

PEMANFAATAN ARANG BATUBARA HASIL PIROLISA COAL-FeSO₄ UNTUK OKSIDASI PARSIAL METANA

SKRIPSI

WITA FITHRATTUNISA 0706200535

FAKULTAS TEKNIK PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA DEPOK DESEMBER 2009



PEMANFAATAN ARANG BATUBARA HASIL PIROLISA COAL-FeSO₄ UNTUK OKSIDASI PARSIAL METANA

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik Kimia

WITA FITHRATTUNISA 0706200535

FAKULTAS TEKNIK PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA DEPOK DESEMBER 2009

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,

dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk

telah saya nyatakan dengan benar.

Nama

: Wita Fithrattunisa

NPM

: 0706200535

Tanda Tangan

Wajige

Tanggal

: 24 Desember 2009

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Wita Fithrattunisa

NPM : 0706200535 Program Studi : Teknik Kimia

Judul Skripsi : Pemanfaatan Arang Batubara Hasil Pirolisa Coal-FeSO₄

untuk Oksidasi Parsial Metana

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing: Ir. Dijan Supramono, Msc

Pembimbing: Ir. Dewi Tristantini, MT, PhD

Penguji : Dr.rer.nat.Ir.Yuswan Muharam, MT

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

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 24 Desember 2010

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa yang selalu mendampingi penulis dalam setiap langkah pembuatan skripsi ini. Berkat rahmat-Nya, penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul "PEMANFAATAN ARANG BATUBARA HASIL PIROLISA COAL-FeSO₄ UNTUK OKSIDASI PARSIAL METANA" ini untuk memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Secara khusus dan mendalam penulis ingin pula mengucapkan terima kasih kepada Ir. Dijan Supramono MSc. selaku pembimbing I dan Ir. Dewi Tristantini, MT, PhD. selaku pembimbing II yang selalu sabar dan bersedia meluangkan waktu, tenaga dan pikiran dalam membimbing dan mengarahkan penyelesaian makalah skripsi ini. Pada kesempatan ini, penulis juga ingin mengucapkan terima kasih kepada:

- 1. Prof. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI.
- 2. Prof.Dr. Ir. Anondho Widjanarko M,Eng. selaku pembimbing akademis.
- 3. Mamah dan Papah, kedua kakakku Danial & Teh Dewi dan Tasril & Wita, serta seluruh keluarga yang telah memberikan dukungan dan doa dalam penyelesaian skripsi ini.
- 4. Mang Izal, Kang Jajat dan Mas Eko sebagai teknisi laboratorium yang telah membantu secara teknis.
- 5. Sahabat dan teman-teman Ekstensi Teknik Kimia 2007 atas kebersamaan, kerjasama, dan kekompakannya saat senang maupun susah.
- 6. Sahabat dekat dan terbaik Kartika, Adjeng, dan Vita atas dukungan secara moral dan doanya.

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, 24 Desember 2009

Penulis

iv

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

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

Nama

: Wita Fithrattunisa

NPM

: 0706200535

Program Studi: Teknik Kimia

: Teknik Kimia Departemen

: Teknik Fakultas

Jenis Karya : Skripsi

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

Pemanfaatan Arang Batubara Hasil Pirolisa Coal-FeSO₄ untuk Oksidasi Parsial Metana

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di

: Depok

Pada tanggal : 24 Desember 2009

Yang menyatakan

(Wita Fithrattunisa)

ABSTRAK

Nama : Wita Fithrattunisa

Program Studi: Teknik Kimia

Judul : Pemanfaatan Arang Batubara Hasil Pirolisa *Coal*-FeSO₄ untuk

Oksidasi Parsial Metana

Gas sintesis adalah campuran antara gas karbon monoksida dan gas hidrogen. Metode alternatif untuk menghasilkan gas sintesis melalui proses oksidasi parsial metana dengan oksigen. Keuntungan utama proses ini dibandingkan dengan steam reforming dan reformasi CO₂ adalah reaksi yang terjadi eksotermik, perbandingan antara H₂/CO lebih rendah (2/1) dan lebih selektif. Kekurangan dari reaksi ini yaitu membutuhkan oksigen murni untuk digunakan sebagai reaktan. Oksigen murni yang digunakan merupakan oksigen murni dari pemisahan antara O₂ dan N₂ dari udara dan prosesnya membutuhkan biaya sangat besar. Hal ini dapat diatasi dengan melakukan modifikasi proses menggunakan Chemical Looping Reforming. Penelitian ini dilakukan untuk membuat Fe₂O₃-arang batubara sebagai hasil pirolisa coal-FeSO₄ dan menguji kinerja Fe₂O₃-arang batubara tersebut dalam reaksi oksidasi parsial metana dengan cara memvariasikan suhu pirolisis batubara dan suhu reaksi. Reaksi dari hasil pirolisa coal-FeSO₄ untuk oksidasi parsial metana didapatkan pada suhu pirolisa 700°C, 800°C, dan 900°C komposisi H₂ yang dihasilkan menurun dan komposisi CO cenderung semakin meningkat. Reaksi yang terjadi dari suhu pirolisis 700°C, 800°C, dan 900°C adalah reaksi methane cracking Rasio optimum mendekati 2 yang didapat pada suhu pirolisis 700°C.

Keyword: Gas sintesis, Reaksi parsial oksidasi, Steam reforming, Chemical Looping Reforming, Coal-FeSO₄, Methane cracking.

ABSTRACT

Name : Wita Fithrattunisa

Study Program : Chemical Engineering

Title : Utilization of Char Coal as Results of Pyrolysis Coal-

FeSO₄ for Partial Oxidation Methane

Synthesis gas is a mixture of carbon monoxide gas and hydrogen gas. Alternative method for producing synthesis gas through partial oxidation methane with oxygen. The main advantage of this process compared to steam reforming and the reforming of CO₂ is exothermic reaction, the ratio between the lower H₂/CO (2/1) and more selective. Lack of this reaction is needed to use pure oxygen as the reactants. Used pure oxygen is pure oxygen from the separation between O₂ and N₂ from the air and the process requires a very large cost. This can be overcome by making modifications using Chemical Looping reforming process. This research was conducted to make charcoal-Fe₂O₃ as a result of coal-FeSO₄ and test the performance charcoal-Fe₂O₃ in partial oxidation methane reaction by varying the temperature of pyrolysis coal and reaction temperature. Reaction from pyrolysis coal- FeSO₄ to the partial oxidation methane found in temperature pyrolysis 700°C, 800°C, and 900°C the concentration of generated H₂ decreased and the concentration of CO tend to increase. The reaction of the pyrolysis temperature of 700°C, 800°C, and 900°C are methane cracking reaction approached the optimum ratio of 2 obtained at pyrolysis temperature of 700°C.

Keyword: Synthesis gas, Partial oxidation reactions, Steam reforming, Chemical Looping reforming, Coal-FeSO₄, Methane cracking.

DAFTAR ISI

		Halaman
HAL	AMAN COVER	
HAL	AMAN SAMPUL	i
HAL	AMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
	AMAN PENGESAHAN	iii
KAT	'A PENGANTAR	iv
HAL	AMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI	V
TUG	SAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	vi
ABS	TRAK	vii
ABS	TRACT	viii
DAF	TAR ISI	ix
DAF	TAR GAMBAR	xi
DAF	TAR TABEL	xii
	TAR LAMPIRAN	xiii
BAB	3 1 PENDAHULUAN	
1.1	Latar Belakang	1
1.2	Perumusan Masalah.	3
1.3	Tujuan Penelitian	3
1.4	Batasan Masalah.	3
1.5	Sistematika Penulisan.	4
BAB	3 2 TINJAUAN PUSTAKA	
2.1	Batubara Lignit	.5
2.2	Syngas (Gas Sintesis)	
	Syngas (Gas Sintesis)	7
	2.2.2 Reaksi pembentukan gas sintesis	
2.3	Partial Oxidation Methode Chemical Looping Reforming	8
	2.3.1 Chemical looping combustion	9
	2.3.2 Chemical looping reforming	10
2.4	Pirolisis Batubara	12
_, .	2.4.1 Pertukaran ion pada batubara.	12
	2.4.2 Volatilitas alkali dan alkali tanah pada proses pirolisis	
	2.4.3 Kondisi pH pada pertukaran ion	14
2.5	Pengaruh Kereaktifan Lignit	15
2.0	2.5.1 Pengaruh mineral pada kereaktifan lignit	15
	2.5.2 Pengaruh pemutusan karbon dan kereaktifan arang lignit	16
2.6	Katalis	17
2.0	2.6.1 Pengertian katalis	17
	2.6.2 Kinerja katalis	18
	2.6.3 Acid leaching	18
2.7	Analisa Termodinamika untuk Oksida Logam dan Logam	20
2.7	Penghilangan Sulfat dalam Reaksi	20
4.0	ı chşimangan bunat ualam ixtansı	∠1

BAŁ	B 3 METODOLOGI PENELITIAN	
3.1	Metode Penelitian	23
3.2	Diagram Alir Penelitian	23
3.3	Prosedur Penelitian	23
	3.3.1 Alat dan bahan yang digunakan	25
	3.3.2 Preparasi pertukaran ion arang batubara Fe	25
	3.3.3 Uji kinerja katalis	26
3.4	Pengambilan Data	26
	3.4.1 Analisis Proksimat Arang Batubara	26
	3.4.2 Analisis XRF	27
	3.4.3 Analisis BET	23
	3.4.4 Pengukuran kinerja katalis CH ₄ dan komposisi gas	
	keluaran H ₂ dan CO	27
3.5	Pengolahan Data	28
BAI	B 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1	Alasan Penggunaan Ion Fe	30
	Analisis Proksimat Batubara	30
	Pembuatan Fe2O3- arang batubara	31
4.4	Uji Kinerja Fe ₂ O ₃ -arang batubara	32
	4.4.1 Pengujian dengan suhu pirolisis 700 °C	33
	4.4.2 Pengujian dengan suhu pirolisis 800 °C	36
	4.4.3 Pengujian dengan suhu pirolisis 900 °C	37
	Profil Rasio H2/CO sebagai produk reaksi reformasi metana	38
4.6	Konversi Metana	40
	B 5 KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1	Kesimpulan	42
5.2	Saran	42
	FTAR PUSTAKA	43
LAN	MPIRAN	45

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1	Konsep dan reaksi sistematis pada proses Chemical Looping	_
Camban 2 2	Combustion	. 9
Gambar 2. 2	Konsep reformer dan reaksi sistematis pada proses Chemical	11
C12 2	Looping reforming	
	Variasi energi aktivasi dengan kadar total mineral matter	
	Diagram alir penelitian.	
Gaillbar 4.1	Profil komposisi produk terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisis	
Combon 12	700°C dengan variasi suhu reaksi	33
Gailloai 4.2	800°C dengan variasi suhu reaksi	26
Combor 12	Profil komposisi produk terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisis	30
Gailloai 4.5	900°C dengan variasi suhu reaksi	37
Gambar 4.4	Rasio H ₂ /CO terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisa 700°C-900°	
Guillour 1.1	dengan variasi suhu reaksi 700°C-900°C	
Gambar 4.5	Konversi metana dengan variasi suhu pirolisis 700-900°C	41
	The state of the s	
Gambar B.1	Skema gas kromatografi	48
	Rangkaian alat pembuatan gas sintesis	
	Alat kromatografi gas TCD	
Gambar E.1	Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 700°C	56
Gambar E.2	Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 800°C	57
Gambar E.3	Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 900°C	59
	Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 700°C	
	Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 800°C	
	Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 900°C	
	Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 700°C	
	Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 800°C	
	Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 900°C	
	0 Rasio H ₂ /CO suhu pirolisis 700°C	
	0 Rasio H ₂ /CO suhu pirolisis 800°C	
	0 Rasio H ₂ /CO suhu pirolisis 900°C	
	Konversi metana suhu pirolisis 700°C	
Gambar G.2	Konversi metana suhu pirolisis 800°C	76 - -
Gambar G.3	Konversi metana suhu pirolisis 900°C	77

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 komposisi abu terbang batubara	6
Tabel 3. 1 Proximate analysis	
Tabel 3. 2 Konsentrasi (mol) CH ₄ , H ₂ dan CO untuk sampel batubara dengan	
pertukaran ion ferri	28
Tabel 3. 3 Data hasil kalibrasi	29
Tabel 4.1 Analisis XRF arang batubara	31
Tabel B.1 Jenis-jenis detektor	
Tabel E.1 Konsentrasi gas (%) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 700°C	55
Tabel E.2 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 700°C	55
Tabel E.3 Konsentrasi gas (%) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 800°C	56
Tabel E.4 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 800°C	57
Tabel E.5 Konsentrasi gas (%) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 900°C	
Tabel E.6 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 900°C	58
Tabel E.7 Konsentrasi gas (%) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 700°C	
Tabel E.8 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 700°C	60
Tabel E.9 Konsentrasi gas (%) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 800°C	61
Tabel E.10 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 800°C	61
Tabel E.11 Konsentrasi gas (%) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 900°C	
Tabel E.12 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 900°C	63
Tabel E.13 Konsentrasi gas (%) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 700°C	
Tabel E.14 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 700°C	
Tabel E.15 Konsentrasi gas (%) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 800°C	
Tabel E.16 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 800°C	
Tabel E.17 Konsentrasi gas (%) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 900°C	
Tabel E.18 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 900°C	67
Tabel E.19 Perbandingan rasio H ₂ /CO	
Tabel G.1 Metana sisa suhu pirolisis 700°C	
Tabel G.2 Konversi metana suhu pirolisis 700°C	74
Tabel G.3 Metana sisa suhu pirolisis 800°C	75
Tabel G.4 Konversi metana suhu pirolisis 800°C	
Tabel G.3 Metana sisa suhu pirolisis 900°C	76
Tabel G.4 Konversi metana suhu pirolisis 900°C	77

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A. Preparasi Sampel	46
Lampiran B. Peralatan Uji	
Lampiran C. Prosedur Penggunaan Gas Chromatograph (GC-TCD)	51
Lampiran D. Gambar Alat yang Digunakan	
Lampiran E. Data Uji Kinerja Katalis	
Lampiran F. Contoh Perhitungan Komposisi dan Rasio	
Lampiran G. Perhitungan Konversi CH4	



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Krisis energi di Indonesia ditandai dengan semakin menipis dan mahalnya harga minyak bumi dunia, maka penggunaan batubara merupakan langkah antisipasi yang baik dan mungkin untuk dikembangkan mengingat potensinya yang besar dan ketersediaannya yang melimpah di Indonesia. Indonesia memiliki sumber daya batubara dalam jumlah besar yaitu 64,78 miliar ton (Bambang Setiawan, 2006).

Sebagai sumber energi, batubara dapat direkayasa dalam berbagai bentuk atau penggunaan Salah satu cara pemanfaatan batubara ini adalah dengan pembuatan gas sintesis untuk menghasilkan bahan bakar cair sintesis setara dengan miyak bumi melalui reaksi reformasi metana. *Syngas* (gas sintesis) adalah campuran antara gas karbon monoksida (CO) dan gas hidrogen (H₂) yang merupakan bahan baku pembuatan produk yang dapat bernilai tinggi seperti metanol, alkohol, amonia, asam asetat, aldehid, dan gasolin.

