

**PERANCANGAN REAKTOR KATALIS
TERSTRUKTUR UNTUK PRODUKSI KARBON
NANOTUBE DAN HIDROGEN MELALUI PROSES
DEKOMPOSISI KATALITIK METANA**

SKRIPSI

Oleh:

IRA YULIANTI

0404060322



**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
GENAP 2007 / 2008**

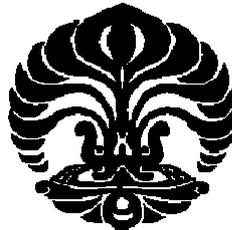
**PERANCANGAN REAKTOR KATALIS
TERSTRUKTUR UNTUK PRODUKSI KARBON
NANOTUBE DAN HIDROGEN MELALUI PROSES
DEKOMPOSISI KATALITIK METANA**

SKRIPSI

Oleh:

IRA YULIANTI

0404060322



**SKRIPSI INI DIAJUKAN UNTUK MELENGKAPI SEBAGIAN
PERSYARATAN MENJADI SARJANA TEKNIK**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
GENAP 2007 / 2008**

PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI

Saya menyatakan dengan sesungguhnya bahwa skripsi dengan judul:

PERANCANGAN REAKTOR KATALIS TERSTRUKTUR UNTUK PRODUKSI KARBON NANOTUBE DAN HIDROGEN MELALUI PROSES DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

yang dibuat untuk melengkapi sebagian persyaratan menjadi Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia, sejauh yang saya ketahui bukan merupakan tiruan atau duplikasi dari skripsi yang sudah dipublikasikan dan atau pernah dipakai untuk mendapatkan gelar kesarjanaan di lingkungan Universitas Indonesia maupun di Perguruan Tinggi atau Instansi manapun, kecuali bagian yang sumber informasinya dicantumkan sebagaimana mestinya.

Depok, 27 Juni 2008

Ira Yulianti
0404060322

PENGESAHAN

Skripsi dengan judul:

**PERANCANGAN REAKTOR KATALIS TERSTRUKTUR UNTUK
PRODUKSI KARBON NANOTUBE DAN HIDROGEN MELALUI
PROSES DEKOMPOSISI KATALITIK METANA**

dibuat untuk melengkapi sebagian persyaratan menjadi Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia dan disetujui untuk diajukan dalam sidang ujian skripsi.

Depok, 20 Juni 2008

Pembimbing

Prof. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA

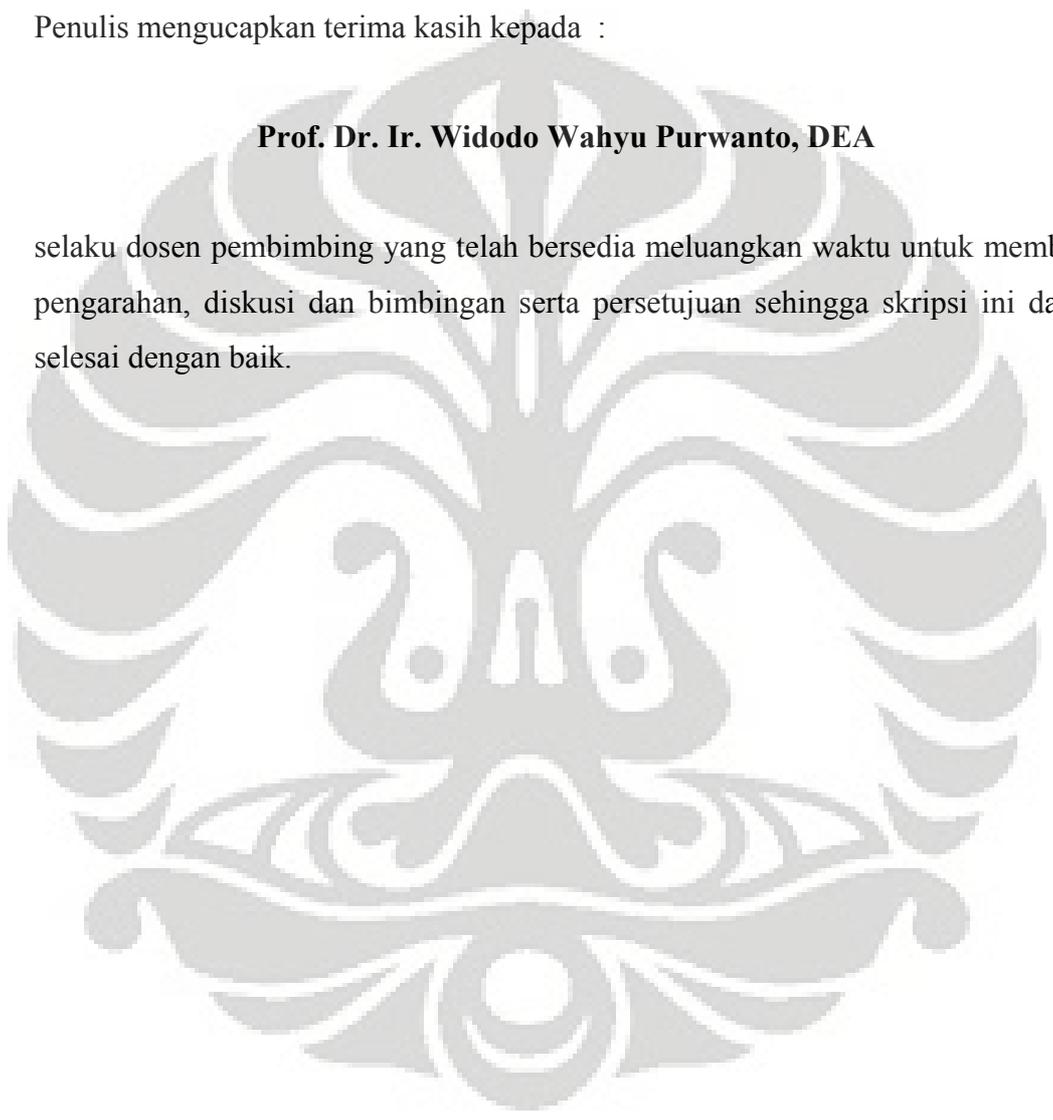
NIP 131 627 86

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada :

Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA

selaku dosen pembimbing yang telah bersedia meluangkan waktu untuk memberi pengarahan, diskusi dan bimbingan serta persetujuan sehingga skripsi ini dapat selesai dengan baik.



ABSTRAK

Ira Yulianti
NPM 0404060322
Departemen Teknik Kimia

Dosen Pembimbing
Pro. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA

PERANCANGAN REAKTOR KATALIS TERSTRUKTUR UNTUK PRODUKSI KARBON NANOTUBE DAN HIDROGEN MELALUI PROSES DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

ABSTRAK

Dekomposisi katalitik metana adalah salah satu alternatif untuk memproduksi hidrogen dan nanokarbon bermutu tinggi secara simultan. Nanokarbon banyak diaplikasikan dalam penyimpanan hidrogen, *support* katalis, alat penyimpan *memory*, penyimpanan emisi, dan industri polimer, sedangkan hidrogen dapat digunakan sebagai umpan pada sel bahan bakar (*fuel cell*) yang ramah lingkungan karena apabila dibakar tidak menghasilkan polutan. Masalah yang biasanya timbul dalam reaksi dekomposisi katalitik metana ini adalah terjadinya deaktivasi katalis akibat deposit karbon dan terjadinya *pressure drop* di dalam reaktor. Penelitian ini bertujuan menguji kinerja reaktor dengan katalis terstruktur untuk mengatasi *pressure drop* di dalam reaktor.

Katalis Ni-Cu-Al dipreparasi dengan menggunakan metode sol-gel dengan perbandingan atomik 2:1:1. Katalis ini dilapisi pada kawat stainless steel yang telah dibentuk dengan metode *dip coating*. Reaksi dilakukan dengan mengalirkan metana ke dalam reaktor pada temperatur 650 °C dan 700°C serta tekanan atmosferik. Produk gas dianalisis dengan menggunakan *gas chromatography* yang terpasang secara *online* dengan aliran keluar reaktor.

Penggunaan katalis terstruktur pada dua temperatur berbeda ini dapat menghasilkan konversi metana hingga 87.55 % dan 94.87%. Produk dari reaksi dekomposisi katalitik metana berupa hidrogen memiliki kemurnian hingga 87.53% dan 95.14%. Karbon yang dihasilkan memiliki yield 28.45 dan 32.85 gr karbon/gr katalis untuk waktu reaksi 8.4 jam. Untuk reaksi selama 33 jam menghasilkan 201 gr karbon/gr katalis. Karakterisasi dengan menggunakan TEM menunjukkan karbon yang dihasilkan berbentuk *nanotube* dengan diameter 50-100.

Pada reaktor dengan katalis terstruktur ini tidak terjadi *pressure drop* yang dapat mengakibatkan berakhirnya reaksi. Reaksi berakhir karena katalis sudah terdeaktivasi akibat tertutupnya permukaan katalis oleh deposit karbon. *Lifetime* katalis dapat mencapai 33 jam dan masih dapat berlanjut.

Kata kunci : Dekomposisi Metana, Katalis Terstruktur, Karbon Nanotube, Hidrogen

ABSTRACT

Ira Yulianti
NPM 0404060322
Chemical Engineering Department

Counsellor
Prof. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA

DESIGN OF STRUCTURED CATALYST REACTOR FOR CARBON NANOTUBE AND HYDROGEN PRODUCTION THROUGH METHANE CATALYTIC DECOMPOSITION

ABSTRACT

Methane decomposition is an alternative way to produce high quality carbon nanotubes (CNTs) and hydrogen simultaneously. CNTs can be used for various applications such as hydrogen storage, electronic device, composite materials, field emission source, and catalyst support. Hydrogen can be used as the future clean energy resource such as for fuel cells, which doesn't emit pollutants when combusted. The problem often found in methane catalytic decomposition is the presence of pressure drop. This problem is expected to be solved by designing a structured catalyst reactor.

In this experiment, Ni-Cu-Al catalyst is prepared by sol-gel method. Stainless steel wiremesh is coated with catalyst by dip coating method and put into a quartz tube reactor. The experiment was done at 650 °C and 700 °C with atmospheric pressure. Methane is fed into the reactor and decomposed by the catalyst. An online chromatograph is used to detect the gas products. The morphology of CNTs is characterized by TEM.

The use of structured catalyst in these two different temperature gives conversion of methane up to 87.55 % and 94.87%. Hydrogen as the product has a purity of 87.53% dan 95.14% . The carbon yields are 28.45 and 32.85 gr carbon / gr catalyst for 8.4 hours of reaction. For 33 hours of reaction, the yield becomes 201 gr carbon/ gr catalyst. TEM characterization shows that the diameter of CNTs are between 50-100 nm for both cases.

Pressure drop isn't found in this structured catalyst reactor which could end the reaction. The reaction ends when the catalyst is deactivated due to carbon deposit on the catalyst. The lifetime of the catalyst can reach 33 hours and can still continue.

Keywords: Methane Decomposition, Structured Catalyst, Carbon Nanotube (CNT), Hydrogen

DAFTAR ISI

JUDUL	i
PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI.....	ii
PENGESAHAN	iii
UCAPAN TERIMA KASIH.....	iv
ABSTRAK	v
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR LAMPIRAN.....	xi
DAFTAR SINGKATAN	xii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Tujuan Penelitian	6
1.4 Batasan Masalah	6
1.5 Sistematika Penulisan	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	8
2.1 Dekomposisi Katalitik Metana	8
2.2 Produk Dekomposisi Katalitik Metana.....	9
2.2.1 Hidrogen	9
2.2.2 Nanokarbon.....	9
2.3 Mekanisme Pertumbuhan Karbon Nanotube pada Dekomposisi Katalitik Metana.....	12
2.4 Katalis Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	15

2.5 Deaktivasi Katalis	17
2.6 Reaktor untuk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana.....	18
2.7 Katalis Terstruktur	22
2.8 Preparasi Katalis dengan metode Sol-Gel.....	23
2.8.1 Bahan Prekursor.....	23
2.8.2 Tahapan Proses Sol Gel	24
2.9 Teknik Pelapisan <i>Dip-Coating</i>	26
BAB III METODE PENELITIAN	28
3.1 Diagram Penelitian.....	28
3.2 Alat dan Bahan.....	29
3.3 Penjelasan Tahap-Tahap Penelitian	30
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	35
4.1 Perancangan Reaktor katalis Terstruktur	35
4.2 Karakterisasi Katalis	37
4.3 Pelapisan Katalis pada Wiremesh	38
4.4 Uji Kinerja Reaktor Tanpa Katalis.....	40
4.5 Uji Kinerja Reaktor dengan Katalis	40
4.5.1 Konversi Metana	41
4.5.2 Kemurnian Hidrogen	42
4.5.3 Yield Karbon.....	43
4.5.4 Karakterisasi Deposit Karbon	44
4.6 Uji Lifetime Katalis	45
BAB V KESIMPULAN.....	47
DAFTAR PUSTAKA	48
LAMPIRAN.....	51

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. 1	Gauze, reaktor katalis terstruktur, nanotube karbon.	4
Gambar 2. 1	Jenis nanotube karbon: (a) SWCNT, (b) MWCNT.	11
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.....	15
Gambar 2.6	Spouted bed reactor: (1) dinding luar reaktor, (2) spouting zone, (3) katalis, (4) electric heater, (5) pre-heater, dan (6) filter.....	19
Gambar 2. 7	Sistem reaktor: (1) fluidized bed reactor, (2) electric heater, (3) flow meter, (4) temperature controller, (5) pre-heater, dan (6) filter.....	20
Gambar 2. 8	Two-staged fluidized bed reactor.....	21
Gambar 2.9	Katalis terstruktur: (a) Bentuk katalis terstruktur dan (b) reaktor berisikan kawat yang dilapisi katalis dengan posisi lurus	23
Gambar 3. 1	Diagram penelitian.....	28
Gambar 3. 2	Rangkaian peralatan.....	31
Gambar 3. 3	Struktur kawat dalam tabung reaktor	31
Gambar 4. 1	Hasil rancangan reaktor katalis terstruktur	36
Gambar 4. 2	Rangkaian alat.....	36
Gambar 4. 3	Substrat setelah <i>dip-coating</i> dan pengeringan.....	38
Gambar 4. 4	Substrat setelah kalsinasi	39
Gambar 4. 5	Substrat (a) sebelum dan (b) sesudah uji reaktor kosong.....	40
Gambar 4. 6	Katalis terstruktur (a) sebelum reaksi (b) setelah reaksi	41
Gambar 4. 7	Profil konversi metana terhadap waktu.....	42
Gambar 4. 8	Profil kemurnian hidrogen terhadap waktu.....	43
Gambar 4. 9	Yield karbon setelah 8.4 jam (1) Percobaan I dan (2) Percobaan II	44
Gambar 4. 10	Hasil TEM pada (a) Percobaan I dan (b) Percobaan II	45
Gambar 4. 11	Profil konversi metana dan kemurnian hidrogen Percobaan III.....	46
Gambar 4. 12	Produk karbon pada Percobaan III.....	46

DAFTAR TABEL

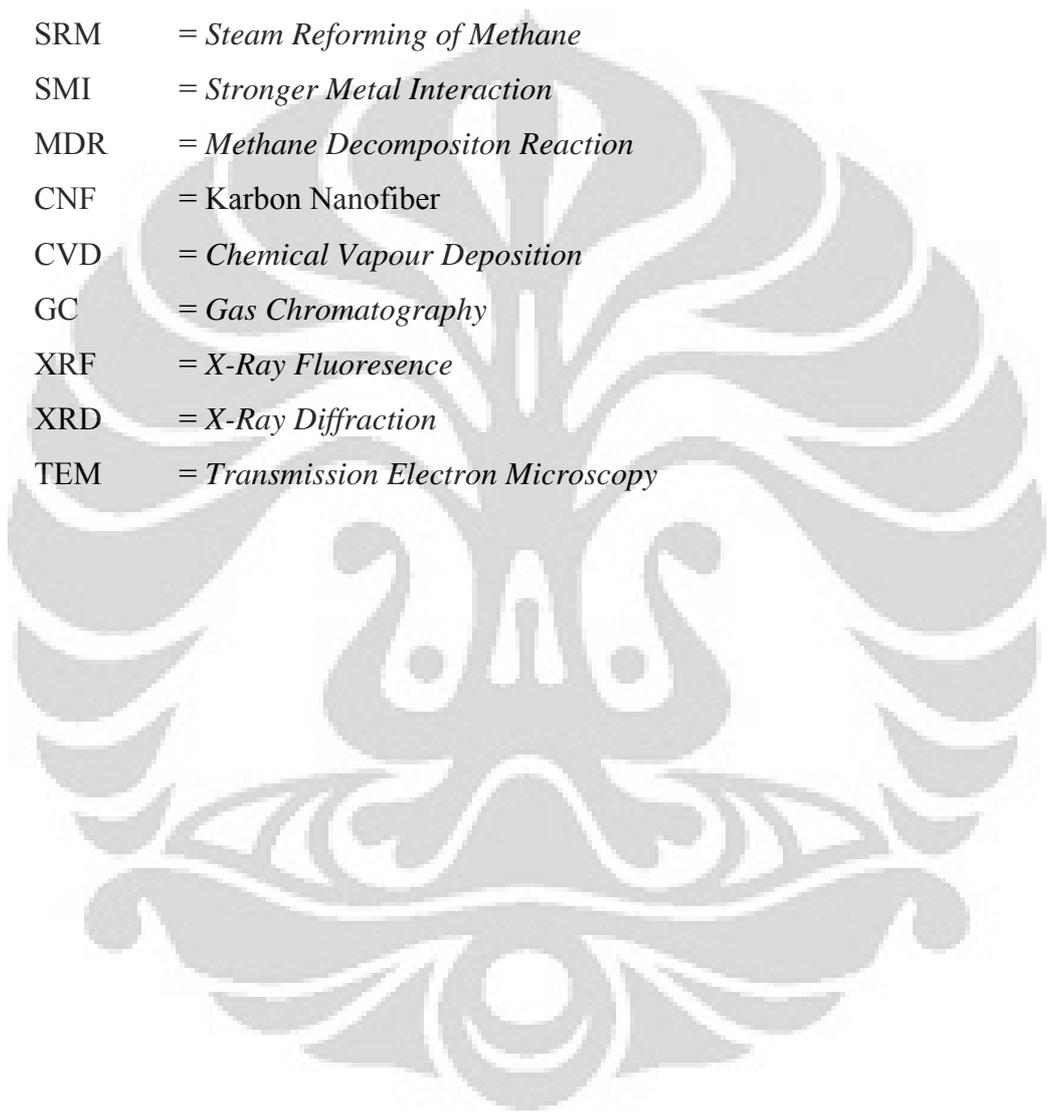
Tabel 4. 1 Komposisi Atomik / Molar Katalis	37
Tabel 4. 2 Hasil XRD	37
Tabel 4. 3 Loading Katalis pada Substrat	39



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A. Perhitungan Dasar.....	51
Lampiran B. Hasil Karakterisasi Katalis	52
B.1. Hasil Karakterisasi XRF.....	52
B.2. Hasil Karakterisasi XRD.....	54
Lampiran C. Kalibrasi Laju Alir.....	56
Lampiran D. Kalibrasi Gas Chromatography	57
D.1. Kalibrasi CH ₄	57
D.2. Kalibrasi H ₂	57
D.3. Kalibrasi CO	58
D.4. Kalibrasi CO ₂	59
D.5. Response Factor	59
Lampiran E. Kesetimbangan Termodinamika.....	60
Lampiran F. Tabel Pengambilan Data	62
F.1 Data Percobaan I (T = 650 °C, t = 8.4 jam).....	62
F.2 Data Percobaan II (T = 700 °C, t = 8.4 jam).....	64
F.3 Data Percobaan III (T = 650 °C, t = 33 jam).....	66

DAFTAR SINGKATAN



CNT	= Karbon Nanotube
SWNT	= <i>Single-walled Nanotube</i>
MWNT	= <i>Multi-walled Nanotube</i>
SRM	= <i>Steam Reforming of Methane</i>
SMI	= <i>Stronger Metal Interaction</i>
MDR	= <i>Methane Decompositon Reaction</i>
CNF	= Karbon Nanofiber
CVD	= <i>Chemical Vapour Deposition</i>
GC	= <i>Gas Chromatography</i>
XRF	= <i>X-Ray Fluoresence</i>
XRD	= <i>X-Ray Diffraction</i>
TEM	= <i>Transmission Electron Microscopy</i>

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pemanasan global menjadi isu utama dalam dekade terakhir. Hal ini disebabkan terutama karena perilaku kita dalam mengkonsumsi energi terutama energi fosil yang mengemisikan karbon dioksida dalam jumlah besar.

