

**PEMODELAN DAN SIMULASI
REAKTOR FIXED BED
UNTUK REAKSI FISCHER TROPSCH**

TESIS

Oleh

TRI HADI JATMIKO

0606004205



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



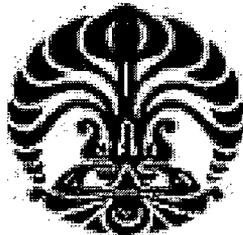
**PEMODELAN DAN SIMULASI
REAKTOR FIXED BED
UNTUK REAKSI FISCHER TROPSCH**

TESIS

Oleh

TRI HADI JATMIKO

06 06 004 205



**TESIS INI DIAJUKAN UNTUK MELENGKAPI SEBAGIAN
PERSYARATAN MENJADI MAGISTER TEKNIK**

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

PERNYATAAN KEASLIAN TESIS

Saya menyatakan dengan sesungguhnya bahwa tesis dengan judul :

PEMODELAN DAN SIMULASI REAKTOR FIXED BED UNTUK REAKSI FISCHER TROPSCH

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

Depok, 27 Juni 2008

Tri Hadi Jatmiko

NPM 0606004205

LEMBAR PENGESAHAN

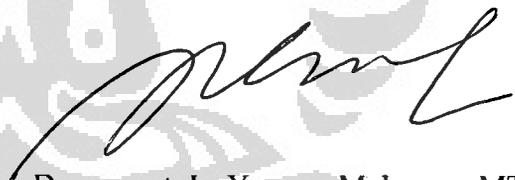
Laporan penelitian dengan judul :

PEMODELAN DAN SIMULASI REAKTOR FIXED BED UNTUK REAKSI FISCHER TROPCSH

dibuat untuk melengkapi sebagian persyaratan meraih gelar Magister Teknik pada Program Studi Pasca Sarjana Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Laporan penelitian ini dinyatakan memenuhi syarat untuk diajukan dalam ujian tesis pada Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Depok, 27 Juni 2008

Dosen Pembimbing



Dr. rar. net. Ir. Yuswan Muharam, MT

NIP 132 137 886

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah berkat rahmat dan karunia dari Allah SWT maka laporan penelitian ini dapat diselesaikan. Laporan penelitian ini diajukan untuk memenuhi syarat memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Pasca Sarjana Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia dengan judul Pemodelan dan Simulasi Reaktor Fixed Bed Untuk Reaksi Fischer Tropsch.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

- Dr. Ir. Yuswan Muharam, MT selaku dosen pembimbing dan penasihat akademik.
- Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto selaku Kadep Teknik Kimia FTUI.
- Staf Departemen Teknik Kimia FTUI
- Ibu Verina W. D. dari LPPPTEK atas kerjasamanya dalam menyediakan program COMSOL.
- Staf jurusan Teknik Kimia ITM (Bpk. Mustafa, Bpk Taufik dan Ibu Aja) atas semua bantuannya baik moril dan materiel.
- Semua pihak yang telah membantu dalam penelitian ini, baik secara langsung maupun tidak langsung.

Semoga laporan penelitian ini bisa menjadi awal dari penelitian yang akan datang.

Depok, 27 Juni 2008

Tri Hadi Jatmiko

Tri Hadi Jatmiko NPM 0606004205 Departemen Teknik Kimia	Dosen Pembimbing Dr. rar. net. Ir. Yuswan Muharam, MT
---------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------

**PEMODELAN DAN SIMULASI
REAKTOR FIXED BED
UNTUK REAKSI FISCHER TROPSCH**

ABSTRAK

Sintesis Fischer-Tropsch (FT) merupakan proses penting dalam industri untuk mengubah gas sintesis yang dihasilkan dari proses reformasi kukus, parsial oksidasi atau autotermal reforming menjadi senyawa hidrokarbon dan oksigenat. Saat ini sintesis Fischer-Tropsch merupakan suatu pilihan untuk memproduksi bahan bakar transportasi yang ramah lingkungan dan sebagai bahan baku kimia.

Sintesis Fischer Tropsch dapat dilakukan dengan menggunakan reaktor unggun tetap, reaktor slurry kolom gelembung atau reaktor terfluidisasi. Pemodelan dan simulasi reaktor untuk sintesis Fischer Tropsch telah dilakukan oleh para peneliti sebelumnya diantaranya Muharam, (1995) memodelkan proses FT pada reaktor sluri tipe kolom gelembung dengan kinetika orde pertama untuk H_2 dan orde nol untuk CO. Fernandes (2006) melakukan pemodelan reaktor unggun tetap untuk proses FT dengan model aliran sumbat (*plug flow*) tanpa memperhitungkan faktor dispersi dan konveksi.

Dalam penelitian ini dilakukan pemodelan dan simulasi reaktor unggun tetap untuk sintesis Fischer-Tropsch mengacu pada kinetika Raje dan Davis. Faktor hidrodinamika berupa faktor konveksi dan dispersi pada arah aksial diperhitungkan untuk mendapatkan hasil simulasi yang mendekati kondisi sebenarnya pada reaktor di industri.

Model pseudohomogen reaktor unggun tetap untuk reaksi Fischer Tropsch dapat memprediksi kinerja reaktor dengan baik. Kenaikan rasio H_2/CO dari 0,5 hingga 2 menunjukkan peningkatan konversi CO yang besar, yaitu dari 0,301 menjadi 0,959. Sedangkan kenaikan rasio H_2/CO dari 2 hingga 4 hanya meningkat konversi dari 0,959 menjadi 0,983. Kenaikan temperatur dari 150 °C hingga 350 °C meningkatkan konversi CO dari 0,95 menjadi 0,97. Tekanan total tidak terlalu signifikan pengaruhnya terhadap reaksi. Kenaikan space velocity dari 1,5 menjadi 4 menyebabkan konversi CO menjadi turun dari 0,965 menjadi 0,906. Bilangan Damkohler berbanding lurus dengan temperatur dan tidak terpengaruh dengan perubahan tekanan. Bilangan Peclet dipengaruhi baik oleh temperatur dan space velocity.

Kata kunci : Fischer Tropsch, Reaktor Unggun Tetap, Model, Simulasi.

Tri Hadi Jatmiko
NPM 0606004205
Chemical Engineering Department

Counselor
Dr. rar. net. Ir. Yuswan Muharam, MT

**MODELING AND SIMULATION
FIXED BED REACTOR
FOR FISCHER TROPSCH REACTION**

ABSTRACT

Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is important process to produce hydrocarbon and oxygenat from synthetic gas produced by steam reforming, partial oxidation or autothermal reforming. Today FTS is the choice to produce environment friendly transport fuel and feedstock.

