\frac{-547}{RT}} \cdot e^{\frac{-19.1}{R}} \quad (4.17)$$

$$K_2 = e^{\frac{-929}{RT}} \cdot e^{\frac{-20.6}{R}} \quad (4.18)$$

$$K_3 = e^{\frac{-1434}{RT}} \cdot e^{\frac{-22.5}{R}} \quad (4.19)$$

$$K_4 = e^{\frac{-1434}{RT}} \cdot e^{\frac{-22.5}{R}} \quad (4.20)$$

$$K_5 = e^{\frac{-1434}{RT}} \cdot e^{\frac{-22.5}{R}} \quad (4.21)$$

$$K_H = e^{\frac{-377}{RT}} \cdot e^{\frac{-18.4}{R}} \quad (4.22)$$

5.2. Saran

Berikut beberapa saran untuk kelanjutan penelitian ini:

- Perlu dilakukan studi kinetika selanjutnya menggunakan jenis reaktor lain dan menggunakan model kinetika lain sebagai perbandingan hasil sehingga dapat menghasilkan persamaan kinetika yang lebih representatif.
- Studi kinetika dengan menggunakan pendekatan analisa kinetika mikro sebaiknya dilakukan dengan peralatan yang mempunyai presisi dan akurasi yang tinggi.
- Melakukan preparasi lebih teliti agar target komposisi katalis Ni-Cu-Al sebesar 2:1:1 tercapai.

DAFTAR PUSTAKA

- Beers, Annemarie E. W., et al. (2003). BEA Coating of Structured Supports – Performance in Acylation. *Applied Catalysis A: General*, vol. 243.
- Bird, R. Byron. (1960). Transport Phenomena. Singapore: John Wiley & Sons
- Chen J., Li Y., Ma Y., Qin Y., Chang L. Formation of Bamboo-Shaped Carbon Filaments and Dependence of Their Morphology on Catalyst Composition and Reaction Conditions. *Carbon* 2001; 39:1467-1475.
- Chen, Jiuling, et al. Production of CO_x-free Hydrogen and Nanocarbon by Direct Decomposition of Undiluted Methane on Ni-Cu-Alumina Catalyst. *Applied Catalysis A: General* 2004; 269:179-186.
- Chinchen, G. C. et al. Mechanism of Methanol Synthesis from CO₂/CO/H₂ Mixture Over Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalyst: Use of ¹⁴C-Labelled Reactants. *Applied Catalysis A: General* 1987; 30:333-338.
- Daenan, M, et al., (2003). Wonderful World of Carbon Nanotubes. Eindhoven University of Technology
- Ermakova, M. A. et al. New Nickel Catalyst for The Formation of Filamentous Carbon in The Reaction of Methane Decomposition. *Journal of Catalysis* 1999; 187:77-84.
- Ermakova, M. A. Effective Catalysts for Direct of Methane to Produce Hydrogen and Filamentous Carbon. *Applied Catalysis A: General* 2000; 201:61-71.
- Ermakova, M. A. dan D. Yu. Ermakova. Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ Catalysts for Production of Hydrogen and Filamentous Carbon via Methane Decomposition. *Catalysis Today* 2002; 77:225-235
- Fitri, Estu. (2009). Studi Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana Menjadi Hidrogen Dan Karbon Nanotube Dengan Menggunakan Reaktor Katalis Terstruktur Tipe Pelat Sejajar. Skripsi. Departemen Teknik Kimia UI
- Fogler, H. Scott. (1999). Elements of Chemical Reactions Engineering Third Edition. New Jersey: Prentice Hall Inc.
- Grujicic M., Cao G., Gersten B. (2002). An atomic-scale analysis of catalytically-assisted chemical vapor deposition of carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering B* 94:247-259
- Huan Wang, Jiyun Feng, Xijun Hu, Ka Ming Ng. (2007). Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes on Double-Sided Metallic Substrate by Chemical Vapor Deposition. *Journal of Physical Chemistry Catalyst*, 11, 12617-12624

- Hussein, Sharif et al. (2004). Kinetic Studies on Catalytic Decomposition of Methane to Hydrogen and Carbon Over Ni/TiO₂ Catalyst. *Journal of Catalysis* 222: 520-531
- 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. Nanocarbons: Recent Research in Japan. *Carbon* 2004; 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
- Muradov, N. (2001). Catalysis of Methane Decomposition over Elemental Carbon. *Catalysis Communication* 2, 89 – 94
- 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
- Qian, Dong, et al. Mechanics of Carbon Nanotubes. *Applied Mechanics Rev* 2002; vol.55 no.6, 495-533
- Saputra E. (2005). Studi pengaruh partikel nikel terhadap kinerja katalis Ni-Cu/Al pada reaksi dekomposisi katalitik metana. Skripsi. Departemen Teknik Gas dan Petrokimia UI
- Slamet, Ir., Studi Kinetika Reaksi Reformasi Metana dengan Karbon Dioksida Menggunakan Katalis Ni/Al₂O₃. Tesis Magister UI 1996.
- Siregar, A.O. (2005). Pengaruh Textural Promotor pada Katalis Berbasis Ni-Cu terhadap Kualitas dan Kuantitas Nanokarbon melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana. Skripsi Departemen Teknik Kimia UI
- Snoeck, J.W et al. (1997). Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst. *Journal of Catalysis* 159: 250:262
- Song L. (2005). Pengaruh keasaman katalis berbasis Ni-Cu terhadap kinerja reaksi dekomposisi katalitik metana menjadi hidrogen dan nanokarbon. Skripsi Departemen Teknik Gas dan Petrokimia UI

- Takenaka S., Serizawa M., Otsuka K. (2004). Formation of filamentous carbons over supported Fe catalyst through methane decomposition. *Journal of Catalysis* 222: 520-531
- Xu and Froment G.B. (1989). Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas+Shift: I. Intrinsic Kinetics. *AIChE J*, 35, 1: 88-96
- Wang Y., F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu. The Large Scale Production of Carbon Nanotubes in a Nano Agglomerate Fluidized Bed Reactor. *Chemical Physics Letters* 2002; 364:568-572.
- Weizhong, Qian, et al. Production of Hydrogen and Carbon Nanotubes from Methane Decomposition in a Two-Stage Fluidized Bed Reactor. *Applied Catalysis A: General* 2004; 260:223-228.
- 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.
- Wijaya, Felany. (2008). Pengaruh perlakuan ultrasonik pada preparasi katalis Ni-Cu-Al₂O₃ dengan metode kopresipitasi terhadap kualitas karbon nanotube pada reaksi dekomposisi katalitik metana. Skripsi Departemen Teknik Kimia UI
- Wyszynski dan Jamal. *International Journal of Hydrogen Energy* 1994; 19:557.
- Zavarukhin, Sergei G. dan Gennedy G. Kushinov. The Kinetic Model of Formation of Nanofibrous Carbon from CH₄-H₂ Mixture Over a High-Loaded Nickel Catalyst with Consideration for The Catalyst Deactivation. *Applied Catalysis A: General* 2004; 272:219-227.
- Zhang D, et al. (2006). Preparation and Desalination Performance of Multiwall Carbon Nanotubes. *Material Chemistry and Physics* 97:415-419