Dalam rangka meminimisasi emisi gas rumah kaca karbon dioksida beberapa alternatif yang mungkin ditempuh adalah: penghematan energi, *switching* penggunaan energi kaya karbon seperti minyak dan batubara dengan energi yang kandungan karbonnya lebih rendah seperti gas bumi dan hidrogen, dekarbonisasi energi fosil dengan pembakaran tidak langsung sehingga memungkinkan *capturing* karbon dioksida atau menghindari terbentuknya karbon dioksida, dan penggunaan energi terbarukan.

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 portabel sebagai pengganti baterai. Disamping itu hidrogen telah banyak dipakai sebagai bahan baku dalam jumlah yang besar untuk industri-industri kimia, pengilangan minyak dan makanan.

Walaupun demikian hidrogen tidak tersedia di alam sehingga harus didapatkan dari proses konversi gas bumi, minyak bumi, batubara, atau air. Proses produksi hidrogen yang paling murah dan paling banyak digunakan adalah reformasi metana/kukus yang dikenal dengan proses *steam reforming of methane* (SRM), $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ $\Delta H_{298} = + 206 \text{ kJ/mol}$ (Wyzynski, 1994). Rute

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

Dalam konteks pengembangan produksi hidrogen jangka pendek dan menengah melalui pendekatan dekarbonisasi fosil, salah satu alternatif yang menarik adalah dekomposisi katalitik langsung metana (gas bumi) menjadi hidrogen bebas dan karbon nanotube kualitas tinggi dengan reaksi sebagai berikut (Grujicic, 2002).



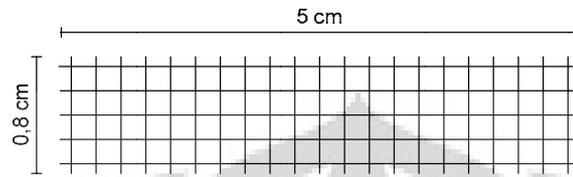
Dalam proses ini pemurnian CO tidak diperlukan lagi dan tidak menghasilkan CO₂ (gas rumah kaca) dikarenakan unsur karbon dalam metana dikonversikan menjadi *advanced material* karbon nanotube. Proses ini berlangsung pada temperatur yang lebih rendah dengan kebutuhan energi yang lebih sedikit (lebih tidak endotermis) dibandingkan dengan proses *steam reforming of methane* (Ermakova, 2002; Li, 2000; Purwanto, 2005). Produk karbon nanotube memiliki struktur yang unik, sifat mekanik dan elektrik yang unggul sehingga berpeluang untuk aplikasi baru sebagai penyimpan hidrogen, gas bumi and listrik, pengembangan katalis, elemen penguat pada komposit, *quantum wires*, *gas sensor*, *microscope tips*, dan *terabit memory*, *drug delivery* dan lain sebagainya. Produksi nanokarbon secara komersial umumnya menggunakan proses *arch-discharge* penguapan graphite dan dekomposisi plasma yang menghasilkan karbon berbentuk amorph akan tetapi proses ini membutuhkan energi yang sangat besar dan memerlukan pemurnian produk sehingga biaya produksinya sangat mahal dan sulit di *scale-up* (Li, 2000).

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 nanotube karbon. 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-Alumina 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* dikarenakan 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. Pada usulan penelitian ini digunakan katalis Ni-Cu-Alumina.

Pengembangan reaktor dekomposisi katalitik metana merupakan salah satu opsi selain pengembangan katalis. Beberapa penelitian telah dilakukan dalam merancang reaktor untuk produksi skala besar dengan menggunakan jenis reaktor *fixed bed*, *spouted bed* atau *fluidized bed*, diantaranya adalah Muradov, 2000; Wang, 2002, Weizhong, 2004; dan Morançais, 2007. Penggunaan reaktor jenis *fixed bed* (unggun diam) untuk reaksi dekomposisi metana akan mengalami penyumbatan dikarenakan deposisi karbon pada katalis yang menyebabkan kenaikan pressure drop (Purwanto, 2005). Muradov, 2001 menggunakan *spouted bed reactor*, dimana metana dialirkan dari dasar reaktor dengan kecepatan tinggi sehingga menimbulkan *spouting zone* di tengah reaktor. Proses ini dapat dilakukan dengan menetapkan kecepatan superfisial gas 2 cm/s dan rasio tinggi reaktor terhadap diameternya 5 sampai 6 yang menghasilkan pencampuran katalis tidak homogen sehingga konversi metana yang dihasilkan sangat kecil, 7%. Reaktor jenis lainnya yaitu *fluidized bed* telah diteliti oleh Muradov, 2001, Wang, 2002, Weizhong, 2004 dan Morançais, 2007. Dari beberapa penelitian ini, reaktor *fluidized bed* memberikan konversi metana yang rendah pula < 40% karena waktu tinggal reaktan yang singkat sehingga tidak mendapatkan hidrogen murni, disamping itu sulit mengontrol laju alir umpan dikarenakan perubahan ukuran partikel katalis selama reaksi dan terjadi aglomerasi dan *sticking* dari partikel-partikel nano karbon.

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



(a)



(b)

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

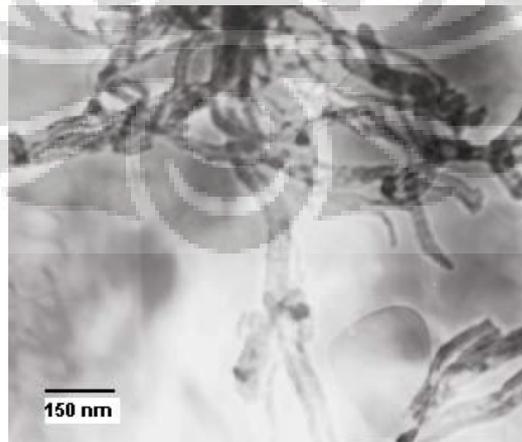


(c)

(d)

(e)

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



(f) hasil nanotube karbon

Gambar 1. 1 Gauze, reaktor katalis terstruktur, nanotube karbon.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis Ni-Cu-Al mampu bertahan sampai 1400 menit (24 jam) dengan penurunan laju alir yang relatif kecil sekitar 10% sehingga dapat disimpulkan reaktor katalis terstruktur dapat mengatasi permasalahan penyumbatan (*pressure drop*) pada reaktor unggun diam dan ketinggian *wire mesh (gauze)* dan laju alir umpan dapat diatur dengan mudah tanpa mempengaruhi hidrodinamika sehingga dapat menambah waktu tinggal reaktan yang pada akhirnya meningkatkan konversi. Disamping itu kualitas nanotube yang dihasilkan cukup baik dengan diameter 30-50 nm dan ketebalan dinding 10-20 nm dan kemurnian hidrogen mencapai 99%. Dikarenakan *voidage* yang besar kelemahan reaktor jenis ini loading katalis per satuan volume kecil namun dengan hidrodinamika fluida yang tidak terlalu kompleks akan memudahkan dalam *scaling-up* ke skala industri.

1.2 Rumusan Masalah

Dalam rangka proses produksi skala besar hidrogen dan karbon nanotube via dekomposisi katalitik metana masih dihadapkan pada permasalahan krusial dalam pengembangan peralatan produksi (reaktor) dikarenakan katalis terdeaktivasi yang disebabkan inti aktif katalis tertutup karbon dan terjadinya penyumbatan bila digunakan jenis reaktor unggun diam. Penggunaan reaktor jenis unggun terfluidakan juga menghadapi permasalahan stabilitas pengoperasian yang sulit dicapai dikarenakan besarnya partikel katalis akan berubah sepanjang reaksi karena deposisi karbon dan dengan partikel karbon yang sangat kecil akan cenderung terjadi aglomerasi dan *sticking* serta waktu tinggal yang cepat sehingga konversi umpan masih rendah.

Untuk penyelesaian masalah diatas dan dilandasi dengan hasil penelitian awal penggunaan reaktor katalis terstruktur maka usulan riset ini direncanakan menggunakan reaktor katalis terstruktur skala bench dengan *structure packing berupa wire mesh (gauze)* dimana katalis tidak dibuat dalam bentuk bubuk (*powder*) tetapi dilapis (*coating*) pada *wire mesh* sehingga reaktor memiliki volume kekosongan (*voidage*) yang lebih besar sehingga deposisi karbon pada katalis tidak menyebabkan penyumbatan (*pressure drop*) dan *life time* reaksi

menjadi lebih panjang yang pada akhirnya akan dapat meningkatkan yield hidrogen maupun karbon nanotube. Selain itu pengoperasian reaktor ini lebih mudah dikarenakan laju alir umpan lebih stabil dan kemudahan dalam merontokkan karbon nanotube dari katalis terstruktur.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan mengembangkan prototipe reaktor katalitik terstruktur skala bench untuk produksi hidrogen dan nanotube karbon secara simultan melalui reaksi dekomposisi katalitik metana.

1.4 Batasan Masalah

Batasan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Perancangan reaktor dilakukan dengan perhitungan untuk menghasilkan karbon nanotube sebanyak 150g/hari. Uji kinerja terhadap reaktor yang menggunakan katalis terstruktur di dalamnya.
2. Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah Nikel sebagai inti aktif dengan penambahan Cuprum sebagai *structural promoter (second metal)* dan Alumina sebagai *textural promoter*. Perbandingan atomik Ni:Cu:Al adalah 2:1:1.
3. Preparasi katalis dilakukan dengan metode sol-gel. Pelapisan katalis pada kawat adalah dengan metode dip-coating.
4. Selama uji aktivitas katalis, temperatur reaksi yang digunakan adalah 650°C dan 700 °C serta menggunakan tekanan atmosferik (1atm). Gas yang digunakan selama uji aktivitas adalah gas metana.

1.5 Sistematika Penulisan

BAB I Pendahuluan

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

BAB II Tinjauan Pustaka

Berisi tinjauan literatur mengenai reaksi dekomposisi metana, produk reaksi dekomposisi metana yang antara lain: gas hidrogen dan karbon nanotube, katalis yang digunakan beserta metode preparasinya, reaktor katalis terstruktur, serta teknik pelapisan.

BAB III Metode Penelitian

Berisi penjelasan mengenai prosedur penelitian secara umum, termasuk di dalamnya preparasi katalis, uji aktivitas dan stabilitas katalis, karakterisasi terhadap katalis dan produk nanokarbon.

BAB IV Hasil dan Pembahasan

Berisi uraian dan analisa terhadap data karakterisasi katalis, data uji aktivitas katalis, dan juga data karakterisasi produk nanokarbon.

BAB V Kesimpulan

Berisi kesimpulan atas penelitian yang telah dilakukan.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

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



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

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

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

Untuk selanjutnya pada tinjauan pustaka ini akan dijelaskan secara luas mengenai dekomposisi katalitik metana.

2.2 PRODUK DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

2.2.1 Hidrogen

Hidrogen adalah bahan bakar alternatif yang sangat menjanjikan karena selama dibakar tidak menghasilkan polutan sama sekali sehingga mengurangi jumlah gas rumah kaca. Belakangan ini, hasil penelitian menunjukkan bahwa hidrogen bisa diaplikasikan baik secara teknologi maupun dari ekonomi (Ermakova, 2000). Oleh karena itu, hidrogen sangat diharapkan dapat menggantikan bahan bakar fosil di masa yang akan datang.

Selain itu, hidrogen adalah bahan bakar yang paling menjanjikan untuk *fuel cell* atau sel bahan bakar. Kebutuhan 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 mentolerir kehadiran CO. Hal ini terjadi karena CO memiliki tendensi untuk teradsorb ke permukaan dari katalis elektrodanya, seperti Pt dan Ru, dan menutupi daerah dimana seharusnya tempat hidrogen bereaksi. Bahkan, CO menjadi racun yang kuat pada skala 10 ppm (Chen, 2004). Akan tetapi, kebanyakan produksi hidrogen yang ada sekarang, seperti *steam reforming*, *auto-thermal reforming*, dan oksidasi parsial metana menghasilkan CO dalam jumlah yang besar sebagai produk samping. Pemurnian CO ini memerlukan metode yang kompleks dan mahal.

2.2.2 Nanokarbon

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

perhatian para peneliti sebagai komponen yang penting untuk mewujudkan nanoteknologi di masa yang akan datang.

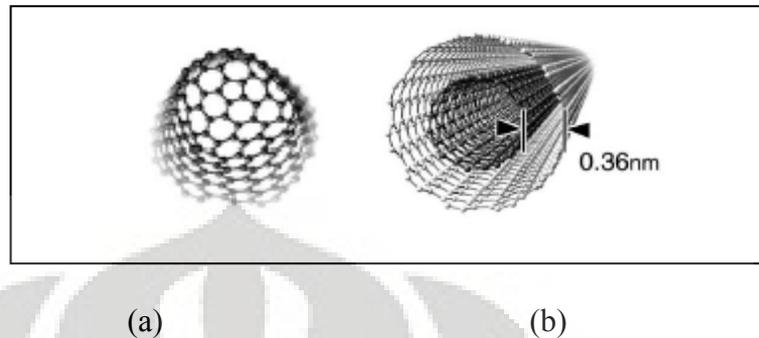
Dua bentuk susunan unsur karbon yang paling dikenal adalah intan dan grafit. Pada intan, masing-masing atomnya tersusun secara rapat dan secara simetris terkoordinasi memenuhi ruang tiga dimensi, sedangkan grafit tersusun dari karbon heksagonal yang membentuk lembar atom dua dimensi, dimana diantara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

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

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 kontinyu dari *benzene* yang terdiri atas 6 atom C sehingga membentuk spiral, dengan diameter 1 hingga 100 nanometer. Berdasarkan jumlah dinding penyusunnya, *carbon nanotube* terbagi atas dua, yaitu SWCNT (*Single-Walled Carbon Nanotubes*) yang tersusun hanya

satu dinding dan MWCNT (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*) yang tersusun lebih dari satu dinding. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2. 1 Jenis nanotube karbon: (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, 2002).

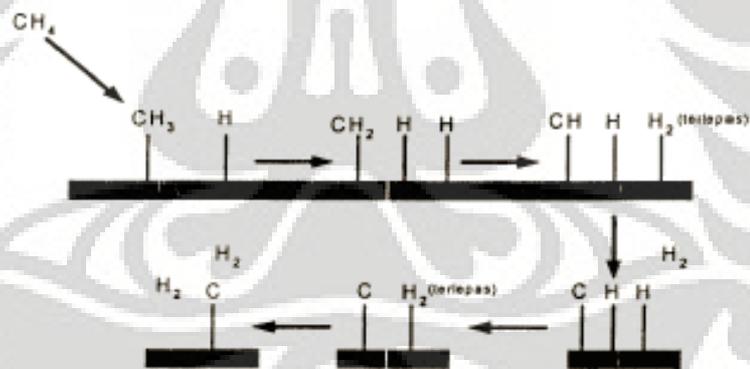
Sampai saat ini karbon *nanotube* telah digunakan untuk beberapa aplikasi dan sedang dilakukan penelitian untuk perkembangan yang lebih lanjut, antara lain:

1. NASA menggunakan *nanotube* untuk peralatan luar angkasanya karena kekakuan dan kekuatannya dimana rasio kekuatan terhadap beratnya melebihi semua material yang tersedia saat ini (Qian, 2002).
2. *Nanotube* digunakan sebagai *field emission display* oleh beberapa perusahaan elektronik raksasa karena menghasilkan kualitas bagus dengan stabilitas yang tinggi.
3. *Single-Walled Carbon Nanotube* (SWCNT) memiliki sifat yang kuat dan sifat konduktansi listrik yang besar, bahkan menghantarkan panas yang lebih baik daripada intan [2] sehingga sangat baik untuk komponen nanoelektrik.

4. SWCNT menunjukkan sifat memiliki daya simpan yang tinggi, sehingga sangat baik untuk ion alkali storage untuk sumber listrik maupun hidrogen storage untuk aplikasi *fuel cell*.
5. Kekuatan, ukuran yang kecil, dan ketahanan terhadap kondisi keasaman tubuh telah menjadikan nanokarbon menjadi penelitian yang menarik untuk diaplikasikan di bidang kedokteran.

2.3 MEKANISME PERTUMBUHAN KARBON NANOTUBE PADA DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

Pada reaksi dekomposisi metana, sebuah molekul metana direngkah (*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. Dalam teori itu, Safronov dan Kovaleski menyatakan bahwa mekanisme pertumbuhan karbon diawali dengan pembentukan lapisan karbon yang membungkus partikel katalis yang meleleh, lalu diikuti dengan pecahnya lapisan karbon tersebut akibat tekanan uap logam

katalis dan impuls mekanik yang diterima katalis. Selanjutnya mereka berpendapat bahwa jika kecepatan partikel logam lebih cepat dari pembentukan lapisan karbon maka nanokarbon yang diperoleh berbentuk *nanochains* atau *torn shells*, namun jika hal yang sebaliknya terjadi maka nanokarbon yang diperoleh adalah *bamboo-shaped carbon*. Karbon nanotube baru diperoleh bila laju pembentukan lapisan karbon dan laju pergerakan logam sama (Chen, 2001).

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

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

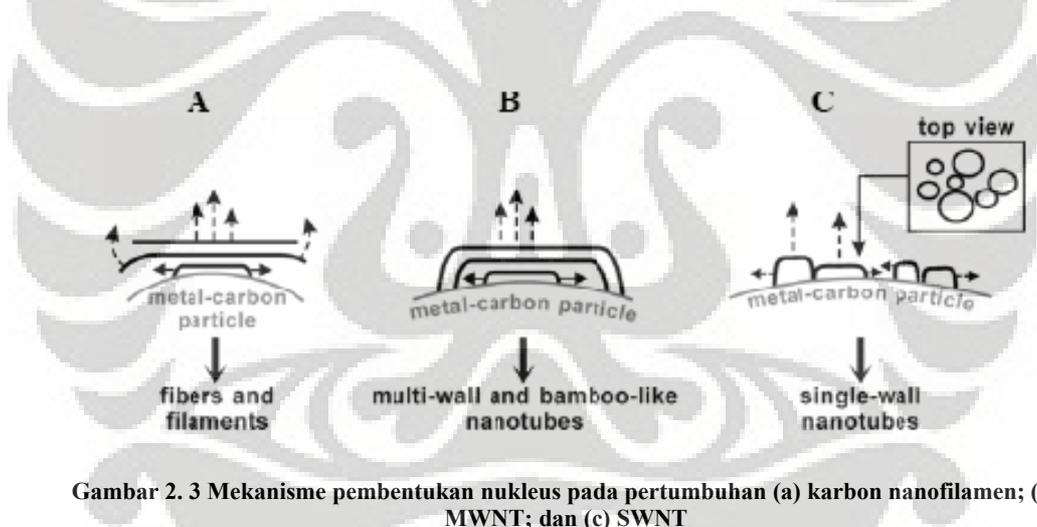
Penelitian lain menyatakan bahwa faktor yang menentukan jenis karbon yang dihasilkan suatu proses dekomposisi metana adalah proses nukleasi karbon pada logam (Kuznetov, 2001). Proses nukleasi ini merupakan proses presipitasi beberapa karbon pada permukaan partikel logam yang jenuh karbon (*carbon-saturated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

Apabila permukaan partikel logam kurang jenuh karbon, nukleus yang dihasilkan berukuran relatif besar dan tumbuh secara berkesinambungan menghasilkan pembentukan lembaran grafit yang menutupi sebagian besar permukaan partikel logam. Karena permukaan logam kurang jenuh karbon, nukleus berikutnya tumbuh di bawah nukleus yang pertama tanpa berikatan dengan partikel logam di permukaan. Hal ini berlangsung terus-menerus sehingga

didapatkan tumpukkan lembaran grafit menuju sudut tertentu atau sejajar arah aksial dan fiber (Gambar 2.3(a)). Bentuk nanokarbon yang dihasilkan ini dinamakan nanofilamen.