FTS carry on fixed bed reactor, slurry bubble column or fluidized reactor. Previous reactor modeling and simulation for FTS by Muharam (1995) is slurry bubble column with kinetic first order for H_2 and zero order for CO. Modeling fixed bed reactor for FTS by Fernandes (2006) assume plug flow neglect dispersion and convection.

In this research a model fixed bed reactor for FTS with kinetic from Raje and Davis (1997) was developed. Convection and dispersion on axial direction was take account in order to get good result and close to the real condition in industry.

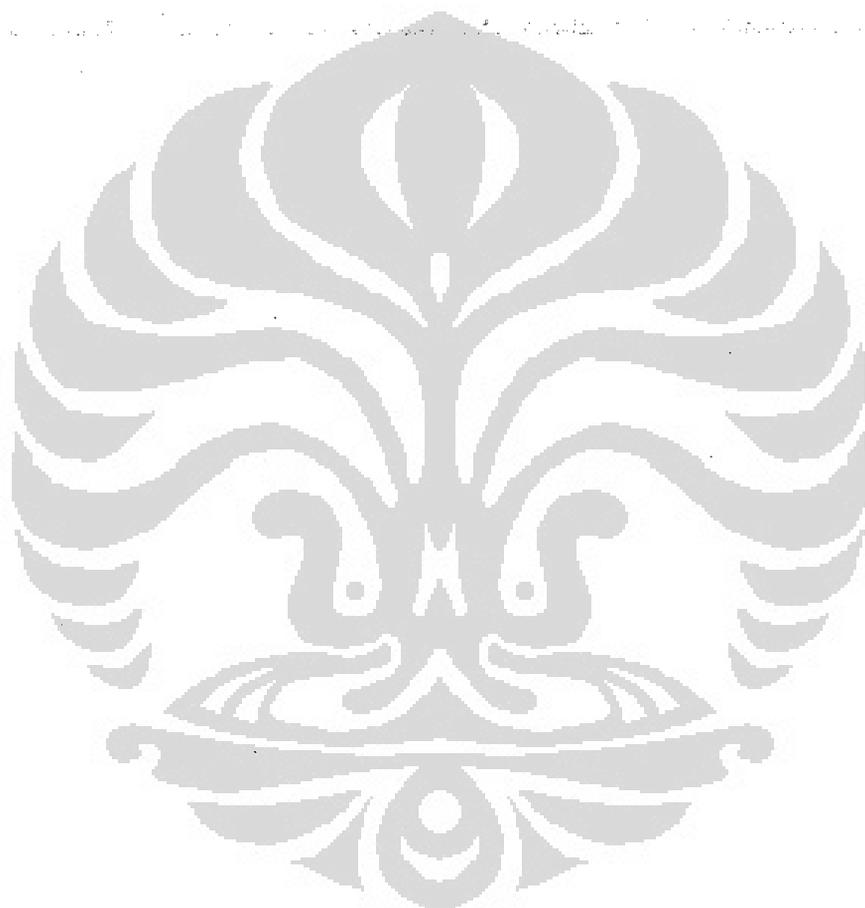
Pseudohomogeneous model fixed bed reactor for FTS can give good prediction for performance of reactor. Increasing H_2/CO ratio from 0,5 to 2 raise CO conversion significant from 0,301 to 0,959. However increasing H_2/CO ratio from 2 to 4 only raise the conversion from 0,959 to 0,983. Increasing the initial operation temperature from 150 °C to 350 °C increase the CO conversion from 0,95 to 0,97. Initial total pressure not significant affect the reaction. Increasing space velocity from 1,5 to 4 cause the CO conversion decrease from 0,965 to 0,906. Damkohler number increase with increasing temperature and not affected by pressure. Peclet number is affect by temperature and space velocity.

Keyword : Fischer Tropsch synthesis, Fixed Bed Reactor, Model, Simulation.

DAFTAR ISI

PENGESAHAN	
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	ii
DAFTAR ISI	iii
DAFTAR TABEL	v
DAFTAR GAMBAR	vi
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Permasalahan	3
1.3. Tujuan	3
1.4. Batasan Masalah	3
1.5. Sistematika Penulisan	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Pendahuluan	5
2.2. Produksi Gas Sintesis	6
2.3. Sintesis Fischer Tropsch	9
2.4. Reaktor Unggun Tetap	29
BAB III METODE PENELITIAN	
3.1. Prosedur Penelitian	33
3.2. Prosedur Aplikasi COMSOL	36
BAB IV PEMODELAN REAKTOR UNGGUN TETAP	
4.1. Tinjauan Umum	42
4.2. Neraca Massa	45
4.3. Neraca Energi	47
4.4. Kondisi Batas	49
4.5. Pengubahan ke Bentuk Tak Berdimensi	49
BAB V SIMULASI DAN PEMBAHASAN	
5.1. Validasi Model	52
5.2. Geometri Reaktor	53

5.3. Pengaruh Tekanan Total	54
5.4. Pengaruh Rasio H ₂ /CO	57
5.5. Pengaruh Temperatur	60
5.6. Pengaruh Space Velocity	64
BAB VI KESIMPULAN	68
DAFTAR PUSTAKA	69