Ada tiga jenis proses pembuatan gas sintesis yang berasal dari konversi CH₄ yaitu *steam reforming*, oksidasi parsial metana, dan reformasi karbondioksida dengan CH₄ (*CO*₂ *reforming*). Ketiga proses ini masing-masing memberikan perbandingan H₂/CO lebih besar dari 3 untuk *steam reforming*, 2 untuk oksidasi parsial metana, dan 1 untuk *CO*₂ *reforming*. Persamaan umum ketiga reaksi ini adalah:

1. Steam Reforming

$$CH_4$$
 + H_2O \rightarrow CO + $3 H_2$ ($\Delta H = +226 \text{ kJ/mol}$) ...(1)

2.Oksidasi Parsial Metana

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2 (\Delta H = -44 \text{ kJ/mol}) ...(2)$$

3. Reformasi karbondioksida (*CO*₂ *reforming*)

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow CO + H_2 (\Delta H = +261 \text{ kJ/mol}) ...(3)$$

Walaupun sampai saat ini *steam reforming* masih mempunyai peranan penting dalam pembuatan gas sintesis namun pada tahun-tahun belakangan ini *steam reforming* ditinjau kembali sebab uap *superhated* dengan temperatur tinggi dan sangat endotermik memerlukan energi yang besar sehingga biaya yang dibutuhkan pun besar, pada *steam reforming* ini terjadi reaksi *water gas shift* yang menghasilkan karbondioksida dalam jumlah yang cukup besar, dan perbandingan antara H₂/CO yang dihasilkan lebih tinggi daripada harga optimum yang diperlukan. Dalam sintesis *Fischer-Tropsh*, perbandingan H₂/CO yang tinggi dapat menekan pertumbuhan rantai karbon. (Nielsen-Rostrup, 1993).

Pada metode *CO*₂ *reforming* perbandingan H₂/CO yang didapat rendah akibat adanya dekomposisi karbon yang tinggi dan menyebabkan pertumbuhan rantai karbon yang semakin besar juga.

Maka metode alternatif untuk menghasilkan gas gintesis adalah melalui proses yang disebut oksidasi parsial metana dengan oksigen. Keuntungan utama proses ini bila dibandingkan dengan *steam reforming* dan reformasi CO₂ adalah: pada proses ini terjadi reaksi eksotermik, perbandingan antara H₂/CO yang lebih rendah (2/1) dan lebih selektif. Namun reaksi ini juga mempunyai kekurangan yaitu bahwa reaksi oksidasi parsial metana ini membutuhkan oksigen murni untuk digunakan sebagai reaktan dalam proses reaksi. Oksigen murni yang biasa digunakan merupakan oksigen murni yang diperoleh dari pemisahan antara O₂ dan N₂ dari udara yang prosesnya membutuhkan biaya yang sangat besar dan mahal. Namun hal ini dapat diatasi dengan melakukan modifikasi proses yaitu dengan menggunakan *Chemical Looping Reforming*. (Nielsen-Rostrup, 1993)

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

$$CH_4 + FeO \rightarrow CO + 2H_2$$
 ... (4)

$$2 \text{ Fe} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \text{Fe}_2 O_3$$
 ...(5)

Dalam hal ini bisa dikatakan bahwa oksida (Fe₂O₃) berperan ganda dalam reaksi di atas. Pertama Fe₂O₃ sebagai katalis proses *Chemical looping reforming* yaitu tempat terjadinya reaksi, kedua Fe₂O₃ berfungsi sekaligus sebagai sumber oksigen. Selanjutnya katalis Fe₂O₃ ini pada suatu saat akan jenuh dan tidak dapat berfungsi lagi sebagai sumber oksigen. Untuk itu katalis Fe₂O₃ perlu diregenerasi

untuk bisa aktif kembali sehingga dapat menghemat energi atau memperkecil biaya produksi.

Bahan yang bisa dimanfaatkan untuk memenuhi kriteria tersebut bermacam-macam yang persyaratan utamanya adalah mempunyai luas permukaan yang besar atau berpori. Pada penelitian ini akan digunakan arang batubara dengan pertimbangan bahwa selama ini batubara maksimum hanya digunakan sebagai bahan bakar dan bahkan sering langsung diekspor dalam bentuk bongkahan besar tanpa diolah lebih lanjut. Arang batubara dibuat dengan cara pirolisa batubara, sedangkan penempatan ion Fe ke dalam arang batubara dilakukan dengan cara pertukaran ion. Dengan pertukaran ion Fe pada arang batubara yang sudah dipirolisa inilah Fe₂O₃-arang batubara dibuat.

1.2 Rumusan Masalah

Perumusan masalah yang perlu diteliti yaitu bagaimana penggunaan Fe₂O₃- arang batubara yang dibuat dengan pertukaran ion, sebagai sumber oksigen untuk menggantikan oksigen murni yang mahal dalam reaksi oksidasi parsial metana untuk membuat gas sintesis.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

- 1. Memperoleh kinerja Fe₂O₃-arang batubara sebagai *oxygen carrier*.
- 2. Menguji kinerja Fe₂O₃-arang batubara dalam reaksi oksidasi parsial metana dengan cara memvariasikan suhu pirolisa batubara dan suhu reaksi.

1.4 Batasan Masalah

Ruang lingkup penelitian ini ialah:

- 1. Pirolisis dan proses reaksi dilakukan dalam reaktor unggun tetap yang sama
- 2. Kation yang digunakan dalam pertukaran ion adalah Fe
- 3. Batubara yang digunakan adalah batubara lignit dari Kalimantan dengan komposisi hasil analisis proksimat tercantum.
- 4. Reaktan yang digunakan adalah campuran 10 % CH_4 dan N_2 , dan laju alir reaktan sebesar 38,46 ml/det

- 5. Kondisi pirolisis dan reaksi dibatasi pada tekanan atmosferik dan suhu 700°C-900 °C
- 6. Gas inert yang digunakan pada proses pirolisis adalah N_2 .

1.5 Sistematika Penulisan

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

a. BAB 1 PENDAHULUAN

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

b. BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

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

c. BAB 3 METODE PENELITIAN

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

d. BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam bab ini dijelaskan tentang data dan grafik-grafik hasil penelitian serta pembahasan tentang hasil yang telah diperoleh.

e. BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

Dalam bab ini Berisi rangkuman keseluruhan dari inti penelitian yang telah dilakukan, serta mengacu pada hasil yang telah diperoleh. Bab ini berisi kesimpulan dan saran dari hasil penelitian.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Batubara Lignit

Lignit dapat disebut juga batubara coklat muda. Merupakan tingkat terendah dari batubara, berupa batubara yang sangat lunak dan mengandung air 70% dari beratnya. Batubara ini berwarna hitam, sangat rapuh, dan mempunyai nilai kalor yang rendah dengan kandungan karbon yang sangat sedikit, serta memiliki kandungan abu dan sulfur yang banyak. Batubara ini biasanya dijual secara eksklusif sebagai bahan bakar untuk pembangkit listrik tenaga uap. (Brown, 2006).

Batubara secara umum terdiri dari komponen-komponen berikut:

- Batubara murni (*pure coal*), yaitu zat-zat organik yang merupakan jaringan karbon (C) dan hidrogen (H) yang berupa hidrokarbon serta sejumlah kecil nitrogen (N), sulfur (S), dan oksigen (O) yang terikat secara organik.
- Bahan-bahan mineral (*mineral matter*), yang terdiri dari zat-zat anorganik yang akan menjadi abu bila batubara dibakar seperti lempung, batu pasir dan zat-zat lain seperti sulfur oksida serta karbondioksida. Unsur anorganik utama: Si, Al, Ca, Fe, Mg, Na, Ti, K. Unsur anorganik minor: Be, Se, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Hg, Pb, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, dll. Komposisi dari abu terbang batubara lignit dapat dilihat pada Tabel 2.1
- Air (moisture), yang terdiri dari air yang terdapat di dalam batubara (inherent moisture) serta air yang terdapat pada permukaannya (free moisture). (Sukandarrumidi, 1995).

Meskipun komposisi unsur organik pembentuk batubara berbeda-beda sesuai dengan jenis batubaranya, tapi kurang lebih dapat dinyatakan sebagai $C_{100}H_{30\sim110}O_{3\sim40}N_{0.5\sim2}S_{0.1\sim3}$. Pada batubara memiliki keunggulan dibanding bahan bakar fosil lainnya, yaitu:

- 1. Jumlah batubara yang economically exploitable lebih banyak
- 2. Distribusi batubara di seluruh dunia lebih merata.

Tetapi selain keunggulan, batubara juga memiliki beberapa kelemahan, diantaranya:

- 1.Karena komposisi dari *coal* adalah CHONS + *Ash*, *coal* identik dengan bahan bakar yang kotor dan tidak ramah lingkungan.
- 2.Dibanding bahan bakar fosil lainnya, jumlah kandungan per mol karbon (C) dari batubara jauh lebih besar. Hal ini menyebabkan pengeluaran CO₂ dari batubara juga jauh lebih banyak. Demikian juga dengan kandungan Sulfur (S) dan Nitrogen (N) nya yang bila keluar ke udara bebas bisa menjadi H₂SO₄ dan HNO₃ yang merupakan penyebab hujan asam. (JCoal, 2005).

Tabel 2.1 Komposisi abu terbang batubara (JCoal, 2005).

V	D:(C-1-1-1-1-1	T ! !/ .
Komponen	Bituminous	Sub-bitominous	Lignite
SiO_2	20-60%	40-60%	15-45%
Al_2O_3	5-35%	20-30%	10-25%
Fe ₂ O ₃	10-40%	4-10%	4-15%
CaO	1-12%	5-30%	15-40%
MgO	0-5%	1-6%	3-10%
SO_3	0-4%	0-2%	0-10%
Na ₂ O	0-4%	0-2%	0-6%
K ₂ O	0-3%	0-4%	0-4%

2.2 Syngas (Gas Sintesis)

2.2.1 Pengenalan gas sintesis

Syngas (gas sintesis) merupakan campuran karbon monoksida (CO) dan hidrogen (H₂) yang dapat diproduksi dengan berbagai cara. Gas Sintesis merupakan produk antara yang sangat reaktif yang dihasilkan dari proses pengolahan gas alam, kemudian dari gas sintesis ini dapat dibuat produk yang bermanfaat misalnya amonia (NH₃) sebagai bahan baku pembuatan pupuk. Produksi gas sintesis dapat dibuat dari gas alam (CH₄) yang direaksikan dengan air pada temperatur tinggi atau pembakaran gas alam dengan oksigen (parsial Oksidasi).

2.2.2 Reaksi pembentukan gas sintesis

Proses pembentukan gas sintesis (syngas) yang berasal dari Methane Reforming umumnya dapat melalui tiga cara, yaitu :

a. $Dry(CO_2)$ Reforming

$$CH_4 + CO_2 \Leftrightarrow 2H_2 + 2CO \qquad \Delta H_{298}^{\theta} = +247 \text{ kJ/mol } \dots (6)$$

Karbondioksida (CO₂) reforming lebih endotermis dari proses *steam* reforming dan merupakan salah satu alternatif pada *Methane Reforming* yang pantas dipertimbangkan akhir-akhir ini karena mempunyai beberapa keuntungan diantaranya dapat menurunkan rasio $H_2/CO = 1$, penggunaan kembali CO_2 sehingga dapat mengurangi efek rumah kaca, dan sebagai penyimpan energi (energy storage/transmission). Juga dapat menggunakan energi yang dapat diperbaharui seperti energi matahari untuk mengontrol reaksi endotermik yang dihasilkan. Salah satu kelemahan yang ditemui pada CO_2 Reforming adalah katalis menjadi tidak aktif (deactivation of the catalyst) terutama yang berkaitan dengan pembentukan komposit karbon.

b. Steam Reforming

$$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow 3H_2 + CO$$
 $\Delta H_{298}^{\theta} = +206 \text{ kJ/mol}$ (7)

Teknologi konvensional untuk memproduksi gas sintesis dari gas alam adalah *steam reforming*. Walaupun *steam reforming* secara terus menerus

dikembangkan dengan cara pengembangan katalisator, kondisi operasi dan perpindahan panas untuk mencapai hasil yang lebih baik tetapi suatu kelemahan dari proses *steam reforming* ini adalah kebutuhan energi yang cukup besar. Disamping itu rasio produk H₂/CO = 3 pada *steam reforming*, biasanya terlalu tinggi untuk proses *donwstream* seperti pada proses *Fisher-Tropsch*. Tetapi keuntungan dari *steam reforming* adalah dapat menghasilkan gas sintesis bermutu tinggi, pengaruh pembentukan karbon lebih sedikit dibandingkan metode lain, dan tidak memerlukan separator oksigen.

c. Partial Oxidation

$$CH_4 + 1/2 O_2 \Leftrightarrow 2H_2 + CO$$
 $\Delta H_{298}^{\theta} = -38 \, kJ \, / \, mol \,(8)$

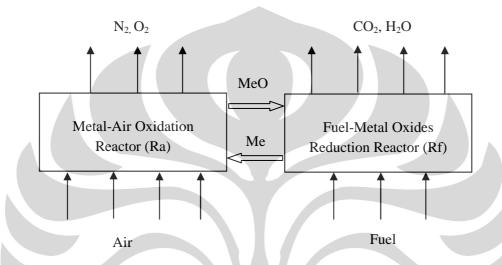
Tidak sama dengan reaksi endoterm di atas, parsial oksidasi CH_4 adalah suatu proses eksotermik dan secara teoritis memproduksi gas sintesis dengan rasio $H_2/CO = 2$ seperti yang diinginkan pada proses downstream misalnya proses Fischer-tropsch. Beberapa penelitian terhadap analisa ekonomi pada methane reforming dengan cara oksidasi parsial mengindikasikan bahwa energi yang diperlukan adalah 10-15% lebih sedikit dan modal investasi bisa dikurangi sampai 25-30%. Disamping itu, proses ini dapat juga dikombinasikan dengan steam reforming atau CO_2 reforming untuk mencapai suatu produk rasio H_2/CO yang diinginkan. Oleh karena itu, oksidasi parsial CH_4 menarik untuk ditingkatkan pada dunia akademis dan industri. Kondisi operasi optimum pada methane reforming dengan cara oksidasi parsial direkomendasikan pada rasio $CH_4/O_2 = 0.5$, suhu = 1200 K dan tekanan = 1 atm. Selama ini Partial oxidation dilakukan dengan cara konvensional tapi saat ini telah dikembangkan suatu teknologi baru yaitu Chemical Looping Reforming (CLR).

2.3 Partial Oxidation Metode Chemical Looping Reforming

Konsep oksidasi parsial dengan CLR berasal dari konsep *chemical looping* reforming combustion dimana terjadi reaksi antara bahan bakar (fuel) dengan oksigen untuk menghasilkan CO₂ dan H₂O. Oksigen ini berasal dari oksida logam sebagai *oxygen carrier* yang dihasilkan dari reaksi antara udara dan logam.

2.3.1 Chemical looping combustion (CLC)

Chemical Looping Combustion (CLC) adalah suatu teknologi yang berpotensi mengurangi biaya dengan penggunaan CO₂ yang dihasilkan dari proses sehingga tidak ada biaya yang berhubungan dengan peralatan separasi gas dan operasi. Chemical Looping combustion (CLC) menggunakan gas sintesis untuk menghasilkan CO₂ dan H₂O.



Gambar 2.1 Konsep dan reaksi sistematis pada proses *Chemical Looping Combustion*. (Zhu *et all*, 2005).

Pada CLC, oksigen ditransfer dari pembakaran udara ke bahan bakar gas dengan bantuan *oxygen carrier* padat yaitu suatu oksida logam. Sistem terdiri atas dua reaktor yang saling berhubungan yaitu reaktor bahan bakar (Rf) dan reaktor udara (Ra). Mekanisme *chemical looping combustion* dari Gambar 2.1 dapat dijelaskan seperti berikut :

a. Gas bahan bakar (gas alam atau gas sintesis) masuk ke reaktor bahan bakar (Rf) dan dioksidasi oleh oxygen carrier untuk menghasilkan CO₂ dan H₂O. Dalam reaktor ini, oksida logam direduksi menjadi logam/intermediate logam.

$$(n+m)Me_xO_y + nCO + mH_2$$

$$\rightarrow (n+m)Me \quad atau \quad (n+m)M_xO_{y-1} - nCO_2 + mH_2O \qquad ... \{9\}$$

b. Hasil reduksi ini kemudian menuju reaktor udara (Ra) dan bereaksi dengan oksigen dari udara menghasilkan $N_2 + O_2$. Dalam reaktor ini,

logam/intermediate logam teroksidasi menjadi oksida logam sebagai *oxygen* carrier.