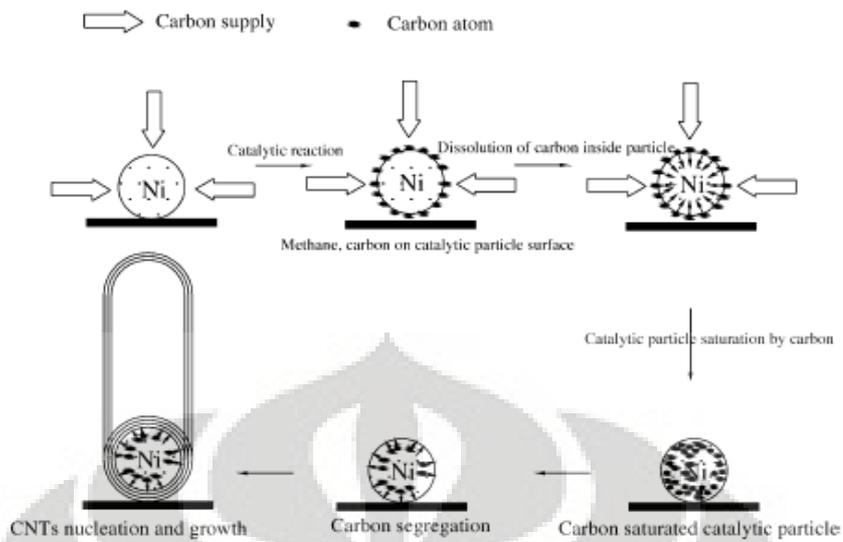
Proses pembentukan *Multi-Walled Nanotube* (MWNT) hampir sama dengan pembentukan nanofilamen. Hanya saja MWNT terbentuk pada permukaan partikel logam yang lebih jenuh karbon. Selain itu, ujung dari nukelus berikutnya akan selalu berikatan dengan permukaan partikel logam. Pada mekanisme pertumbuhan MWNT,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

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



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

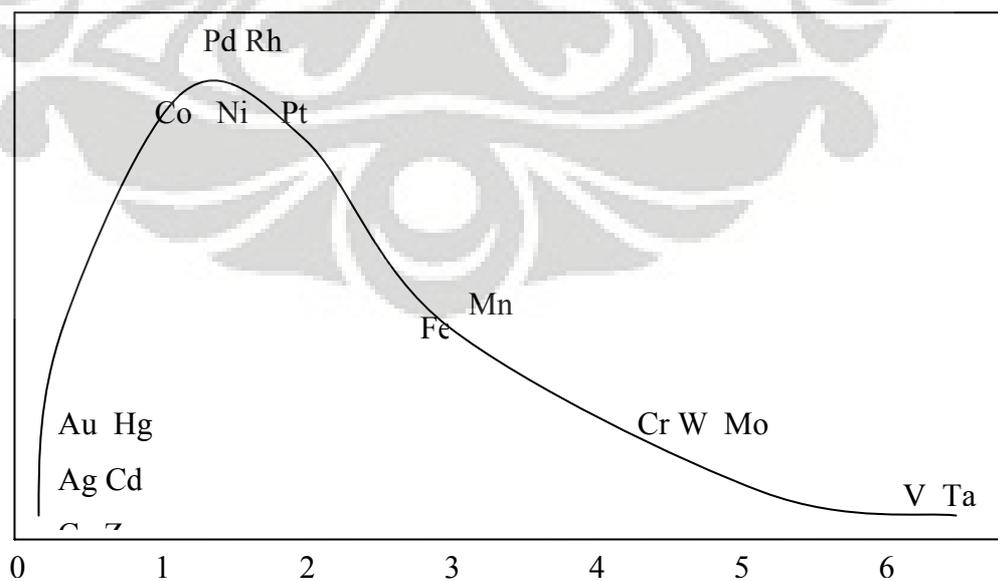
Gambar 2.4 menunjukkan mekanisme pertumbuhan karbon nanotube. Setelah terjadi reaksi katalitik, terjadi penjenuhan karbon pada partikel nikel yang digunakan sebagai katalis. Pada suatu saat, partikel nikel akan jenuh dengan karbon dan pemisahan karbon terjadi. Dengan pemisahan karbon yang terjadi secara berkesinambungan, terjadi pertumbuhan karbon nanotubes.



Gambar 2. 4 Skema pertumbuhan CNT

2.4 KATALIS REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

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 2.2.



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 kekuatan dehidrogenasinya 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):

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

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.

Jenis penyangga yang sering digunakan dalam dekomposisi katalitik metana seperti SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , dan ZrO_2 . Penyangga dapat menentukan jenis produk nanokarbon yang dihasilkan. Biasanya penyangga alumina akan menghasilkan produk *nanotube* sementara silika cenderung menghasilkan produk nanofiber (Ermakova, 1999).

Salah satu masalah yang masih timbul dalam dekomposisi katalitik metana adalah umur katalis yang pendek atau dengan kata lain katalis cepat terdeaktivasi. Untuk menyelesaikan masalah ini maka diperlukan suatu usaha atau pendekatan untuk meningkatkan stabilitas dari katalis yang digunakan.

Salah satu cara yang mungkin dilakukan adalah dengan penambahan promotor. Penambahan promotor selama preparasi pada katalis akan menaikkan performa katalis seperti aktivitas katalitik, selektivitas, maupun stabilitas katalis tersebut, tergantung dari jenis promotor yang digunakan. Menurut beberapa penelitian, logam Cu dan Cr dapat digunakan sebagai promotor dan telah diuji pada katalis Ni/Al₂O₃. Hasilnya adalah pembentukan karbon yang lebih banyak.

2.5 DEAKTIVASI KATALIS

Permasalahan utama dalam proses dekomposisi hidrokarbon, termasuk metana, adalah terjadinya deaktivasi katalis. Secara umum terdapat tiga kategori penyebab terjadinya deaktivasi katalis, yaitu (Fogler, 1999):

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

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

b. Deaktivasi karena *coking* atau *fouling*

Terjadi karena terdapatnya *coke* atau material yang menutupi permukaan pori-pori katalis. *Coking* dapat diatasi dengan menaikkan tekanan. *Coking* akan mempengaruhi kecepatan deaktivasi yang disebabkan adanya proses difusi karbon ke dalam pori-pori katalis Ni dengan ditandai terbentuknya deposit karbon (Ermakova, 1999).

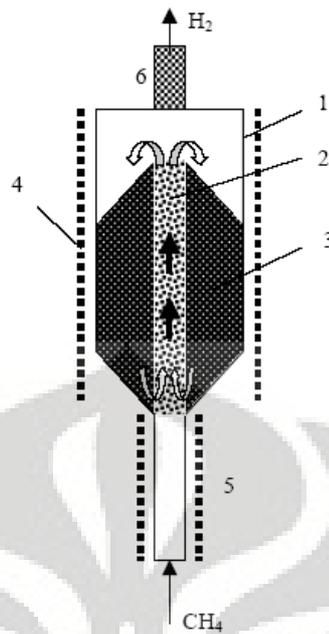
c. Deaktivasi karena *poisoning*

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

2.6 REAKTOR UNTUK REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

Perancangan reaktor adalah salah satu pendekatan untuk memperoleh hasil yang optimum dari reaksi dekomposisi katalitik metana selain pendekatan dari segi katalis yang digunakan. Beberapa penelitian telah dilakukan dalam merancang reaktor untuk reaksi dekomposisi katalitik metana, diantaranya adalah penelitian Nazim Muradov dan Qian Weizhong.

Muradov menggunakan dua jenis reaktor, yaitu *spouted bed reactor* dan *fluidized bed reactor*. Pada *spouted bed reactor* (SBR), metana dialirkan dari dasar reaktor dengan kecepatan tinggi sehingga menimbulkan *spouting zone* di tengah reaktor. Sebagian katalis akan terbawa aliran metana di sepanjang *spouting zone* dan akan tersembur keluar di bagian atas *spouting zone*. Proses ini dapat dilakukan dengan menetapkan kecepatan superfisial gas 2 cm/s dan rasio tinggi reaktor terhadap diameternya 5 sampai 6. Jika kecepatan superfisial dan rasio tinggi per diameter reaktor lebih besar, maka fluidisasi katalis akan tidak homogen. Namun, dengan kondisi tersebut konversi metana yang dihasilkan sangat kecil, yaitu 7%. Hal ini dapat terjadi karena waktu kontak yang sangat singkat antara metana dengan katalis (Muradov, 2000). *Spouted bed reactor* yang digunakan oleh Muradov dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.6 Spouted bed reactor: (1) dinding luar reaktor, (2) spouting zone, (3) katalis, (4) electric heater, (5) pre-heater, dan (6) filter.

Selain menggunakan SBR, Muradov pun menggunakan *fluidized bed reactor* (FBR). FBR sudah digunakan secara luas dalam industri kimia, metalurgi, dan perminyakan. Metana dialirkan dari dasar reaktor dengan kecepatan tertentu sehingga menyebabkan katalis terfluidisasi. Kecepatan aliran minimum metana agar terjadi fluidisasi dihitung dengan persamaan:

$$G = \frac{0.005 d_p^2 \varepsilon^3 (\rho_p - \rho_f) \rho_f g}{\psi^2 (1 - \varepsilon) \mu} \quad (2.1)$$

dimana: G = kecepatan aliran yang dibutuhkan agar terjadi fluidisasi

d_p = diameter partikel

ε = *fraction voids* (kekosongan)

ρ_p = densitas partikel

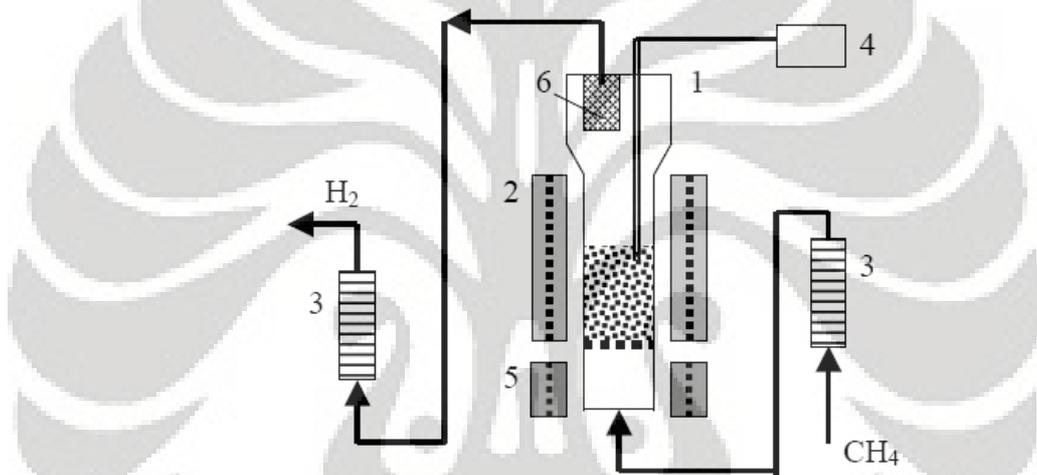
ρ_f = densitas metana

g = percepatan gravitasi

ψ = *shape factor*

μ = viskositas

Selama fluidisasi akan terjadi kontak antara katalis dengan metana selama waktu tertentu yang lamanya dapat dikontrol dengan menentukan rasio antara kecepatan umpan dengan massa katalis. Dari hasil penelitian ini, setelah 1,5-2 jam laju dekomposisi metana mulai menurun karena berkurangnya permukaan inti katalis akibat deposit karbon. Sistem reaktor yang digunakan oleh Muradov dapat dilihat pada Gambar 2.4.



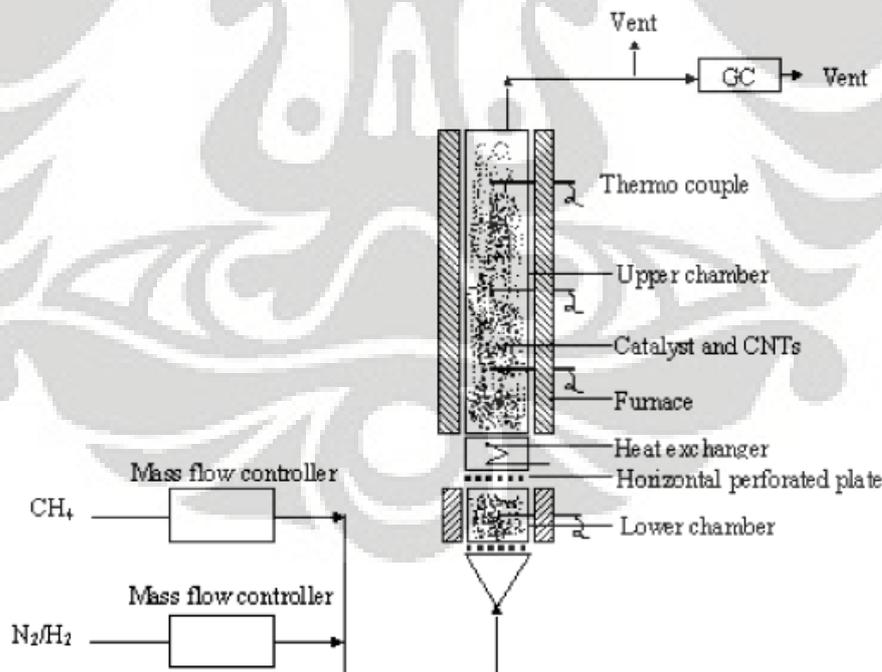
Gambar 2. 7 Sistem reaktor: (1) fluidized bed reactor, (2) electric heater, (3) flow meter, (4) temperature controller, (5) pre-heater, dan (6) filter

Dekomposisi katalitik pada metana adalah cara yang relatif singkat untuk memproduksi hidrogen dan karbon tanpa menghasilkan karbon oksida. Untuk memutuskan ikatan kuat C-H dari metana yang merupakan reaksi endotermis, diperlukan temperatur tinggi dan katalis dengan aktivitas tinggi. Namun, karbon yang dihasilkan dalam jumlah besar dan pada temperatur tinggi akan merusak struktur katalis dan menyebabkan deaktivasi katalis. Untuk menjaga kesetimbangan antara produksi dan difusi karbon pada operasi yang berlangsung kontinu, maka diperlukan temperatur rendah. Oleh karena itu, diperlukan reaktor dengan temperatur tinggi dan rendah. Hal inilah yang membuat Weizhong

menggunakan *two-stage fluidized bed reactor* untuk reaksi dekomposisi katalitik metana (Weizhong, 2004).

Pada penelitian Weizhong, dekomposisi metana dilakukan dengan menggunakan *two-stage fluidized bed reactor* yang memungkinkan temperatur berbeda untuk stage yang berbeda. *Lower stage* menggunakan temperatur rendah yaitu 773 K, sedangkan *upper stage* menggunakan temperatur tinggi yaitu dari 773 K sampai 1123 K. Hal ini menyebabkan katalis yang terfluidisasi dapat mendekomposisi metana dengan aktivitas tinggi pada temperatur tinggi dan karbon dapat berdifusi secara efektif untuk membentuk *carbon nanotubes* (CNTs) pada daerah bersuhu rendah dan tinggi.

Dengan menggunakan *two-stage fluidized bed reactor*, usia katalis dapat diperpanjang pada temperatur tinggi. Selain itu, konversi metana untuk waktu operasi yang lama dapat meningkat dari 20% pada 873 K menjadi 40% pada 1123 K, sehingga konsentrasi hidrogen pada produk pun tinggi. CNTs yang dihasilkan dengan menggunakan reaktor ini pun memiliki mikrostruktur yang sempurna. Reaktor yang digunakan oleh Weizhong dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2. 8 Two-staged fluidized bed reactor

2.7 KATALIS TERSTRUKTUR

Katalis terstruktur adalah katalis yang dibentuk dengan struktur tertentu sebagai alternatif pengganti katalis bentuk konvensional yang masih mempunyai kekurangan dalam aplikasinya (Cybulski, 1998). Contoh katalis terstruktur yang umum dipakai adalah sarang tawon (*honeycomb*) yang biasa diaplikasikan pada kendaraan bermotor.

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

Ada beberapa jenis katalis terstruktur yang umum digunakan :

1. Katalis Monolitik

Katalis ini terdiri dari struktur yang mempunyai kesatuan yang seragam, dengan saluran-saluran sempit yang teratur baik paralel maupun zig-zag. Katalis ini memungkinkan untuk mengontrol selektivitas dari reaksi yang kompleks, mempunyai hambatan difusi internal yang kecil, *pressure drop* yang lebih kecil 2-3 kali dari reaktor *fixed bed*. Unsur yang aktif secara katalitik terdispersi diseluruh struktur monolitik. Nama yang umum dipakai untuk model ini adalah struktur sarang tawon (*honeycomb*). Katalis ini sering diaplikasikan sebagai katalitik konverter pada kendaraan bermotor.

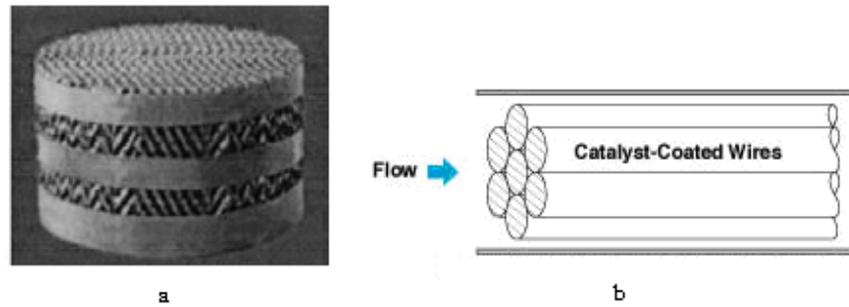
2. Katalis Membran

Katalis jenis ini tidak hanya mempunyai interaksi terhadap dinding akan tetapi terjadi juga perpindahan massa melewati dinding yang permeabel (difusi) yang memiliki pori-pori yang kecil.

3. *Arranged Catalyst*

Katalis terstruktur yang memberikan perpindahan massa yang relatif cepat melalui zona reaksi yang tegak lurus terhadap aliran dan biasanya untuk reaksi katalitik dua fasa.

Gambar dari contoh katalis terstruktur dapat dilihat pada Gambar 2.6 (Beers, 2003; Voecks).



Gambar 2.9 Katalis terstruktur: (a) Bentuk katalis terstruktur dan (b) reaktor berisikan kawat yang dilapisi katalis dengan posisi lurus

2.8 PREPARASI KATALIS DENGAN METODE SOL-GEL

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.

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

Aplikasi proses *sol-gel* ini telah digunakan secara luas. Sebagian besar produk *sol-gel* adalah bahan keramik dan gelas dalam berbagai bentuk seperti: lapisan film tipis, serat keramik, membran anorganik berpori, keramik monolitik, dan aerogel.

2.8.1 Bahan Prekursor

Prekursor adalah substrat yang digunakan untuk membuat katalis dengan komposisi awal yang sesuai secara stoikiometrik, sehingga komposisi katalis yang dihasilkan didapat dari dekomposisi substrat yang digunakan.

Prekursor yang digunakan umumnya adalah logam garam anorganik atau senyawa logam organik yang dikelilingi oleh ligan yang reaktif seperti logam alkoksida ($M(OR)_z$), dimana R untuk grup alkil (C_xH_{2x+1}). Logam alkoksida yang paling banyak digunakan karena sifatnya yang mudah bereaksi dengan air diantara lain Tetrametoksisilan (TMOS), Tetraetoksisilan (TEOS), dan alkoksida lainnya seperti Aluminium isopropoksida (ALIP) atau Aluminium sebutoksida.

Dalam proses *sol gel*, prekursor mengalami proses hidrolisis dan polimerisasi untuk membentuk suspensi koloidal (*sol*). Selanjutnya *sol* mampu menghasilkan bahan keramik dalam bentuk yang berbeda menjadi *wet gel*. Dengan perlakuan pengeringan dan panas, *gel* dikonversikan menjadi keramik atau gelas. Jika liquid dalam *wet gel* basah dihilangkan pada kondisi superkritikal, maka akan diperoleh bahan yang memiliki porositas tinggi dan densitas rendah yang disebut *aerogel*.

2.8.2 Tahapan Proses Sol Gel

Tahapan dalam proses *sol gel* terdiri dari tujuh tahap yang meliputi *mixing*, *casting*, *gelation*, *aging*, *drying*, *dehydration* atau *chemical stabilization*, dan *densification*, yang dapat diuraikan sebagai berikut :

1. Pencampuran (*mixing*)

Proses pencampuran dilakukan antara prekursor dan dengan penambahan pelarut sehingga akan terbentuk *sol*. Pada proses ini terjadi reaksi polimerisasi pada kondisi yang harus dijaga jangan sampai terjadi presipitasi. Tahapan reaksi polimerisasi tersebut meliputi hidrolisis, kondensasi, dan poli kondensasi, dimana molekul akan bergabung membentuk rantai polimerisasi dan pada akhirnya akan terbentuk suatu jaringan dengan berat molekul yang besar dengan pelarut dan air tetap berada pada pori jaringan tersebut.

Banyak faktor yang mempengaruhi kinetika dari proses hidrolisis dan kondensasi ini karena kedua proses tersebut berjalan secara simultan. Variabel yang paling penting dan harus diperhatikan adalah temperatur, jenis dan konsentrasi elektrolit, jenis solven yang dipilih dan tipe dari

prekursor yang digunakan. Tekanan juga akan berpengaruh terhadap proses gelasi selanjutnya.

2. *Casting*

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

3. *Gelation*

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

4. Pematangan (*aging*)

Proses ini melibatkan perubahan kontinu yang terjadi pada struktur dan properti gel, dan membentuk jaringan gel yang lebih kaku dan kuat serta menyusut dalam larutannya. Proses ini berguna untuk menambah kekuatan gel sehingga tidak akan mengalami cracking pada saat pengeringan (*drying*).

5. Pengeringan (*drying*)

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

6. *Chemical Stabilization*

Gel yang telah kering masih mengandung pelarut yang terchemisorpsi pada permukaan pori. Karena itu dibutuhkan perlakuan panas pada temperatur berkisar 500-900°C untuk mengeluarkan pelarut sekaligus menghilangkan pengotor sehingga menghasilkan gel yang lebih stabil.