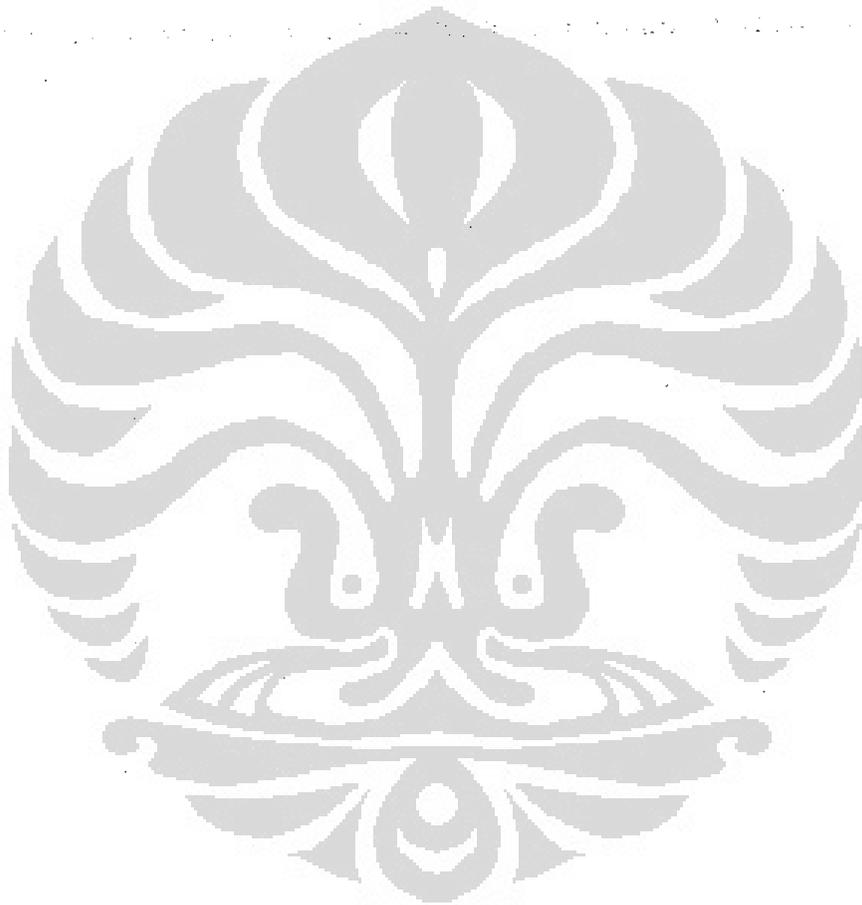
DAFTAR TABEL

Table 2.1. Komposisi <i>Syngas</i>	6
Tabel 2.2. Proses produksi <i>Syngas</i> di industri	8
Tabel 2.3. Usulan mekanisme reaksi sintesis FT	12
Tabel 2.4. Perbedaan katalis besi (Fe) dan kobal (Co)	20
Tabel 2.5. Efek promotor pada katalis besi (Fe)	21
Tabel 2.6. Efek promotor pada katalis kobal (Co)	21
Tabel 2.7. Perbedaan reaktor <i>fixed bed</i> dan <i>circulating bed</i>	26
Tabel 2.8. Produk reaktor sintesis FT	28
Table 2.9. Aplikasi reaktor unggun tetap	30
Tabel 4.1. Data eksperimen untuk validasi	52
Tabel 4.2. Perbandingan antara hasil eksperimen dengan model	53

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Skema Proses GTL	5
Gambar 2.2 Feedstock dan katalis untuk produksi Syngas.	7
Gambar 2.3 Pengamatan dan postulat kemisorpsi spesi selama sintesis FT	13
Gambar 2.4. Mekanisme karbid untuk sintesis FT	15
Gambar 2.5. Reaksi sekunder dari olefin	15
Gambar 2.6. Distribusi AFS untuk $\alpha = 0.8$	18
Gambar 2.7. Distribusi AFS untuk produk FT	18
Gambar 2.8. Akumulasi distribusi AFS	18
Gambar 2.9. Reaktor <i>fixed bed</i>	24
Gambar 2.10. Reaktor <i>circulating fluidized bed</i>	25
Gambar 2.11. Reaktor <i>slurry</i>	27
Gambar 2.13. Grafik peningkatan kapasitas reaktor untuk sintesis amonia dan <i>phthalic anhydride</i>	31
Gambar 2.14. Reaktor sintesis amonia	32
Gambar 2.15. Reaktor reformasi kukus multitubular	32
Gambar 3.1. Diagram alir penelitian	35
Gambar 3.2. Pemilihan Modul COMSOL	36
Gambar 3.3. Geometri sistem	37
Gambar 3.4. Penentuan properti sistem	38
Gambar 3.5. Seting kondisi batas sistem 1	39
Gambar 3.6. Seting kondisi batas sistem 2	39
Gambar 3.7. Konstanta pemodelan	40
Gambar 3.8. Persamaan skalar	41
Gambar 3.9 Hasil simulasi	41
Gambar 5.1. Konversi CO sepanjang reaktor pada berbagai rasio H_2/CO ($P = 25$ atm, $T = 328.5$ °C)	54
Gambar 5.2. Konversi CO sepanjang reaktor pada berbagai tekanan	55
Gambar 5.3. Yield hidrokarbon sepanjang reaktor ($T = 250$ °C, $H_2/CO = 2$)	56
Gambar 5.4. Pengaruh tekanan pada konversi CO dan yield Hidrokarbon ($T = 250$ °C, $H_2/CO = 2$)	56
Gambar 5.5. Pengaruh tekanan terhadap Da	57
Gambar 5.6. Konversi CO sepanjang reaktor pada berbagai rasio H_2/CO ($P = 25$ atm, $T = 250$ °C)	58
Gambar 5.7. Pengaruh rasio H_2/CO terhadap konversi ($P = 25$ atm, 250 °C)	59
Gambar 5.8. Pengaruh rasio H_2/CO terhadap yield hidrokarbon ($P = 25$ atm, 250 °C)	59
Gambar 5.9. Pengaruh Rasio H_2/CO terhadap Da	60
Gambar 5.10. Konversi CO pada berbagai temperatur ($P = 25$ atm, $H_2/CO = 2$)	61
Gambar 5.11. Pengaruh temperatur terhadap konversi CO ($P = 25$ atm, $H_2/CO = 2$)	62
Gambar 5.12. Pengaruh temperatur terhadap Yield hidrokarbon ($P = 25$ atm, $H_2/CO = 2$)	62
Gambar 5.13. Pengaruh Temperatur terhadap bilangan Damkohler	63

Gambar 5.14. Pengaruh Temperatur terhadap bilangan Peclet	64
Gambar 5.15. Pengaruh space velocity terhadap konversi CO ($P = 25 \text{ atm}$, $H_2/CO = 2$)	65
Gambar 5.16. Pengaruh Space velocity terhadap konversi CO ($T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 25 \text{ atm}$)	65
Gambar 5.17. Pengaruh Space velocity terhadap yield hidrokarbon ($T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 25 \text{ atm}$)	66
Gambar 5.18. Pengaruh Space velocity terhadap Pe	67



DAFTAR SIMBOL

Simbol	Keterangan	Dimensi
α	Kemungkinan pertumbuhan rantai	
ρ	Densitas	Kg/m^3
ε	Porositas	
a	Konstanta reaksi Fischer Tropsch	
C_A	Konsentrasi spesie A	M
C_p	Kapasitas panas	
Da	Bilangan Damkohler	
D_a	Koefisien dispersi	
K_1, K_2	Konstanta reaksi Water gas shift	
k_{FTS}	Konstanta reaksi Fischer Tropsch	mol/Kg.s.MPa
k_{WGS}	Konstanta reaksi Water gas shift	mol/kg.s
n	Jumlah karbon di produk	
P	Tekanan	atm
P_{CO}	Tekanan parsial CO	atm
P_{CO_2}	Tekanan parsial CO ₂	atm
Pe	Bilangan Peclet	
P_{H_2}	Tekanan parsial H ₂	atm
P_{H_2O}	Tekanan parsial H ₂ O	atm
T	Temperatur	°C
u_s	Kecepatan superfisial	m/s
u_z	Kecepatan ke arah aksial	m/s



BAB I PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Perkembangan teknologi komputasi berbantuan komputer dewasa ini telah demikian pesat. Dalam disiplin ilmu kimia, khususnya teknik kimia, penggunaannya telah demikian meluas mulai dari hal-hal sederhana sampai yang lebih kompleks misalnya pada proses pemodelan dan simulasi dari suatu sistem atau suatu alat proses seperti reaktor.