Me atau
$$Me_xO_{y-1} + 0.5O_2 + N_2 \rightarrow Me_xO_y + N_2$$
(10)

Lalu *oxygen carrier* ini kembali menuju reaktor bahan bakar (Rf) untuk bereaksi lagi dengan gas bahan bakar (gas alam atau gas sintesa). Gas bahan bakar dan udara pembakaran tidak pernah bercampur serta produk dari reaktor bahan bakar (Rf) yaitu CO₂ dan H₂O terpisah dari produk reaktor udara (Ra). Produk H₂O dikondensasi sehingga menghasilkan produk CO₂ murni. (Zhu *et all*, 2005))

2.3.2 Chemical looping reforming (CLR)

Atas dasar konsep CLC inilah dikembangkan suatu metode melalui penggantian bahan bakar dengan gas alam (metana) untuk direaksikan dengan oksigen. Metode ini disebut *Chemical Looping Reforming* (CLR) yaitu pengolahan gas alam dengan cara *methane reforming* untuk menghasilkan gas sintesis menggunakan *Looper Metal Oxide* (oksida logam) sebagai *oxygen carrier* misalnya CaO, Fe₂O₃, NiO, BaO, Al₂O₃ dan lain-lain. *Chemical Looping Reforming* menggunakan gas alam untuk menghasilkan gas sintesis (CO + H₂).

Mekanisme *chemical looping reforming* dari Gambar 2.2 dapat dijelaskan sebagai berikut :

- a. Gas alam yang mengandung CH₄ masuk melalui reaktor (Rg) yang mengandung oksida logam sebagai *oxygen carrier* (OC) dari reaktor (Ra) dimana oksida logam/ *metal oxide* (MO) akan tereduksi menjadi logam/metal (M) dan O₂.
- b. Lalu CH₄ akan bereaksi dengan oksigen membentuk gas sintesis sesuai reaksi

$$MO \rightarrow M + O_2$$
(11)

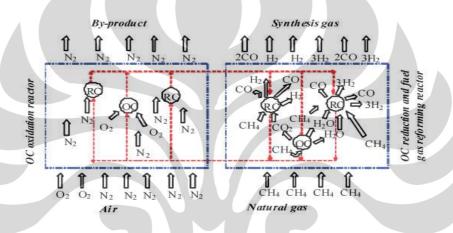
$$CH_4 + 1/2 O_2 \rightarrow 2H_2 + CO$$
(12)

c. Lalu logam yang terbentuk sebagai *reforming catalyst* (Rc) pada reaktor (Rg) akan menuju reaktor (Ra).

d. Pada bagian lain udara (mengandung O₂ dan N₂) masuk kedalam reaktor oksidasi Oxygen carrier (Ra), dimana udara ini akan mengoksidasi logam yang berasal dari reaktor (Rg) membentuk oksida logam dan nitrogen (N₂) dimana N₂ yang bersifat inert akan keluar dari reaktor (Ra).

$$M + 1/2 O_2 + N_2 \rightarrow MO + N_2$$
(13)

- e. Oksida logam yang dihasilkan dan bertindak sebagai *oxygen carrier* (OC) akan kembali menuju reaktor (Rg) yang akan bereaksi kembali dengan CH₄ membentuk gas sintesis.
- f. Proses ini berlangsung secara terus menerus (kontinyu).



Gambar 2.2 Konsep *reformer* dan reaksi sistematis pada proses *Chemical Looping Reforming*, dimana garis putus-putus warna biru adalah batas dari reaktor dan garis panah warna merah adalah arah *oxygen carrier* (OC) dan pergerakan *Reforming Catalyst* (RC). (Zhu *et all*, 2005)

Pada proses *chemical looping reforming* dapat juga terbentuk CO₂ dan H₂O namun idealnya dalam kasus ini CO₂ dan H₂O akan bereaksi dengan kelebihan gas alam. Sehingga dalam hal ini, oksida logam juga bertindak sebagai *reforming catalyst* (Rc) untuk membentuk gas sintesis melalui *CO*₂ *reforming* dan *steam reforming*. Keuntungan dari *chemical looping reforming* adalah:

- a. Dapat mempertahankan reaksi eksotermik dari *partial oxidation reforming* sehingga diharapkan menghasilkan efisiensi energi yang tinggi
- Penggunaan udara sebagai oksidator tanpa membutuhkan biaya mahal untuk mendirikan pabrik separasi udara

- c. Proses perpindahan panas secara langsung terjadi antara gas dan partikel OC/RC yaitu oksida logam sehingga perpindahan panas menjadi lebih efisien
- d. Perbandingan H2:CO (gas sintesa) mendekati nilai yang ideal yaitu 2:1.
 (Zhu et all, 2005).

2.4 Pirolisis Batubara

Pada proses pirolisis, batubara dipanaskan dengan kadar oksigen (O₂) yang rendah, maka *volatile matter* yang terdapat pada batubara akan terusir keluar. Batubara dipanaskan dalam gas inert dan ikatan dalam batubara akan terlepas dan terurai membentuk radikal yang bermacam-macam. Radikal tersebut bereaksi membentuk gas. (Arai, 2006).

2.4.1 Pertukaran ion pada batubara

Batubara dapat melakukan proses pertukaran ion. Penelitian ini menggunakan jenis batubara lignit yang mempunyai jumlah oksigen yang tinggi sekitar 20% hingga 30% berat. Batubara ini mempunyai gugus fenol dan karboksil. Gugus ini termasuk ke dalam golongan asam yang terdapat di alam. Untuk memperkirakan komposisi dari karboksil ini dapat dilakukan dengan titrasi asam basa. Gugus karboksil memberi pertukaran ion dalam jumlah yang cukup besar dari unsur anorganik. Beberapa gugus karboksil akan diubah ke dalam bentuk logam karboksilat dengan cara pertukaran ion yang larut dalam komponen logam air tanah. Kehadiran dari logam *ion exchange* ini berpengaruh terhadap proses pirolisis batubara. (Schafer, 1970).

Logam pertukaran ion mempengaruhi dekomposisi struktur organik batubara selama proses devolatilisasi yang terdapat dari hasil pirolisis. Hal yang penting dari pertukaran ion batubara adalah kenaikan jumlah arangnya. Logam pertukaran ion dapat digantikan atau dipindahkan dengan cara pencucian asam. (Schafer, 1970).

Pertukaran ion merupakan proses dimana ion yang terserap pada suatu permukaan filter ditukar dengan ion yang berada dalam air, yang dimungkinkan

dengan fenomena tarik menarik antara permukaan media bermuatan. Apabila suatu molekul bermuatan menyentuh suatu permukaan yang memiliki muatan berlawanan maka molekul tersebut akan terikat secara kimiawi pada permukaan tersebut. Pada kondisi tertentu molekul-molekul ini dapat ditukar posisinya dengan molekul lain yang berada dalam air dan memiliki kecenderungan lebih tinggi untuk diikat. Dengan demikian maka proses pertukaran dapat terjadi. Sifatsifat penting yang diharapkan dari penukar ion adalah daya pengambilan (kapasitas) yang besar, selektivitas yang besar, dan kecepatan pertukaran yang besar (Szekely, 1976).

Jika dihubungkan pada penelitian ini, logam pertukaran ion dapat mempengaruhi dekomposisi organik dari struktur batubara selama proses devolatilisasi yang terdapat pada produk pirolisis. Hal yang penting dari pengaruh pertukaran ion pada pirolisis batubara adalah adanya pengurangan jumlah tar dan kenaikan jumlah arang. Logam pertukaran ion ini dapat dipisahkan dengan cara pencucian asam. (Schafer, 1970).

Sifat-sifat penting yang diharapkan dari penukar ion adalah daya pengambilan (kapasitas) yang besar, selektivitas yang besar, kecepatan pertukaran yang besar, dan ketahanan terhadap suhu yang besar juga. Regenerasi dari penukar ion dapat dilakukan dengan mudah, karena pertukaran ion merupakan suatu proses yang reversibel. (Szekely, 1976).

2.4.2 Volatilitas alkali dan alkali tanah pada proses pirolisis

Pembentukan logam alkali dan alkali tanah yang terkandung dalam betubara melalui 2 macam cara, yaitu:

- a. Logam alkali dan alkali Logam alkali dan alkali tanah terkandung dalam batubara berupa kation yang dapat dipertukarkan ionnya dengan gugus karboksil bahan organik yang ada didalam batubara yang di maksud
- b. Logam alkali dan alkali tanah tersebut terkandung dalam batubara berupa garam terlarut seperti NaCl yang bercampur dengan *moisture* yang ada dalam batubara tersebut (Schafer, Brockway, 1991).

Volatilisasi alkali dan alkali tanah pada proses pirolisis diartikan sebagai proses terlepasnya logam alkali dan alkali tanah dari dalam batubara selama proses pirolisis berlangsung. Kemampuan logam tersebut menjadi hal yang penting dalam proses pirolisis karena semakin rendah volatilitasnya maka perannya sebagai katalis akan semakin baik (Wood & Sancier, 1984).

2.4.3 Kondisi pH pada pertukaran ion

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

$$2(\text{-COOH}) + \text{FeSO}_4 \leftrightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$-\text{COOH}$$

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

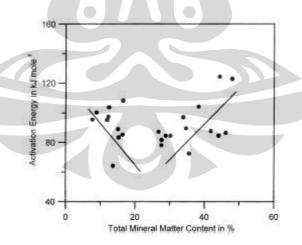
(Topp *et all* 1949) menjelaskan bahwa grup fenolik tidak memberikan perubahan yang signifikan pada kondisi pH 8, perubahan yang signifikan dapat terjadi pada saat kondisi pH diatas 8. Hal sebaliknya terjadi pada grup karboksil dimana grup karboksil dapat memberikan perubahan yang maksimum pada kondisi pH 8.3, rentang pH dijaga antara 8.2-8.3. Untuk menjaga rentang pH tersebut digunakan larutan buffer *triethanolamine* pH 8.3 agar kondisi pH tetap terjaga antara pH 8.2-8.3. Pada penelitian menggunakan kondisi pH 8.3 karena

dapat dilihat bahwa pada kondisi pH tersebut grup karboksil dapat mengalami perubahan secara maksimum.

2.5 Pengaruh Kereaktifan Lignit

2.5.1 Pengaruh mineral pada kereaktifan lignit

Mineral yang terkandung dalam batubara lignit salah satunya adalah unsur Fe. Untuk menyelidiki kereaktifan pembakaran batubara lignit digunakan proses termogravimetri non isotermal dimana sampel dipanaskan dengan udara pada peningkatan suhu 40 K hingga 1273 K, kemudian dilakukan perhitungan nilai aktivasi energi dari ketidakmurnian mineralnya. Batubara yang mengandung mineral yang tidak murni bisa mempengaruhi reaksi yang terjadi pada pembakaran. *Mineral matter* biasanya dipertimbangkan sebagai penjumlahan dari semua mineral yang tidak tersusun teratur dan unsur-unsur yang hadir dalam batubara. *Mineral matter* pada batubara meliputi, tanah liat, sulfida, karbonat, sulfat, klorida, silikat, oksida, dan hidroksida dengan banyak bentuk dan ukuran. Beberapa peneliti sudah mengusulkan bahwa jumlah dan komposisi *mineral matter* dapat dilihat dari karakteristik pembakaran batubara. yang penting pada *coal fire boiler*. (Raask, 1985).



Gambar 2.3 Variasi energi aktivasi dengan kadar total *mineral matter* (Raask,1985).

Dari gambar 2.3 dapat terlihat dengan tingginya kadar total *mineral matter* maka energi aktivasi semakin rendah, hingga total *mineral matter* mencapai 20%. Jika total *mineral matter* melebihi nilai ini, maka aktivasi energi meningkat dengan meningkatnya total *mineral matter*.

Mulcahy and Smith menyimpulkan katalis yang tidak murni dapat terdispersi dengan baik ke seluruh karbon, Sangat kecil kemungkinan untuk menghasilkan pengaruh yang besar. (Muncahy and Smith, 1969).

Pohl mengidentifikasikan efektifitas katalis pembakaran batubara, logam dapat mempercepat laju distribusi hingga level molekul., adanya konsentrasi yang cukup untuk mempercepat laju tersebut. Fraksi mineral matter batubara yang tidak bisa dipisahkan dengan total isi mineral matter rendah adalah tinggi. Mineral matter yang tidak bisa dipisahkan kaya unsur Fe, P, Ca, K, dan Mg. Mineral matter yang tidak bisa dihilangkan berhubungan dengan bahan organik batubara dan distribusi yang seragam. (Pohl, 1986).

2.5.2 Pengaruh pemutusan karbon dan kereaktifan arang lignit

Pemutusan ikatan karbon dari proses *cracking* gas metana ke dalam poripori arang lignit terjadi pada suhu yang signifikan diantara 815-855 °C. jumlah maksimum karbon yang terputus lebih rendah daripada jumlah volume pori-pori yang terbuka di dalam arang batubara yang berpotensial untuk menyediakan akomodasi karbon. Pemisahan bahan anorganik dari arang dengan pencucian asam yang signifikan untuk mengurangi pemutusan karbon. Pemutusan karbon mengurangi luas permukaan dan membuka volume pori-pori arang sehingga gas metana dapat masuk ke dalam struktur pori-pori. Pemutusan karbon yang besar mempunyai pengaruh yang kurang baik pada kereaktifan arang ke udara. Pemutusan Karbon memiliki kereaktifan yang rendah dibandingkan dengan arang batubara. Kereaktifan karbon tergantung pada variabel konsentrasi dalam karbon aktif. Konsentrasi meningkat dengan menurunnya ukuran kristalit, penurunan orientasi kristalit, dan meningkatnya konsentrasi yang tidak sempurna. karbon yang diikat mempunyai konsentrasi karbon aktif yang kecil dibandingkan dengan arang lignit. (Tomita and Walker, 1976).

Efek pemutusan karbon pada porositas ke dalam arang. Hasil difusi mendukung perubahan porositas dari pemutusan karbon dan pembakaran karbon. Koefisien difusi menurun dan aktivasi energi meningkat seiring pengurangan ukuran partikel. Pemutusan karbon ini menurunkan reaktifitas gasifikasi dibandingkan dengan pembakaran arang gasifikasi. Perubahan apapun dalam difusi menghasilkan pemutusan karbon yang diharapkan dapat mempengaruhi faktor pemanfaatan gasifikasi arang. Pemutusan ikatan karbon dapat memperlambat kereaktifan arang yang tidak tersusun teratur bahan anorganik yang dapat dinyatakan sebagai katalis dan pengurangan luas permukaan yang terdapat pada proses.

2.6 Katalis

2.6.1 Pengertian katalis

Katalis didefinisikan suatu substansi yang dapat mempercepat laju reaksi menuju ke arah kesetimbangan, tanpa katalis tersebut terkonsumsi di dalam proses. Katalis tidak dapat mengubah batas kesetimbangan yang telah ditentukan oleh termodinamika, peranannya hanya terbatas untuk mempercepat laju reaksi kea rah kesetimbangan.

Aktivitas adalah ukuran dari keefektifan katalis yang berhubungan dengan laju alir, konstanta laju reaksi, energi aktivasi, konversi, space velocity, suhu. Aktivitas katalis tergantung dari tekanan, temperature, dan konsentrasi reaktan dan produk.

Selektivitas suatu katalis adalah ukuran tingkatan dari ketalis dalam mempercepat reaksi untuk membentuk satu atau lebih produk yang diinginkan. Selektivitas dipengaruhi oleh temperatur, tekanan, komposisi reaktan, dan sifat tertentu dari katalis

Katalis dibentuk dari komponen-komponen yang dapat menunjang sifat katalis agar sesuai seperti yang diharapkan seperti aktif, selektif, dan stabil. Untuk memenuhi sifat-sifat tersebut umumnya katalis padat (katalis heterogen) dibentuk dari 3 komponen utama yaitu komponen aktif, penyangga (support), dan

promotor. Komponen aktif merupakan fungsi utama katalis yaitu mempercepat dan mengarahkan reaksi. Diharapkan komponen tersebut secara aktif dapat mengkonversi reaktan dan selektif terhadap produk yang diinginkan. Mengingat peranannya yang sangat besar, maka pemilihan komponen aktif merupakan langkah pertama dalam perancangan katalis. (Prettre dkk, 1946).