7. *Densification*

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

2.9 TEKNIK PELAPISAN *DIP-COATING*

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

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

Katalis yang terdeposisi pada kawat diusahakan setipis mungkin agar *pressure drop* dalam reaktor dapat dihindari. Ketebalan lapisan yang dihasilkan dari metode *dip-coating* merupakan fungsi dari beberapa variabel, yaitu:

viskositas, kecepatan pengangkatan, tegangan permukaan cairan-udara, dan gravitasi. Cara yang paling mudah untuk mendapatkan variasi ketebalan adalah dengan mengatur kecepatan pengangkatan. Korelasi antara variabel tersebut dapat dilihat pada persamaan berikut:

$$h = 0.94 \times \frac{(\eta \times v)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho \times g)^{1/2}} \quad (2.2)$$

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

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

- pencelupan material yang akan dilapisi ke dalam sol,
- pengangkatan material dari larutan sol, dan
- pengeringan sol, air, dan alkohol berlebih.

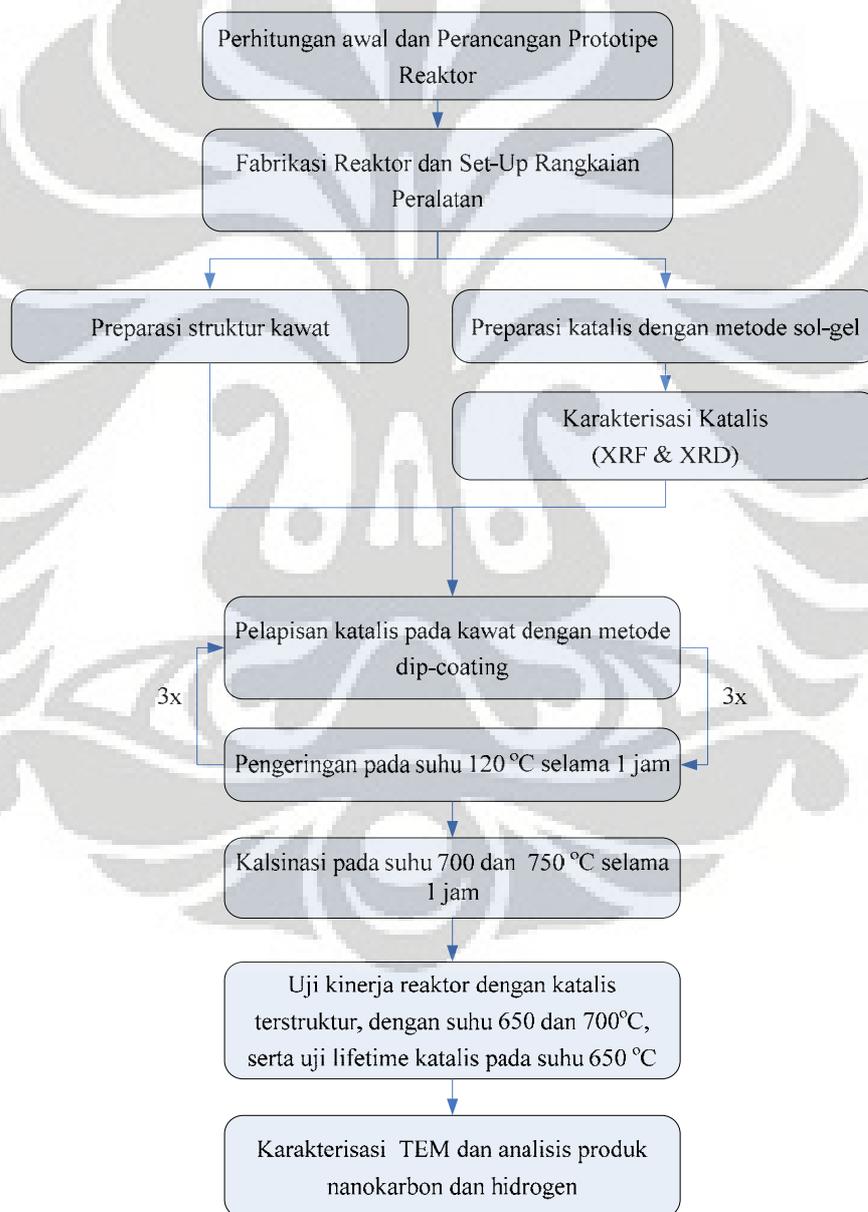
Prosedur tersebut dapat diulang beberapa kali untuk mendapatkan ketebalan lapisan yang diinginkan.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 DIAGRAM PENELITIAN

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



Gambar 3. 1 Diagram penelitian

3.2 ALAT DAN BAHAN

Peralatan yang digunakan selama penelitian adalah sebagai berikut:

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

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

- Nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Aluminium nitrate trihydrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Copper nitrate nonahydrate, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Citric Acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, JT Baker
- Kawat stainless steel (bentuk wire mesh 16')
- Gas Metana
- Gas Nitrogen
- Gas Argon
- Aseton
- Deionized (demineralized) water
- Resin
- Curing agent, Activator Toyo

3.3 PENJELASAN TAHAP-TAHAP PENELITIAN

Tahap 1: Perancangan Reaktor

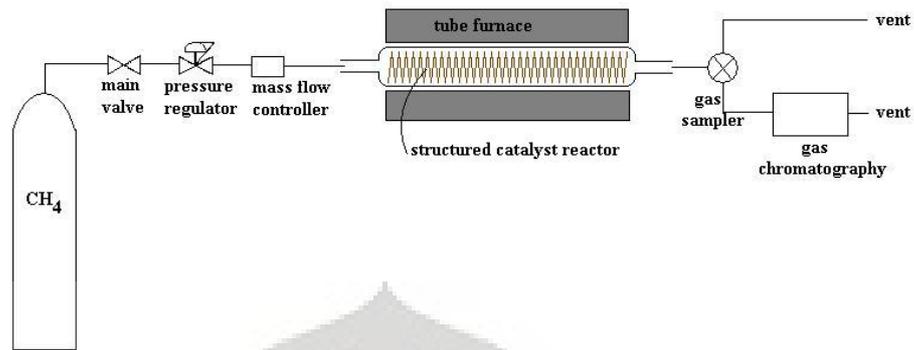
Tahap ini diawali dengan menargetkan kapasitas produksi CNT sebanyak 150 gram per hari.

1. Menentukan basis waktu produksi, yaitu 24 jam, dengan asumsi awal bahwa lama aktivitas katalis adalah 24 jam untuk mendukung reaksi dekomposisi katalitik metana.
2. Menentukan perkiraan konversi reaksi dekomposisi metana menjadi karbon dan hidrogen, yaitu 60%.
3. Menentukan rasio berat karbon yang dihasilkan per berat katalis yang dibutuhkan, yaitu 100 gr C / gr katalis.
4. Menentukan kapasitas loading maksimal katalis pada kawat, yaitu 0.00175 gram katalis per cm^2 luas area kawat.
5. Menentukan dan mengidentifikasi jenis kawat yang digunakan dalam bentuk wiremesh. Data yang diperlukan adalah diameter kawat dan jarak opening antar kawat dalam bentuk anyaman tersebut.
6. Menentukan diameter maksimal reaktor yang dapat direalisasikan pada laboratorium, yaitu 4.5 cm OD.
7. Menghitung secara stoikiometri kebutuhan metana: dalam mol, berat, volume, flowrate.
8. Dari rasio karbon per katalis, menghitung kebutuhan katalis per hari, dalam berat.
9. Dari kapasitas loading, menghitung luas kawat wiremesh yang dibutuhkan.
10. Merancang struktur kawat dalam reaktor.

Tahap 2: Set-Up Rangkaian Peralatan

1. Memfabrikasi reaktor yang telah dirancang, dengan bahan utama tabung kuarsa, dengan diameter luar 4.5 cm.
2. Merangkai peralatan yang akan dipakai dan menyambung peralatan tersebut: Tabung gas, mass flow meter, mass flow controller, reaktor, aliran vent, GC.

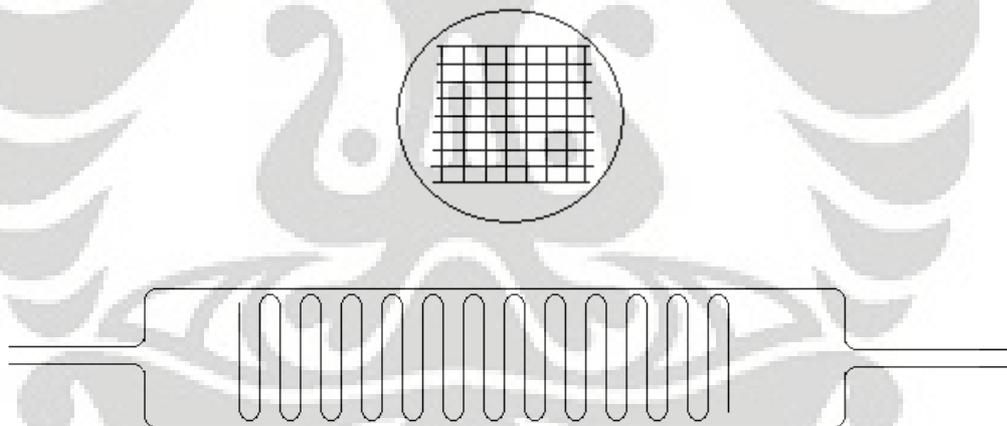
3. Mengkalibrasi laju alir flowmeter dan mengkalibrasi GC (Lampiran).



Gambar 3. 2 Rangkaian peralatan

Tahap 3: Pembentukan Struktur Kawat

1. Memotong wiremesh yang akan dipakai dengan lebar yang dapat muat dalam reaktor, dan panjang sesuai perhitungan pada tahap 1.
2. Menekuk kawat wiremesh yang sudah dipotong dengan struktur seperti pada gambar berikut.



Gambar 3. 3 Struktur kawat dalam tabung reaktor

Tahap 4: Preparasi Katalis

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah katalis Ni/Cu/Al dengan perbandingan atomik 2:1:1 yang dipreparasi dengan metode sol-gel sebagai berikut:

1. Seluruh logam nitrat yang terdiri dari 44.0232 gram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 17.9688 gram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dan 27.8516 gram $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan ke dalam *deionized (demineralized) water* sebanyak 100 mL.
2. Asam sitrat sebanyak 63.036 gram ditambahkan ke dalam larutan tersebut.
3. Larutan diaduk selama 3-4 jam pada temperatur 70 °C hingga membentuk larutan berbentuk sol yang lebih kental daripada kondisi awal.

Tahap 5: Karakterisasi Katalis

1. Mengambil sampel katalis, mengeringkan, dan mengkalsinasi sampel tersebut.
2. Melakukan analisa XRF untuk melihat komposisi katalis. Pengujian karakterisasi XRF menggunakan mesin JEOL Element Analyzer JSX-3211 yang terdapat di Research Center of Material Science FMIPA UI, Salemba.
3. Melakukan analisa XRD untuk melihat komponen kristalinitas dan senyawa yang terbentuk. Analisa XRD dilakukan dengan menggunakan *diffractometer* di *Centre for Material Processing and Failure Analysis*, Departemen Metalurgi FTUI.

Tahap 6: Pelapisan Katalis

1. Wiremesh (substrat) yang telah dibentuk direndam di dalam aseton untuk menghilangkan pengotornya, lalu dicuci dengan air untuk membilas aseton yang masih menempel di permukaan kawat, lalu dikeringkan.
2. Menimbang berat awal substrat (W_0)
3. Substrat direndam dalam larutan katalis sol-gel.
4. Substrat diangkat dengan kecepatan 1mm/s lalu dikeringkan di dalam digital atmospheric furnace pada temperatur 120 °C selama 1 jam.
5. Menimbang berat substrat (W_1)
6. Mengulang prosedur nomor 2 s/d 5 beberapa kali agar loading katalis yang melekat pada kawat lebih besar.

7. Untuk uji reaktor pada suhu 650 °C, substrat dikalsinasi pada temperatur 700 °C selama 1 jam dalam digital atmospheric furnace. Sedangkan untuk uji reaktor pada suhu 700°C, substrat dikalsinasi pada suhu 750°C.
8. Menimbang berat akhir substrat (W_t)

Tahap 7: Kalibrasi Alat

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

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

Tahap 8: Uji Kinerja Reaktor

Uji kinerja produksi dilakukan setelah katalis dibuat dan kalibrasi dilakukan. Variabel yang divariasikan dalam uji produksi adalah temperatur reaksi. Adapun tahapannya sebagai berikut:

1. Menimbang berat wiremesh yang telah dilapisi katalis.
2. Masukkan katalis terstruktur dalam reaktor
3. Alirkan umpan metana pada suhu atmosferik, dengan laju alir 25 L/jam.
4. Set temperatur reaksi dalam tube furnace pada 650°C untuk uji pertama, 700 °C untuk uji kedua, dan 650 °C untuk uji lifetime katalis.
5. Mengambil data laju alir produk, peak area produk setiap periode tertentu (15-20 menit) selama 505 menit dengan Gas Chromatography (GC). Untuk uji lifetime katalis, data diambil sampai konversi Metana turun secara signifikan.

6. Menimbang berat wiremesh setelah produksi dan reaksi dihentikan, menghitung berat nanotube karbon yang telah terbentuk dan menempel pada katalis terstruktur.
7. Mengolah data untuk menghitung parameter kinerja produksi.

Kinerja produksi yang diamati meliputi kemampuan konversi metana, yield hidrogen dan nanotube karbon, kemudian hidrogen setelah life time. Perhitungan parameter-parameter tersebut dijelaskan pada lampiran.

Tahap 9: Karakterisasi Nanotube Karbon

Karakterisasi produk karbon nanotube diperlukan untuk mengetahui properti nanokarbon yang dihasilkan seperti diameter nanotube. Karakterisasi yang dilakukan adalah dengan TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Sebelum dikarakterisasi nanokarbon yang dihasilkan dilapisi pada resin Epoxy, dan kemudian dipotong dengan menggunakan Microtome Reichert Ultracut S Leica. Kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan JEOL 1010 JEM Electron Microscope yang terdapat di Lembaga Eijkman, Salemba.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 PERANCANGAN REAKTOR KATALIS TERSTRUKTUR

Reaktor katalis terstruktur dalam penelitian ini dibuat dengan target menghasilkan 150 gram produk per hari dengan peralatan yang tersedia dalam laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam (lab RPKA).

Perhitungan dilakukan secara stoikiometri, dengan basis waktu operasi 24 jam, target jumlah karbon yang ingin dihasilkan sebanyak 150 gram, konversi reaksi diasumsikan sebesar 60%, rasio karbon/katalis diasumsikan sebanyak 100 gram karbon per gram katalis, kapasitas loading katalis diperkirakan 0.00175 gram katalis/ cm² wiremesh (diasumsikan sama dengan Anissa, 2007). Sedangkan panjang reaktor maksimal yang dapat direalisasikan adalah 30 cm, disesuaikan dengan dimensi tube furnace yang terdapat dalam laboratorium RPKA. Diameter luar tabung reaktor maksimal yang dapat difabrikasi adalah 4.5 cm, disesuaikan dengan diameter dalam *tube furnace* yang berukuran 5 cm. Tabung reaktor dibuat dari bahan kuarsa, sebab reaksi akan berlangsung pada suhu tinggi, yaitu 650-750°C, sehingga membutuhkan bahan dengan titik cair yang lebih tinggi dari pada suhu tersebut. Kuarsa memiliki titik cair 1650°C sehingga sangat cocok sebagai bahan tabung reaktor dalam penelitian ini.

Dari data diatas, dan dengan perhitungan stoikiometri, didapatkan bahwa laju alir metana yang dibutuhkan adalah 21.2 liter/jam, katalis sebanyak 1.5 gram, dan *wire mesh* sebanyak 857.1 cm², atau dipotong dengan ukuran 2.5 cm x 343 cm. Selanjutnya, *wire mesh* dilipat dengan struktur yang rapi tiap 2.5 cm. *Wire mesh* dengan spesifikasi 16x16 dan terbuat dari *stainless steel* dibersihkan dengan aseton untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang mungkin melekat pada permukaannya.

Bentuk tabung reaktor digambarkan pada lampiran, dan dikerjakan / difabrikasi di bengkel fabrikasi bahan gelas dan kuarsa yang berbasis di Bandung, dengan menyerahkan gambar teknik yang sudah dibuat. Untuk keperluan peneliti

selanjutnya, maka dibuat 2 celah pada badan tabung, yang berguna untuk masukan dan keluaran produk. Sedangkan untuk penelitian yang sekarang dilakukan, kedua celah tersebut tidak digunakan.



Gambar 4. 1 Hasil rancangan reaktor katalis terstruktur

Rangkaian peralatan adalah sebagai berikut. Tabung gas dengan valve induk dan pressure regulator disambungkan dengan flowmeter dan mass flow controller, lalu ke dalam tabung reaktor yang berada di dalam tube furnace. Suhu furnace dapat diatur sesuai suhu operasi yang diinginkan, yaitu 650, 700, dan 750°C. Aliran keluar disambungkan pada gas sampler yang dapat mengatur aliran keluar menuju vent (*discharge*) atau menuju *Gas Chromatography (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. *Vent* juga dapat disambungkan secara berkala pada *soap bubbler* yang berfungsi untuk mengetahui laju alir keluaran.



Gambar 4. 2 Rangkaian alat

4.2 KARAKTERISASI KATALIS

Sebagian larutan yang telah dibuat diambil sebagai sampel untuk karakterisasi katalis. Setelah dikalsinasi dan dihaluskan menjadi bentuk serbuk, dilakukan karakterisasi XRF (*X-Ray Fluorescence*) untuk mengetahui komposisi fraksi Ni:Cu:Al, menggunakan alat JEOL Element Analyzer JSX-3211. Data yang diperoleh berupa unsur yang terdeteksi, persen berat, persen atom/mol, rasio-K, integral int, serta deviasi standar. Berikut hasil karakterisasi XRF. Lebih lengkapnya dapat dilihat pada Lampiran B.1.

Tabel 4. 1 Komposisi Atomik / Molar Katalis

Unsur	At/mole % berdasarkan XRF	At/mole % yang diinginkan
Ni	59.9697	50 %
Cu	23.7907	25 %
Al	10.2295	25 %

Unsur Mangan yang terdeteksi memiliki fraksi berat yang sangat kecil, sehingga dapat dianggap sebagai pengotor dan keberadaannya dapat diabaikan. Fraksi atom/mol Ni, Cu, dan Al diharapkan 50, 25, dan 25; namun dari hasil karakterisasi menunjukkan angka yang berbeda. Hal ini dapat disebabkan oleh kesalahan pada penimbangan bahan dasar katalis, atau kesalahan alat XRF dalam membaca peak yang terdeteksi.

Sebagian dari sampel katalis berupa serbuk di atas juga dikarakterisasi dengan XRD (*X-Ray Diffraction*) untuk mengetahui komponen kristalinitas, jenis senyawa yang terbentuk serta intensitasnya. Dari hasil karakterisasi, didapatkan bahwa senyawa-senyawa yang terdeteksi adalah NiO, CuO. Senyawa Al₂O₃ tidak terdeteksi karena memiliki angle yang lebih besar dari 80°. Data XRD dapat dilihat pada Lampiran B.2.

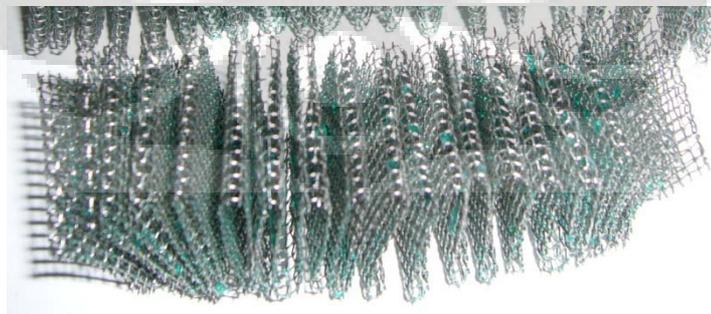
Tabel 4. 2 Hasil XRD

Sudut 2θ (°)	Intensitas relatif (%)	Senyawa
35.590	35.1	CuO
37.250	83.8	NiO

38.680	30.5	CuO
43.180	90.3	NiO
43.290	100	NiO

4.3 PELAPISAN KATALIS PADA WIREMESH

Untuk memudahkan penulisan, percobaan uji reaktor pada suhu 650 °C dinamakan Percobaan I, percobaan pada suhu 700°C dinamakan Percobaan II, sedangkan uji *lifetime* katalis pada suhu 650°C dinamakan Percobaan III. Wiremesh terstruktur sebagai substrat pada penelitian ini selanjutnya ditimbang (dicatat W_0). Setelah itu, dicelupkan pada larutan katalis (metode ini disebut *dip-coating*) sehingga katalis menempel dalam bentuk film tipis pada permukaan kawat. Kawat dicelupkan seluruhnya pada larutan, lalu diangkat dengan kecepatan yang diusahakan konstan, yaitu 1 mm/detik. Hal ini dilakukan agar larutan terlapis secara merata pada permukaan kawat. Untuk menghilangkan larutan yang terperangkap di celah-celah wiremesh, dapat dilakukan dengan bantuan udara yang dihembus dengan kompresor udara. Lalu, wiremesh yang sudah terlapis larutan katalis dikeringkan dalam *digital furnace* dengan suhu 120°C selama 1 jam, untuk menghilangkan sebagian kandungan air yang terdapat dalam larutan. Setelah dikeringkan, substrat ditimbang kembali beratnya (dicatat W_1). Lalu, pencelupan, pengeringan dan penimbangan dilakukan sampai loading katalis pada substrat makin besar namun tidak cepat rontok. Dalam pelaksanaan, prosedur *dip-coating* cukup dilakukan 3 kali, sehingga diperoleh W_1 , W_2 , dan W_3 .