LAMPIRAN A

PEMODELAN KINETIKA

Tahap Pembatas Laju Reaksi	Model Persamaan Laju Reaksi
Adsorpsi Metana	$r_{C,M} = r_{CH_4} = \frac{\left(k_M^+ P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r K_2} P_{H_2}^2 \right)}{\left(1 + \frac{K_r''}{K_r} \frac{K_H^2}{K_3 K_4 K_5} \left(K_H^{-1/2} P_{H_2}^{-1/2} + \frac{1}{K_2} \right) P_{H_2}^2 \right)}$
Reaksi Permukaan CH ₄ I menjadi CH ₃ I dan HI	$r_{C,M} = r_{CH_4I} = \frac{k_M^+ K_{CH_4} P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r} P_{H_2}^2}{\left(1 + \frac{1}{K_r} P_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$
Reaksi Permukaan CH ₃ I menjadi CH ₂ I dan HI	$r_{C,M} = r_{CH_3I} = \frac{k_M^+ K_{CH_4} \frac{K_2}{K_H^{1/2}} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{1/2}} - \frac{k_M^-}{K_r} \frac{1}{K_3} P_{H_2}^{3/2}}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4}}{K_H^{1/2}} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{1/2}} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$
Reaksi Permukaan CH ₂ I menjadi CHI dan HI	$r_{C,M} = r_{CH_2I} = \frac{\left(k_M^+ K_{CH_4} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} - \frac{k_M^-}{K_r} P_{H_2} \right)}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4}}{K_H^{1/2}} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{1/2}} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$
Reaksi Permukaan CHI menjadi CI dan HI	$r_{C,M} = r_{CHI} = \frac{\left[k_M^+ K_{CH_4} K_r'' \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{3/2}} \right] - \left[k_M^- P_{H_2}^{1/2} \right]}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4}}{K_H^{1/2}} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{1/2}} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$
Desorpsi Karbon	$r_{C,M} = r_{Cl} = \frac{\left(\frac{k_M^+ K_{CH_4} K_r'' P_{CH_4}}{k_M^- K_H^{1/2} K_C P_{H_2}^2} - 1 \right)}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4}}{K_H^{1/2}} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{1/2}} + \frac{K_{CH_4} K_r'' P_{CH_4}}{K_H^{1/2} P_{H_2}^2} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)}$
Desorpsi Hidrogen	$r_{C,M} = r_{HI} = \frac{k_M^+ K_r^{1/2} K_{CH_4}^{1/2} K_H^{3/4} P_{CH_4}^{1/2} - k_M^- P_{H_2}}{\left(1 + \frac{K_{CH_4}^{3/4} K_2^2}{K_r^4 K_r^{1/4} K_H^{3/8}} P_{CH_4}^{3/4} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$

LAMPIRAN B

KALIBRASI ALAT

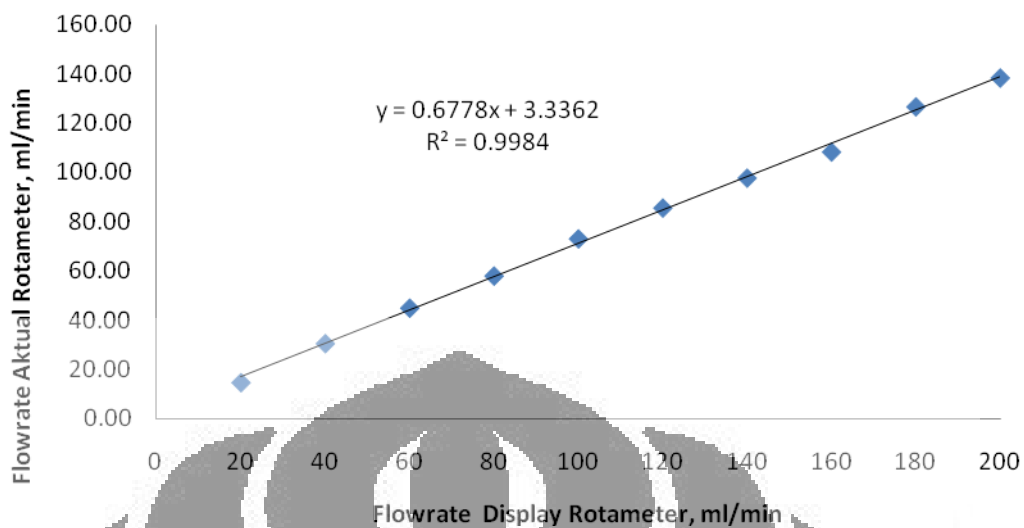
1. Kalibrasi Flowmeter

Berikut adalah data kalibrasi yang dilakukan dengan kayalis yang berisi unggul, dapat dilihat pada tabel B.1 dan grafik B.1 di bawah ini.

Tabel B.1. Data hasil kalibrasi flowmeter

Flowmeter	Bubble Soap						
	V (ml)	t (s)	Laju Alir Aktual (ml/s)	Laju Alir Aktual (ml/min)	Laju Alir Aktual (l/h)	Laju Alir Aktual Rata-rata (ml/min)	Laju Alir Aktual Rata-rata (l/h)
20,0	5	20.30	0.25	14.78	0.89	14.73	0.88
	5	20.30	0.25	14.78	0.89		
	5	20.50	0.24	14.63	0.88		
40,0	5	9.80	0.51	30.61	1.84	30.61	1.84
	5	9.80	0.51	30.61	1.84		
	5	9.80	0.51	30.61	1.84		
60,0	5	6.70	0.75	44.78	2.69	45.00	2.70
	5	6.60	0.76	45.45	2.73		
	5	6.70	0.75	44.78	2.69		
80,0	5	5.10	0.98	58.82	3.53	58.07	3.48
	5	5.20	0.96	57.69	3.46		
	5	5.20	0.96	57.69	3.46		
100,0	5	4.10	1.22	73.17	4.39	73.17	4.39
	5	4.10	1.22	73.17	4.39		
	5	4.10	1.22	73.17	4.39		
120,0	10	3.50	1.43	85.71	5.14	85.71	5.14
	10	3.50	1.43	85.71	5.14		
	10	3.50	1.43	85.71	5.14		
140,0	10	3.00	1.67	100.00	6.00	97.85	5.87
	10	3.10	1.61	96.77	5.81		
	10	3.10	1.61	96.77	5.81		
160,0	10	2.80	1.79	107.14	6.43	108.47	6.51
	10	2.80	1.79	107.14	6.43		
	10	2.70	1.85	111.11	6.67		
180,0	15	2.40	2.08	125.00	7.50	126.81	7.61
	15	2.30	2.17	130.43	7.83		
	15	2.40	2.08	125.00	7.50		
200,0	15	2.20	2.27	136.36	8.18	138.53	8.31
	15	2.20	2.27	136.36	8.18		
	15	2.10	2.38	142.86	8.57		

Universitas Indonesia



Gambar B.1. Grafik hasil kalibrasi flowmeter

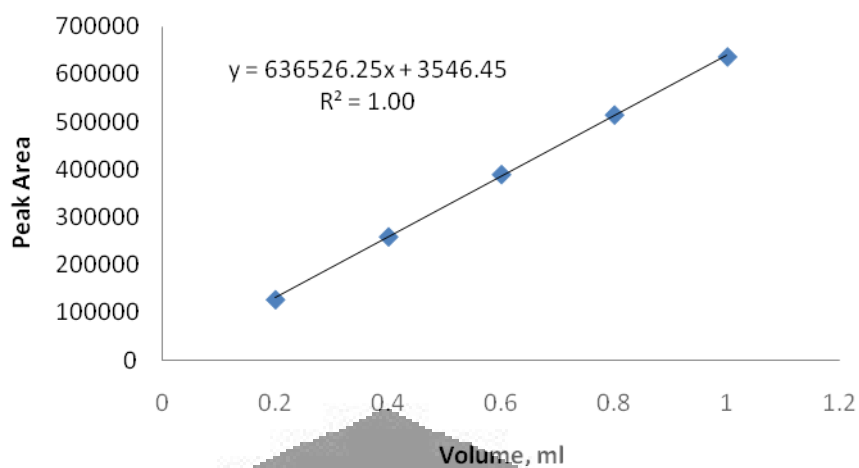
2. Kalibrasi GC

Data hasil kalibrasi kromatografi gas dapat dilihat pada Tabel B.2 sampai Tabel B. 5 dan Gambar B.2 sampai Gambar B.5, dimana senyawa yang dikalibrasi adalah CH_4 , H_2 , CO_2 dan CO , dengan hasil sebagai berikut:

2.1 Kalibrasi CH_4

Tabel B.2. Data hasil kalibrasi GC komponen gas CH_4

Volume	Peak Area			Rata-rata Peak Area
	PA1	PA2	PA3	
0,20	127291	127645		127468
0,40	265312	253235		259273.5
0,60	388138	391078		389608
0,80	512092	517230		514661
1,00	639384	633217		636300.5

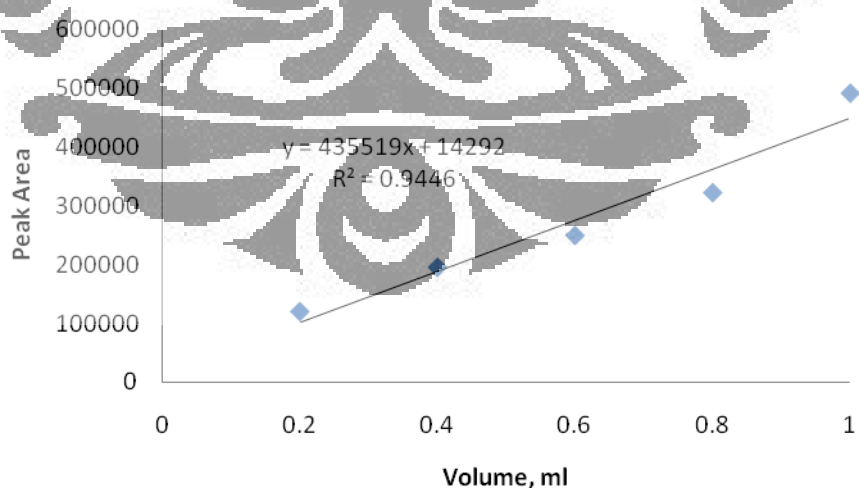


Gambar B.2. Grafik kalibrasi GC komponen gas CH₄

2.2 Kalibrasi H₂

Tabel B.3. Data hasil kalibrasi GC komponen gas H₂

Volume	Peak Area			Rata-rata Peak Area
	PA1	PA2	PA3	
0,20	198050	83754	77234	119679.3333
0,40	208575	178602	198050	195075.6667
0,60	246250	206203	295823	249425.3333
0,80	283797	276228	406583	322202.6667
1,00	403834	406583	664487	491634.6667

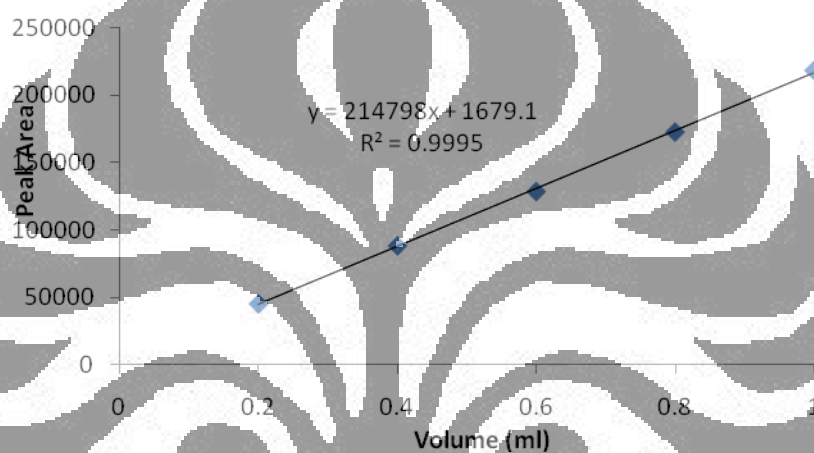


Gambar B.3. Grafik hasil kalibrasi GC komponen gas H₂

2.3 Kalibrasi CO

Tabel B.4. Data hasil kalibrasi GC komponen gas CO

Volume	Peak Area			Rata-rata Peak Area
	PA1	PA2	PA3	
0,20	46679	44157		45418.0000
0,40	89242	87327		88284.5000
0,60	127776	129158		128467.0000
0,80	174799	170248		172523.5000
1,00	219069	217124		218096.5000

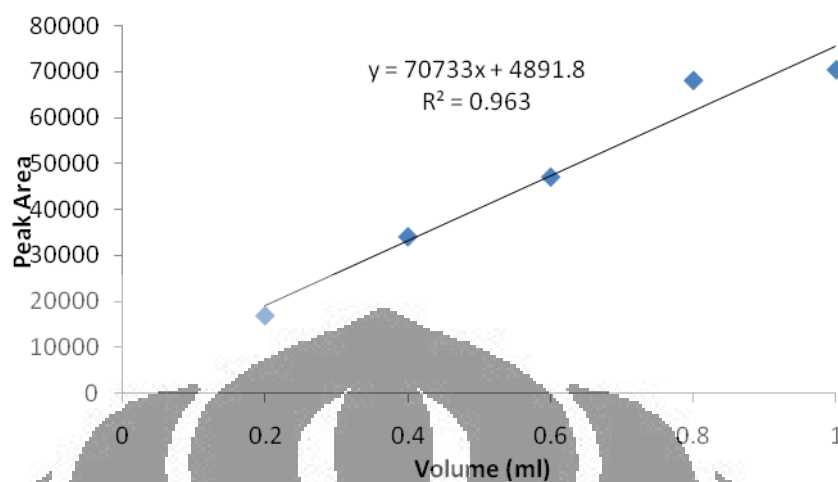


Gambar B.4. Grafik hasil kalibrasi GC komponen gas CO

2.4 Kalibrasi CO₂

Tabel B.5. Data hasil kalibrasi GC komponen gas CO₂

Volume	Peak Area			Rata-rata Peak Area
	PA1	PA2	PA3	
40,00	16419	17230		16824.5000
60,00	34568	33560		34064.0000
80,00	50233	43947		47090.0000
100,00	66962	69398		68180.0000
120,00	63022	77977		70499.5000