2.6.2 Kinerja katalis

Beberapa peneliti sudah menemukan bahwa arang batubara yang mengandung alkali dan alkali tanah berperan penting sebagai sisi aktif katalis, baik dalam perengkahan metana, reformasi CO₂ atas metana serta gasifikasi dan pembakaran batubara. Katalis mereka dibuat hanya dengan pirolisis untuk meningkatkan luas area katalis dengan cara menguapkan cairan dan zat-zat volatil dari batubara. (Sun *dkk*, 2005a,b)

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

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

2.6.3 Acid leaching

Leaching adalah peristiwa perpindahan massa dimana terjadi pelarutan terarah satu atau lebih senyawaan dari campuran padatan dengan cara mengontakkan dengan pelarut cair. Pelarut melarutkan sebagian padatan sehingga bahan/unsur yang terdapat pada padatan tersebut dapat diperoleh. Biasanya proses leaching ini diperlakukan pada logam dengan pelarut asam. Prinsip dasar dari metode leaching ialah kelarutan dimana saat terjadi pelarutan zat yang ingin diambil terdifusi ke dalam larutan sehingga zat tersebut berhasil dipisahkan dari padatannya. Pada proses leaching biasanya digunakan asam kuat sebagai leaching

agent, hal ini bertujuan untuk ion H⁺ yang terbentuk merupakan hasil ionisasi sempurna sehingga dengan konsentrasi ion H⁺ yang besar tersebut, ion H⁺ berfungsi sebagai *driving force* untuk *ion exchange* dengan logam yang diinginkan. Selanjutnya terjadi pengikatan logam dengan kation dari spesi asam tersebut.

Leaching batubara dengan asam pada penelitian ini bertujuan untuk melarutkan berbagai macam mineral yang terkandung dalam batubara seperti Si, Al, Ca, Fe, Mg, Na dan Ti menggunakan larutan HCl 2 N. Dengan terlarutnya mineral-mineral tersebut bersama larutan asam maka akan membuat luas permukaan pori batubara lebih besar.

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

a. Ukuran partikel

Semakin kecil ukuran partikel yang akan di*leaching* maka semakin efektif proses *leaching*nya. Hal ini dikarenakan semakin kecil ukuran partikel maka semakin luas permukaan kontak antara partikel dan *leaching agent*. Ukuran partikel yang digunakan dalam penelitian ini adalah 0,315-0,5 mm

b. Efek konsentrasi dari leaching agent

Biasanya *leaching agent* yang digunakan adalah H₂SO₄. Semakin tinggi konsentrasi dari pelarut asam yang digunakan maka semakin banyak partikel yang berhasil dilarutkan. *Leaching agent* yang digunakan dalam penelitian ini adalah HCl 2 N.

c. Efek temperatur reaksi

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

d. Waktu kontak

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

e. Kecepatan pengadukan

Pada proses *leaching* kecepatan pengadukan berpengaruh besar karena proses pengadukan berfungsi untuk menghomogenisasi konsentrasi larutan. (Arfan, 2006).

2.7 Analisa Termodinamika untuk Oksida logam dan Logam

Analisa termodinamika telah dilakkukan yang dikhususkan untuk reaksi oksida logam sebagai *oxygen carrier* (OC) dan CH₄ dengan menggunakan data termodinamika Glenn dari NASA. Data termodinamika ini didasarkan pada Al₂O₃, BaO, CaO, Fe₂O₃, GeO₂, MgO, MoO₃, NbO,Pb₂O₃ yang telah diuji. Dimana semua hasil didasarkan pada satu mol CH₄ sebagai *feed* dan *oxidation potential ratio* (perbandingan potensial oksidasi) digunakan untuk menentukan reaksi stoikiometri secara kuantitatif. Dimana *oxidation potential ratio* (perbandinan potensial oksidasi) adalah perbandingan banyaknya mol *oxygen carrier* (OC) mula-mula dibagi banyaknya OC yang dibutuhkan untuk membentuk satu mol CH₄. Jika *Oxidation potential ratio* (perbandingan potensial oksidasi) lebih besar dari 1 sehingga dihasilkan keadaan setimbang pada CH₄, CO₂, CO, H₂O, dan H₂ dan metal/metal oksida yang digunakan pada produksi gas sintesis. secara umum oksida logam dapat dibagi menjadi tiga kelas yaitu:

- a. Kelas 1 meliputi oksida logam yang hanya kontak dibagian permukaan dan tidak mampu bereaksi dengan CH₄. Jenis oksida logam ini digunakan untuk proses pirolisis atau *cracking* CH₄, misalnya Al₂O₃, BaO, CaO, MgO dan NbO.
- **b.** Kelas 2 meliputi oksida logam yang bereaksi dengan gas alam dan dapat berfungsi sebagai *oxygen carrier* pada *partial oxidation reforming*, misalnya CuO dan Pb₂O₃.

c. Kelas 3 meliputi oksida logam yang berada diantara kelas 1 dan kelas 2. Tetapi jika suhu lebih besar dari 1000K, oksida logam ini akan mempunyai sifat yang sama dengan kelas 2 yaitu sebagai *oxygen carrier* pada oksidasi parsial metana, misalnya Fe₂O₃, GeO₂ dan MoO₃.

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

2.8 Penghilangan Sulfat dalam Reaksi

Pengurangan sulfat dapat menggunakan berbagai elektron donor dari sumber karbon seperti alkohol, asam lemak, hidrogen (H₂), karbon monoksida (CO), dan metana (CH₄). Untuk membandingkan elektron donor untuk mengurangi aplikasi sulfat, faktor-faktor yang perlu dipertimbangkan adalah:

- a. Harga donor elektron
- b. Ketersediaan donor elektron lokal
- c. Biaya pengolahan

Hidrogen umumnya dihasilkan oleh reformasi uap dari gas alam atau minyak dan gasifikasi batu bara. *Steam reforming* terjadi pada suhu tinggi (750-800 °C), efisiensi berkisar dari 60% sampai 80%. Gas yang dihasilkan oleh uap reforming atau gasifikasi (sintesis gas) berisi, selain hidrogen, antara 6 dan 60% karbon monoksida (CO), yang diubah oleh reaksi *water gas shift*, CO dan air yang bereaksi atas katalis kimia pada 360 °C untuk membentuk karbon dioksida dan hidrogen. *Methanogenic* dan aktivitas *homoacetogenic* karbon dioksida

selanjutnya dapat dihilangkan dari gas juga (misalnya menggunakan alkali scrubber). Sintesis gas sebagai donor elektron. Pergeseran reaksi *air-gas* memiliki dua kelemahan. Pertama, katalis kimia menjadi tercemar oleh hidrogen sulfida yang hadir dalam sintesis gas dan kedua, energi yang dibutuhkan tinggi untuk mencapai suhu yang diperlukan. (Bijmans, 2008).



BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

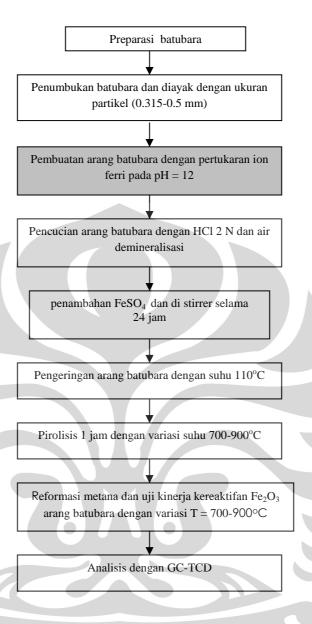
3.1 Metode Penelitian

Metode yang dilakukan pada penelitian ini adalah untuk pembuatan Fe₂O₃ dalam batubara sebagai sumber oksigen dalam produksi gas sintesis dengan berbahan dasar batubara yang mengandung besi dan dilakukan uji kinerja Fe₂O₃ tersebut dalam reaktor unggun tetap dengan variasi suhu pirolisis dan suhu reaksi sebesar 700-900°C.

Penelitian dilaksanakan di laboratorium Rekayasa Reaksi Kimia dan Konversi Gas Alam, Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

3.2 Diagram Alir Penelitian

Tahapan penelitian ini adalah pertama dilakukan preparasi terhadap batubara yang digunakan. Preparasi bahan dengan cara melakukan pengecilan ukuran terhadap bongkahan batubara dengan cara penumbukan ataupun sizing agar diperoleh variasi ukuran partikel yang diinginkan. Kemudian dilakukan proses *ion exchange* dan pirolisa agar didapatkan arang batubara Fe₂O₃. Diagram alir penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.1 di bawah ini.



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Alat dan bahan yang digunakan

3.3.1.1 Alat yang digunakan

- 1. Tabung gas N₂
- 2. Tabung gas CH₄
- 3. Fix Bed Reactor
- 4. Seperangkat alat furnace
- 5. Termokopel
- 6. Water Trap
- 7. Timbangan
- 8. Pengontrol Temperatur
- 9. GC TCD

3.3.1.2 Bahan yang Digunakan

- 1. Batubara
- 2. HCl 2 N
- 3. FeSO₄. 7 H₂O
- 4. Air Demineralisasi
- 5. Gas N₂
- 6. Gas CH₄

3.3.2 Preparasi pertukaran ion arang batubara Fe

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

Batubara yang telah dicuci masukkan pada larutan FeSO₄ dan pHnya dijaga sekitar 12 (dengan penambahan larutan buffer). Batubara dalam larutan FeSO₄ diaduk dengan menggunakan strirrer selama 24 jam agar terjadi ion exchange. Setelah 24 jam larutan disaring menggunakan corong Buchner dan dikeringkan dalam oven vakum selama kurang lebih 3 jam.

Universitas Indonesia

3.3.3 Uji kinerja Fe₂O₃ sebagai *oxygen carrier*

Sebanyak 2 gram arang batubara hasil pertukaran ion Fe dimasukan ke dalam reaktor unggun tetap yang terbuat dari bahan kuarsa. selanjutnya di pirolisis pada variasi suhu 700-900 °C selama 1 jam dan di uji kinerjanya pada proses reformasi metana pada suhu 700-900 °C.

Pengujian kinerja katalis arang batubara dilakukan dengan pengaliran umpan campuran metana dan nitrogen (10 % v/v) pada variasi temperatur yang telah ditentukan selama sekitar 3 jam. Tujuan dari pengujian ini adalah untuk mengetahui keaktifan arang batubara dalam reaksi oksidasi metana dengan mengamati persen perolehan (*yield*) dari gas H₂, CO sebagai gas hasil reaksi dan CH₄ sisa yang tidak bereaksi. Analisa gas produk hasil reaksi dilakukan dengan menggunakan gas kromatograph TCD dengan pengambilan sampel yang dilakukan setiap 15 menit.

3.4 Pengambilan Data

3.4.1. Analisis proksimat arang batubara

Karakterisasi bahan baku batubara dilakukan dengan analisis proksimat. Analisis proksimat dilakukan di PT.Geoservices, LTD. Dari analisis ini akan diperoleh data tentang persentase berat dari abu, cairan, zat-zat *volatile* dan karbon seperti Tabel 3.1 berikut :

Tabel 3.1 Proximate analysis

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

Sumber : Geoservice, LTD

Hasil analisis menunjukan jumlah cairan dan zat-zat *volatile* yang akan teruapkan selama pirolisis. Pemanasan menyebabkan penambahan luas area sehingga memungkinkan perengkahan metana terjadi di permukaan arang.

3.4.2 Analisa X-Ray Fluoresence (XRF)

Hasil dari proses pirolisa arang batubara kemudian dilakukan analisa XRF. Analisa XRF dilakukan di Pusat Laboratorium Forensik Mabes Polri untuk mengetahui jumlah komposisi besi oksida yang dihasilkan.

3.4.3 Analisa BET

Analisa BET ini dilakukan untuk mengetahui besarnya luas permukaan dari Fe₂O₃ arang batubara setelah dilakukan proses pirolisis. Analisa BET dilakukan di *Laboratorium & Technical service* PT PERTAMINA. Luas permukaan diukur menggunakan alat pengukur luas permukaan *Autosorb* 6.

3.4.4 Pengukuran kinerja CH₄ dan komposisi gas keluaran H₂ dan CO₂

Reaksi perengkahan metana dalam penelitian ini hanya berkaitan dengan 3 macam gas yaitu CH₄, H₂, CO seperti yang telah dijelaskan pada bab 2. Analisis terhadap gas keluaran reaktor dengan khromatograph dilakukan terhadap konsentrasi ketiga gas tersebut. Pengukuran dilakukan setiap 15 menit sekali selama 2-3 jam. Dari data yang diperoleh dapat diketahui konsentrasi CH₄, H₂ dan CO. Reaksi akan dioperasikan 3 kali dengan variasi suhu 700, 800, dan 900. data dan hasil perhitungan akan disusun dalam Tabel 3.2 berikut:

Tabel 3.2 Konsentrasi CH₄, H₂,CO₂ dan CO untuk sampel arang batubara dengan pertukaran ion ferri

	Konsentrasi (mol)											
Waktu			700				800		900			
	\mathbf{H}_2	co	CH ₄	CO_2	\mathbf{H}_2	co	CH ₄	CO_2	\mathbf{H}_2	co	CH ₄	CO_2
15												
30												
45												
60												
75												
90												
105												
120												
135											7	
150												
165												
180												

3.4.4 Pengolahan data

Pengolahan data meliputi perhitungan komposisi gas hasil reaksi reformasi metana, adapun dalam pengolahannya membutuhkan data-data tambahan selain data yang diperoleh langsung dalam percobaan seperti :

a. Data kalibrasi

Kalibrasi gas kromatografi dilakukan untuk mengetahui waktu retensi dari masing-masing senyawa standar. Gas yang digunakan pada kalibrasi GC ini adalah H₂, CO₂, CH₄ dan CO. berdasarkan kalibrasi tersebut diperoleh persamaan grafik kalibrasi untuk masing-masing komponen gas terdapat pada Tabel 3.3 di bawah ini.

Tabel 3.3 Data hasil kalibrasi

Komponen Gas	Persamaan	Respone factor = slope	RRF
CH ₄	Y = 68626 x + 14778	68626	1
H_2	Y = 2.644.561 x + 29.635,13	2.644.561	38,46938
СО	Y = 25986 x + 1740	25986	0,3786
CO_2	Y = 743,6 x + 15936	733,6	0,0108

b. Komposisi gas produk

Pengolahan data meliputi perhitungan komposisi produk dengan persamaan:

$$Kompoosisi (\%) = \frac{\frac{P}{RFi/RRFi}}{\sum \frac{P}{RFi/RRFi}} \times 100\%$$

Keterangan : P = Peak Area

RF = Respone Factor atau Slope

RRF = Respone factor/respone factor CH₄

Selanjutnnya rasio dihitung dengan persamaan:

$$Rasio = \frac{\% H_2}{\% CO}$$

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini akan membahas tentang hasil uji kinerja Fe₂O₃-arang batubara dalam reaksi oksidasi parsial metana untuk menghasilkan gas sintesis dengan rasio H₂:CO yang dihasilkan adalah 2:1. Penelitian ini dilakukan dengan cara memvariasikan suhu pirolisis dan suhu reaksi sebesar 700-900°C.

4.1 Alasan Penggunaan ion Fe

Pada penelitian ini menggunakan ion Fe, karena ion Fe ini termasuk ke dalam logam transisi yang mempunyai sifat sulit menguap pada proses pirolisis dengan tingkat volatilitas yang rendah sehingga dapat membentuk Fe₂O₃- arang batubara saat proses pirolisis.