Gambar 4. 3 Substrat setelah *dip-coating* dan pengeringan

Terakhir, substrat dikalsinasi pada suhu diatas suhu operasi yang akan dilaksanakan. Mengingat operasi akan berlangsung dengan variasi temperatur

650, 700°C, maka suhu kalsinasi untuk tiap persiapan adalah 700 dan 750°C. Setelah kalsinasi, substrat ditimbang kembali (dicatat W_4).



Gambar 4. 4 Substrat setelah kalsinasi

Secara umum, W_4 akan memiliki berat yang lebih ringan daripada W_3 , sebab seluruh sisa air menguap dan sebagian katalis rontok sehingga mengurangi berat substrat. Namun secara umum, W_4 lebih besar daripada W_0 sehingga berat katalis bersih dapat dihitung. Dapat diperhatikan pula bahwa setelah kalsinasi, katalis mudah rontok, berarti kualitas pelapisan katalis pada substrat masih kurang baik. Kualitas pelapisan dapat dilihat dari Tabel 4.3.

Tabel 4. 3 Loading Katalis pada Substrat

	Percobaan I	Percobaan II	Percobaan III (uji <i>lifetime</i> katalis)
W_0 (g)	58.0021	58.0428	59.194
W_1 (g)	60.4692	59.4285	60.3926
W_2 (g)	61.5041	61.8395	61.7392
W_3 (g)	63.1931	64.1149	64.8263
$T_{\text{kalsinasi}}$ (°C)	700	750	700
W_4 (g)	59.1	59.2548	59.7123
$W_4 - W_0$ (g)	1.0979	1.212	0.5183
A_{wiremesh} (cm ²)	857.5	857.5	857.5
W/A (g/cm ² wiremesh)	0.00128	0.001413	0.000604

4.4 UJI KINERJA REAKTOR TANPA KATALIS

Uji reaktor tanpa katalis dilakukan dengan mengalirkan metana dengan laju alir 10 liter/jam dan temperatur operasi 650 °C ke dalam reaktor yang berisi wiremesh terstruktur yang tidak dilapisi katalis. Percobaan ini dilakukan selama 2 jam dengan pengambilan data dari GC tiap 10 menit. Hasilnya, GC hanya mendeteksi gas metana saja pada aliran keluaran. Gas Hidrogen tidak terdeteksi sama sekali, yang menunjukkan bahwa reaksi dekomposisi metana tidak dapat terjadi tanpa keberadaan katalis. Setelah operasi dihentikan, substrat diamati dan ternyata tidak terbentuk deposit karbon pada permukaan kawat.

Besi (Fe) dan krom (Cr) merupakan jenis-jenis logam transisi yang dapat berperan sebagai katalis pada reaksi-reaksi tertentu. Namun pada percobaan ini, besi dan krom yang terkandung dalam stainless steel pada wiremesh terbukti tidak dapat berfungsi sebagai katalis karena tidak dapat menghasilkan proses penguraian metana.



Gambar 4. 5 Substrat (a) sebelum dan (b) sesudah uji reaktor kosong

4.5 UJI KINERJA REAKTOR DENGAN KATALIS

Uji kinerja reaktor dengan katalis dilakukan 3 kali, pertama adalah pada temperatur 650 °C selama 505 menit (= 8.4 jam), yang kedua dilakukan pada temperatur 700 °C dan waktu yang sama, yaitu 505 menit. Sedangkan pengujian

ketiga dan terakhir adalah pada temperatur 650 °C dan waktu yang lebih lama, dengan tujuan untuk mengetahui stabilitas atau umur katalis (*lifetime* katalis), yaitu berapa lama katalis masih aktif dan dapat mendekomposisi metana, sambil memperhatikan penurunan konversi reaksi. Hasil keluaran dari reaktor berupa gas dialirkan secara online ke GC untuk mengetahui komposisinya dengan data *peak area* yang diberikan.

Hasil berupa gas akan terdeteksi oleh GC. Gas-gas yang diharapkan keluar adalah hidrogen sebagai produk utama proses dekomposisi metana, serta metana yang tidak bereaksi dan ikut terbuang ke aliran keluaran. Sedangkan hasil berupa karbon (fasa solid) akan terdeposisi pada katalis terstruktur dalam reaktor.

Gambar 4.6 menunjukkan katalis terstruktur sebelum reaksi, dan katalis terstruktur setelah reaksi yang sudah dideposisi oleh karbon.



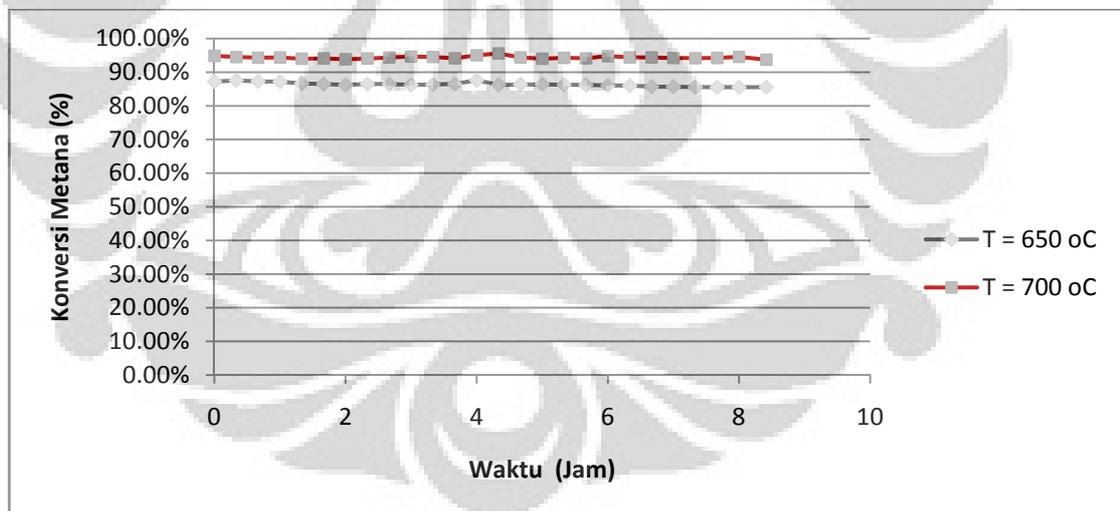
Gambar 4.6 Katalis terstruktur (a) sebelum reaksi (b) setelah reaksi

4.5.1 Konversi Metana

Konversi metana menunjukkan seberapa banyak metana yang terkonversi menjadi produk, baik utama (hidrogen dan karbon) maupun sampingan (karbon monoksida dan karbon dioksida, bila terbentuk). Produk-produk berupa gas dapat dideteksi dari GC. Konversi metana dihitung dari pembagian antara selisih mol metana masuk dengan mol metana keluar, terhadap mol metana masuk.

Selama penelitian, gas yang dideteksi oleh GC hanyalah hidrogen dan metana. Berarti proses dalam reaktor katalis terstruktur tidak menghasilkan produk sampingan berupa karbon monoksida maupun karbon dioksida.

Pada pengujian dengan temperatur 650 °C, konversi metana tertinggi adalah 87.55 % dan konversi rata-ratanya 86.29%. Sedangkan pada pengujian dengan suhu 700 °C, konversi tertinggi metana adalah 94.87%, dengan konversi rata-rata 94.38%. Angka konversi ini mendekati konversi ideal dengan pendekatan kesetimbangan termodinamika, yaitu 85% pada 650 °C, dan 92% pada 700 °C. Secara termodinamika, makin tinggi suhu reaksi, makin besar konversi metana untuk terdekomposisi menjadi karbon dan hidrogen. Selama 8.4 jam, dapat diperhatikan pula bahwa penurunan konversi tidak terlalu signifikan, sehingga dapat dikatakan konversi reaksi cukup stabil pada 8.4 jam pertama selama proses berlangsung. Berarti, katalis masih bersifat aktif, belum terdeaktivasi oleh deposit karbon, dan reaksi dapat terus berlanjut dengan baik. Keaktifan katalis dapat dilihat juga dari laju alir produk yang masih cukup konstan.

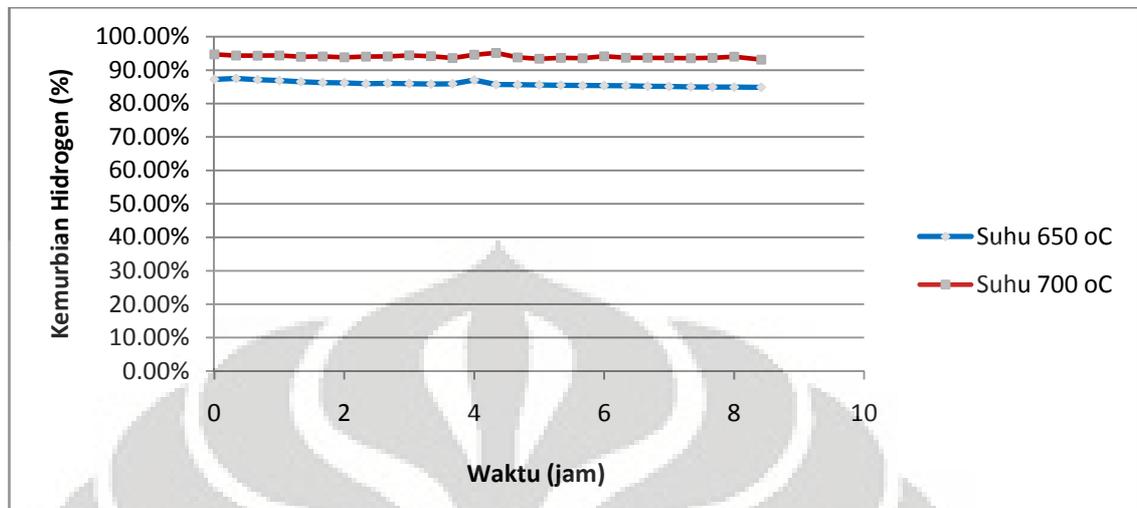


Gambar 4. 7 Profil konversi metana terhadap waktu

4.5.2 Kemurnian Hidrogen

Kemurnian hidrogen adalah rasio antara volume hidrogen pada keluaran terhadap volume total keluaran. Parameter ini dapat menentukan berapa banyak hidrogen

yang terbentuk. Oleh karena itu, nilai kemurnian hidrogen berbanding lurus dengan konversi metana.

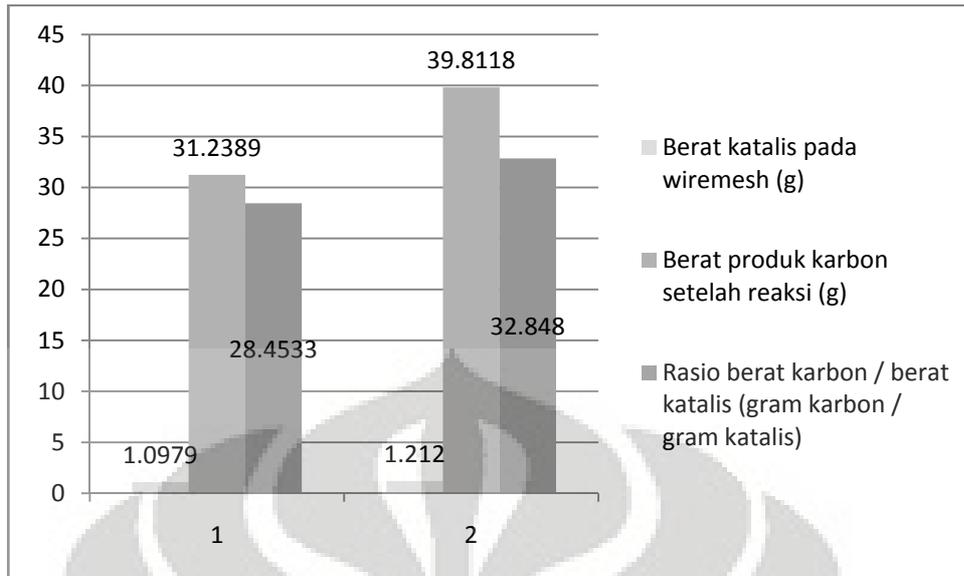


Gambar 4. 8 Profil kemurnian hidrogen terhadap waktu

4.5.3 Yield Karbon

Yield karbon adalah banyaknya karbon yang terbentuk per berat katalis yang terpakai. Dari penelitian, didapatkan bahwa untuk waktu proses yang sama, yaitu 8.4 jam, yield karbon pada uji reaksi pada suhu 700 °C lebih besar daripada yield karbon pada reaksi suhu 650 °C. Hal ini dapat disebabkan oleh konversi reaksi pada suhu 700 °C yang lebih besar daripada konversi reaksi pada suhu 650 °C, sehingga produk karbon yang dihasilkan lebih besar.

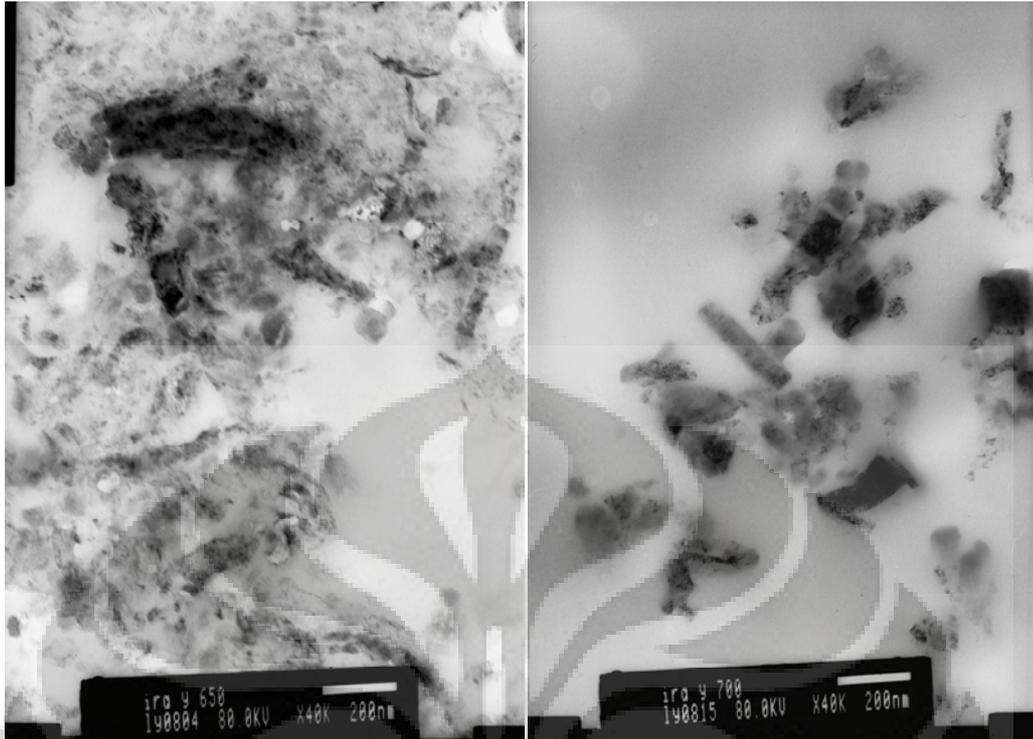
Setelah reaksi dihentikan dan hasilnya diamati, dapat dilihat bahwa katalis terstruktur di bagian ujung-ujung reaktor (mendekati ujung luar *tube furnace*) tidak dideposisi oleh karbon atau sangat sedikit sekali. Hal ini dapat dikarenakan suhu pada ujung-ujung reaktor yang tidak merata dan kurang dari suhu setting, sehingga konversi reaksi pada ujung reaktor tidak maksimal dan sedikit menghasilkan produk karbon. Hal ini menyebabkan yield karbon yang kecil. Bila katalis terstruktur tertata secara optimal di tengah reaktor, maka kemungkinan besar akan menghasilkan yield karbon yang lebih besar. Hal lain yang dapat memperbesar yield karbon adalah waktu proses. Mengingat konversi reaksi yang masih tinggi dan stabil, bisa reaksi diteruskan, maka untuk kedua percobaan ini, produk karbon dapat bertambah, dan yield karbon akan bertambah juga.



Gambar 4. 9 Yield karbon setelah 8.4 jam pada (1) Percobaan I (T = 650 °C) dan (2) Percobaan II (T = 700 °C)

4.5.4 Karakterisasi Deposit Karbon

Setelah proses dekomposisi metana berakhir, produk karbon dan katalis yang menempel di kawat dirontokkan lalu dikarakterisasi menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) untuk mengetahui kualitas nanokarbon yang terbentuk. Dari Gambar 4.10 (a) dan (b) di bawah, terlihat bahwa diameter dinding karbon nanotube yang terbentuk kurang lebih sama, yaitu antara 50-100 nm. Berarti, variasi suhu pada penelitian ini tidak mempengaruhi kualitas karbon nanotube yang dihasilkan. Hal ini disebabkan karena jenis katalis yang digunakan adalah sama, yaitu Ni-Cu-Al, dan perbandingan yang digunakan adalah sama juga, yaitu perbandingan atomik/mol 2:1:1. Jenis katalis dan perbandingan komponen katalislah yang biasanya dapat mempengaruhi kualitas akhir produk nanokarbon.



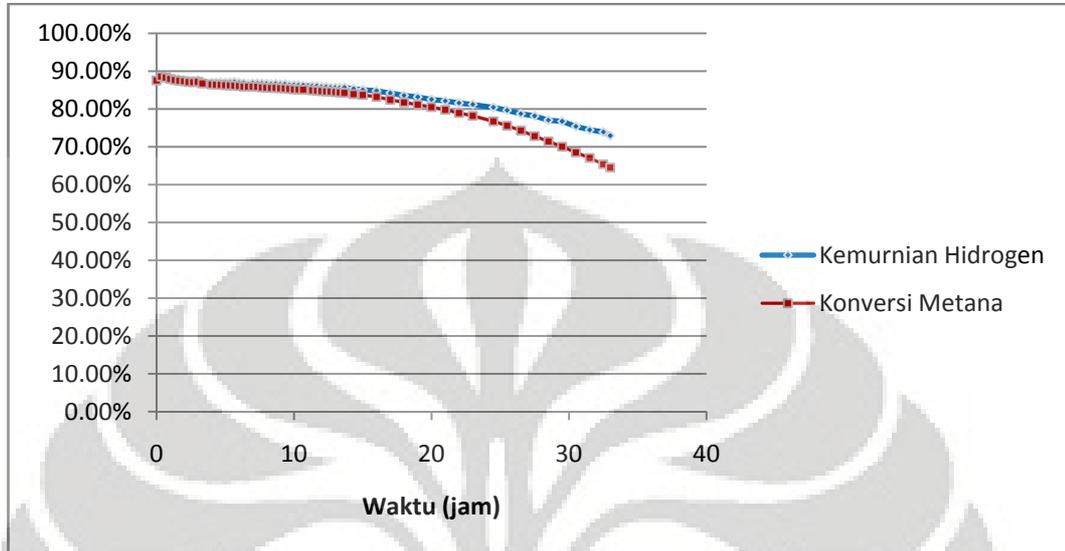
Gambar 4. 10 Hasil TEM pada (a) Percobaan I dan (b) Percobaan II

4.6 UJI LIFETIME KATALIS

Percobaan III merupakan uji lifetime katalis, untuk mengetahui berapa lama katalis dapat aktif bekerja dalam proses dekomposisi katalitik metana menggunakan katalis Ni-Cu-Al dengan perbandingan atomik 2:1:1. Terlihat bahwa katalis masih aktif setelah 33 jam, dengan konversi metana tertinggi 88.59%, dan terendah 72.94%. Dapat diamati pula bahwa selama 15 jam pertama, konversi metana masih cukup stabil, dan setelah itu baru terlihat adanya penurunan yang lebih signifikan. Kemurnian hidrogen turun sebanding dengan penurunan konversi metana.