Gambar B.5. Grafik hasil kalibrasi GC komponen gas CO₂

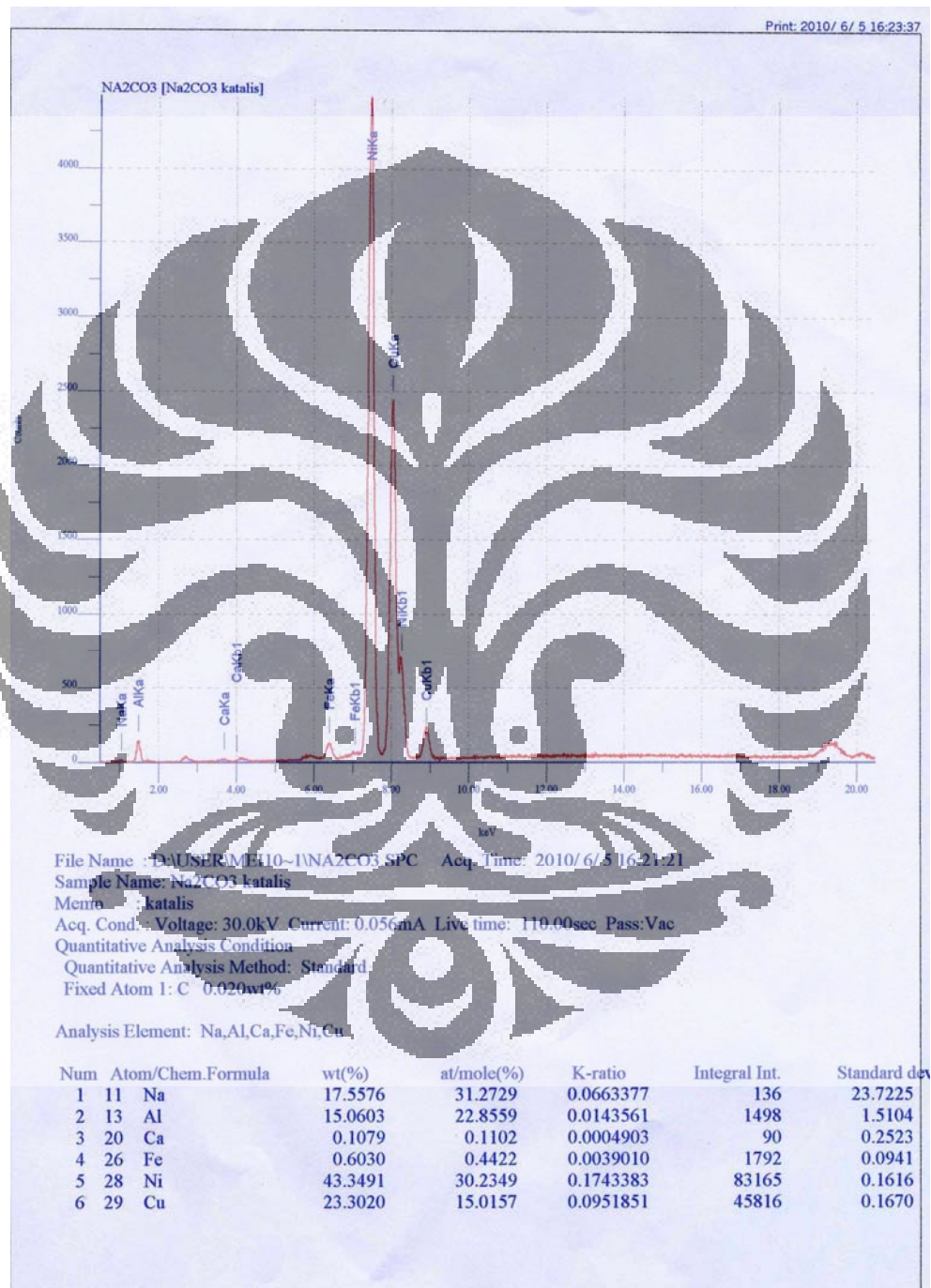
2.5 Response Factor

Tabel B.6. Response factor

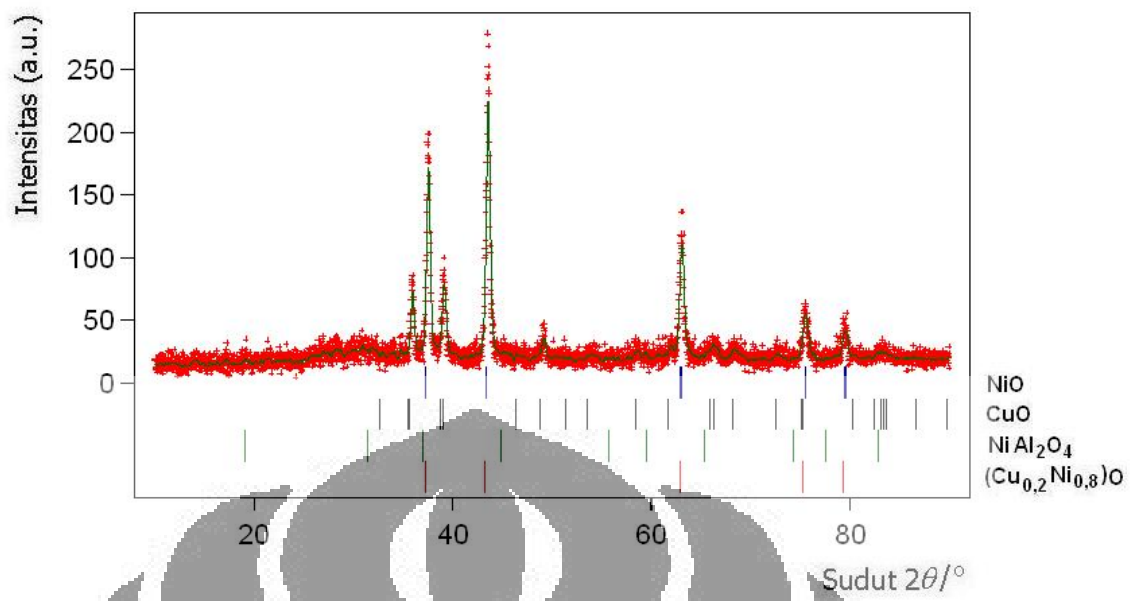
Gas	Response Factor	RRF
CH ₄	636526.25	1.00000000
H ₂	435519.00	0.68421216
CO	214798.00	0.33745348
CO ₂	54785.00	0.08606872

LAMPIRAN C

KARAKTERISASI KATALIS



Gambar C.1. Grafik hasil karakterisasi menggunakan XRF



Gambar C.2. Grafik hasil karakterisasi menggunakan XRD

LAMPIRAN D

DATA HASIL UJI KINETIKA PENDAHULUAN

1. Variasi Diameter Partikel

Kondisi percobaan

W/F : 6.67 gr.min/ml

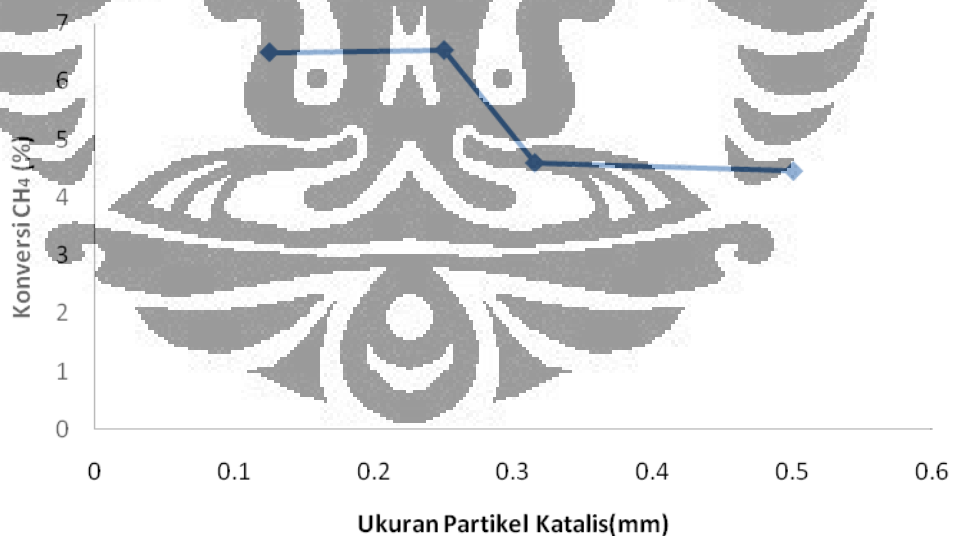
T : 700 °C

P : 1 bar

Q : 45 min/ml

Tabel D.1. Hasil Uji Kinetika Pendahuluan

Diameter Partikel (mm)	Konversi (%)
0.125	6.503
0.250	6.540
0.315	4.593
0.500	4.451