 Fe_2O_3 ini juga memiliki sifat oksidasi-reduksi sehingga Fe dapat melepaskan oksigen saat reaksi oksidasi parsial dan menangkap oksigen saat regenerasi. Reaksi yang diperkirakan terjadi saat Fe_2O_3 melepaskan oksigen adalah: $Fe_2O_3 \rightarrow 2FeO + 1/2O_2$

$$FeO \rightarrow Fe + 1/2O_2$$

4.2 Analisa Proksimat Batubara

Analisa proksimat batubara ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik dari batubara dengan persentase berat dari abu, air, zat-zat volatile, dan karbon. Analisa proksimat dilakukan di PT.Geoservices, LTD. Hasil dari analisa proksimat ini menunjukkan jumlah cairan dan zat-zat volatile yang akan teruapkan selama proses pirolisa. Data analisa proksimat dapat dilihat pada tabel 3.1 hasil analisa menunjukkan kadar *volatile matter*, abu, dan mineral yang lebih besar dibandingkan kadar karbonnya. Dan diharapkan kandungan mineral tersebut akan hilang pada proses preparasi dan akan membuat semakin besar pori-pori batubara yang akan terbuka dan pertukaran ion ferri pun akan semakin besar.

4.2.1 Analisa luas permukaan

Analisa luas permukaan yang dilakukan adalah dengan metode BET. Luas permukaan dari $\rm Fe_2O_3$ arang batubara dengan suhu optimal $700^{\rm o}$ C didapat sebesar 4,8321 m²/gram.

4.2.2 Analisa XRF (X Ray Flourences) arang batubara

Jumlah oksida logam yang terbentuk pada proses pirolisa dapat diketahui melalui analisa X-RF yang dilakukan di Puslabfor Mabes Polri. Dari hasil analisis tersebut dapat diperoleh data tentang besarnya konsentrasi oksida logam FeO yang teroksidasi menjadi Fe₂O₃ yang terbentuk selama proses pirolisa pada tiga variasi suhu yang dilakukan yaitu 700, 800 dan 900 °C di Tabel 4.1.

Tabel 4.1. Analisis X-RF arang batubara

Suhu Pirolisa (°C)	Konsentrasi Fe ₂ O ₃ (%)
700	1,912
800	1,643
900	1,654

4.3 Pembuatan Fe₂O₃-arang batubara

Fe₂O₃-arang batubara ini terbentuk dari hasil pertukaran ion batubara dengan oksida logam FeSO₄. Batubara yang digunakan pada penelitian ini adalah batubara lignit karena dapat menghasilkan pori-pori yang besar saat terjadi proses pirolisis sehingga dapat membuat inti aktif katalis terdispersi lebih banyak di dalam pori maka diharapkan luas permukaan kontak antara katalis dan gas reaktan akan semakin luas sehingga proses reaksi akan berlangsung maksimal.

Batubara ini dicuci dengan larutan HCl untuk melarutkan berbagai macam mineral yang terkandung dalam batubara, dengan terlarutnya mineral-mineral tersebut bersama larutan asam maka akan membuat luas pemukaan pori-pori batubara lebih besar dan diharapkan Fe₂O₃ yang terbentuk pun semakin besar. Fungsi larutan HCl ini juga agar terjadi peristiwa perpindahan massa dimana terdapat pelarutan terarah senyawa dari campuran padatan dengan cara mengontakkannya dengan pelarut cair. HCl ini merupakan asam kuat, dengan konsentrasi H⁺ yang besar maka H⁺ ini berfungsi sebagai *driving force* untuk pertukaran ion dengan logam yang diinginkan. Dan terjadi pengikatan logam dengan kation dari spesi asam tersebut.

Proses pertukaran ion dilakukan dengan pH 12 karena pH basa merupakan pH optimum agar pertukaran ion terjadi secara sempurna. Bila dilakukan dengan pH di bawah 12 maka hanya gugus karboksil saja yang mengalami pertukaran

signifikan, sedangkan pada pH 12 yang mengalami pertukaran ion adalah gugus fenolik dan karboksil sehingga pertukaran ion dapat terjadi dengan sempurna.

Pertukaran ion antara oksida logam FeSO₄ dan dilakukan selama 24 jam karena diharapkan semakin lama waktu kontak maka semakin efektif dan semakin banyak pula padatan yang terlarut dalam fase cair.

Semakin banyak Fe₂O₃ yang terbentuk maka akan membuat sumber oksigen sebagai reaktan dalam oksidasi parsial metana akan semakin banyak dan mendorong reaksi ke arah pembentukan gas sintesa. Semakin luas permukaan inti aktif katalis maka semakin luas permukaan kontak antara reaktan dan katalis sehingga bisa membuat reaksi berjalan dengan cepat.

4.4 Uji Kinerja Fe₂O₃ Arang Batubara

Reaksi oksidasi parsial metana adalah proses eksotermik umtuk menghasilkan gas sintesis dengan rasio H2: CO adalah 2:1. Pada penelitian ini dilakukan dengan variasi suhu pirolisis dan suhu reaksi 700°C, 800°C, dan 900°C.

Setelah proses *ion exchange* kemudian Fe-arang batubara di pirolisis selama 1 jam. Proses pirolisis bertujuan untuk meningkatkan luas area Fe₂O_{3-arang} batubara dengan menguapkan cairan dari zat-zat volatil batubara, sehingga dapat memperluas pori-pori batubara dengan penghilangan *volatile matter* yang terkandung di dalamnya. Proses pirolisis pada penelitian ini diharapkan kandungan Fe yang terikat pada gugus karboksilat batubara akan terputus menjadi oksida logam Fe₂O₃ yang merupakan inti aktif katalis.

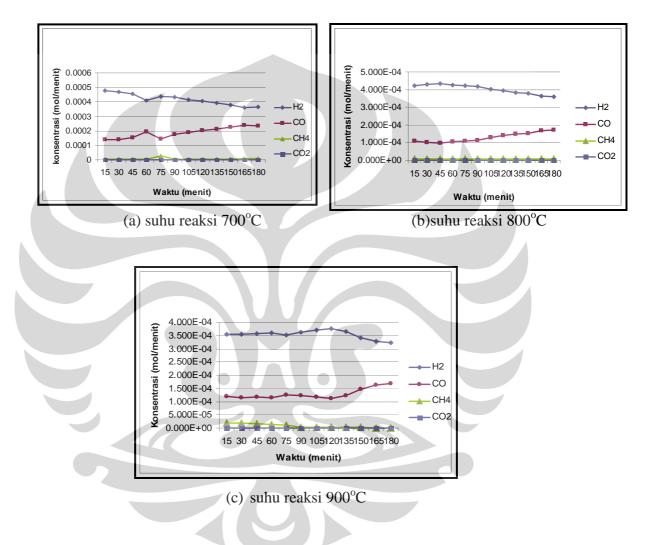
Setelah pirolisis selama 1 jam, dilakukan uji kinerja pada proses reformasi metana dengan variasi suhu $700^{\circ}\text{C-}900^{\circ}\text{C}$. Batubara yang mengandung oksida logam Fe_2O_3 direaksikan dengan gas metana selama 3 jam, produk gas yang dihasilkan dianalisa menggunakan GC TCD dengan rentang waktu 15 menit. Pada proses ini reaksi yang diharapkan terjadi adalah reaksi oksidasi parsial metana yaitu reaksi antara metana dan O_2 yang terkandung di dalam oksida loigam Fe_2O_3 sebagai berikut :

CPO (catalytic partial oxidation)

$$CH_4 + 0.5 O_2 = CO + 2H_2$$
 $\Delta H^0_{298K} = -36 \text{ kJ/mole}$ (12)

4.4.1 Pengujian dengan suhu pirolisis 700°C

Hasil uji kinerja proses reformasi metana yang dilakukan pada suhu pirolisa 700°C dengan variasi suhu reaksi 700°C, 800°C, dan 900°C dapat dilihat pada gambar 4.1



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

Pada grafik (a) profil konsentrasi produk terhadap waktu reaksi dengan suhu reaksi 700°C terlihat bahwa konsentrasi H₂ mulai menurun secara konstan pada konsentrasi 0,000479 mol hingga 0,00365 mol. Sedangkan konsentrasi CO meningkat dimulai dari konsentrasi 0,0001382 mol hingga 0,0002366 mol. Hal

ini dikarenakan adanya kemungkinan terjadi reaksi perengkahan metana menghasilkan karbon pada proses reformasi metana berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Sun *et all* (2005). Reaksi yang terjadi adalah

$$CH_4 = C(graphite) + 2H_2$$
 $\Delta H^0 298K = 74.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (13)

Pada hasil penelitian dilihat tidak ada CO₂ yang terbentuk, sedangkan CH₄ yang dihasilkan semakin meningkat mulai dari kosentrasi 0,000002334 mol hingga 0,00000766 mol. Pada suhu rendah CH₄ tidak sepenuhnya dikonversi sehingga rasio H₂ dan CO yang dihasilkan rendah.

Pada gambar (b) profil konsentrasi gas dengan suhu reaksi 800°C dapat dilihat adanya kemiripan keadaan dengan kosentrasi gas suhu 700°C. Konsentrasi H₂ menurun mulai dari 0,00042234 mol hingga 0,0003601 mol. Dan konsentrasi CO meningkat dari 0,0001097 mol hingga 0,0001708 mol. Sedangkan komposisi CH₄ semakin menurun dengan semakin lamanya waktu. Zhu *et all* menyatakan rasio optimal O₂/CH₄ berkurang dengan meningkatnya suhu. Penurunan konsentrasi gas H₂ dan kenaikan gas CO dalam reaksi dengan suhu 800 °C ini diperkirakan karena terbentuknya karbon deposisi. Berbeda dengan reaksi pada suhu 700 °C, karbon deposisi yang terbentuk pada reaksi ini selain diakibatkan karena adanya reaksi samping *methane cracking*. Hal ini dijelaskan oleh zhu *et all* dalam penelitiannya yang mengindikasikan bahwa deposisi karbon dapat terjadi pada proses reformasi metana yaitu pada suhu diatas 800 °C.

Pada grafik (c) profil komposisi gas sintesa pada suhu reaksi 900°C hasilnya juga tidak jauh berbeda dari dua grafik di atas. Komposisi H₂ mulai mengalami kenaikan dan penurunan di setiap pengambilan sampel. Tetapi perbedaan kenaikan dan penurunan ini tidak signifikan. Kenaikan konsentrasi mulai dari konsentrasi 0,0003559 mol menjadi 0,0003578 mol. Dan penurunan terjadi dari konsentrasi 0,0003578 mol menjadi 0,0003233 mol. Gas H₂ mengalami kenaikan dan penurunan konsentrasi setiap 15 menit sekali hingga data konsentrasi akhir yang didapat 0,0003233 mol. Hal ini disebabkan adanya suhu yang tinggi sehingga memicu terbentuknya deposisi karbon yang selanjutnya akan memicu kenaikan komposisi gas CO, dan Campuran 10% metana dan

nitrogen sebagai reaktan dapat membuat selektifitas pembentukan gas CO menjadi lebih tinggi. Hal ini karena terjadinya oksigen yang semakin berkurang selama reaksi.

Kemungkinan reaksi yang dapat terjadi adalah methane cracking.

$$CH_A \rightarrow C + H_2$$
 ...(14)

$$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO \qquad \dots (15)$$

Dengan terbentuknya karbon pada reaksi *methane cracking* ini maka dapat memicu reaksi antara C dengan O_2 yang terdapat dalam Fe_2O_3 sehingga membentuk CO_2 .

$$2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2 \qquad \dots (16)$$

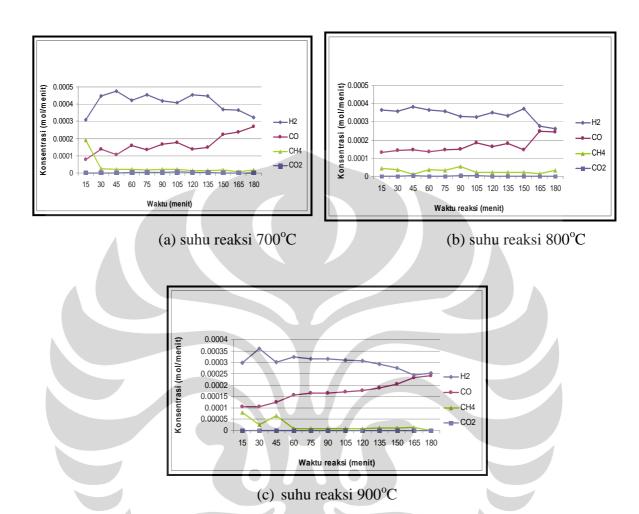
Pembentukan CO₂ yang selanjutnya memicu pula terjadinya reaksi *water gas shift* sebagai berikut :

$$CO_2 + H_2 \Leftrightarrow H_2O + CO$$
 ...(17)

pada reaksi yang terjadi diperkirakan bahwa pada awal reaksi, produksi CO₂ yang diperoleh hanya sedikit, dan terus bertambah dengan bertambahnya waktu reaksi sehingga bertambahnya CO₂ ini dapat mendorong reaksi *water gas shift* yang bersifat *reversible* kearah pembentukan CO dan H₂O.

Berdasarkan penelitian dari Zhu (Zhu *et all*, 2005) yang menyatakan bahwa pergeseran kesetimbangan kearah pembentukan CO₂ pada *water gas shift reaction* baru akan terjadi pada suhu diatas 1200 °C sehingga dapat disimpulkan bahwa pada suhu reaksi di bawah 1200 °C pergeseran reaksi *water gas shift* bergeser kearah pembentukan CO maka hal ini yang membuat profil konsentrasi semakin menurun dengan bertambahnya waktu reaksi.

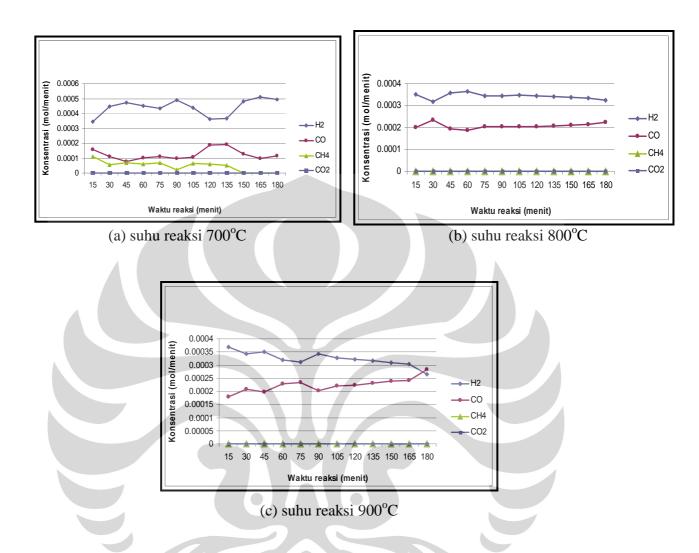
4.4.2 Pengujian dengan suhu pirolisa 800°C



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

Profil konsentrasi produk reformasi metana pada suhu pirolisa 800°C tidak jauh beda dengan hasil konsentrasi reformasi metana pada suhu pirolisa 700°C. Dan secara keseluruhan dapat terlihat bahwa pada semua variasi reaksi memberikan kedaan grafik yang sama yaitu menurunnya komposisi H₂ terhadap waktu dan meningkatnya konsentrasi gas CO terhadap waktu.

4.4.3 Pengujian dengan suhu pirolisis 900°C



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

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

Hal ini terjadi karena ada suhu pirolisis 900°C membuat pori-pori dari struktur batubara terbuka lebih lebar sehingga membuat kontak antara metana sebagai reaktan dan Fe₂O₃ sebagai sumber O₂ menjadi lebih mudah dan bereaksi lebih baik. Dan terjadi reaksi *methane cracking* yang menghasilkan senyawa karbon dan H₂, selain itu diperkirakan terjadi reaksi oksidasi parsial metana yang menghasilkan gas CO dan H₂ sehingga semakin menambah produksi H₂.