Yield karbon yang didapatkan dengan 0.5183 gram, katalis yang terpakai dihasilkan 104.1777 gram produk karbon. Berarti, rasio berat produk per berat katalis $\left(\frac{w_c}{w_{cat}}\right)$ adalah 201 g C/ g cat. Rasio ini jauh lebih besar daripada yang dihasilkan oleh Percobaan I dan II. Hal ini disebabkan oleh waktu reaksi yang

lebih lama. Berarti, percobaan I dan II bila terus dilanjutkan, maka akan menghasilkan rasio $\left(\frac{w_C}{w_{cat}}\right)$ yang lebih besar.



Gambar 4. 11 Profil konversi metana dan kemurnian hidrogen pada Percobaan III



Gambar 4. 12 Produk karbon pada Percobaan III

BAB V

KESIMPULAN

Dari penelitian ini, dapat disimpulkan beberapa hal berikut:

1. Pelapisan katalis Ni-Cu-Al pada kawat stainless steel dengan metode dip-coating menghasilkan kapasitas loading yang berbeda-beda, yakni 0.00128 g/cm², 0.001413 g/cm², dan 0.000604 g/cm².
2. Pada suhu 650°C, konversi metana tertinggi adalah 87.55 %, sedangkan pada suhu 700°C, konversi metana tertinggi adalah 94.87%. Berarti, makin tinggi suhu reaksi, makin tinggi konversi metana.
3. Pada reaktor katalis terstruktur ini, tidak terjadi *pressure drop* yang dapat mengakibatkan berakhirnya reaksi. Reaksi akan berakhir bila katalis terdeaktivasi akibat tertutupnya permukaan katalis oleh deposit karbon. *Lifetime* katalis yang diuji paling lama adalah 33 jam dan masih dapat berlanjut.
4. Produk hidrogen yang dihasilkan memiliki kemurnian tinggi yang sebanding dengan konversi metana. Pada suhu 650°C, kemurnian tertinggi hidrogen mencapai 87.53%, sedangkan pada suhu 700°C, kemurnian tertingginya mencapai 95.14%.
5. Untuk reaksi selama 8.4 jam, produk karbon memiliki yield 28.45 gr karbon / gr katalis untuk suhu 650°C, dan 32.85 gr karbon / gr katalis untuk suhu 700°C. Untuk reaksi selama 33 jam pada suhu 650°C, yield karbon mencapai 201 gr karbon / gr katalis.
6. Dengan TEM, diketahui bahwa diameter karbon nanotube yang dihasilkan berkisar antara 50-100 nm. Variasi suhu tidak mempengaruhi kualitas akhir karbon.

DAFTAR PUSTAKA

- Beers, Annemarie E. W., et al. BEA Coating of Structured Supports – Performance in Acylation. *Applied Catalysis A: General*, vol. 243. 2003.
- Brinker, CJ. (1990). *Sol-Gel Science*. Academic Press.
- Chen, Jiuling, et al. (2004). Production of CO_x-free Hydrogen and Nanocarbon by Direct Decomposition of Undiluted Methane on Ni-Cu-Alumina Catalyst. *Applied Catalysis A*, 269, 179-186.
- Chen, X., et al. (2004). Electrochemical Hydrogen Storage of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 743-748.
- Ermakova, M. A. *et al.* (1999). New Nickel Catalyst for the Formation of Filamentous Carbon in the Reaction of Methane Decomposition. *Journal of Catalysis*, 187, 77 – 84
- Ermakova, M. A. (2000). Effective Catalysts for Direct of Methane to Produce Hydrogen and Filamentous Carbon. *Applied Catalysis A: General* 201, 61 – 71
- Ermakova, M. A. and D. Yu. Ermakov. (2002). Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ Catalysts for Production of Hydrogen and Filamentous Carbon via Methane Decomposition. *Catalysis Today*, 77, 225 – 235
- Fogler, H. Scott. (1992). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Upper Saddle River: Prentice-Hall, Inc. pp. 289-298.
- Grujicic M, Cao G, Gersten B. (2002). An atomic-scale analysis of catalytically-assisted chemical vapor deposition of carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering*; B94:247-259.
- Ijima, S. (2002). Carbon Nanotubes: Past Present and Future. *Physica B*, 323, 1-5.

- Li, Yongdan *et al.* (2000). Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon from Decomposition of Methane on a Nickel-Based Catalyst. *Energy & Fuels*, 14, 1188 – 1194
- Michio, Inagaki, Katsumi Kaneko, Takashi Nishizawa. (2004). Nanocarbons – Recent Research in Japan. *Carbon*, 42, 1401-1417.
- Muradov, N. (2001). Catalysis of Methane Decomposition over Elemental Carbon. *Catalysis Communication* 2, 89 – 94
- Muradov N (2001). Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels, *Proceedings of the DOE Hydrogen Program Review*.
- Morançais A, Causat B, Kihn Y, Kalck P, Plee D, Gaillard P, Bernard D et al. (2007). A parametric study of the large scale production of multi-walled carbon nanotubes by a fluidized bed catalytic chemical vapour deposition. *Carbon*, 45, 624-635.
- Muharam Y., Purwanto W.W., Afianty A. (2007), Uji kinerja reaktor katalitik terstruktur untuk reaksi dekomposisi katalitik metana, Laporan Riset Departemen Teknik Kimia UI
- Muharam Y., Purwanto W.W., Astika O.S. (2007), Pengaruh tekstural promoter pada kuantitas dan kualitas karbon naotube pada reaksi dekomposisi katalitik metana, Laporan Riset-Osaka Gas
- Petterson, Joakim, Ove Hjortsberg. (1999). Hydrogen Storage Alternatives – A Technological and Economics Assessment. KFB Reports Vol 27.
- Purwanto, W.W.. Yuswan M., Wong T.T. (1997). Simulasi Reaktor Uap Air/Metana. Prosiding Seminar Teknik Kimia Soehadi Rekswardoyo, ITB. Bandung.
- Purwanto, W.W. (2000). The Role of Catalysis for Effective Conversion and Utilization of Natural Gas. Status and Perspective, *Proceeding AEESEAP Conference*, Bali.

- Purwanto W.W. (2005). Catalysis Role in Solving Future Energy Problems. Clean combustion, Hydrogen, Synthetic Fuels and Fuel Cells, *Berita Iptek LIPI* Tahun ke 44 Nomor 1 - Teknologi Katalisis dalam Penyediaan Energi
- Purwanto W.W., M. Nasikin, E. Saputra, L. Song (2005). Decomposition of Methane to Produce NanoCarbon and Hydrogen with Ni-Cu-Al-Si as the Catalyst, *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses*, UNDIP Semarang
- Purwanto W.W, E. Saputra, L. Song (2005). Utilization of very Small Field of Natural Gas by Methane Catalytic Decomposition. Effect of Nickel Catalyst Diameter and Acidity on Nanocarbon and Hydrogen Quality and Methane Activation, *Proceeding the International Energy Conference*, SCNCER, 7th Asean Science and Technology Weeks, Jakarta.
- Purwanto W.W., Y. Muharam (2006). Microreactor for the Catalytic Partial Oxidation of Methane, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15, 271-274
- Qian, Dong, et al. (2002). Mechanics of Carbon Nanotubes. *Applied Mechanics Rev*, vol. 55 no. 6, 495-533.
- Voecks, Gerald, J. Morgan Parker, Amy Herr, and Juergen Mueller. Chemical Reactor Based on Catalyzed Wires. Caltech for NASA's Jet Propulsion Laboratory. www.nasatech.com.
- Wang Y., F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu (2002). The large scale production of carbon nanotubes in a nano agglomerate fluidized bed reactor, *Chemical Physics Letters*, 364, 568-572.
- Weizhong, Qian, et al. (2004). Production of Hydrogen and Carbon Nanotubes from Methane Decomposition in a Two-Stage Fluidized Bed Reactor. *Applied Catalysis*, 260, 223-228.
- Wyszynski and Jamal. (1994). *Int.J.Hydrogen Energy*, 19, 557.

LAMPIRAN

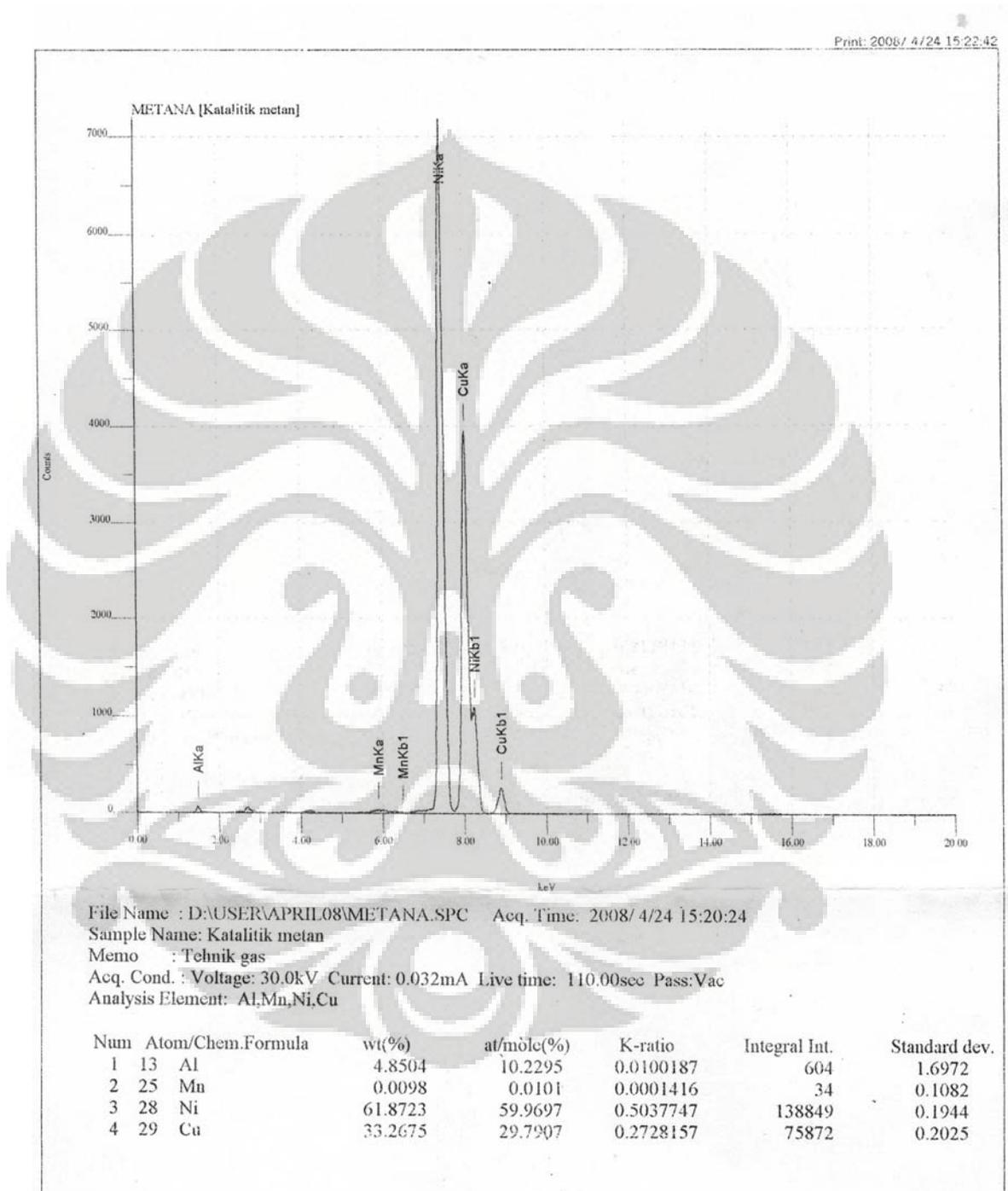
LAMPIRAN A. PERHITUNGAN DASAR

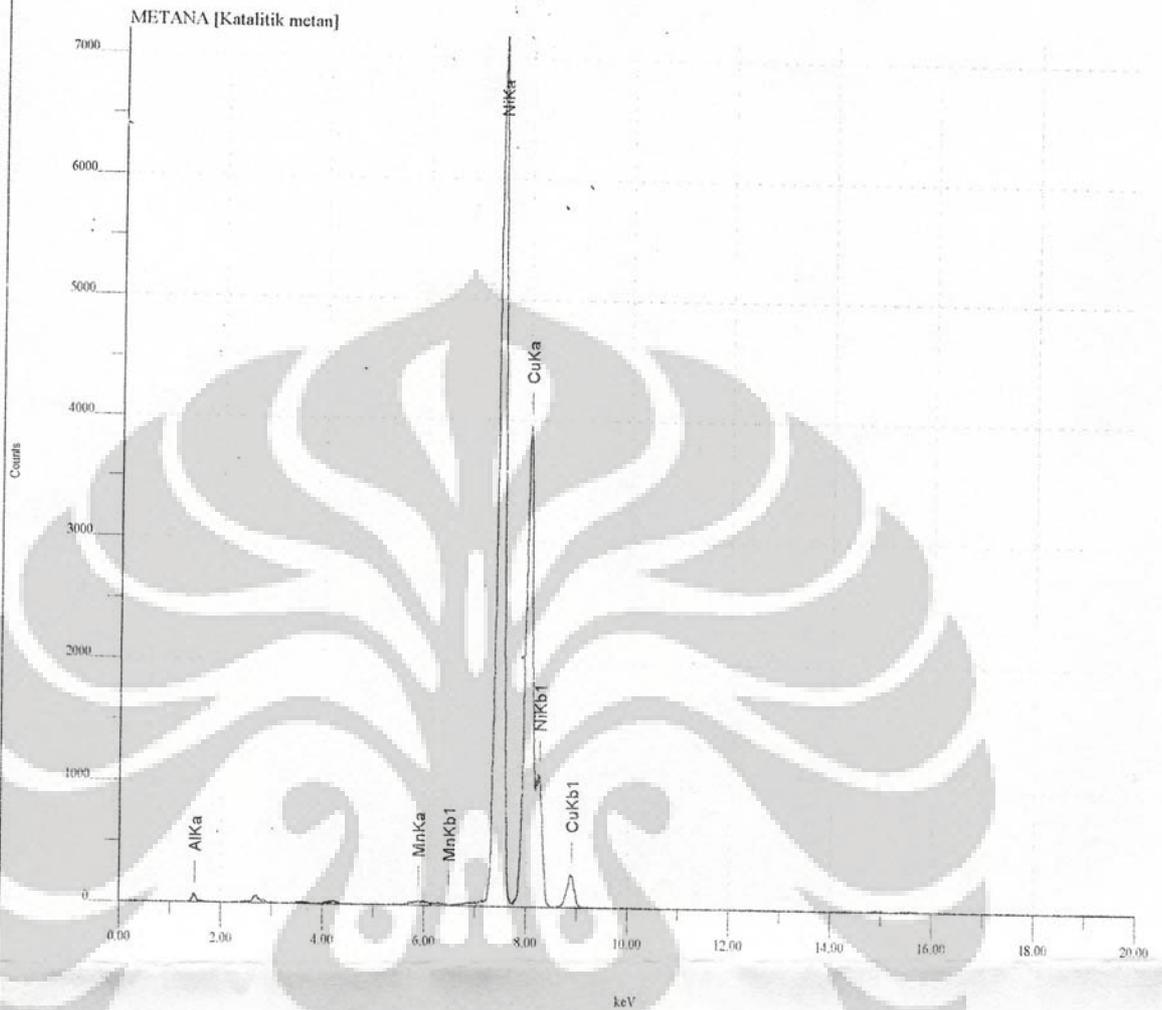
$CH_4(g) \rightarrow C(s) + 2H_2(g)$ dengan persamaan $PV = nRT$

Basis (jam)	24
Jumlah Carbon yang ingin diperoleh (g)	150
mol karbon (mol)	12.5
Konversi reaksi (%)	60.00%
mol CH ₄ yang dibutuhkan (mol)	20.83333
Volume CH ₄ yang dibutuhkan (liter, STP)	509.0833
Flowrate CH ₄ (l/day)	509.0833
Flowrate CH ₄ (l/h)	21.21181
Flowrate CH ₄ (ml/min)	353.5301
gr Carbon / gr Cat	100
mol C / gr cat	8.333333
mol CH ₄ / gr cat	13.88889
Vol CH ₄ (L) / gr cat	339.3889
total cat dibutuhkan (gr/day)	1.5
Previous max loading capacity (gr kat/cm ² wire)	0.00175
Previous diameter kawat (cm)	0.033
Previous opening (cm)	0.1
Previous rasio luas permuk kawat / luas gauze (cm ² /cm ²)	1.558195
Previous loading capacity (gr cat/cm ² surface)	0.001123
Luas permukaan kawat yg dibutuhkan (cm ²)	1335.596
Current Diameter kawat (cm)	0.033
Current Opening (cm)	0.1
Current Rasio Luas permukaan kawat /luas gauze (cm ² /cm ² grid)	1.558195
Luas gauze yang dibutuhkan (cm ²)	857.1429
Quartz Tube ID (cm)	4.26
Lebar gauze yang diinginkan (cm)	2.5
Panjang gauze yang dibutuhkan	342.8571
Max panjang reaktor (cm)	30
Rasio panjang gauze / panjang reaktor	11.42857

LAMPIRAN B. HASIL KARAKTERISASI KATALIS

B.1. Hasil Karakterisasi XRF



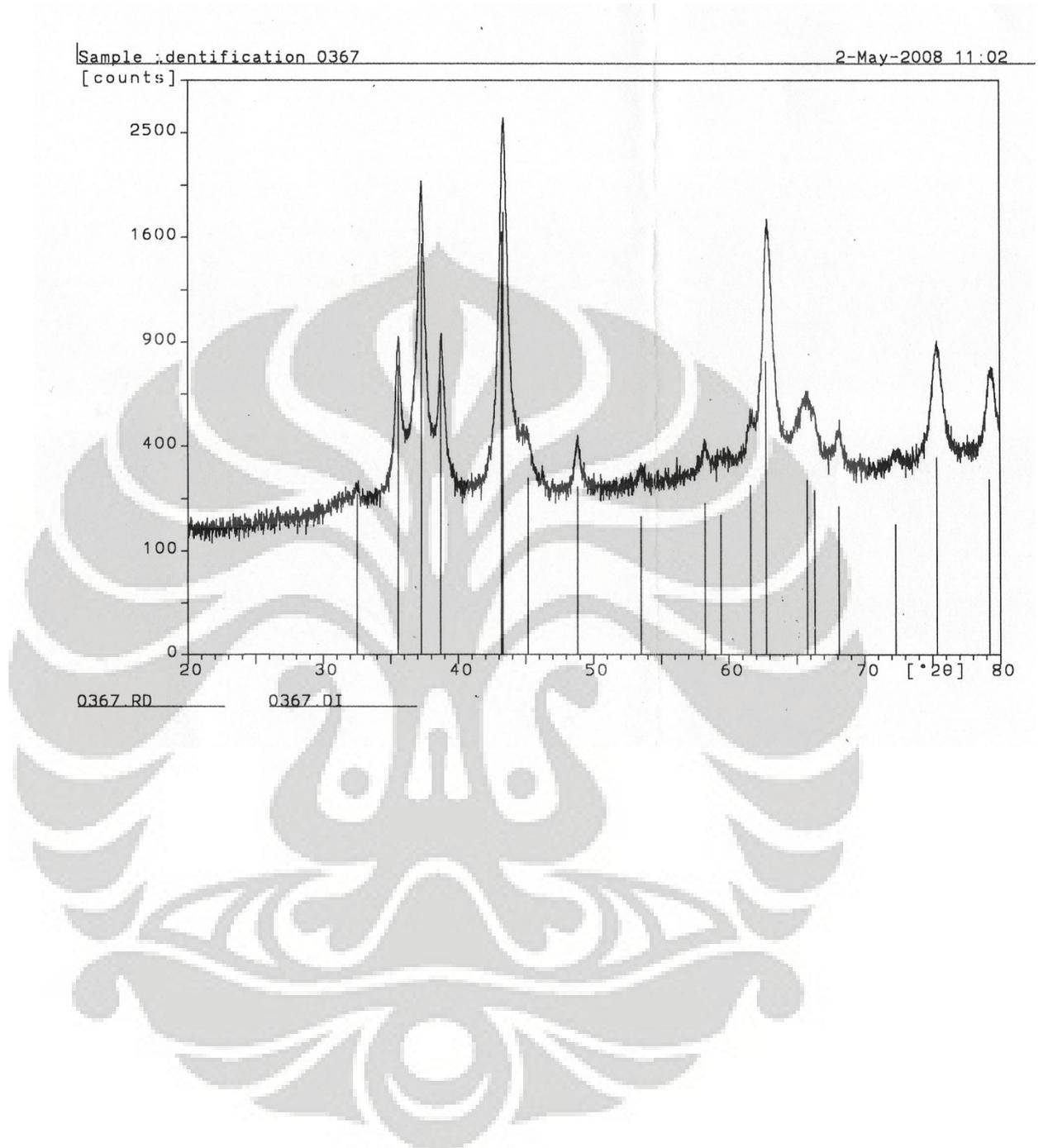


File Name : D:\USER\APRIL08\METANA.SPC Acq. Time: 2008/ 4/24 15:20:24
 Sample Name: Katalitik metan
 Memo : Tehnik gas
 Acq. Cond. : Voltage: 30.0kV Current: 0.032mA Live time: 110.00sec Pass:Vac
 Quantitative Analysis Condition
 Quantitative Analysis Method: Standard

Analysis Element: Al,Mn,Ni,Cu

Num	Atom/Chem.Formula	wt(%)	at/mole(%)	K-ratio	Integral Int.	Standard dev.
1	13 Al2O3	7.5733	5.7786	0.0100187	604	2.6499
2	25 Mn2O3	0.0113	0.0056	0.0001416	34	0.1246
3	28 NiO	60.4973	62.9987	0.5037747	138849	0.1901
4	29 CuO	31.9181	31.2172	0.2728157	75872	0.1943

B.2. Hasil Karakterisasi XRD



: 0367.DI

2-May-2008 10:56

Philips Analytical X-Ray B.V.