Reaktor adalah bagian yang sangat penting dalam berbagai proses kimia karena reaktor merupakan tempat proses reaksi kimia pembuatan suatu produk berlangsung. Oleh karena itu perancangan suatu reaktor yang sesuai dengan proses yang akan terjadi sangat penting dan memerlukan perhatian yang besar, sehingga bisa menghasilkan reaktor dengan konfigurasi yang optimum.

Dalam kaitannya dengan pemodelan dan simulasi, model suatu alat proses, dalam hal ini reaktor jenis unggun tetap (*fixed bed reaktor*) telah mengalami berbagai tahap pengembangan. Reaktor unggun tetap merupakan salah satu tipe reaktor yang banyak digunakan dalam industri, terutama dalam reaksi multi phase. Studi tentang reaktor unggun tetap telah berkembang dari skala mikro yang melibatkan fenomena reaksi dan difusi hingga skala makro yang berhubungan dengan geometri dan karakteristik reaktor yang melibatkan perpindahan massa dan perpindahan energi, serta dispersi. Dimulai dengan model sederhana satu dimensi homogen yang hanya memperhitungkan pengaruh parameter pada arah aksial saja dengan model skala reaktor dan skala partikel yang tidak dipisahkan, kemudian mulai dibuat model heterogen satu dimensi dan model homogen dua dimensi.

Pemodelan yang mutakhir tentunya memperhitungkan berbagai aspek yang terlibat pada setiap dimensi yang ditinjau. Akan tetapi untuk keperluan praktis komputasi, biasanya pengaruh yang kurang signifikan dieliminasi sehingga menghasilkan model yang lebih sederhana tetapi representatif dan dapat



diterapkan pada keperluan praktis di industri.

Teknologi *Gas-To-Liquid (GTL)* merupakan salah satu teknologi yang saat ini tengah berkembang di dunia karena kemampuannya dalam mengolah gas alam guna menghasilkan bahan bakar cair sintetis yang mirip dengan produk-produk turunan minyak bumi, bahkan dengan kualitas yang lebih baik. Tahapan proses dari teknologi GTL ini adalah : tahap pemurnian gas, proses pembuatan gas sintesis, proses Fischer-Tropsch, dan tahap peningkatan kualitas produk (*product upgrading*).

Berbagai proses produksi dilakukan untuk menghasilkan gas sintesis, yang merupakan campuran gas CO dan H₂. Diantara cara untuk menghasilkan gas sintesis ini adalah melalui proses reformasi kukus (*steam reforming*) dengan bahan baku metana (CH₄) melalui reaktor tubular unggun tetap, parsial oksidasi, autotermal reforming.

Sintesis Fischer-Tropsch (FT) merupakan proses penting dalam industri untuk mengubah gas sintesis (H₂/CO) yang berasal dari bahan yang mengandung karbon seperti batu bara, biomassa, dan gas alam menjadi senyawa hidrokarbon dan oksigenat. Saat ini sintesis Fischer-Tropsch merupakan suatu pilihan untuk memproduksi bahan bakar transportasi yang ramah lingkungan dan sebagai bahan baku kimia. Meskipun sintesis FT telah diketahui sejak lama namun mekanisme reaksi dan distribusi produk masih menjadi perdebatan, demikian pula dengan kinetiknya.

Reaktor unggun tetap merupakan salah satu reaktor yang digunakan untuk proses FT selain reaktor sluri kolom gelembung dan reaktor unggun terfluidisasi. Rancangan reaktor unggun tetap sederhana, fleksibel dan mudah di *scale-up*. Dalam melakukan perancangan reaktor perlu dilakukan prediksi dan estimasi untuk mengetahui berbagai parameter yang terlibat di dalam sistem sehingga kita dapat mempersiapkan konfigurasi sistem pada kondisi yang seefisien mungkin. Untuk keperluan ini dibuat sebuah model dan simulasi komputer yang dapat mewakili karakteristik reaktor unggun tetap. Dengan cara ini biaya perancangan dapat lebih diminimalisasi.

Pemodelan untuk reaktor untuk proses FT telah dilakukan oleh para



peneliti sebelumnya diantaranya Muharam, (1995) memodelkan proses FT pada reaktor sluri tipe kolom gelembung dengan kinetika orde pertama untuk H_2 dan orde nol untuk CO. Fernandes (2006) melakukan pemodelan reaktor unggun tetap untuk proses FT dengan model aliran sumbat (*plug flow*) tanpa memperhitungkan faktor dispersi dan konveksi.

Dalam penelitian ini akan dilakukan pemodelan dan simulasi reaktor tubular unggun tetap untuk sintesis Fischer-Tropsch mengacu pada kinetika yang diusulkan oleh Raje. Model yang digunakan adalah model pseudohomogen dengan memperhitungkan faktor hidrodinamika berupa faktor konveksi dan dispersi pada arah aksial, untuk mendapatkan hasil simulasi yang mendekati kondisi sebenarnya pada reaktor di industri.

1.2. Perumusan Masalah

Untuk mengetahui kinerja reaktor unggun tetap untuk proses Fischer Tropsch kita harus melakukan pengamatan pada reaktor tersebut. Hal ini tentu memerlukan waktu dan biaya serta resiko yang tidak kecil. Untuk itu diperlukan suatu alat bantu, berupa model yang diselesaikan dengan program komputer, yang bisa digunakan untuk memprediksi proses yang terjadi serta kemampuan suatu reaktor.

1.3. Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan model reaktor unggun tetap untuk reaksi Fischer Tropsch. Dan melakukan simulasi untuk mengetahui kinerja reaktor.