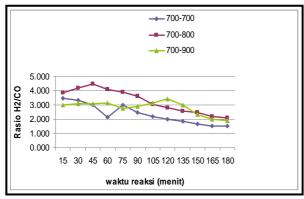
4.5 Profil Rasio H₂/CO sebagai Produk Reaksi Reformasi Metana

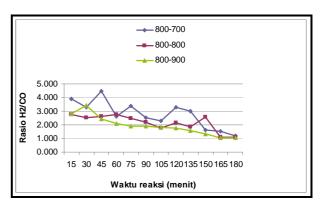
Pada penelitian ini diharapkan rasio komposisi H₂/CO adalah 2:1. Grafik diatas menunjukkan penurunan keadaan rasio H₂/CO pada gas sintesa terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisa 700, 800 dan 900 °C sebagai hasil dari perolehan gas sintesis yang diperoleh berdasarkan grafik tersebut secara keseluruhan rasio H₂/CO yang dihasilkan menurun terhadap waktu reaksi.

Pada suhu pirolisa 800 °C dan 900°C ada kemiripan keadaan, yaitu adanya ketidakstabilan dan tidak konstannya rasio pada suhu reaksi 700°C, yaitu terjadi kenaikan dan penurunan rasio setiap 15 menit, keadaan tersebut tidak optimal. Sedangkan pada suhu 800°C dan 900°C keadaan keadaan rasio sudah mulai konstan, yaitu semakin lama waktu reaksi maka rasionya semakin menurun.

Berdasarkan penelitiannya zhu *et all* menyatakan bahwa_suhu memiliki efek yang signifikan terhadap hasil H₂ dan CO. Pada suhu rendah, CH₄ mungkin tidak sepenuhnya dikonversi, meskipun rasio O₂/CH₄ mendekati 0,5, sehingga H₂ dan CO lebih rendah dihasilkan. Namun, pada temperatur tinggi, reaksi oksidasi parsial mendominasi, hingga hasil H₂ dan CO meningkat. Perhitungan menunjukkan bahwa oksidasi parsial metana dalam penerapannya memerlukan operasi temperatur lebih besar dari 1,073 K atau 800°C.

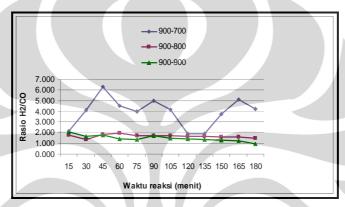
Reaksi CH₄ dengan O₂ pada temperatur tinggi dapat menghasilkan CO, CO₂, H₂O dan H₂. Komposisi produk gas yang dihasilkan tergantung pada temperatur, tekanan, komposisi gas masuk dan juga faktor kinetika.





(a) rasio H₂/CO pada suhu pirolisis 700°C

(b) rasio H₂/CO pada suhu pirolisis 800°C



(c) rasio H₂/CO pada suhu pirolisis 900°C

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

Penelitian zhang *et all* menemukan bahwa semakin meningkatnya temperatur akan menaikkan kesetimbangan produk gas sintesis dan menurunkan kesetimbangan reaktan oleh karena itu untuk menghasilkan konversi gas metana menjadi gas sintesis yang tinggi (>90%) dan selektivitas yang tinggi (>90%) dapat diperoleh pada temperatur diatas 1000 K.

Sebagian besar peneliti percaya bahwa reformasi metana dengan metode reaksi oksidasi parsial metana terjadi melalui dua tahap. Pada tahap pertama CH₄ diubah menjadi CO₂ dan H₂O sampai O₂ adalah benar dikonsumsi. Pada tahap kedua gas sintetis dihasilkan melalui CO₂ dan reaksi *steam reforming*. Namun, saat ini perhitungan kinetik menunjukkan bahwa H₂ dan CO juga dengan cepat terbentuk pada tahap awal bersama-sama dengan pembakaran sempurna

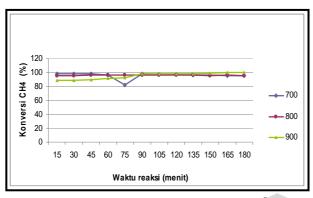
menghasilkan produk H₂O dan CO₂. Hal ini di hitung dari rasio H₂O/CO₂ yang selalu jauh lebih besar dari 2 pada stoikiometri, sehingga hal ini mendukung pernyataan bahwa baik reaksi pembakaran sempurna dan reaksi oksidasi parsial terjadi secara simultan (Zhang *et all*,2000).

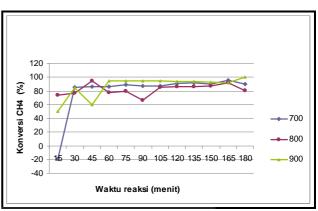
Menurut penelitian Zhu *et all*, ada 3 kelas pembagian logam oksida, kelas 1 adalah logam oksida yang hanya kontak di bagian permukaan dan tidak mampu bereaksi dengan CH₄, kelas 2 adalah logam oksida yang bereaksi dengan gas alam dan dapat berfungsi sebagai *oxygen carrier*, dan kelas 3 adalah oksida logam yang berada diantara kelas 1 dan kelas 2 tetapi jika suhu lebih besar dari 1000K, oksida logam ini akan mempunyai sifat yang sama dengan kelas 2 yaitu sebagai *oxygen carrier* pada oksidasi parsial metana. Dan Fe₂O₃ termasuk ke dalam kelas 3, yaitu dapat mengalami pirolisa dan perengkahan metana juga dapat bereaksi dengan gas alam sehingga dapat berfungsi sebagai *oxygen carrier*. (Zhu *et all*, 2005).

4.6 Konversi Metana

Konversi metana pada penelitian ini dapat terlihat di Gambar 4.5, yaitu semakin lama waktu reaksi dan semakin tinggi suhu pirolisis serta suhu reaksi maka metana yang bereaksi semakin meningkat. Seperti terlihat pada Gambar 4.5 (c) dengan suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 900°C konversi metana yang dihasilkan mencapai 100 %.

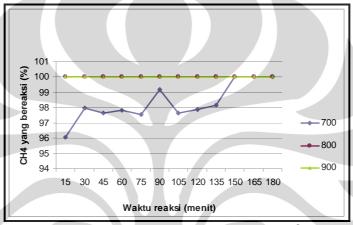
Dengan semakin meningkatnya konsentrasi dan konversi dari metana maka diperkirakan masih terdapat kelebihan Oksigen pada penelitian ini. Kelebihan oksigen ini kemungkinan dihasilkan dari oksida logam lain selain Fe₂O₃ yang terbentuk pada saat proses pirolisis berlangsung.





(a) Konversi metana suhu pirolisis 700°C

(b) Konversi metana suhu pirolisis 800°C



(c) Konversi metana suhu pirolisis 900°C

Gambar 4.5 Konversi metana dengan variasi suhu pirolisis 700°C, 800°C, dan 900°C.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari penelitian tentang pemanfaatan batubara dari hasil pirolisa *coal*-FeSO₄ untuk oksidasi parsial metana didapatkan:

- a. Hasil pirolisa *coal*-FeSO₄ yang terbentuk adalah Fe₂O₃-arang batubara
- b. Pada suhu pirolisis 700, 800, dan 900 dengan suhu reaksi 700, 800, dan 900°C konsentrasi H₂ secara umum menunjukkan profil yang menurun terhadap waktu reaksi sedangkan gas CO menunjukkan kenaikan konsentrasi terhadap waktu reaksi.
- c. Kondisi optimum untuk mempertahankan rasio H₂/CO selama reaksi berlangsung mendekati 2 terjadi pada suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 700°C.
- d. Pada suhu pirolisis 700°C-900°C dengan suhu reaksi 700°C-900°C kemungkinan reaksi yang terjadi adalah *methane cracking* dan *water gas shift*

5.2 Saran

Penelitian selanjutnya perlu dilakukan untuk:

- a. Memperbaiki teknik pirolisis untuk menaikkan luas permukaan dari arang batubara sehingga oksida logam yang terdapat di batubara terdispersi lebih banyak di permukaan pori arangnya.
- b. Menaikkan suhu pada saat proses *ion exchange* agar Fe₂O₃ yang terbentuk lebih besar.
- c. Sebaiknya suhu pirolisis lebih besar dari suhu reaksi sehingga kristal Fe₂O₃ yang terjadi saat pirolisis tidak mengalami perubahan saat reaksi oksidasi parsial metana.
- d. Melakukan verifikasi terhadap sumber Oksigen yang dihasilkan saat reaksi oksidasi parsial metana.

DAFTAR PUSTAKA

- Arai, Y. "Beikoku no Sekitan Gasuka Jigyouka Doukou ni tsuite", JCOAL Journal Vol. 3. (January 2006).
- Arfan, Yopi.. Pembuatan Karbon Aktif dari Batubara dengan Perlakuan Aktivasi Terkontrol. (Skripsi Sarjana. Universitas Indonesia: 2006).
- Bambang Setiawan (2006). "Kebijakan Umum Pemanfaatan Batubara dan Rancangan Undang-Undang Mineral dan Batubara." Diakses 2 Desember 2009. http://www.esdm.go.id/
- Bijmans, M.F.M., Sulfate reduction under acidic conditions for selective metal recovery. Thesis Wageningen University, Wageningen, The Netherlands with references with summaries in English and Dutch. (2008).
- Brockway, D. J, Ottrey A.L dan Higgins, R.S,. *The Science of Victorian Brown Coal*, R.A. Chapter 5.(Butterworth-Heinemann: 1991).
- Brown, L. S., Holme, T. A., *Chemistry for Engineering Students*. (Canada: Thomson Books/Cole, 2006).
- .JCOAL, Coal Science Handbook, (Japan Coal Energy Center, 2005).
- Mulcahy, M.F.R., I.W. Smith, Rev. Pure Appl. Chem. 19 (1969), p. 81.
- Nielsen-Rostrup J.R, *Production of syntesis Gas*, catalysis today 18 (1993). pp. 305-324.
- Pohl, J.H., in: K.S. Vorres (Ed.), *Mineral Matter and Ash in Coal*, (American Chemical Society Symposium Series 301, 1986), p. 430.
- Prettre, M., Eichner C. Perrin M. *The Catalytic Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen*," trans. Faraday Soc, 43 (1946) pp. 335-340.
- Raask, E, *Mineral Impurities in Coal Combustion*, (Washington, DC: Hemisphere, 1985).
- Schafer, Harry N.S. Carboxyl Groups and Ion Exchange in Low-Rank Coals. Fuel. vol. 49. (1970). pp.197-213.
- Schafer, Brockway, D. J., Ottrey A.L. dan Higgins, R.S., *The Science of Victorian Brown Coal, R.A.* Chapter 5. Butterworth-Heinemann. (1991).

- Sukandarrumidi, *Batubara dan Gambu*t, (Yogyakarta: Gadjah Mada : University Press., 1995).
- Sun, Zhiqiang; Wu, Jinhu; Wang, Yang and Zhang, Dong-ke *Methane Cracking over a Chinese Coal Char in a Fixed-Bed Reactor*. 5th Asia-Pacific Conference on Combustion. (The University of Adelaide. Australia, .2005a).
- Sun, Zhiqiang; Wu, Jinhu; Wang, Yang and Zhang, Dong-ke.. *Methane and Carbon Dioxide Reactions over a Chinese Coal Char in a Fixed-Bed Reactor*. 5th Asia-Pacific Conference on Combustion. (The University of Adelaide, Australia.: 2005b)
- Szekely, J., Evans, J. W., and Sohn, H. Y., in *Gas-Solid Reactions*, (New York : Academic Press, 1976) p. 108.
- Wood, B J and Sancier, K M. Catal. Rev. Sci. Eng. vol. 26(2), (1984). pp. 233-279.
- Zhu et all. A new natural gas concept: chemical looping reforming. The university of Adelaide. Australia (2005).
- Zhu, J.N., Zhang, D.K., Bromly, *J,A Study of CH₄ Partial Oxidation Reforming with Detailed Mechanisms*. (International Journal of Thermal and Fluid Sciences: 2000).



Lampiran A. Preparasi Sampel

A. 1 Pembuatan Larutan HCl 2 N

HCl 2 N dipipet sebanyak 83.34 ml. Dimasukkan pada gelas kimia. Dilarutkan dengan air demineralisasi sebanyak 500 ml. Kemudian diaduk.

A. 2 Pembuatan Larutan FeSO₄. 7 H₂O

FeSO₄. 7 H₂O ditimbang pada kaca arloji sebesar 4.57 gram. Kemudian dilarutkan dalam air demineralisasi sebanyak 250 ml. Lalu diaduk hingga larut.

A. 3 Pembuatan Larutan Buffer pH 12

A. 3. 1 Pembuatan larutan NaHPO₄

NaHPO₄ ditimbang sebesar 71 gram. Kemudian dilarutkan dalam 500 ml air demineralisasi. Lalu diaduk hingga larut.

A.3. 2 Pembuatan larutan NaOH 2M

NaOH ditimbang sebesar 40 gram. Kemudian dilarutkan dalam 500 ml air demineralisasi. Lalu diaduk hingga larut.

A. 3. 3 Pembuatan larutan Buffer

Larutan NaHPO₄ dicampur dengan larutan NaOH dengan perbandingan 100 ml : 10 ml untuk pembuatan larutan buffer. Larutan buffer yang ditambahkan pada sampel larutan FeSO₄ sebanyak kurang lebih 260 ml untuk mendapatkan pH 12.

Lampiran B. Peralatan Uji

B. 1 Rangkaian Alat Pembuatan Gas Sintesis

a. Reaktor gas sintesis

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

b. Reaktor

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

c. Trap

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

B. 2 Kromatografi Gas

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

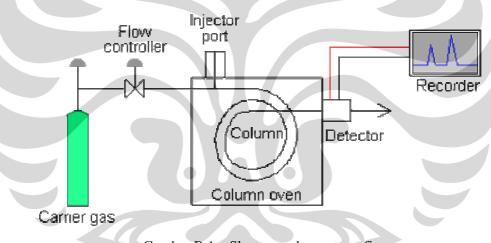
Karbon aktif digunakan untuk memisahkan oksigen, metana, hydrogen, karbonmonoksida, CO₂ dan air. kromatografi gas diatur pada suhu injeksi 130°C, suhu detector 100°C dan suhu kolom 100°C. untuk menampilkan apa yang telah direkam kedalam kromatografi gas, maka kromatografi gas dilengkapi dengan digital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

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

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

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

Komponen-komponen Gas Kromatografi



Gambar B.1 Skema gas kromatografi

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

1. Regulator tekanan

Tekanan diatur pada sekitar 1-4 atmosfer, sedangkan aliran diatur 1-1000 liter gas per menit. Katup pengaturan aliran diatur oleh pengatup berbentuk jarum terletak pada bagian bawah panunjuk alir. sebelum kolom, gas pengemban dialirkan dulu pada suatu selinder berisi molekuler sieve untuk menyaring adanya kontaminasi pengotor. Gas pembawa He,

N₂, H₂, Ar, umumnya digunakan, tetapi untuk detektor konduktivitas termal, He lebih disukai karena konduktivitas termalnya yang tinggi.

2. Sistem injeksi sampel

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

3. Kolom kromatografi

terbuat dari tabung yang dibuat berbentuk sepiral terbuka. Baja tahan karat digunakan untuk tabung kolom kromatografi bila bekerja pada temperatur tinggi. Diameter kolom bervariasi dari 1/16 sampai 3/16. Panjang umumnya adalah 2 meter.

4. Detektor

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

Tabel B.1 Jenis-jenis Detektor

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

5. Pencatat sinyal

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

Lampiran C . Prosedur Penggunaan Gas Chromatograph (GC-TCD)

C. 1 Preparasi GC

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

Prosedur mengalirkan Gas Argon:

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

C. 2 Prosedur Membuka Tabung Gas

- 1. Pastikan tekanan input dan output di regulator, jarum *pressure gauge* menunjukkan φ dan valve dalam keadaan tertutup (posisi valve longgar)
- 2. Buka *valve* induk di tabung dengan memutar kearah kiri (arah kebalikan jarum jam) dan lihat tekanan gas, yang menunjukkan tekanan dalam tabung.
- 3. Buka vavle regulator perlahan-lahan kea rah kanan (searah jarum jam), lalu atur tekanan gas yang diinginkan
- 4. Pastikan instalasi gas baik dari tabung sampai perpipaan tidah bocor (cek kebocoran menggunakan pipa sabun)
- Untuk gas-gas yang beracun dan mudag terbakar (CO,H₂, CH₄), langkah 4 harus dilakukan terlebih dahulu sebelum langkah 1 menggunakan gas inert N₂.