Gambar D.1. Grafik Variasi Diameter Partikel Kinetika Pendahuluan

2. Variasi laju alir

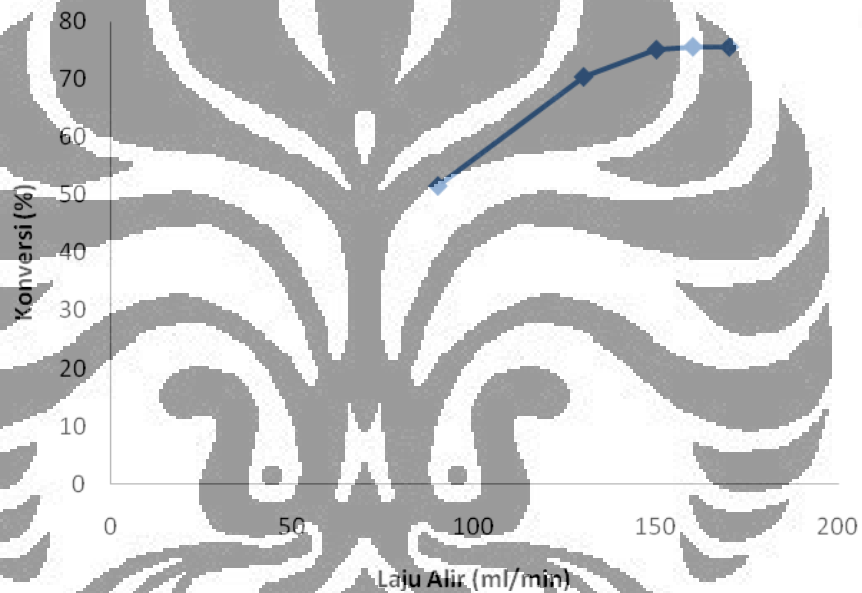
W/F : 6.67 gr.min/ml

Universitas Indonesia

T : 700 °C
P : 1 bar
d_p : 0.250 mm

Tabel D.2. Hasil Uji Kinetika Pendahuluan

Laju Alir (ml/min)	Konversi (%)
90	51.57
130	70.47
150	75.18
160	75.68
170	75.65



Gambar D.2. Grafik Variasi Laju Alir Kinetika Pendahuluan

LAMPIRAN E DATA KINETIKA

T Reaksi, °C	t Pengambilan Data, menit ke-	Konversi, X_{CH_4}	-rCH ₄ , mol/gr kat.menit	Tekanan Parsial		
				P CH ₄	P H ₂	P CO
650	0	1.567989	0.0017	0.98432	4.21E-05	8.74E-29
	5	1.386635	0.0015	0.986134	4.24E-05	8.59E-29
	10	1.347307	0.0015	0.986527	4.43E-05	8.02E-29
	15	1.32652	0.0015	0.986735	4.33E-05	8.12E-29
	20	1.321473	0.0015	0.986785	4.43E-05	8.15E-29
	25	1.302376	0.0015	0.986976	4.49E-05	7.72E-29
	30	1.303959	0.0014	0.98696	4.38E-05	7.68E-29
	35	1.301829	0.0015	0.986982	4.49E-05	7.45E-29
	40	1.297516	0.0014	0.987025	4.39E-05	6.91E-29
	45	1.384805	0.0015	0.986152	4.28E-05	7.09E-29
	50	1.269152	0.0014	0.987308	4.34E-05	6.59E-29
	55	1.274756	0.0014	0.987252	4.34E-05	6.6E-29
	60	1.203927	0.0013	0.987961	4.42E-05	2.26E-29
660	0	1.53495	0.0018	0.98465	4.6E-05	1.03E-28
	5	1.368771	0.0016	0.986312	4.54E-05	9.06E-29
	10	1.326711	0.0015	0.986733	4.54E-05	8.64E-29
	15	1.278471	0.0014	0.987215	4.43E-05	8.35E-29
	20	1.241284	0.0014	0.987587	4.54E-05	7.69E-29
	25	1.222968	0.0014	0.98777	4.55E-05	7.29E-29
	30	1.206034	0.0014	0.98794	4.43E-05	7.34E-29
	35	1.200535	0.0014	0.987995	4.61E-05	6.83E-29
	40	1.243224	0.0015	0.987568	4.61E-05	7.26E-29
	45	1.197027	0.0014	0.98803	4.61E-05	6.9E-29
	50	1.185886	0.0014	0.988141	4.61E-05	6.72E-29
	55	1.195054	0.0014	0.988049	4.61E-05	6.71E-29
	60	1.193643	0.0014	0.988064	4.55E-05	6.34E-29

Universitas Indonesia

T Reaksi, °C	t Pengambilan Data, menit ke-	Konversi, X_{CH_4}	-rCH ₄ , mol/gr kat.menit	Tekanan Parsial		
				P CH ₄	P H ₂	P CO
670	0	2.156151	0.0024	0.978438	4.43E-05	1.36E-28
	5	1.854399	0.0021	0.981456	4.49E-05	1.16E-28
	10	1.770842	0.0020	0.982292	4.38E-05	1.11E-28
	15	1.665877	0.0019	0.983341	4.49E-05	9.15E-29
	20	1.683964	0.0019	0.98316	4.44E-05	9.85E-29
	25	1.694966	0.0019	0.98305	4.49E-05	9.39E-29
	30	1.643334	0.0018	0.983567	4.44E-05	8.6E-29
	35	1.615445	0.0018	0.983846	4.44E-05	8.49E-29
	40	1.630641	0.0018	0.983694	4.44E-05	9.06E-29
	45	1.600335	0.0018	0.983997	4.39E-05	8.14E-29
	50	1.57508	0.0018	0.984249	4.44E-05	8E-29
	55	1.646493	0.0019	0.983535	4.5E-05	7.78E-29
60	1.541632	0.0018	0.984584	4.56E-05	7.92E-29	
680	0	2.123772	0.0023	0.978762	4.28E-05	1.08E-28
	5	1.924278	0.0021	0.980757	4.34E-05	9.97E-29
	10	1.821999	0.0020	0.98178	4.39E-05	9.7E-29
	15	1.745656	0.0020	0.982543	4.44E-05	8.61E-29
	20	1.707119	0.0019	0.982929	4.45E-05	8.31E-29
	25	1.688436	0.0019	0.983116	4.34E-05	7.94E-29
	30	1.674157	0.0019	0.983258	4.44E-05	8.74E-29
	35	1.657272	0.0018	0.983427	4.39E-05	7.61E-29
	40	1.659808	0.0018	0.983402	4.34E-05	7.96E-29
	45	1.643988	0.0018	0.98356	4.34E-05	7.69E-29
	50	1.601806	0.0018	0.983982	4.4E-05	7.1E-29
	55	1.617283	0.0018	0.983827	4.39E-05	7.45E-29
60	1.534645	0.0017	0.984654	4.39E-05	7.44E-29	