1.4. Batasan Masalah

- Dalam proses *gas to liquid* hanya sintesis Fischer Tropsch saja yang dimodelkan
- Pada reaksi Fischer Tropsch menggunakan kinetika reaksi Raje
- Seluruh reaksi berlangsung pada reaktor unggun tetap pada kondisi tunak
- Model yang dikembangkan adalah model pseudohomogen



- Faktor hidrodinamika berupa konveksi dan dispersi yang diperhitungkan hanya pada arah aksial
- Penyelesaian model menggunakan program COMSOL bekerjasama dengan PPPTEK

1.5. Sistematika Penulisan

Dalam penulisan laporan ini terbagi dalam

Bab I Menjelaskan tentang latar belakang penulisan, tujuan penulisan dan batasan masalah

Bab II Membahas teori dan literatur yang berkaitan dengan topik penulisan sebagai bahan acuan dan rujukan yang menunjang penulisan

Bab III Membahas tentang metode penelitian

Bab IV Membahas tentang model reaktor unggun tetap

Bab V Membahas hasil validasi dan simulasi kinerja reaktor

Bab VI Kesimpulan



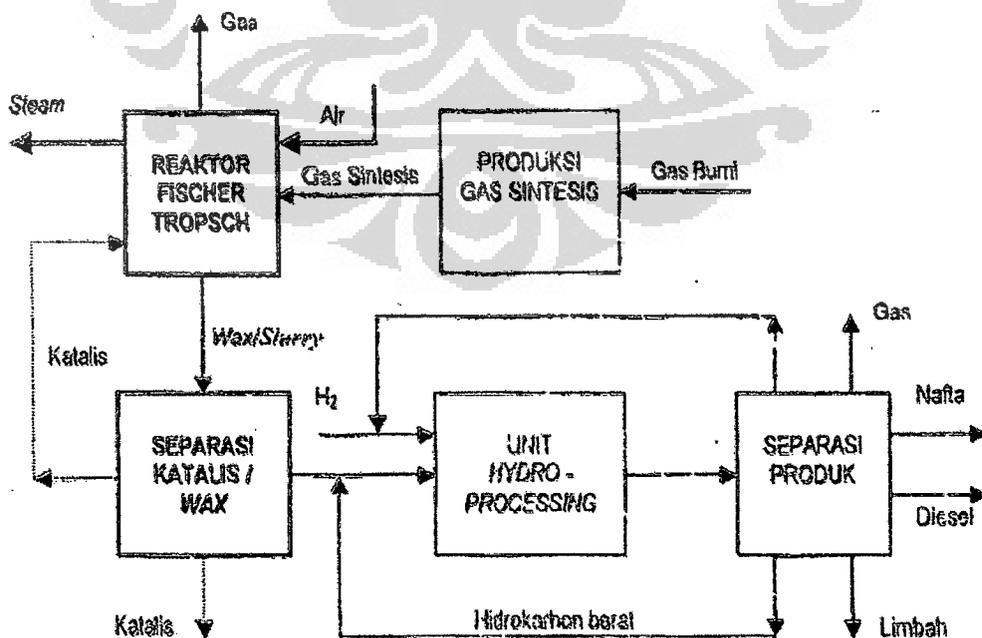
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Pendahuluan

Batu bara dan gas alam bisa dimanfaatkan sebagai feedstock untuk industri kimia dan bahan bakar kendaraan. Konversi gas alam menjadi hidrokarbon (Gas-To-Liquid) saat ini merupakan pembahasan yang menjanjikan dalam industri energi karena sangat menguntungkan secara ekonomi untuk memanfaatkan gas alam sebagai sumber bahan bakar yang ramah lingkungan, produk kimia kusus dan waxes. Batu bara dan gas alam dapat diubah menjadi gas sintesis melalui proses steam reforming, parsial oksidasi.

Salah satu pemanfaatan gas sintesis (campuran gas karbon monoksida dan hidrogen) adalah proses hidrogenasi karbon monoksida atau sintesis Fischer-Tropsch (F-T). Proses ini merupakan proses pemanfaatan gas alam secara tidak langsung untuk menghasilkan bahan bakar cair dan bahan-bahan petrokimia, biasa juga disebut dengan istilah *gas to liquid* (GTL). Skema proses GTL secara garis besar dapat digambarkan, sebagai berikut



Gambar 2.1. Skema Proses GTL



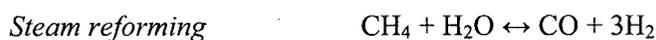
2.2. Produksi Gas Sintesis

Gas sintesis (*syngas*) dapat diproduksi melalui proses *steam reforming* atau (*catalytic*) *parsial oksidasi* bahan bakar fosil: batu bara, gas alam, refinery residues, biomassa atau gas buang industri. Komposisi *syngas* dari berbagai sumber dan proses terdapat pada table Table 2.1. Proses produksi *syngas* yang telah diterapkan di industri pada Tabel 2.2.

Tabel 2.1 Komposisi *Syngas*. (Laan, 1999)

Feedstock	Proses	Komponen (vol%)			
		H ₂	CO	CO ₂	Lainnya
Gas alam, steam	Steam reforming (SR)	73.8	15.5	6.6	4.1
Gas alam, steam, CO ₂	CO ₂ -SR	52.3	26.1	8.5	13.1
Gas alam, O ₂ , steam, CO ₂	Autothermal Reforming	60.2	30.2	7.5	2.0
Batu bara/heavyoil, steam	Gasifikasi	67.8	28.7	2.9	0.6
Batu bara, steam, oksigen	Texacogasifier	35.1	51.8	10.6	2.5
Batu bara, steam, oksigen	Shell/Koppersgasifier	30.1	66.1	2.5	1.3
Batu bara, steam, oksigen	Lurgigasifier	39.1	18.9	29.7	12.3

Synthesis gas yang dihasilkan dari reformasi gas alam, baik dengan uap air atau karbon dioksida, atau parsial oksidasi. Reaksi yang terjadi adalah:

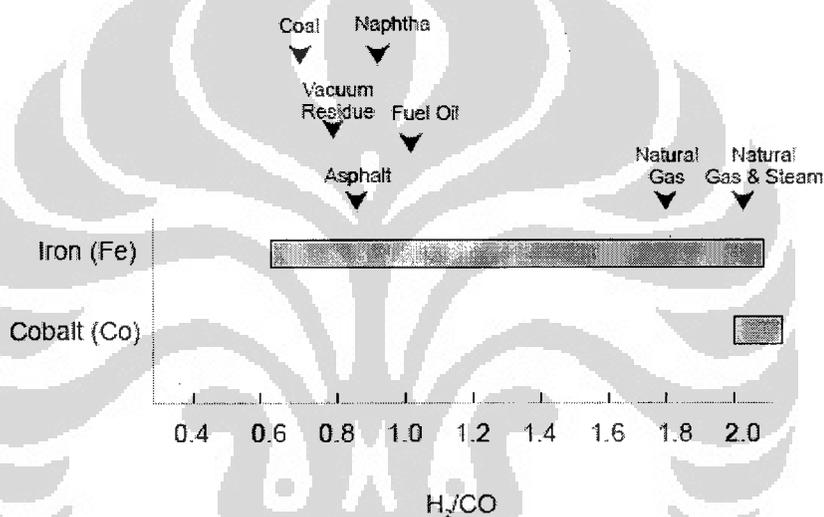


Kombinasi proses produksi synthesis gas biasanya digunakan untuk menghasilkan synthesis gas dengan rasio stoikiometri hydrogen dan carbon monoxide yang sesuai



dengan kebutuhan. (Laan, 1999). Pada proses GTL, proses konversi FT membutuhkan rasio *syngas* tertentu tergantung pada produk yang diinginkan.