C. 3 Prosedur Menutup Tabung Gas

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

C. 4 Prosedur menyalakan GC

- 1. Pastikan tekanan primary 600 kPa, carrier gas ± 150-180 kPa
- 2. Mengatur suhu menjadi 130 100 100 (°C)
- 3. Menunggu hingga stabil (lampu berkedip-kedip)
- 4. Menyalakan current 6 mA

Prosedur menyalakan chromatopac

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

C. .5 Prosedur mematikan GC

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

Lampiran D. Gambar Alat yang Digunakan

D.1 Rangkaian Alat Pembuatan Gas Sintesis



Gambar D.1 Rangkaian alat pembuatan gas sintesis

D.2 Kromatografi Gas Jenis TCD



Gambar D.2 Alat kromatografi gas TCD

Lampiran E. Data Uji Kinerja Katalis

E.1 Data komposisi produk

P reaktor 1 Atm

R 82.057 atm.mL/gmol.K

Flow 3.911343 ml/min

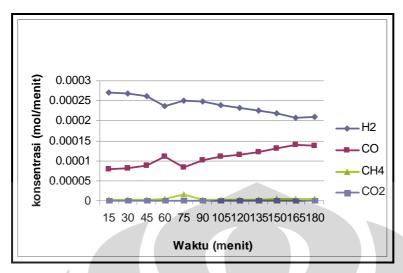
a. Suhu Pirolisis 700°C dengan suhu reaksi 700°C

Tabel E.1 Komposisi gas (%) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 700°C

Komposisi (%)						
\mathbf{H}_2	CO	CH_4	CO_2			
77.30%	22.33%	0.38%	0.00%			
76.63%	22.96%	0.41%	0.00%			
74.69%	24.86%	0.45%	0.00%			
67.52%	31.44%	1.04%	0.00%			
71.40%	23.95%	4.64%	0.00%			
70.76%	28.82%	0.42%	0.00%			
68.03%	31.31%	0.66%	0.00%			
66.21%	33.03%	0.76%	0.00%			
64.33%	34.78%	0.90%	0.00%			
61.94%	36.99%	1.07%	0.00%			
59.34%	39.46%	1.20%	0.00%			
59.92%	38.82%	1.26%	0.00%			

Tabel E.2 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 700°C

Mol						
\mathbf{H}_2	CO	CH ₄	CO_2			
0.000272	7.849E-05	1.325E-06	0			
0.000269	8.071E-05	1.450E-06	0			
0.000263	8.741E-05	1.582E-06	0			
0.000237	1.105E-04	3.650E-06	0			
0.000251	8.421E-05	1.633E-05	0			
0.000249	1.013E-04	1.471E-06	0			
0.000239	1.101E-04	2.311E-06	0			
0.000233	1.161E-04	2.688E-06	0			
0.000226	1.223E-04	3.148E-06	0			
0.000218	1.300E-04	3.766E-06	0			
0.000209	1.387E-04	4.234E-06	0			
0.000211	1.365E-04	4.423E-06	0			



Gambar E.1 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 700°C

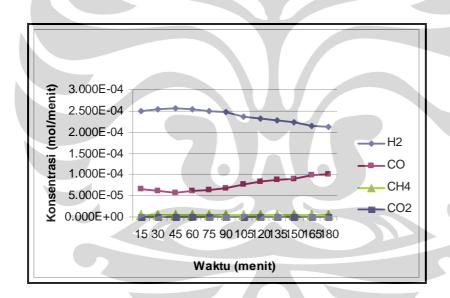
b. Suhu Pirolisis 700°C dengan suhu reaksi 800°C

Tabel E.3 Komposisi gas (%) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 800°C

Komposisi (%)					
\mathbf{H}_2	CO	CH ₄	CO ₂		
78.06%	20.27%	1.38%	0.29%		
79.50%	18.96%	1.38%	0.17%		
80.66%	17.98%	1.26%	0.10%		
79.37%	19.37%	1.21%	0.06%		
78.64%	20.14%	1.17%	0.05%		
77.55%	21.30%	1.10%	0.05%		
74.52%	24.31%	1.13%	0.03%		
73.02%	25.82%	1.17%	0.00%		
71.22%	27.52%	1.25%	0.00%		
70.29%	28.40%	1.31%	0.00%		
67.58%	31.16%	1.26%	0.00%		
66.93%	31.75%	1.31%	0.00%		

Tabel E.4 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 800°C

Mol					
\mathbf{H}_2	CO	CH ₄	CO_2		
2.489E-04	6.461E-05	4.395E-06	9.5E-08		
2.534E-04	6.044E-05	4.391E-06	5.04E-08		
2.571E-04	5.733E-05	4.015E-06	3.12E-08		
2.530E-04	6.174E-05	3.845E-06	2.15E-08		
2.507E-04	6.419E-05	3.734E-06	1.92E-08		
2.472E-04	6.791E-05	3.520E-06	1.78E-08		
2.376E-04	7.750E-05	3.615E-06	1.26E-08		
2.328E-04	8.230E-05	3.724E-06	0		
2.270E-04	8.774E-05	3.996E-06	0		
2.241E-04	9.054E-05	4.178E-06	0		
2.154E-04	9.933E-05	4.017E-06	0		
2.134E-04	1.012E-04	4.188E-06	0		



Gambar E.2 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 800°C

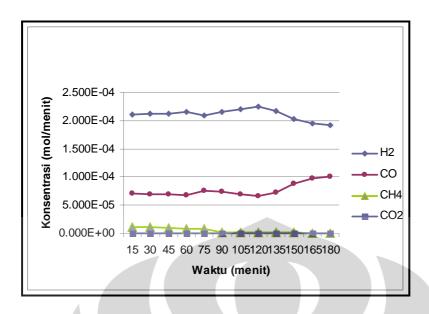
c. Suhu Pirolisis $700^{\rm o}{\rm C}$ dengan suhu reaksi $900^{\rm o}{\rm C}$

Tabel E.5 Komposisi gas (%) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 900°C

Komposisi (%)						
\mathbf{H}_2	CO	$\mathbf{CH_4}$	CO_2			
72.12%	24.16%	3.72%	0.00%			
72.65%	23.62%	3.73%	0.00%			
73.03%	23.69%	3.28%	0.00%			
73.69%	23.37%	2.93%	0.00%			
71.75%	25.80%	2.45%	0.00%			
73.96%	25.31%	0.74%	0.00%			
75.58%	23.92%	0.50%	0.00%			
76.93%	22.57%	0.50%	0.00%			
74.65%	24.87%	0.48%	0.00%			
69.68%	30.04%	0.28%	0.00%			
66.78%	33.22%	0.00%	0.00%			
65.73%	34.27%	0.00%	0.00%			

Tabel E.6 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 900°C

	Mol						
H_2	CO	CH ₄	CO_2				
2.103E-04	7.044E-05	1.086E-05	0				
2.118E-04	6.889E-05	1.087E-05	0				
2.130E-04	6.907E-05	9.575E-06	0				
2.149E-04	6.816E-05	8.559E-06	0				
2.092E-04	7.524E-05	7.143E-06	0				
2.157E-04	7.379E-05	2.157E-06	0				
2.204E-04	6.977E-05	1.459E-06	0				
2.243E-04	6.582E-05	1.462E-06	0				
2.177E-04	7.253E-05	1.396E-06	0				
2.032E-04	8.761E-05	8.220E-07	0				
1.947E-04	9.688E-05	0.000E+00	0				
1.917E-04	9.994E-05	0.000E+00	0				



Gambar E.3 Komposisi gas (mol) suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 900°C

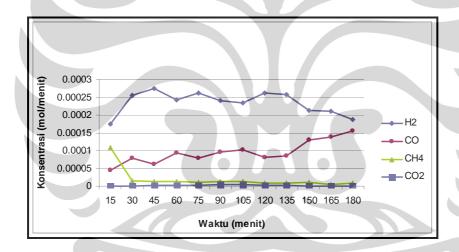
d. Suhu Pirolisis 800°C dengan suhu reaksi 700°C

Tabel E.7 Komposisi gas (%) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 700°C

Komposisi (%)						
\mathbf{H}_{2}	CO	CH ₄	CO_2			
49.66%	12.70%	30.80%	6.84%			
72.85%	22.32%	3.95%	0.88%			
77.84%	17.35%	3.74%	1.06%			
69.22%	26.38%	3.70%	0.70%			
74.63%	22.17%	2.85%	0.36%			
68.69%	27.27%	3.34%	0.70%			
66.86%	29.19%	3.34%	0.61%			
74.56%	22.75%	2.29%	0.40%			
73.06%	24.45%	2.16%	0.33%			
60.36%	36.88%	2.76%	0.00%			
59.80%	39.13%	1.07%	0.00%			
53.06%	44.33%	2.62%	0.00%			

Tabel E.8 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 700°C

Mol			
\mathbf{H}_2	CO	$\mathbf{CH_4}$	CO_2
0.000175	4.463E-05	1.083E-04	4.25E-07
0.000256	7.845E-05	1.389E-05	6.85E-07
0.000274	6.101E-05	1.315E-05	1.19E-06
0.000243	9.273E-05	1.300E-05	1.3E-06
0.000262	7.794E-05	1.001E-05	1.79E-06
0.000241	9.587E-05	1.175E-05	3.45E-06
0.000235	1.026E-04	1.176E-05	3.86E-06
0.000262	7.998E-05	8.054E-06	2.32E-06
0.000257	8.595E-05	7.596E-06	2.18E-06
0.000212	1.297E-04	9.704E-06	0
0.00021	1.376E-04	3.765E-06	0
0.000187	1.558E-04	9.207E-06	0



Gambar E.4 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 700°C

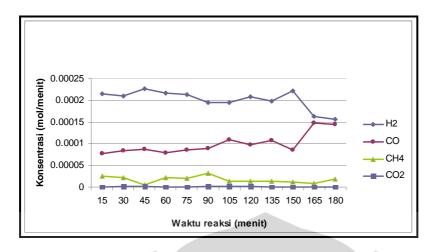
e. Suhu Pirolisis $800^{\circ}\mathrm{C}$ dengan suhu reaksi $800^{\circ}\mathrm{C}$

Tabel E.9 Komposisi gas (%) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 800°C

Komposisi (%)					
\mathbf{H}_2	CO	CH ₄	CO_2		
67.29%	24.29%	7.68%	0.74%		
66.04%	26.35%	6.89%	0.71%		
70.82%	27.14%	1.71%	0.33%		
68.01%	24.79%	6.68%	0.52%		
66.73%	26.71%	6.23%	0.34%		
61.09%	27.67%	9.97%	1.27%		
61.04%	34.25%	4.28%	0.43%		
65.02%	30.52%	4.12%	0.34%		
62.28%	33.56%	4.16%	0.00%		
69.22%	27.03%	3.75%	0.00%		
51.10%	46.31%	2.58%	0.00%		
48.77%	45.41%	5.82%	0.00%		

Tabel E.10 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 800°C

Mol						
\mathbf{H}_2	CO	CH ₄	CO_2			
0.000215	7.743E-05	2.449E-05	6.72E-07			
0.000211	8.400E-05	2.197E-05	9.13E-07			
0.000226	8.651E-05	5.450E-06	1.92E-06			
0.000217	7.903E-05	2.130E-05	5.51E-07			
0.000213	8.515E-05	1.985E-05	4.52E-07			
0.000195	8.821E-05	3.180E-05	1.51E-06			
0.000195	1.092E-04	1.365E-05	1.32E-06			
0.000207	9.728E-05	1.314E-05	1.23E-06			
0.000199	1.070E-04	1.327E-05	0			
0.000221	8.617E-05	1.196E-05	0			
0.000163	1.476E-04	8.240E-06	0			
0.000155	1.447E-04	1.856E-05	0			



Gambar E.5 Konsentrasii gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 800°C

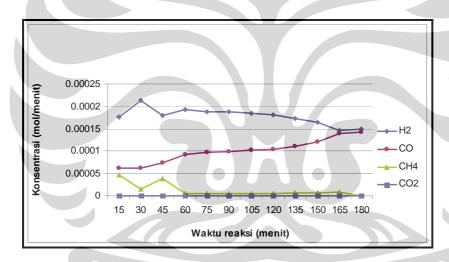
f. Suhu Pirolisis 800°C dengan suhu reaksi 900°C

Tabel E.11 Komposisi gas (%) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 900°C

Komposisi (%)					
$\mathbf{H_2}$	CO	CH ₄	CO ₂		
60.48%	21.37%	16.03%	2.12%		
73.34%	21.53%	5.13%	0.00%		
61.45%	25.45%	13.09%	0.00%		
66.26%	31.88%	1.86%	0.00%		
64.48%	33.65%	1.87%	0.00%		
64.43%	33.79%	1.78%	0.00%		
63.11%	35.01%	1.89%	0.00%		
62.29%	35.77%	1.94%	0.00%		
59.54%	38.23%	2.22%	0.00%		
56.26%	41.48%	2.26%	0.00%		
49.90%	47.49%	2.61%	0.00%		
51.11%	48.89%	0.00%	0.00%		

Tabel E.12 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 900°C

Mol					
H2	CO	CH4	CO2		
0.000176	6.231E-05	4.675E-05	3.74E-07		
0.000214	6.279E-05	1.495E-05	0		
0.000179	7.423E-05	3.817E-05	0		
0.000193	9.297E-05	5.410E-06	0		
0.000188	9.811E-05	5.453E-06	0		
0.000188	9.853E-05	5.194E-06	0		
0.000184	1.021E-04	5.498E-06	0		
0.000182	1.043E-04	5.659E-06	0		
0.000174	1.115E-04	6.481E-06	0		
0.000164	1.210E-04	6.600E-06	0		
0.000146	1.385E-04	7.621E-06	0		
0.000149	1.426E-04	0	0		



Gambar E.6 Kosentrasi gas (mol) suhu pirolisis 800°C dan suhu reaksi 900°C

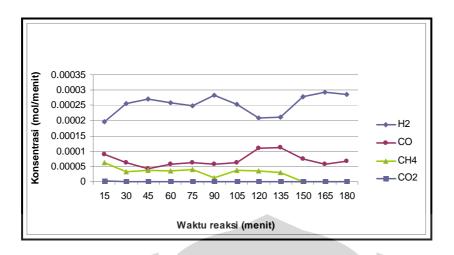
g. Suhu Pirolisis 900°C dengan suhu reaksi 700°C

Tabel E.13 Komposisi gas (%) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 700°C

Komposisi (%)					
$\mathbf{H_2}$	CO	$\mathbf{CH_4}$	CO_2		
55.61%	25.76%	17.94%	0.70%		
72.94%	17.70%	9.16%	0.21%		
76.97%	12.20%	10.82%	0.00%		
73.72%	16.37%	9.92%	0.00%		
70.92%	17.88%	11.20%	0.00%		
80.16%	16.05%	3.79%	0.00%		
72.01%	17.34%	10.65%	0.00%		
59.47%	30.88%	9.65%	0.00%		
59.85%	31.69%	8.45%	0.00%		
78.85%	21.15%	0.00%	0.00%		
83.61%	16.39%	0.00%	0.00%		
80.90%	19.10%	0.00%	0.00%		

Tabel E.14 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 700°C

Mol						
\mathbf{H}_2	CO	CH ₄	CO_2			
0.000195	9.055E-05	6.305E-05	1.3358E-06			
0.000256	6.223E-05	3.219E-05	3.1245E-07			
0.000271	4.289E-05	3.805E-05	0			
0.000259	5.753E-05	3.487E-05	0			
0.000249	6.285E-05	3.938E-05	0			
0.000282	5.641E-05	1.334E-05	0			
0.000253	6.096E-05	3.743E-05	0			
0.000209	1.086E-04	3.391E-05	0			
0.00021	1.114E-04	2.971E-05	0			
0.000277	7.436E-05	0.000E+00	0			
0.000294	5.761E-05	0.000E+00	0			
0.000284	6.715E-05	0.000E+00	0			