T Reaksi, °C	t Pengambilan Data, menit ke-	Konversi, X_{CH_4}	-rCH ₄ , mol/gr kat.menit	Tekanan Parsial		
				P CH ₄	P H ₂	P CO
690	0	2.238179	0.0025	0.977618	4.49E-05	1.39E-28
	5	2.020559	0.0023	0.979794	4.43E-05	1.3E-28
	10	1.797741	0.0020	0.982023	4.43E-05	1.13E-28
	15	1.733535	0.0020	0.982665	4.49E-05	1.03E-28
	20	1.754787	0.0019	0.982452	4.38E-05	9.95E-29
	25	1.701972	0.0019	0.98298	4.33E-05	9.95E-29
	30	1.665092	0.0019	0.983349	4.49E-05	9.35E-29
	35	1.670595	0.0019	0.983294	4.38E-05	9.69E-29
	40	1.644026	0.0019	0.98356	4.5E-05	8.57E-29
	45	1.618451	0.0018	0.983815	4.44E-05	8.54E-29
	50	1.584692	0.0018	0.984153	4.55E-05	8.83E-29
	55	1.569874	0.0018	0.984301	4.5E-05	8.5E-29
	60	1.536683	0.0017	0.984633	4.38E-05	8.49E-29
700	0	2.175946	0.0025	0.978241	4.47E-05	1.6E-28
	5	1.71113	0.0019	0.982889	4.26E-05	1.2E-28
	10	1.638929	0.0018	0.983611	4.22E-05	1.1E-28
	15	1.646977	0.0017	0.98353	4.18E-05	8.77E-29
	20	1.598931	0.0017	0.984011	4.17E-05	1E-28
	25	1.555368	0.0017	0.984446	4.22E-05	1.04E-28
	30	1.557906	0.0017	0.984421	4.18E-05	8.94E-29
	35	1.551531	0.0017	0.984485	6.01E-07	6.35E-27
	40	1.547832	0.0016	0.984522	4.18E-05	8.74E-29
	45	1.545899	0.0016	0.984541	4.13E-05	9.38E-29
	50	1.519906	0.0016	0.984801	4.28E-05	8.7E-29
	55	1.508347	0.0016	0.984917	4.23E-05	8.62E-29
	60	1.544495	0.0016	0.984555	4.13E-05	8.27E-29

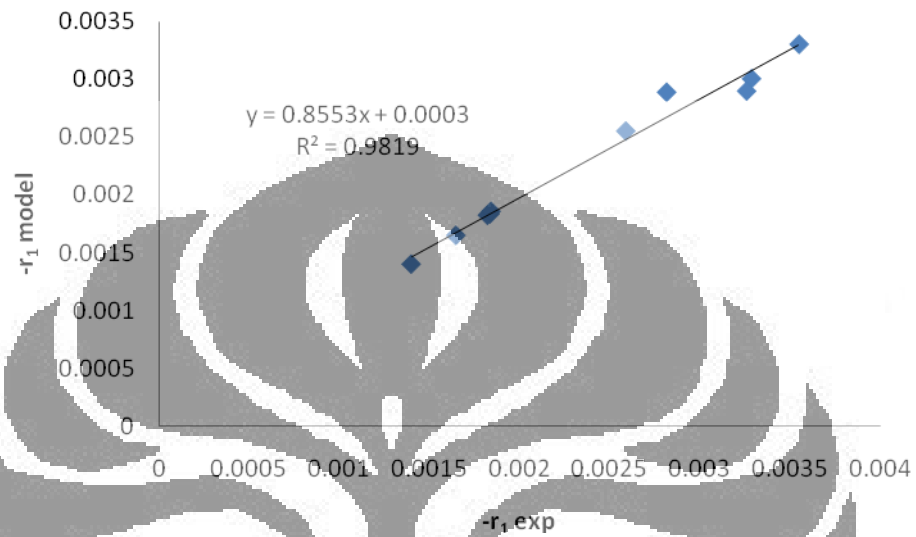
T Reaksi, °C	t Pengambilan Data, menit ke-	Konversi, X_{CH_4}	-rCH ₄ , mol/gr kat.menit	Tekanan Parsial		
				P CH ₄	P H ₂	P CO
710	0	3.532252	0.111239	0.964677	4.58E-05	9.88E-29
	5	3.220359	0.110203	0.967796	4.5E-05	1.7E-28
	10	3.174248	0.108895	0.968258	4.45E-05	1.42E-28
	15	3.038183	0.10642	0.969618	4.34E-05	1.42E-28
	20	2.902094	0.109201	0.970979	4.44E-05	1.43E-28
	25	2.82328	0.110655	0.971767	4.5E-05	1.38E-28
	30	2.700366	0.109428	0.972996	4.45E-05	1.22E-28
	35	2.586796	0.109555	0.974132	4.45E-05	1.22E-28
	40	2.567343	0.109577	0.974327	4.45E-05	1.24E-28
	45	2.400155	0.111137	0.975998	4.5E-05	1.14E-28
	50	2.25633	0.108586	0.977437	4.39E-05	1.07E-28
	55	2.148603	0.112834	0.978514	4.56E-05	9.81E-29
	60	2.044141	0.110166	0.979559	4.45E-05	9.46E-29
720	0	3.613786	0.1084	0.963862	4.47E-05	7.85E-29
	5	3.05767	0.107696	0.969423	4.39E-05	1.42E-28
	10	2.902787	0.107868	0.970972	4.4E-05	1.25E-28
	15	2.813328	0.106667	0.971867	4.37E-05	5.79E-29
	20	2.680942	0.110817	0.973191	4.51E-05	1.1E-28
	25	2.60958	0.10953	0.973904	4.45E-05	1.06E-28
	30	2.522706	0.109627	0.974773	4.45E-05	1.01E-28
	35	2.411411	0.111124	0.975886	4.51E-05	9.93E-29
	40	2.325152	0.107203	0.976748	4.34E-05	1.01E-28
	45	2.202959	0.107337	0.97797	4.35E-05	8.83E-29
	50	2.09198	0.108769	0.97908	4.4E-05	9.17E-29
	55	2.014992	0.108854	0.97985	4.4E-05	8.29E-29
	60	1.949375	0.110272	0.980506	4.45E-05	8.07E-29

T Reaksi, °C	t Pengambilan Data, menit ke-	Konversi, X_{CH_4}	-rCH ₄ , mol/gr kat.menit	Tekanan Parsial		
				P CH ₄	P H ₂	P CO
730	0	4.430226	0.107482	0.955698	4.48E-05	8.62E-29
	5	4.491512	0.106103	0.955085	4.42E-05	8.44E-29
	10	4.192917	0.109096	0.958071	4.53E-05	7.86E-29
	15	3.913836	0.109414	0.960862	4.51E-05	1.46E-28
	20	3.725405	0.109628	0.962746	4.54E-05	6.63E-29
	25	3.453225	0.109938	0.965468	4.51E-05	1.45E-28
	30	3.231337	0.110191	0.967687	4.51E-05	1.22E-28
	35	3.029787	0.11042	0.969702	4.51E-05	1.21E-28
	40	2.83198	0.110645	0.97168	4.51E-05	1.17E-28
	45	2.678879	0.109452	0.973211	4.45E-05	1.15E-28
	50	2.478858	0.111048	0.975211	4.51E-05	1.06E-28
	55	2.366394	0.111176	0.976336	4.51E-05	9.9E-29
	60	2.246343	0.108597	0.977537	4.4E-05	9.6E-29
740	0	5.719003	0.107358	0.94281	4.54E-05	6.59E-29
	5	5.177668	0.106641	0.948223	4.49E-05	6.17E-29
	10	4.762785	0.105802	0.952372	4.43E-05	5.93E-29
	15	4.365531	0.106243	0.956345	4.43E-05	5.63E-29
	20	3.980425	0.109338	0.960196	4.54E-05	5.39E-29
	25	3.561404	0.108459	0.964386	4.46E-05	1.19E-28
	30	3.295407	0.106138	0.967046	4.35E-05	1.19E-28
	35	3.020624	0.109067	0.969794	4.46E-05	1.1E-28
	40	2.790763	0.110692	0.972092	4.51E-05	1.12E-28
	45	2.585702	0.109556	0.974143	4.46E-05	8.65E-29
	50	2.454333	0.108366	0.975457	4.41E-05	8.68E-29
	55	2.270746	0.10857	0.977293	4.4E-05	8.59E-29
	60	2.130589	0.111444	0.978694	4.51E-05	8.39E-29