Department of Metallurgy UI

Sample identification: 0367

Data measured at: 2-May-2008 10:06:00

Diffractometer type: PW1710 BASED

Tube anode: Cu

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 30

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54056

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: AUTOMATIC

Irradiated length [mm]: 12

Receiving slit: 0.2

Monochromator used: YES

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 20.000

End angle [$^{\circ}2\theta$]: 80.000

Step size [$^{\circ}2\theta$]: 0.020

Maximum intensity: 1616.040

Time per step [s]: 1.000

Type of scan: CONTINUOUS

Intensities converted to: FIXED

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

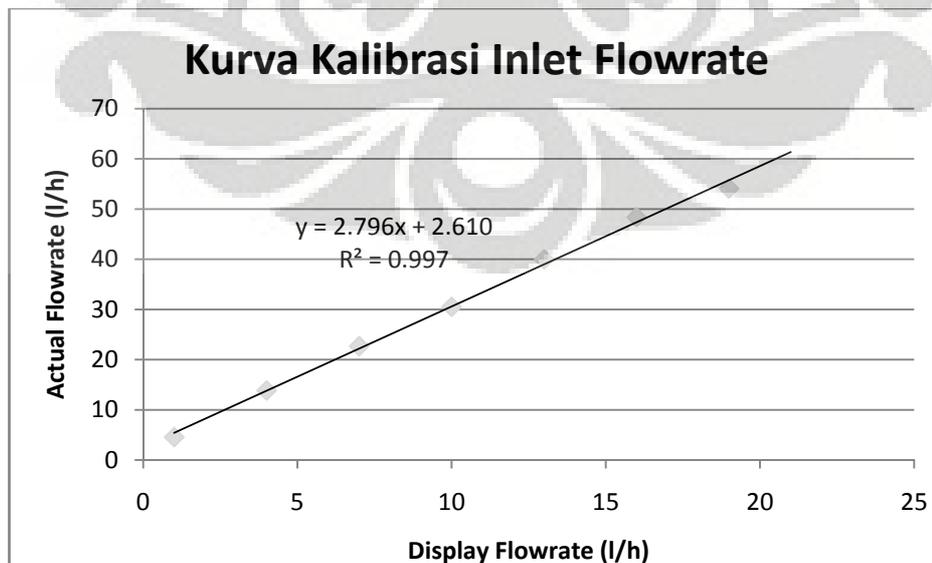
Number of peaks: 19

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value a1 [Å]	d-value a2 [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
32.525	2.7506	2.7575	0.320	38	199	2.4	1.25
35.590	2.5205	2.5267	0.100	566	202	35.1	1.30
37.250	2.4119	2.4178	0.160	1354	199	83.8	5.05
38.680	2.3259	2.3317	0.100	493	199	30.5	1.95
43.180	2.0934	2.0986	0.100	1459	185	90.3	1.23
43.290	2.0883	2.0935	0.120	1616	182	100.0	1.41
45.160	2.0061	2.0111	0.320	112	174	7.0	0.84
48.820	1.8639	1.8685	0.320	104	156	6.4	3.72
53.500	1.7114	1.7156	0.400	27	149	1.7	1.39
58.265	1.5822	1.5862	0.160	48	164	2.9	0.75
59.435	1.5539	1.5577	0.960	12	169	0.8	1.15
61.595	1.5044	1.5082	0.200	77	188	4.8	1.02
62.750	1.4795	1.4832	0.320	590	202	36.5	10.68
65.770	1.4187	1.4222	0.280	90	190	5.6	0.83
66.325	1.4082	1.4117	0.240	69	180	4.3	1.15
68.110	1.3755	1.3789	0.320	46	156	2.9	1.43
72.315	1.3055	1.3088	0.480	15	142	0.9	1.66
75.345	1.2604	1.2635	0.640	202	154	12.5	15.72
79.205	1.2084	1.2114	0.200	128	154	7.9	0.85

LAMPIRAN C. KALIBRASI LAJU ALIR

Kalibrasi Flow Menggunakan Gas Nitrogen

Display flowrate (l/h)	V (ml)	t (s)	Actual Flowrate (ml/s)	Actual Flowrate (l/h)	Avg Act Flowrate (l/h)
5	10	8.2	1.219512195	4.390243902	4.561349344
	10	7.9	1.265822785	4.556962025	
	10	7.6	1.315789474	4.736842105	
10.2	50	12.88	3.881987578	13.97515528	13.84850875
	50	13.05	3.831417625	13.79310345	
	100	26.13	3.827018752	13.77726751	
15.1	50	7.83	6.385696041	22.98850575	22.67733549
	50	7.95	6.289308176	22.64150943	
	100	16.07	6.222775358	22.40199129	
20.1	50	5.8	8.620689655	31.03448276	30.51431911
	50	6	8.333333333	30	
	50	5.9	8.474576271	30.50847458	
26	50	4.8	10.41666667	37.5	39.95098039
	50	4.5	11.11111111	40	
	100	8.5	11.76470588	42.35294118	
31	50	3.7	13.51351351	48.64864865	48.36932626
	60	4.4	13.63636364	49.09090909	
	50	3.8	13.15789474	47.36842105	
34.7	50	3.35	14.92537313	53.73134328	54.08160707
	100	6.46	15.47987616	55.72755418	
	50	3.41	14.6627566	52.78592375	

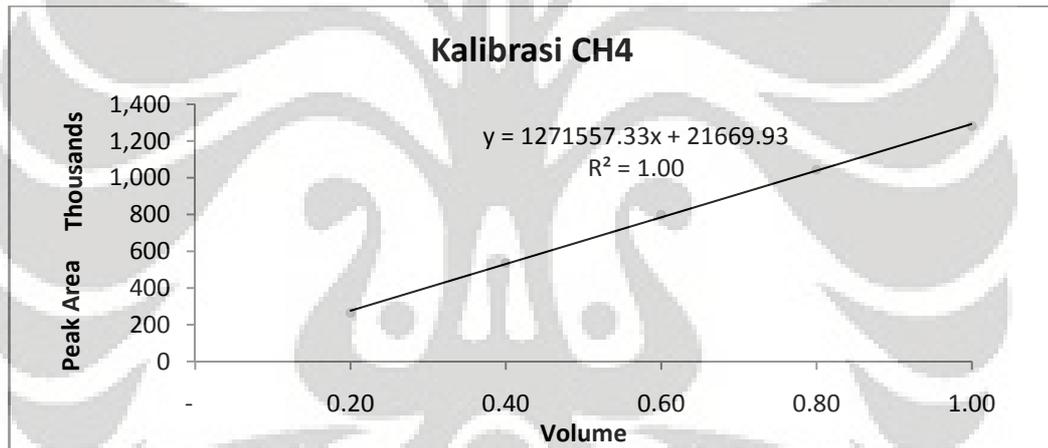


LAMPIRAN D. KALIBRASI GAS CHROMATOGRAPHY

D.1. Kalibrasi CH₄

Volume	Peak Area			Mean
0.20	265368	264848	260195	263470.3
0.40	534333	536149	538960	536480.7
0.60	797373	796990	800042	798135
0.80	1047845	1042262	1039899	1043335
1.00	1282324	1286156	1276321	1281600

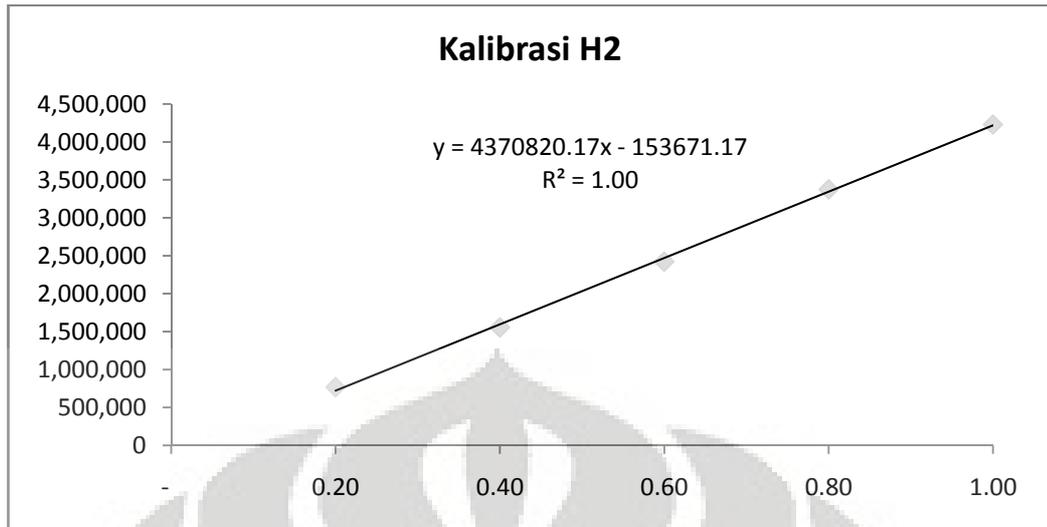
Retention time: 2.22 min



D.2. Kalibrasi H₂

Volume	Peak Area			Mean
0.20	774750	761681	765331	767254
0.40	1561620	1534048	1567656	1554441
0.60	2359910	2411457	2490295	2420554
0.80	3213158	3413540	3492665	3373121
1.00	4222717	4209588	4253898	4228734

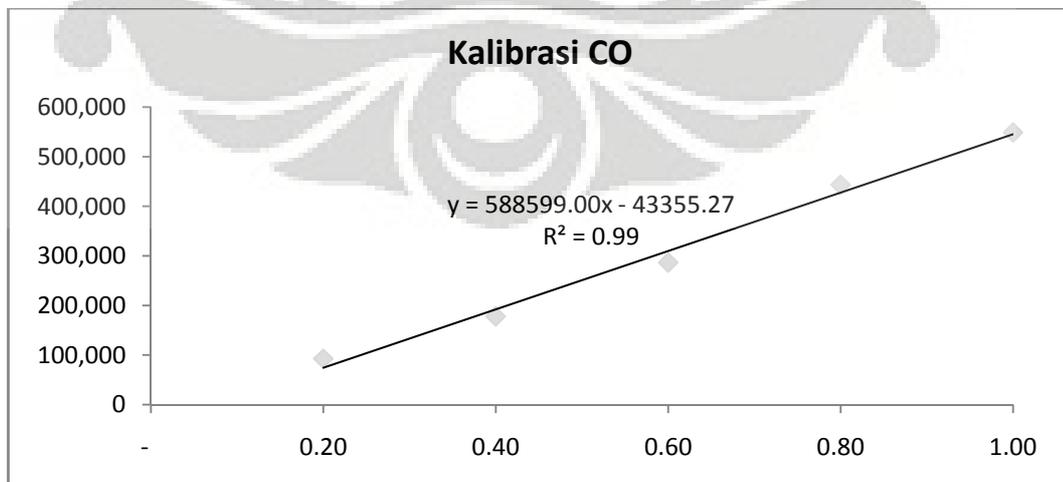
Retention time: 0.6 min



D.3. Kalibrasi CO

Volume	Peak Area			Mean
0.20	92924	92973	92383	92760
0.40	182122	177043	174683	177949.3
0.60	280575	293559	284970	286368
0.80	421938	471568	436152	443219.3
1.00	540575	530859	574738	548724

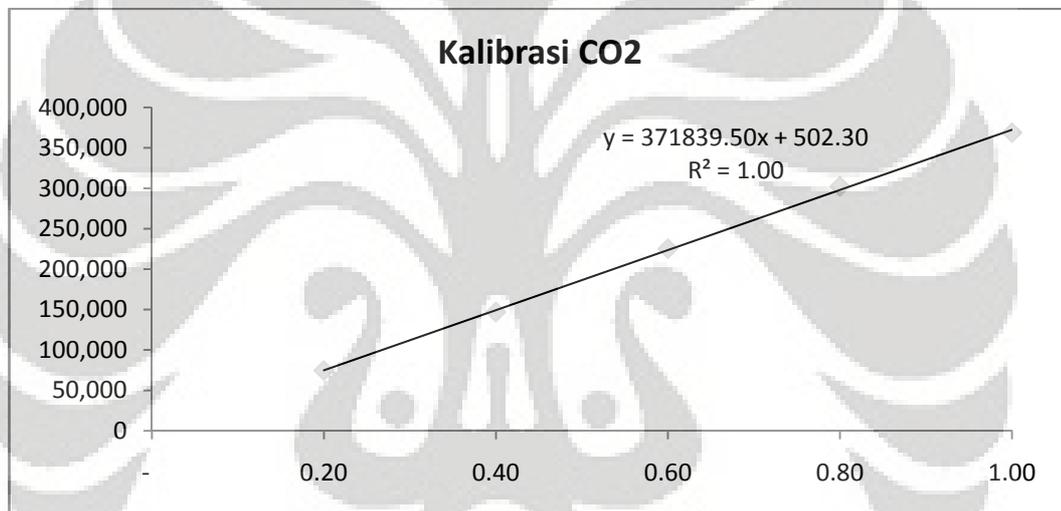
Retention time: 1.3 min



D.4. Kalibrasi CO₂

Volume	Peak Area			Mean
0.20	72172	73230	78792	74731.33
0.40	148091	143448	149076	146871.7
0.60	226019	223441	226370	225276.7
0.80	301784	301110	303968	302287.3
1.00	375889	363072	367628	368863

Retention time: 4.4 min



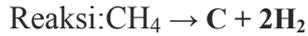
D.5. Response Factor

Gas	Response Factor	RRF
CH ₄	1271557.33	1.00000000
H ₂	4370820.17	3.43737562
CO	588599.00	0.46289616
CO ₂	371839.50	0.29242842

LAMPIRAN E. KESETIMBANGAN TERMODINAMIKA

$$T_0 = 298.15 \text{ K}$$

$$R = 1.987 \text{ cal/mol.K}$$



$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^2$$

Spesies	vi	A	B	C	D	Ho	Go
CH4	-1	5.34	0.0115	0	0	-17798.80	-12059.329
C	1	2.673	0.002617	0	-116900	0	0
H2	2	6.62	0.00081	0	0	0	0
Total		10.573	-0.007263	0	-116900	17798.7965	12059.33
		ΔA	ΔB	ΔC	ΔD	ΔH_o	ΔG_o

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT = (\Delta A)T_0(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2} T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3} T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right)$$

$$\tau = T / T_0$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T}$$

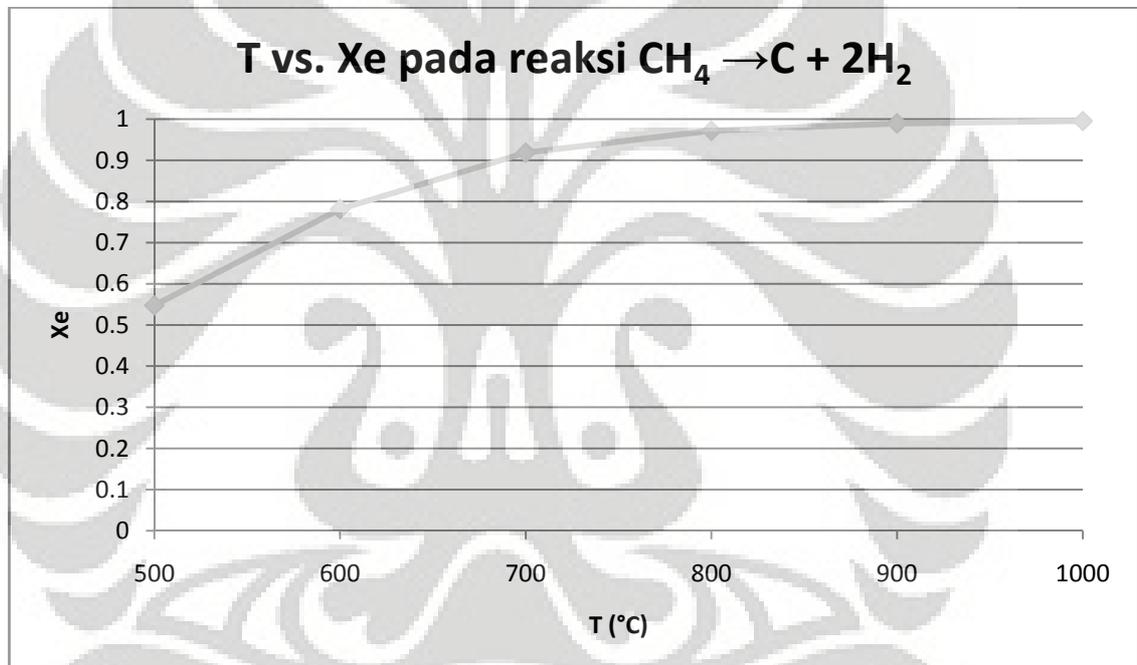
$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1)$$

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT$$

T (°C)	T (K)	τ	int 1	ΔH	int 2	$\Delta G/RT$	K	Xe	K (Xe)
500	773.15	2.593	2933.337	23627.34	6.065	-0.373307	1.452530	0.547646	0.000138
600	873.15	2.928	3375.467	24505.85	6.603	-2.166995	8.732010	0.781422	1.26E-05
700	973.15	3.263	3748.525	25247.12	7.008	-3.640290	38.102921	0.918620	0.000146
800	1073.15	3.599	4051.518	25849.16	7.305	-4.871558	130.524202	0.971868	0.000606
900	1173.15	3.934	4283.789	26310.69	7.513	-5.914298	370.294422	0.989533	-0.00023
1000	1273.15	4.270	4444.888	26630.79	7.645	-6.806488	903.691481	0.995631	-0.0002

Dari gb equilibrium constants over the range 400-5000K (Michael Modell and Robert C. Reid, Thermodynamics and Its Applications)

log Kp	Kp	Xe	K (Xe)
-0.343	0.453942	0.406811	-4.7E-05
0.411	2.576321	0.623599	-0.00074
0.892	7.798301	0.767817	-3.4E-05
1.219	16.5577	0.851076	-6.9E-05
1.519	33.03695	0.890745	7.161937
1.819	65.91739	0.941664	8.662934



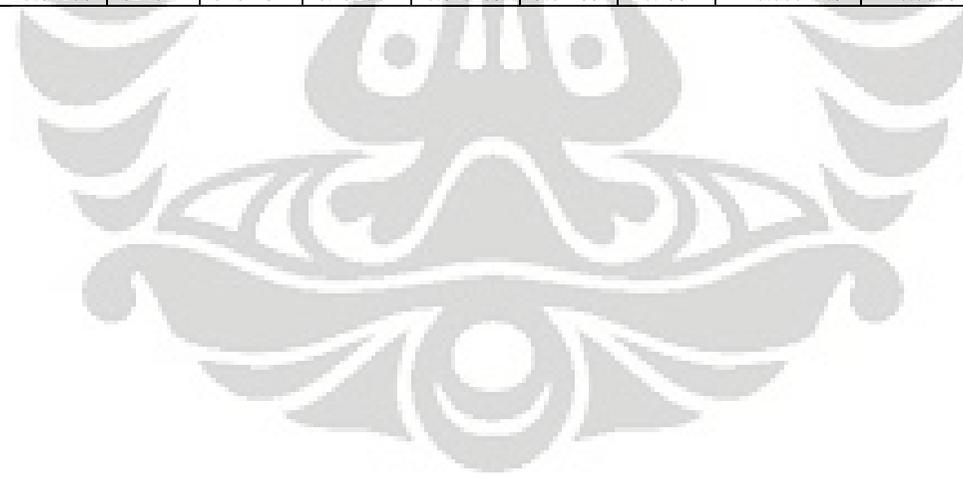
LAMPIRAN F. TABEL PENGAMBILAN DATA

F.1 Data Percobaan I (T = 650 °C, t = 8.4 jam)