Syngas yang diproduksi dari proses gasifier batu bara modern (Shell/Koppers atau Texaco gasifier) dan dari residu heavy oil memiliki kandungan CO yang lebih tinggi dari pada *syngas* dari gas alam. Untuk mendapatkan rasio H_2/CO yang diinginkan, biasanya ≥ 2 , reaksi *water gas shift* (WGS) merupakan reaksi yang penting untuk diperhatikan terutama untuk katalis besi. Gambar 1.3 menunjukkan rentang aplikasi untuk katalis besi (aktivitas WGS tinggi) dan kobalt (tidak ada aktivitas WGS).



Gambar 2.2 Feedstock dan katalis.

Katalis besi dapat mengubah *syngas* dengan rasio H_2/CO yang rendah tanpa reaksi pergeseran eksternal.

Satu atau lebih proses produksi *syngas*, berjalan secara parallel, dengan kombinasi atau penambahan atau ekstraksi hidrogen, biasa dilakukan untuk mendapatkan rasio *syngas* yang diinginkan. (Samuel, 2003).

Basini dan Piovesan, 1998 [Laan, 1999] melakukan evaluasi perbandingan proses *steam-CO₂ reforming*, *autothermal reforming*, dan kombinasi proses reformasi, menyimpulkan bahwa secara ekonomi kombinasi proses reformasi memerlukan biaya produksi dan investasi yang paling rendah untuk menghasilkan *syngas* dengan rasio $H_2/CO = 2$.



Table 2.2 Proses produksi Syngas di industri (Samuel, 2003)

Proses	Diskripsi	Developers/ Licensors
Steam Reforming (SMR)	Steam & gas alam direaksikan pada 800-900 °C dan tekanan 20-30 bar dengan katalis nickel $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-Haldor Topsoe AS -Foster Wheeler Corp -Lurgi AG -International BV -Kinetics Technology -Uhde GmbH
Parsial oksidasi (POX)	Dapat digunakan untuk produksi syngas dari batu bara atau produk heavy oil. Gas alam dibakar pada temperatur tinggi (1200-1500 °C) dan tekanan (140+ bar). Tanpa katalis. Menghasilkan rasio H ₂ /CO yang ideal. $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	-Texaco Inc. -Royal Dutch/Shell.
Auto-thermal reforming (ATR)	Merupakan proses <i>hybrid</i> , gas alam direaksikan dengan uap air dan oksigen, kadang dengan tambahan CO ₂ . Parsial oksidasi berlangsung terlebih dahulu kemudian diikuti oleh <i>steam reforming</i> dalam bed katalis, dalam reaktor yang sama. $2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 = 5 \text{H}_2 + 2 \text{CO}$	- Lurgi -Haldor Topsoe



2.3 Sintesis Fischer-Tropsch

Istilah *Gas To Liquids* sebenarnya mencakup berbagai aspek yang berhubungan dengan pencairan gas bumi baik melalui proses langsung (LNG) maupun tidak langsung (nafta, diesel, metanol, dll). Untuk proses pencairan tidak langsung menghasilkan produk bahan bakar cair (nafta, diesel), istilah ini selalu dikaitkan dengan proses sintesis FT.

Secara keseluruhan proses GTL ini terdiri dari unit produksi gas sintesis, sintesis FT dengan separasi *katalis/wax* dan *product work-up* atau *upgrading* yang terdiri dari *unit hydroprocessing* dan separasi produk (Gambar 1). Pada prosesnya, gas bumi yang telah dimurnikan dikonversi menjadi gas sintesis (H_2 , CO) melalui teknologi reformasi (reformasi kukus, oksidasi parsial, *autothermal reformer*). Gas sintesis yang terbentuk dengan rasio H_2/CO tertentu kemudian dikonversi menjadi bahan cair dengan teknologi sintesis FT. Panas hasil reaksi digunakan untuk menghasilkan *steam* di pipa pendingin internal. Produk gas dapat digunakan sebagai bahan bakar atau dikembalikan ke dalam reaktor. Produk keluaran reaktor berupa wax bercampur dengan padatan katalis.

Unit separasi digunakan untuk mendapatkan wax bersih (*syncrude/synthetic crude*), sementara itu padatan katalis yang diperoleh bisa langsung dibuang atau dikembalikan ke reaktor. Wax bersih diumpankan unit *upgrading (hydrocracking)* dan kemudian diseparasi/fraksionasi untuk mendapatkan produk akhir yang diinginkan (nafta, diesel). Hidrogen yang tidak terkonversi dan wax produk bagian bawah separasi produk/fraksionasi biasanya diumpankan kembali ke dalam *unit hydrocracking*. Produk gas (*light end*) dapat di kembalikan ke reaktor FT atau digunakan sebagai bahan bakar.

2.3.1 Sejarah Pengembangan FT

Pengembangan teknologi FT secara kronologis dapat diuraikan sebagai berikut

1903 P.Sabatier dan J.D.Senerens melakukan percobaan dengan hidrogenasi karbon monoksida (CO) dengan katalis Ni untuk memproduksi gas CH_4

1913 BASF mendapatkan paten dalam preparasi hidrokarbon dan oksigenat dengan hidrogenasi CO pada tekanan tinggi.



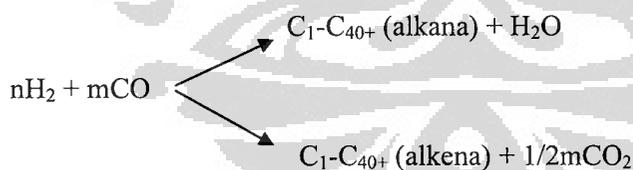
- 1922 Fischer dan Tropsch di *Kaiser Wilhelm Institute fur Kohle Forschung (KWIK)* memproduksi Synthol, bagian utama berupa oksigenat dari H_2 dan CO menggunakan katalis besi (Fe).
- 1925 Fischer dan Tropsch mensintesis hidrokarbon yang lebih tinggi pada tekanan atmosfer menggunakan katalis nikel (Ni) dan kobal (Co)
- 1931 Tropsch meninggalkan Jerman bergabung dengan UOP di USA
- 1933 Ruhrchemie mengembangkan katalis Co untuk mengkonversi gas sintesis dengan bahan baku batu bara
- 1935 Tropsch kembali ke Jerman, proses komersial dimulai dengan katalis Co
- 1937 Fischer dan Pichler meneliti katalis Fe pada tekanan sedang dan katalis Ru pada tekanan tinggi
- 1939 Katalis Fe menggantikan Co dalam kilang komersial karena masalah harga. Kilang di Jerman memproduksi 15000 BPD dengan bahan baku batu bara untuk mendukung perang Jerman hingga tahun 1945
- 1945 Catatan Jerman tentang teknologi FT dipindah ke USA
- 1949 Kolbel dan Engelhardt mereaksikan CO dan H_2O untuk memproduksi hidrokarbon
- 1950 Penelitian hidrokarbon dimulai dengan reaktor *fluidized bed* di Brownsville, Texas, menggunakan bahan baku gas bumi. Secara teknik sukses tetapi kemudian berhenti pada 1953 karena penemuan sumber minyak skala besar di timur tengah dan lainnya.
- 1953 Penelitian FT di Bureau of Mines (DOE) dimulai oleh R.B.Andarson dan J.F.Shultz
- 1954 Perusahaan minyak Amerika memulai penelitian dalam mengkonversi gas bumi dengan sintesis FT. Hal ini tidak diteruskan karena penemuan sumber minyak dalam skala besar di dunia
- 1955 Sasol, perusahaan di Afrika Selatan memulai Sasol I, konversi batu bara menjadi cairan menggunakan reaktor *fixed bed* dan *fluidized bed* dengan katalis Fe. Teknologi yang digunakan mengacu pada percobaan di Jerman sebelumnya