Gambar E.7 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 700°C

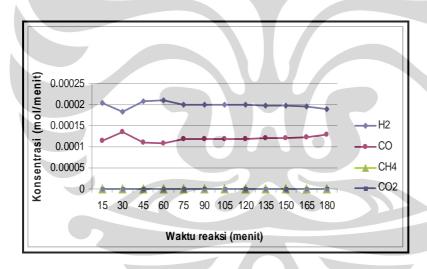
h. Suhu Pirolisis 900°C dengan suhu reaksi 800°C

Tabel E.15 Komposisi gas (%) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 800°C

Komposisi (%)					
\mathbf{H}_2	CO	CH ₄	CO ₂		
63.75%	36.25%	0.00%	0.00%		
57.63%	42.37%	0.00%	0.00%		
65.05%	34.95%	0.00%	0.00%		
66.11%	33.89%	0.00%	0.00%		
63.04%	36.96%	0.00%	0.00%		
62.92%	37.08%	0.00%	0.00%		
63.06%	36.94%	0.00%	0.00%		
62.78%	37.22%	0.00%	0.00%		
62.14%	37.86%	0.00%	0.00%		
61.82%	38.18%	0.00%	0.00%		
61.14%	38.86%	0.00%	0.00%		
59.30%	40.70%	0.00%	0.00%		

Tabel E.16 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis $900^{\rm o}{\rm C}$ dan suhu reaksi $800^{\rm o}{\rm C}$

Mol							
H_2	CO	CH ₄	CO ₂				
0.000203	1.156E-04	0.000E+00	0				
0.000184	1.351E-04	0.000E+00	0				
0.000207	1.114E-04	0.000E+00	0				
0.000211	1.080E-04	0.000E+00	0				
0.000201	1.178E-04	0.000E+00	0				
0.000201	1.182E-04	0.000E+00	0				
0.000201	1.177E-04	0.000E+00	0				
0.0002	1.186E-04	0.000E+00	0				
0.000198	1.207E-04	0.000E+00	0				
0.000197	1.217E-04	0.000E+00	0				
0.000195	1.239E-04	0.000E+00	0				
0.000189	1.297E-04	0.000E+00	0				



Gambar E.8 Konsentrasi gas (mol) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 800°C

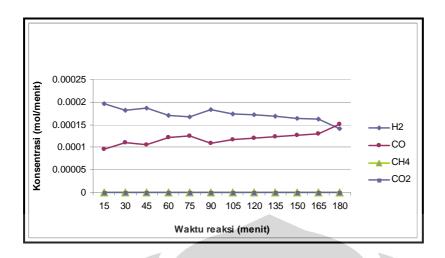
i. Suhu Pirolisis 900° C dengan suhu reaksi 900° C

Tabel E.17 Komposisi gas (%) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 900°C

Komposisi (%)						
\mathbf{H}_2	CO	$\mathbf{CH_4}$	CO_2			
67.26%	32.74%	0.00%	0.00%			
62.28%	37.72%	0.00%	0.00%			
63.96%	36.04%	0.00%	0.00%			
58.37%	41.63%	0.00%	0.00%			
57.23%	42.77%	0.00%	0.00%			
62.89%	37.11%	0.00%	0.00%			
59.75%	40.25%	0.00%	0.00%			
59.06%	40.94%	0.00%	0.00%			
57.89%	42.11%	0.00%	0.00%			
56.45%	43.55%	0.00%	0.00%			
55.72%	44.28%	0.00%	0.00%			
48.22%	51.78%	0.00%	0.00%			

Tabel E.18 Kosentrasi gas (mol) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 900°C

Mol						
H_2	CO	CH ₄	CO ₂			
0.000196	9.547E-05	0.000E+00	0			
0.000182	1.100E-04	0.000E+00	0			
0.000187	1.051E-04	0.000E+00	0			
0.00017	1.214E-04	0.000E+00	0			
0.000167	1.247E-04	0.000E+00	0			
0.000183	1.082E-04	0.000E+00	0			
0.000174	1.174E-04	0.000E+00	0			
0.000172	1.194E-04	0.000E+00	0			
0.000169	1.228E-04	0.000E+00	0			
0.000165	1.270E-04	0.000E+00	0			
0.000162	1.291E-04	0.000E+00	0			
0.000141	1.510E-04	0.000E+00	0			



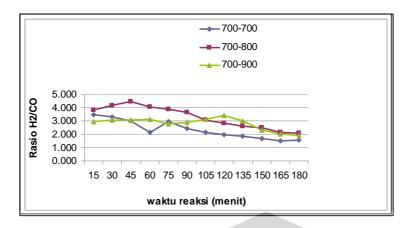
Gambar E.9 Komposisi gas (mol) suhu pirolisis 900°C dan suhu reaksi 900°C



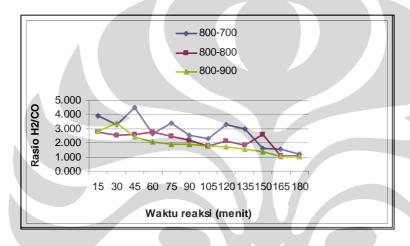
E. 2 Data Perbandingan Rasio H₂/CO

Tabel E. 19 Perbandingan rasio H_2/CO

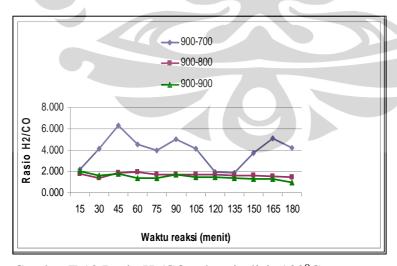
t		700			800			900	
(min)	700	800	900	700	800	900	700	800	900
15	3.462	3.852	2.986	3.912	2.771	2.830	2.159	1.758	2.0546
30	3.338	4.193	3.075	3.264	2.506	3.406	4.121	1.360	1.6509
45	3.004	4.485	3.083	4.486	2.610	2.414	6.309	1.861	1.7750
60	2.147	4.098	3.153	2.624	2.743	2.079	4.505	1.950	1.4023
75	2.981	3.905	2.781	3.366	2.498	1.917	3.967	1.706	1.3382
90	2.455	3.640	2.923	2.519	2.208	1.907	4.996	1.697	1.6948
105	2.173	3.066	3.159	2.291	1.782	1.803	4.153	1.707	1.4845
120	2.005	2.828	3.408	3.277	2.131	1.742	1.926	1.687	1.4428
135	1.850	2.588	3.001	2.988	1.856	1.557	1.888	1.642	1.3748
150	1.675	2.475	2.319	1.637	2.561	1.356	3.728	1.619	1.2964
165	1.504	2.169	2.010	1.528	1.104	1.051	5.102	1.573	1.2583
180	1.544	2.108	1.918	1.197	1.074	1.045	4.235	1.457	0.9312



Gambar E.10 Rasio H₂/CO suhu pirolisis 700°C



Gambar E.11 Rasio H₂/CO suhu pirolisis 800°C



Gambar E.12 Rasio H₂/CO suhu pirolisis 900°C

Lampiran F. Contoh Perhitungan Komposisi dan Rasio

a. Pada suhu pirolisa $700^{\rm o}{\rm C}$ dan suhu reaksi $700^{\rm o}{\rm C}$

$$Komposisi (\%) = \frac{\frac{P}{RFi/RRFi}}{\sum \frac{P}{RFi/RRFi}} \times 100\%$$

• Komposisi H₂ =

$$=\frac{\frac{78528}{4.37E + 06/3.437476}}{\sum(\frac{78528}{4.37E + 06/3.437376}) + \left(\frac{22681}{5.89E + 05/0.462896}\right)} \times 100\%$$

$$+\left(\frac{383}{1.27E + 06/1.000000}\right) + \left(\frac{0}{3.72E + 05/0.292428}\right)$$

$$= 77.30\%$$

Komposisi CO

$$= \frac{\frac{22681}{5.89E + 05/0.462896}}{\sum (\frac{78528}{4.37E + 06/3.437376}) + \left(\frac{22681}{5.89E + 05/0.462896}\right)} \times 100\%$$

$$+ \left(\frac{383}{1.27E + 06/1.000000}\right) + \left(\frac{0}{3.72E + 05/0.292428}\right)$$

$$= 22.33\%$$

Rasio H₂/CO

$$Rasio = \frac{\% \ mol \ H_2}{\% \ mol \ CO}$$

$$Rasio = \frac{77.30\%}{22.33\%}$$

= 3.462



Lampiran G. Perhitungan Konversi CH₄

Diketahui:

P reaktor 1 Atm

R 82.057 atm.mL/gmol.K

Flow umpan 39.11342894 ml/min

Flow in 3.911342894 ml/min

Tin 298 K

T out 973 K

28.0685 Flow out ml/min

Basis: 1 menit

Laju alir Mol CH₄ Awal =
$$\frac{flow \times P}{R \times T}$$
 = 0.000159954 mol/min

Volume Mol CH₄ sisa = komposisi CH₄ (fraksi keluaran GC) x flow out

$$= 3.8 \times 10^{-3} \times 28.0685 = 0.10666 \text{ ml/menit}$$

Laju alir mol CH₄ sisa =
$$\frac{V \times P}{R \times Tout}$$
 = 1.336 x 10⁻⁶ mol/min

$$\frac{mol\ CH_4\ awal-mol\ CH_4\ sisa}{mol\ CH_4\ awal}$$

Mol CH₄ yang Bereaksi =

$$mol CH_4$$
 awal

Hasil perhitungan dengan menggunakan excel

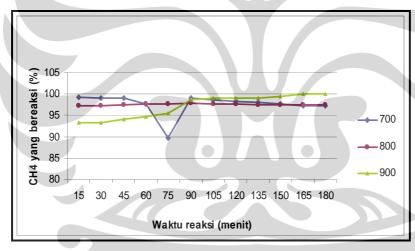
a. Suhu Pirolisis 700°C

Tabel G.1 Metana sisa suhu pirolisis 700°C

t (min)	Metana sisa (mol/min)					
	700	800	900			
15	1.325E-06	4.39453E-06	1.086E-05			
30	1.45E-06	4.39128E-06	1.087E-05			
45	1.582E-06	4.01477E-06	9.575E-06			
60	3.65E-06	3.8451E-06	8.559E-06			
75	1.633E-05	3.73402E-06	7.143E-06			
90	1.471E-06	3.51964E-06	2.157E-06			
105	2.311E-06	3.61503E-06	1.459E-06			
120	2.688E-06	3.7241E-06	1.462E-06			
135	3.148E-06	3.99573E-06	1.396E-06			
150	3.766E-06	4.17766E-06	8.22E-07			
165	4.234E-06	4.0172E-06	0			
180	4.423E-06	4.1879E-06	0			

Tabel G.2 Konversi metana suhu pirolisis 700°C

t (min)	Konversi CH ₄ (%)		
t (min)	700	800	900
15	99.17141703	97.252625	93.210362
30	99.09373374	97.254654	93.20143
45	99.01096417	97.49004	94.013924
60	97.7178197	97.596118	94.649227
75	89.79208157	97.665563	95.534525
90	99.0806689	97.799588	98.651562
105	98.55497843	97.73995	99.088097
120	98.31950436	97.671763	99.085925
135	98.03186007	97.501945	99.127547
150	97.64547562	97.388204	99.486081
165	97.35311812	97.48852	100
180	97.23476745	97.381801	100



Gambar G.1 Konversi metana suhu pirolisis 700°C

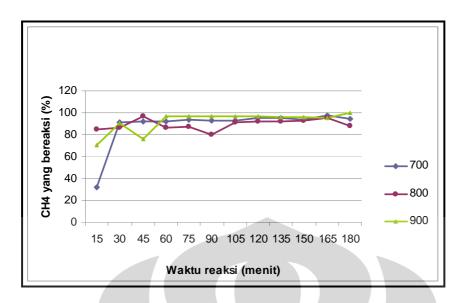
b. Suhu Pirolisis 800°C

Tabel G.3 Metana sisa suhu pirolisis 800°C

t (min)	Metana sisa (mol/min)		
	700	800	900
15	0.0001083	2.44896E-05	4.675E-05
30	1.389E-05	2.19744E-05	1.495E-05
45	1.315E-05	5.45025E-06	3.817E-05
60	1.3E-05	2.12956E-05	5.41E-06
75	1.001E-05	1.98468E-05	5.453E-06
90	1.175E-05	3.17969E-05	5.194E-06
105	1.176E-05	1.36544E-05	5.498E-06
120	8.054E-06	1.31367E-05	5.659E-06
135	7.596E-06	1.3268E-05	6.481E-06
150	9.704E-06	1.19601E-05	6.6E-06
165	3.765E-06	8.24047E-06	7.621E-06
180	9.207E-06	1.85576E-05	0

Tabel G.4 Konversi metana suhu pirolisis 800°C

t (min)	Konversi CH ₄ (%)			
t (IIIII)	700	800	900	
15	32.31418922	84.689571	70.773465	
30	91.31340966	86.261998	90.652855	
45	91.78025308	96.592604	76.133905	
60	91.87142485	86.686401	96.617617	
75	93.74122247	87.592145	96.59059	
90	92.65667194	80.121156	96.752657	
105	92.65067578	91.463499	96.562911	
120	94.96457814	91.787206	96.461838	
135	95.25120229	91.705105	95.94793	
150	93.93300547	92.522793	95.874045	
165	97.64621862	94.84821	95.235404	
180	94.24425114	88.398138	100	



Gambar G.2 Konversi metana suhu pirolisis 800°C

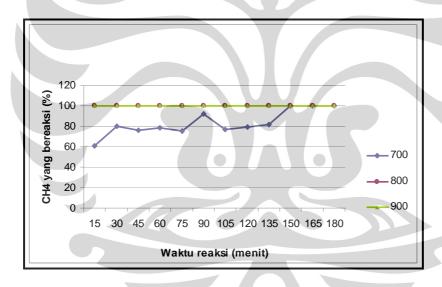
c. Suhu Pirolisis 900°C

Tabel G.5 Metana sisa suhu pirolisis 900°C

t (min)	Metana Sisa (mol/min)		
t (min)	700	800	900
15	6.305E-05	0	0
30	3.219E-05	0	0
45	3.805E-05	0	0
60	3.487E-05	0	0
75	3.938E-05	0	0
90	1.334E-05	0	0
105	3.743E-05	0	0
120	3.391E-05	0	0
135	2.971E-05	0	0
150	0	0	0
165	0	0	0
180	0	0	0

Tabel G. 6 Konversi metana suhu pirolisis 900°C

t (min)	Konversi CH ₄ (%)		
	700	800	900
15	60.58084279	100	100
30	79.87639168	100	100
45	76.20999536	100	100
60	78.20235256	100	100
75	75.38226068	100	100
90	91.66038677	100	100
105	76.59736962	100	100
120	78.80086617	100	100
135	81.42743404	100	100
150	100	100	100
165	100	100	100
180	100	100	100



Gambar G.3 Konversi metana suhu pirolisis 900°C

Perhitungan Oksigen

Diketahui: sampel = 2 gram

 $Jumlah \; Fe_2O_3 \; dalam \; batubara = 1.92 \; \% = 0.0192 \; per \; 0.5 \; gram \; sampel$

= 0.0768 dalam 2 gram sampel

 $Mr Fe_2O_3 = 160 \text{ g/mol}$

 $Mol\ Fe_2O_3=\ 0.0768\ /\ 160=4.8\ x\ 10^{\text{-}4}\ mol$

Reaksi yang terjadi:

 $CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2$

Laju alir $Mol CH_4 = 0.000159954 \text{ mol/min}$

Laju alir mol Oksigen = $0.000159954 \text{ mol/min} / 2 = 7.99 \text{ x } 10^{-5} \text{ mol/min}$

Waktu habis Oksigen = 6.00 menit