Q CH4 25 l/h 0.001016 kmol/h P 1 atm T 300 K R 82.057
atm/L.kmol.K

Waktu (menit)	Volume bubble (ml)	Waktu bubble (detik)	Out Flowrate (l/h)	Peak Area		Komposisi gas (y, %)		Volume (l/h)		Out molar flow rate (kmol/h)		Konversi CH4 (%)	Yield H2 (%)	Kemurnian H2 (%)
				CH4	H2	CH4	H2	CH4	H2	CH4	H2			
0	50	7.2	25	509570	3483562	0.127612	0.872388	3.19029	21.8097	0.0001296	0.000886	87.24%	100.00%	87.24%
15	50	7.21	24.96533	526895	3699866	0.124657	0.875343	3.1121	21.8532	0.0001264	0.000888	87.55%	99.84%	87.53%
30	50	7.27	24.75928	541245	3671299	0.128484	0.871516	3.18117	21.5781	0.0001292	0.000877	87.28%	98.90%	87.15%
45	50	7.38	24.39024	550640	3645326	0.131231	0.868769	3.20075	21.1895	0.00013	0.000861	87.20%	97.20%	86.88%
65	50	7.26	24.79339	564170	3621182	0.134796	0.865204	3.34206	21.4513	0.0001358	0.000871	86.63%	99.05%	86.52%
85	50	7.3	24.65753	573157	3609021	0.137047	0.862953	3.37925	21.2783	0.0001373	0.000864	86.48%	98.42%	86.30%
100	50	7.21	24.96533	575438	3594414	0.138	0.862	3.44521	21.5201	0.00014	0.000874	86.22%	99.84%	86.20%
115	50	7.49	24.03204	586136	3582042	0.140622	0.859378	3.37943	20.6526	0.0001373	0.000839	86.48%	95.52%	85.94%
130	50	7.44	24.19355	580746	3580651	0.139556	0.860444	3.37634	20.8172	0.0001372	0.000846	86.49%	96.27%	86.04%
150	50	7.33	24.55662	585295	3583096	0.140413	0.859587	3.44806	21.1086	0.0001401	0.000857	86.21%	97.94%	85.96%
165	50	7.47	24.09639	588595	3570599	0.141517	0.858483	3.41004	20.6863	0.0001385	0.00084	86.36%	95.81%	85.85%
185	50	7.52	23.93617	583802	3557309	0.140977	0.859023	3.37445	20.5617	0.0001371	0.000835	86.50%	95.08%	85.90%
205	50	7.53	23.90438	593060	3989288	0.129423	0.870577	3.09377	20.8106	0.0001257	0.000845	87.62%	95.00%	87.06%

225	50	7.47	24.09639	593034	3555808	0.14294	0.85706	3.44433	20.6521	0.0001399	0.000839	86.22%	95.81%	85.71%
245	50	7.55	23.84106	593922	3546807	0.143434	0.856566	3.41962	20.4214	0.0001389	0.00083	86.32%	94.63%	85.66%
265	50	7.63	23.59109	598146	3546539	0.144316	0.855684	3.40458	20.1865	0.0001383	0.00082	86.38%	93.48%	85.57%
285	50	7.62	23.62205	600892	3539180	0.14514	0.85486	3.42852	20.1935	0.0001393	0.00082	86.29%	93.61%	85.49%
305	50	7.61	23.65309	601821	3524217	0.145859	0.854141	3.45002	20.2031	0.0001401	0.000821	86.20%	93.75%	85.41%
325	50	7.55	23.84106	603987	3527025	0.146208	0.853792	3.48575	20.3553	0.0001416	0.000827	86.06%	94.61%	85.38%
345	50	7.55	23.84106	603113	3508849	0.146673	0.853327	3.49684	20.3442	0.000142	0.000826	86.01%	94.61%	85.33%
365	50	7.47	24.09639	610118	3505826	0.148233	0.851767	3.57188	20.5245	0.0001451	0.000834	85.71%	95.78%	85.18%
385	50	7.48	24.06417	612881	3504113	0.148866	0.851134	3.58234	20.4818	0.0001455	0.000832	85.67%	95.63%	85.11%
405	50	7.49	24.03204	617676	3500100	0.150002	0.849998	3.60486	20.4272	0.0001464	0.00083	85.58%	95.48%	85.00%
425	50	7.5	24	619531	3495817	0.150542	0.849458	3.613	20.387	0.0001468	0.000828	85.55%	95.32%	84.95%
445	50	7.51	23.96804	619507	3490252	0.15074	0.84926	3.61295	20.3551	0.0001468	0.000827	85.55%	95.17%	84.93%
465	50	7.54	23.87268	622175	3486589	0.151426	0.848574	3.61495	20.2577	0.0001468	0.000823	85.54%	94.73%	84.86%
485	50	7.56	23.80952	626062	3474528	0.152676	0.847324	3.63514	20.1744	0.0001477	0.00082	85.46%	94.43%	84.73%
505	50	7.55	23.84106	624611	3464192	0.152761	0.847239	3.64199	20.1991	0.0001479	0.000821	85.43%	94.57%	84.72%



F.2 Data Percobaan II (T = 700 °C, t = 8.4 jam)

Q CH4 25 l/h 0.001016 kmol/h P 1 atm T 300 K R 82.057
 atm/L.kmol.K

Waktu (menit)	Volume bubble (ml)	Waktu bubble (detik)	Out Flowrate (l/h)	Peak Area		Komposisi gas (y, %)		Volume (l/h)		Out molar flow rate (kmol/h)		Konversi CH4 (%)	Yield H2 (%)	Kemurnian H2 (%)
				CH4	H2	CH4	H2	CH4	H2	CH4	H2			
0	50	7.4	24.32432	216356	3886643	0.0527	0.9473	1.2827	23.042	5.21E-05	0.000936	94.87%	97.15%	94.73%
20	50	7.42	24.25876	241448	4034587	0.0565	0.9435	1.3698	22.889	5.56E-05	0.00093	94.52%	96.86%	94.35%
40	50	7.2	25	256332	4263124	0.0567	0.9433	1.4179	23.582	5.76E-05	0.000958	94.33%	100.00%	94.33%
60	50	7.21	24.96533	244306	4112014	0.0561	0.9439	1.4001	23.565	5.69E-05	0.000957	94.40%	99.85%	94.39%
80	50	7.22	24.93075	252452	3955966	0.06	0.94	1.4955	23.435	6.08E-05	0.000952	94.02%	99.71%	94.00%
100	50	7.23	24.89627	242343	3855207	0.0591	0.9409	1.4724	23.424	5.98E-05	0.000952	94.11%	99.56%	94.09%
120	50	7.24	24.86188	258947	3935518	0.0617	0.9383	1.5349	23.327	6.23E-05	0.000948	93.86%	99.41%	93.83%
140	50	7.23	24.89627	250869	3961546	0.0596	0.9404	1.4827	23.414	6.02E-05	0.000951	94.07%	99.56%	94.04%
160	50	7.57	23.77807	241925	3856708	0.059	0.941	1.4035	22.375	5.7E-05	0.000909	94.39%	94.82%	94.10%
180	50	7.53	23.90438	225057	3805546	0.0558	0.9442	1.3348	22.57	5.42E-05	0.000917	94.66%	95.37%	94.42%
200	50	7.64	23.56021	239984	3881188	0.0582	0.9418	1.372	22.188	5.57E-05	0.000901	94.51%	93.91%	94.18%
220	50	7.86	22.90076	264400	3875196	0.0639	0.9361	1.4627	21.438	5.94E-05	0.000871	94.15%	91.08%	93.61%
240	50	7.86	22.90076	218288	3813128	0.0541	0.9459	1.24	21.661	5.04E-05	0.00088	95.04%	91.16%	94.59%
260	50	7.93	22.69861	194784	3809781	0.0486	0.9514	1.1041	21.595	4.48E-05	0.000877	95.58%	90.37%	95.14%
280	50	7.96	22.61307	254788	3866269	0.0618	0.9382	1.3981	21.215	5.68E-05	0.000862	94.41%	89.89%	93.82%
300	50	7.92	22.72727	264821	3754294	0.0659	0.9341	1.4975	21.23	6.08E-05	0.000862	94.01%	90.33%	93.41%

320	50	7.95	22.64151	271189	4014953	0.0633	0.9367	1.4326	21.209	5.82E-05	0.000862	94.27%	89.99%	93.67%
340	50	7.9	22.78481	269197	3914182	0.0643	0.9357	1.4662	21.319	5.96E-05	0.000866	94.14%	90.59%	93.57%
360	50	8.1	22.22222	247856	3980475	0.0586	0.9414	1.3026	20.92	5.29E-05	0.00085	94.79%	88.28%	94.14%
380	50	8.1	22.22222	263336	3923876	0.0629	0.9371	1.3976	20.825	5.68E-05	0.000846	94.41%	88.23%	93.71%
400	50	8.11	22.19482	262978	3900152	0.0632	0.9368	1.402	20.793	5.7E-05	0.000845	94.39%	88.11%	93.68%
420	50	7.93	22.69861	258638	3815242	0.0635	0.9365	1.4411	21.258	5.85E-05	0.000864	94.24%	90.23%	93.65%
440	50	7.94	22.67003	260275	3792818	0.0642	0.9358	1.4558	21.214	5.91E-05	0.000862	94.18%	90.10%	93.58%
460	50	7.95	22.64151	253465	3743162	0.0634	0.9366	1.4359	21.206	5.83E-05	0.000861	94.26%	89.99%	93.66%
480	50	7.92	22.72727	234395	3681866	0.0599	0.9401	1.3603	21.367	5.53E-05	0.000868	94.56%	90.39%	94.01%
505	50	7.86	22.90076	293477	3984520	0.0686	0.9314	1.571	21.33	6.38E-05	0.000866	93.72%	91.04%	93.14%



F.3 Data Percobaan III (T = 650 °C, t = 33 jam)

$Q_{CH_4} = 26.5 \text{ l/h}$ 0.001076 kmol/h $P = 1 \text{ atm}$ $T = 300 \text{ K}$ $R = 82.057 \text{ atm/L.kmol.K}$

Waktu (menit)	Waktu (jam)	Volume bubble (ml)	Waktu bubble (detik)	Out Flowrate (l/h)	Peak Area		Komposisi gas (y, %)		Volume (l/h)		Out molar flow rate (kmol/h)		Konversi CH4 (%)	Yield H2 (%)	Selektivitas H2 (%)	Kemurnian H2 (%)
					CH4	H2	CH4	H2	CH4	H2	CH4	H2				
0	0	50	6.8	26.471	502149	3541385	0.124186	0.87581	3.287268	23.18332	0.000134	0.000942	87.60%	99.87%	49.94%	87.58%
20	0.3333	50	6.8	26.471	487079	3777938	0.114203	0.8858	3.023028	23.44756	0.000123	0.000952	88.59%	99.87%	49.94%	88.58%
40	0.6666	50	6.8	26.471	499269	3771823	0.116895	0.88311	3.094278	23.37631	0.000126	0.00095	88.32%	99.87%	49.94%	88.31%
60	1	50	6.8	26.471	512690	3745992	0.120387	0.87961	3.186715	23.28387	0.000129	0.000946	87.97%	99.87%	49.94%	87.96%
80	1.3333	50	6.8	26.471	525114	3730879	0.123382	0.87662	3.266001	23.20459	0.000133	0.000943	87.68%	99.87%	49.94%	87.66%
100	1.6666	50	6.9	26.087	529896	3710862	0.124953	0.87505	3.259647	22.82731	0.000132	0.000927	87.70%	98.22%	49.11%	87.50%
120	2	50	6.93	25.974	536527	3703007	0.126553	0.87345	3.287099	22.68693	0.000134	0.000922	87.60%	97.73%	48.87%	87.34%
140	2.3333	50	6.96	25.862	544883	3687307	0.128747	0.87125	3.329671	22.5324	0.000135	0.000915	87.44%	97.25%	48.62%	87.13%
160	2.6666	50	7.04	25.568	542912	3662723	0.129092	0.87091	3.300637	22.26755	0.000134	0.000905	87.54%	95.98%	47.99%	87.09%
180	3	50	7.05	25.532	537311	3658358	0.128063	0.87194	3.2697	22.26221	0.000133	0.000904	87.66%	95.83%	47.92%	87.19%
200	3.3333	50	7.06	25.496	555852	3639519	0.132492	0.86751	3.377976	22.11777	0.000137	0.000898	87.25%	95.66%	47.83%	86.75%
240	4	50	7.03	25.605	564844	3626663	0.134759	0.86524	3.450448	22.1541	0.00014	0.0009	86.98%	96.12%	48.06%	86.52%
260	4.3333	50	7.09	25.388	567225	3617772	0.135538	0.86446	3.441014	21.94686	0.00014	0.000892	87.02%	95.18%	47.59%	86.45%
280	4.6666	50	7.15	25.175	566438	3599510	0.135969	0.86403	3.422985	21.75184	0.000139	0.000884	87.08%	94.26%	47.13%	86.40%
300	5	50	7.18	25.07	571555	3595844	0.137149	0.86285	3.438278	21.63136	0.00014	0.000879	87.03%	93.80%	46.90%	86.29%

320	5.3333 3	50	7.22	24.931	573067	3596839	0.137429	0.86257	3.426214	21.50453	0.000139	0.000874	87.07%	93.20%	46.60%	86.26%
340	5.6666 7	50	7.33	24.557	576670	3589948	0.138402	0.8616	3.398695	21.15792	0.000138	0.000859	87.17%	91.59%	45.79%	86.16%
360	6	50	7.27	24.759	580399	3588027	0.139237	0.86076	3.447408	21.31188	0.00014	0.000866	86.99%	92.45%	46.22%	86.08%
380	6.3333 3	50	7.29	24.691	584483	3572951	0.140587	0.85941	3.471295	21.22006	0.000141	0.000862	86.90%	92.15%	46.07%	85.94%
400	6.6666 7	50	7.16	25.14	584071	3561988	0.140874	0.85913	3.54152	21.59815	0.000144	0.000877	86.64%	94.07%	47.04%	85.91%
420	7	50	7.29	24.691	582479	3551637	0.140896	0.8591	3.478905	21.21245	0.000141	0.000862	86.87%	92.14%	46.07%	85.91%
440	7.3333 3	50	7.27	24.759	585594	3559852	0.141262	0.85874	3.497546	21.26174	0.000142	0.000864	86.80%	92.43%	46.22%	85.87%
460	7.6666 7	50	7.35	24.49	594701	3564906	0.14297	0.85703	3.501318	20.98848	0.000142	0.000853	86.79%	91.26%	45.63%	85.70%
480	8	50	7.32	24.59	593207	3547472	0.143263	0.85674	3.522866	21.0673	0.000143	0.000856	86.71%	91.69%	45.84%	85.67%
500	8.3333 3	50	7.31	24.624	594888	3537710	0.14395	0.85605	3.5446	21.0792	0.000144	0.000856	86.62%	91.83%	45.91%	85.60%
520	8.6666 7	50	7.36	24.457	594908	3528468	0.144277	0.85572	3.528512	20.92801	0.000143	0.00085	86.68%	91.10%	45.55%	85.57%
540	9	50	7.32	24.59	601751	3546215	0.145071	0.85493	3.567328	21.02284	0.000145	0.000854	86.54%	91.67%	45.84%	85.49%
560	9.3333 3	50	7.37	24.423	599567	3518666	0.145588	0.85441	3.555755	20.86758	0.000144	0.000848	86.58%	90.95%	45.47%	85.44%
580	9.6666 7	50	7.29	24.691	604562	3519309	0.146601	0.8534	3.619768	21.07159	0.000147	0.000856	86.34%	92.10%	46.05%	85.34%
600	10	50	7.37	24.423	609319	3514963	0.147739	0.85226	3.60829	20.81505	0.000147	0.000846	86.38%	90.93%	45.46%	85.23%
620	10.333 3	50	7.34	24.523	611494	3512574	0.148274	0.85173	3.636159	20.887	0.000148	0.000848	86.28%	91.35%	45.68%	85.17%
640	10.666 7	50	7.34	24.523	614427	3515069	0.14879	0.85121	3.648797	20.87436	0.000148	0.000848	86.23%	91.35%	45.67%	85.12%
680	11.333 3	50	7.33	24.557	616001	3478060	0.150462	0.84954	3.69484	20.86178	0.00015	0.000847	86.06%	91.48%	45.74%	84.95%
700	11.666 7	50	7.41	24.291	622169	3478833	0.151711	0.84829	3.685299	20.6062	0.00015	0.000837	86.09%	90.32%	45.16%	84.83%
720	12	50	7.34	24.523	627003	3479222	0.152696	0.8473	3.744582	20.77858	0.000152	0.000844	85.87%	91.31%	45.66%	84.73%
740	12.333 3	50	7.38	24.39	630046	3473756	0.153527	0.84647	3.74457	20.64567	0.000152	0.000839	85.87%	90.73%	45.36%	84.65%
760	12.666 7	50	7.3	24.658	628373	3451638	0.154013	0.84599	3.79757	20.85996	0.000154	0.000847	85.67%	91.88%	45.94%	84.60%

780	13	50	7.36	24.457	631747	3442249	0.155068	0.84493	3.792427	20.66409	0.000154	0.000839	85.69%	91.00%	45.50%	84.49%
800	13.333 3	50	7.37	24.423	635098	3433997	0.156078	0.84392	3.811956	20.61138	0.000155	0.000837	85.62%	90.85%	45.42%	84.39%
820	13.666 7	50	7.45	24.161	638168	3423106	0.157135	0.84287	3.796549	20.36453	0.000154	0.000827	85.67%	89.70%	44.85%	84.29%
860	14.333 3	50	7.44	24.194	651666	3407596	0.160538	0.83946	3.883985	20.30956	0.000158	0.000825	85.34%	89.80%	44.90%	83.95%
900	15	50	7.41	24.291	657155	3377433	0.16288	0.83712	3.956607	20.33489	0.000161	0.000826	85.07%	90.20%	45.10%	83.71%
960	16	50	7.49	24.032	669670	3322544	0.167744	0.83226	4.031231	20.00081	0.000164	0.000812	84.79%	89.02%	44.51%	83.23%
1020	17	50	7.55	23.841	694476	3261207	0.175564	0.82444	4.185635	19.65542	0.00017	0.000798	84.21%	88.08%	44.04%	82.44%
1080	18	50	7.54	23.873	710670	3186527	0.182354	0.81765	4.353282	19.5194	0.000177	0.000793	83.57%	88.14%	44.07%	81.76%
1140	19	50	7.61	23.653	729933	3140193	0.188607	0.81139	4.461139	19.19195	0.000181	0.00078	83.17%	87.08%	43.54%	81.14%
1200	20	50	7.57	23.778	746185	3082210	0.194908	0.80509	4.634537	19.14353	0.000188	0.000778	82.51%	87.55%	43.78%	80.51%
1260	21	50	7.67	23.468	765549	3026963	0.201858	0.79814	4.737216	18.73084	0.000192	0.000761	82.12%	86.07%	43.03%	79.81%
1320	22	50	7.75	23.226	789655	2966311	0.21024	0.78976	4.882998	18.34281	0.000198	0.000745	81.57%	84.85%	42.43%	78.98%
1380	23	50	7.87	22.872	809714	2903874	0.218041	0.78196	4.986958	17.88471	0.000203	0.000727	81.18%	83.13%	41.57%	78.20%
1470	24.5	50	8.06	22.333	845121	2792681	0.232316	0.76768	5.188207	17.1443	0.000211	0.000696	80.42%	80.45%	40.22%	76.77%
1530	25.5	50	8.14	22.113	872052	2701898	0.244002	0.756	5.395628	16.71739	0.000219	0.000679	79.64%	79.21%	39.61%	75.60%
1590	26.5	50	8.2	21.951	897106	2596885	0.256757	0.74324	5.636125	16.31509	0.000229	0.000663	78.73%	78.20%	39.10%	74.32%
1650	27.5	50	8.44	21.327	929194	2495529	0.271319	0.72868	5.786434	15.54058	0.000235	0.000631	78.16%	75.03%	37.51%	72.87%
1710	28.5	50	8.45	21.302	956957	2394250	0.285556	0.71444	6.082848	15.21893	0.000247	0.000618	77.05%	74.54%	37.27%	71.44%
1770	29.5	50	8.74	20.595	982914	2299878	0.299414	0.70059	6.166422	14.42854	0.00025	0.000586	76.73%	70.96%	35.48%	70.06%
1830	30.5	50	8.68	20.737	1012298	2206370	0.314508	0.68549	6.522063	14.21526	0.000265	0.000577	75.39%	71.15%	35.58%	68.55%
1890	31.5	50	8.77	20.525	1039368	2115282	0.329472	0.67053	6.762248	13.76227	0.000275	0.000559	74.48%	69.73%	34.86%	67.05%
1950	32.5	50	9	20	1067447	2020987	0.345627	0.65437	6.912545	13.08745	0.000281	0.000532	73.91%	66.82%	33.41%	65.44%
1980	33	50	8.9	20.225	1081963	1969210	0.354606	0.64539	7.171798	13.05292	0.000291	0.00053	72.94%	67.53%	33.77%	64.54%