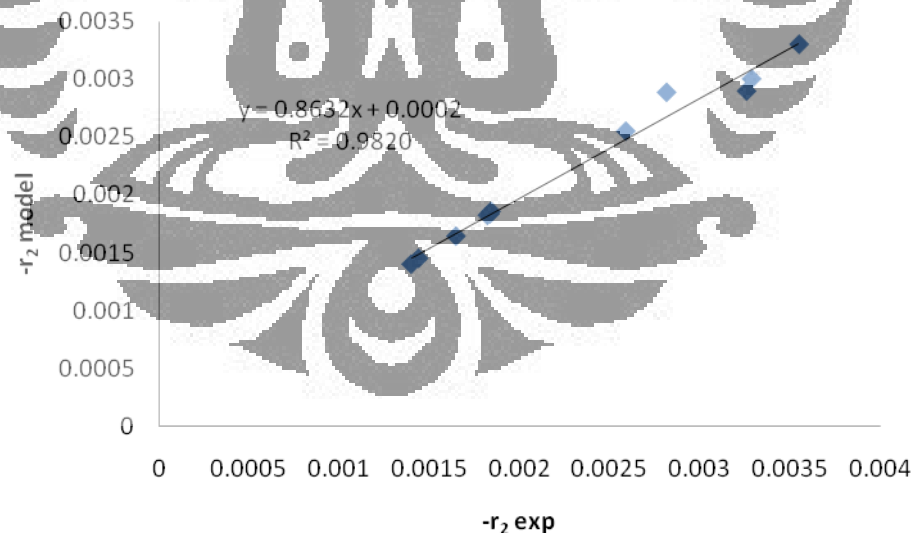
T Reaksi, °C	t Pengambilan Data, menit ke-	Konversi, X_{CH_4}	-rCH ₄ , mol/gr kat.menit	Tekanan Parsial		
				P CH ₄	P H ₂	P CO
750	0	5.952404	0.10577	0.940476	4.48E-05	1.1E-28
	5	5.532318	0.106243	0.944677	4.48E-05	9.95E-29
	10	5.072978	0.108094	0.94927	4.53E-05	9.24E-29
	15	4.561523	0.108676	0.954385	4.51E-05	2E-28
	20	4.15853	0.107788	0.958415	4.48E-05	8.37E-29
	25	3.794011	0.10955	0.96206	4.5E-05	1.75E-28
	30	3.504425	0.111271	0.964956	4.56E-05	1.66E-28
	35	3.222492	0.110201	0.967775	4.5E-05	1.51E-28
	40	2.993648	0.110461	0.970064	4.5E-05	1.38E-28
	45	2.802517	0.114991	0.971975	4.68E-05	1.37E-28
	50	2.622529	0.112288	0.973775	4.56E-05	1.25E-28
	55	2.45937	0.11107	0.975406	4.5E-05	1.22E-28
	60	2.343988	0.111201	0.97656	4.5E-05	1.12E-28

LAMPIRAN F

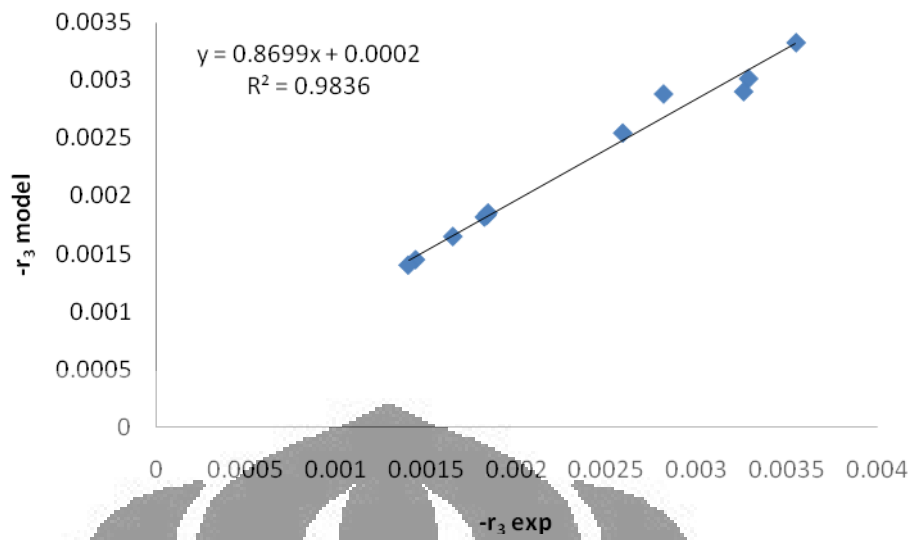
FITTING DATA



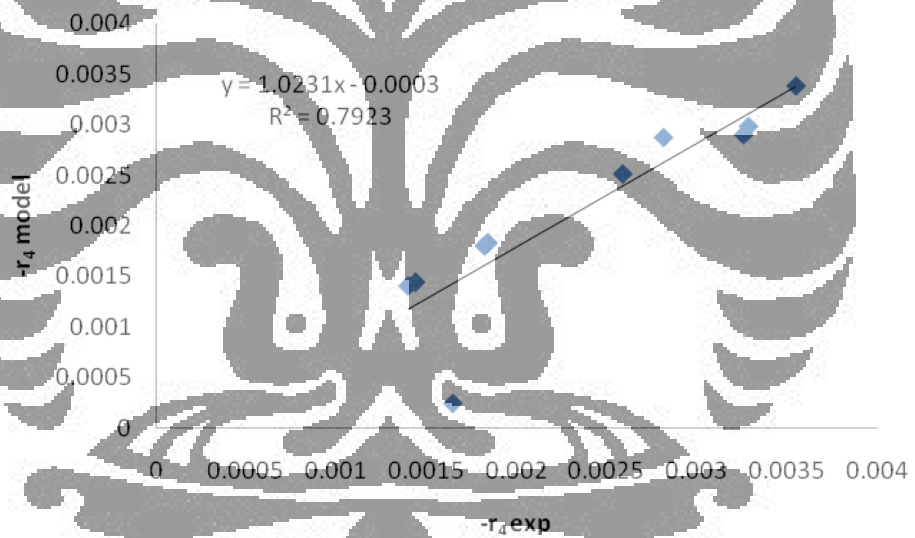
Grafik F.1. Fitting model 1



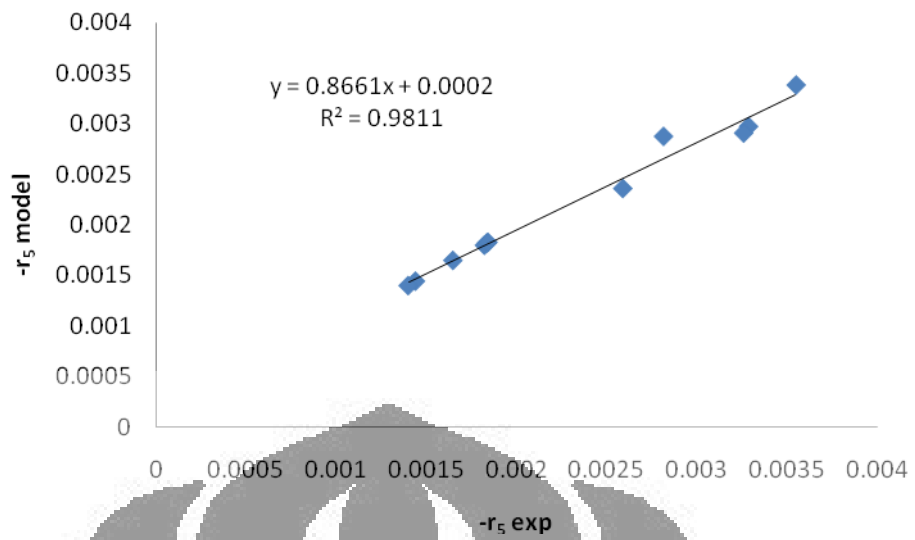
Grafik F.2. Fitting model 2



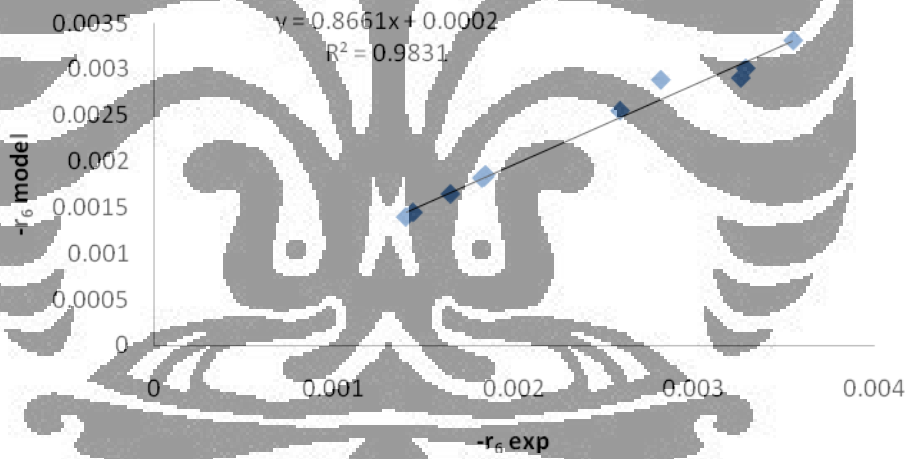
Grafik F.3. Fitting model 3



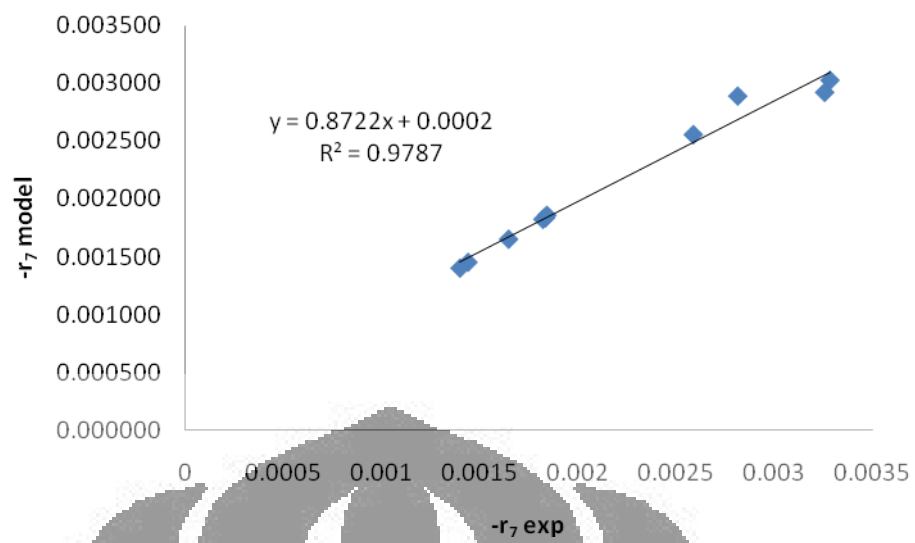
Grafik F.4. Fitting model 4



Grafik F.5. Fitting model 5



Grafik F.6. Fitting model 6



Grafik F.7. Fitting model 7

LAMPIRAN G
PERHITUNGAN KOEFISIEN PARAMETER KINETIKA MODEL 1

T	1/T	kM+	ln kM+	kM-	ln kM-	Kr'	ln Kr'	Kr''	ln Kr''	K2	ln K2	K3	ln K3	K4	ln K4	K5	ln K5	KH	ln KH
650	0.00154	0.00147	-6.52403	0.09969	-2.30573	0.08777	-2.43299	0.11220	-2.18745	0.10006	-2.30201	0.08777	-2.43299	0.08777	-2.43299	0.08777	-2.43299	0.11764	-2.14011
660	0.00152	0.00141	-6.56063	0.09983	-2.30429	0.08745	-2.43663	0.11230	-2.18657	0.09991	-2.30352	0.08745	-2.43663	0.08745	-2.43663	0.08745	-2.43663	0.11795	-2.13746
670	0.00149	0.00186	-6.28484	0.09986	-2.30395	0.08735	-2.43780	0.11229	-2.18667	0.09987	-2.30384	0.08735	-2.43780	0.08735	-2.43780	0.08735	-2.43780	0.11802	-2.13691
680	0.00147	0.00185	-6.29122	0.09927	-2.30987	0.08869	-2.42256	0.11172	-2.19175	0.10049	-2.29770	0.08869	-2.42256	0.08869	-2.42256	0.08869	-2.42256	0.11640	-2.15074
690	0.00145	0.00189	-6.27251	0.09975	-2.30508	0.08714	-2.44026	0.11254	-2.18442	0.09998	-2.30274	0.08714	-2.44026	0.08714	-2.44026	0.08714	-2.44026	0.11819	-2.13550
700	0.00143	0.00167	-6.39270	0.10024	-2.30016	0.09202	-2.38573	0.10772	-2.22824	0.09960	-2.30663	0.09202	-2.38573	0.09202	-2.38573	0.09202	-2.38573	0.11200	-2.18924
710	0.00141	0.00296	-5.82135	0.08024	-2.52271	0.06220	-2.77738	0.09929	-2.30971	0.07933	-2.53417	0.06220	-2.77738	0.06220	-2.77738	0.06220	-2.77738	0.11012	-2.20616
720	0.00139	0.00261	-5.94735	0.09852	-2.31749	0.09057	-2.40159	0.11098	-2.19842	0.10129	-2.28976	0.09057	-2.40159	0.09057	-2.40159	0.09057	-2.40159	0.11445	-2.16760
730	0.00137	0.00310	-5.77771	0.09970	-2.30561	0.08727	-2.43876	0.11235	-2.18611	0.10004	-2.30214	0.08727	-2.43876	0.08727	-2.43876	0.08727	-2.43876	0.11789	-2.13800
740	0.00135	0.00299	-5.81406	0.09984	-2.30420	0.08719	-2.43967	0.11225	-2.18700	0.09990	-2.30359	0.08719	-2.43967	0.08719	-2.43967	0.08719	-2.43967	0.11764	-2.14011
750	0.00133	0.00341	-5.68067	0.09995	-2.30313	0.08694	-2.44259	0.11249	-2.18491	0.09978	-2.30477	0.08694	-2.44259	0.08694	-2.44259	0.08694	-2.44259	0.11848	-2.13305