- 1973 Kebangkitan FT dengan adanya krisis minyak tahun 1970-an. Pencairan batu bara secara tidak langsung menggunakan teknologi FT dipertimbangkan akan tetapi terlalu mahal
- 1980 Pihak akademi menemukan " C_1 Chemistry". Sasol meningkatkan operasi dengan Sasol II dan Sasol III menggunakan pengembangan teknologi *fluidized bed*
- 1984 Syntroleum menemukan teknologi FT secara komersial
- 1990 Konseptual aplikasi *Gas To Liquids* (GTL) muncul
- 1993 Sasol meluncurkan proses *slurry*. Mossgas, Afrika Selatan (25000 BPD) meluncurkan kilang GTL dengan bahan baku gas bumi. Shell membuka kilang GTL di Bintulu, Malaysia (12500 BPD)
- 1997 Pengembangan teknologi GTL modern dimulai
- 2001 Pemain utama mulai bermunculan seperti Sasol, Shell, ExxonMobil, BP dan Conoco, dengan aktifitas yang didukung oleh Rentech dan Syntroleum, serta didukung pula oleh Statoil, Texaco, Philips, Chevron, dll

2.3.2. Kimia sintesis FT

Reaksi keseluruhan secara umum dapat ditulis sebagai berikut



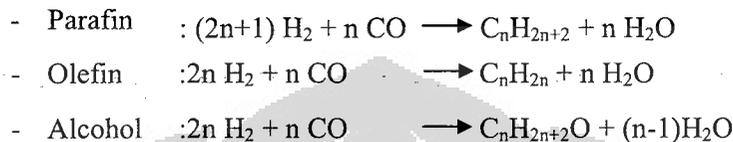
Harga n dan m sangat bervariasi tergantung pada metoda produksi, gas sintesis (reformasi) yang digunakan dan sumber bahan karbon. Coke, coal dan residu menghasilkan rasio gas sintesis H_2/CO 0.6 - 0.8; sedangkan nafta, minyak bakar dan gas Btu rendah menghasilkan rasio 0.9 - 1.1; gas bumi menghasilkan rasio 1,8 - 2.3. Hidrokarbon yang terbentuk melalui sintesis FT memiliki jumlah karbon $C_1 - C_{100+}$ baik alkana atau alkena tergantung pada rasio H_2/CO , katalis, jenis reaktor dan



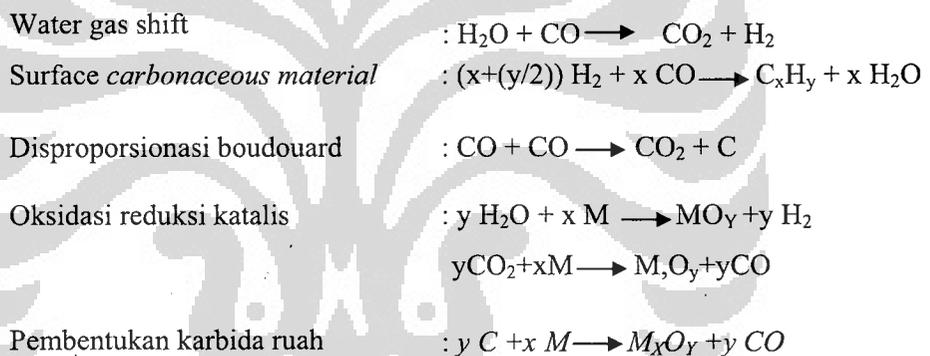
kondisi operasi. Alkana yang terbentuk didominasi oleh kandungan rantai lurus, sedangkan produk alkena banyak yang berjenis tersier.

Banyak reaksi terjadi, yang pada akhirnya dipermudah dengan reaksi rantai yang terbentuk seperti berikut ini (Srivastava, et al., 1990):

- Reaksi utama



- Reaksi samping



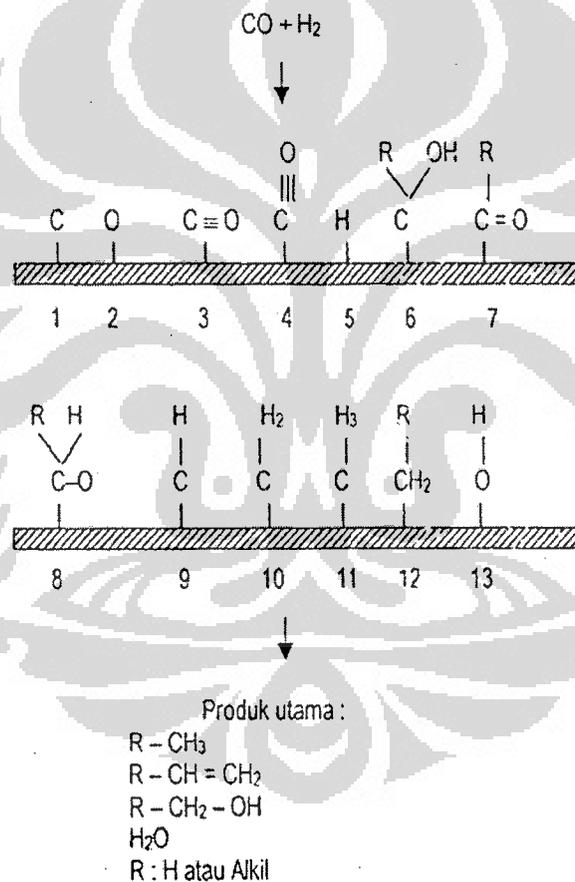
2.3.3. Mekanisme Reaksi Fischer-Tropsch

FT sintesis adalah reaksi polimerisasi dengan langkah sebagai berikut:

1. Reaksi adsorpsi
2. Inisiasi pembentukan rantai
3. Pertumbuhan rantai
4. Terminasi pertumbuhan rantai
5. Desorpsi produk
6. Readsorpsi dan reaksi lebih lanjut



Berbagai macam variasi spesi permukaan telah banyak diusulkan untuk menggambarkan inisiasi pembentukan dan pertumbuhan rantai. Gambar 2.3 yang diadaptasi dari Schulz dkk dan Roofer-De Pooter (1970) memberi gambaran pengamatan dan postulasi spesi di permukaan katalis selama sintesis FT. Pada gambar ini menunjukkan bagian berupa reaktan teradsorpsi: 1,2,3,4,5; intermediet dengan kandungan oksigen: 6,7,8; dari intermediet hidrokarbon: 9,10,11,12. Beberapa senyawa tersebut merupakan monomer yang lebih lanjut memungkinkan bereaksi sehingga pertumbuhan rantai terjadi.



Gambar 2.3 Pengamatan dan postulat kemisorpsi spesi selama sintesis FT
(Laan, 1999)

Mekanisme pertumbuhan rantai yang sangat penting untuk pembentukan hidrokarbon dengan katalis Co, Fe dan Ru adalah mekanisme karbida di permukaan



dengan insersi/penyisipan CH_2 . Monomer dari mekanisme karbida adalah sebuah spesi metilen (CH_2) (Gambar 2.3 no.10). CO dan H_2 diasumsikan untuk diadsorb secara disosiasi. Beberapa spesi seperti CH (9), CH_2 (10) dan CH_3 (11) dapat terbentuk dengan cara ini. Pertumbuhan rantai terjadi dengan insersi dari monomer di spesi pertumbuhan alkil (12). Sedangkan terminasi dapat terjadi dengan pengurangan hidrogen membentuk sebuah olefin atau adisi spesi CH_3 (11) atau penambahan hidrogen membentuk sebuah parafin. Beberapa peneliti menyebutkan suatu mekanisme dimana CH_2 terbentuk oleh hidrogen dengan disosiasi CO . Sedangkan CO teradsorb yang tak terdisosiasi bereaksi dengan hidrogen membentuk spesi enolik (HCOH). Setelah itu spesi enolik terdisosiasi menjadi air dan sebuah spesi metilen. Pertumbuhan rantai berikutnya dapat berlangsung dalam jalur yang sama. Gambar 2.4 menunjukkan representasi dari skema inisiasi, pertumbuhan dan terminasi rantai sesuai dengan mekanisme di atas.

Mekanisme karbida oleh insersi CH_2 merupakan mekanisme yang masuk akal untuk reaksi pembentukan hidrokarbon dengan katalis Ru , Co dan Fe . Akan tetapi hal ini akan menjadi tidak menentu apakah pembentukan monomer berlangsung melalui hidrogenasi dari spesi yang terdisosiasi atau CO yang tidak terdisosiasi. Serangkaian reaksi dasar yang diusulkan untuk pembentukan hidrokarbon linier diberikan pada Tabel 2.3.

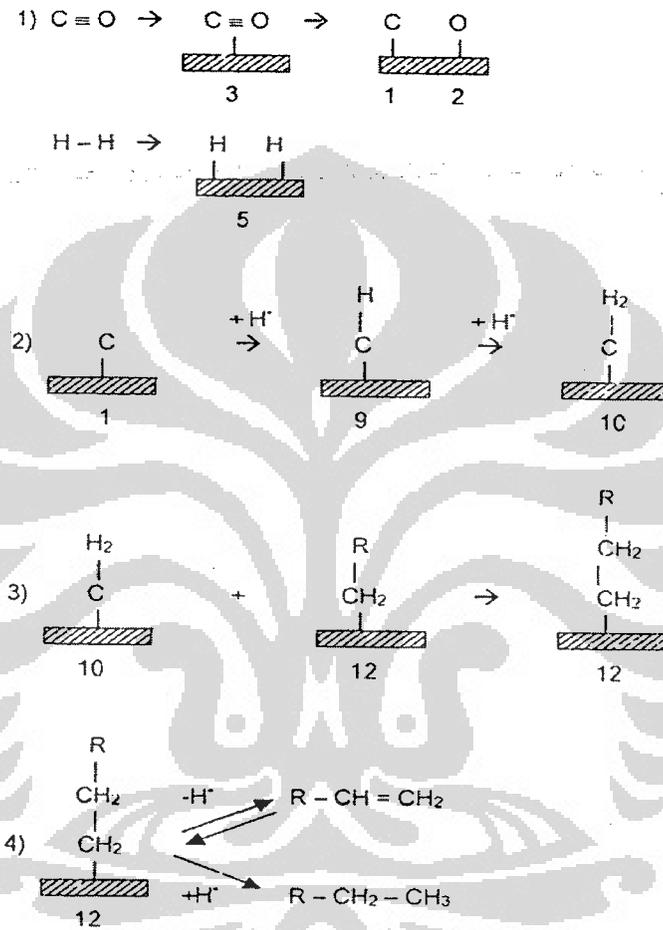
Reaksi sekunder terjadi ketika produk primer dilepas dari sebuah *site* dan saling berinteraksi dengan *site* yang lain sebelum meninggalkan reaktor. Beberapa reaksi sekunder yang mungkin terjadi dari α -olefin:

1. Hidrogenasi menghasilkan n-parafin
2. Isomerisasi
3. *Cracking* dan hidrogenolisis
4. Insersi menyebabkan pertumbuhan rantai, paling efektif untuk C_2H_4 dan C_3H_6
5. Adsorpsi kembali dan inisiasi rantai hidrokarbon.

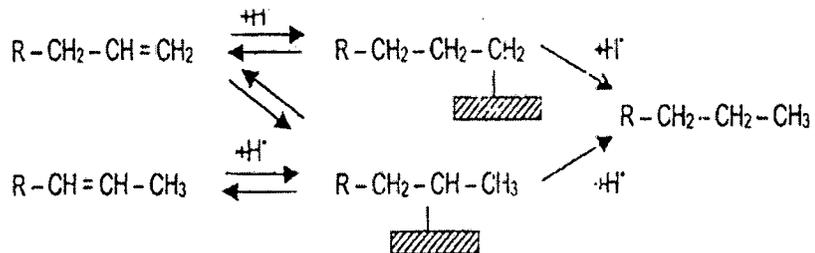
Schulz dkk menunjukkan sebuah mekanisme reaksi yang mungkin untuk readsorpsi olefin diikuti dengan hidrogenasi menghasilkan parafin atau isomerisasi di internal



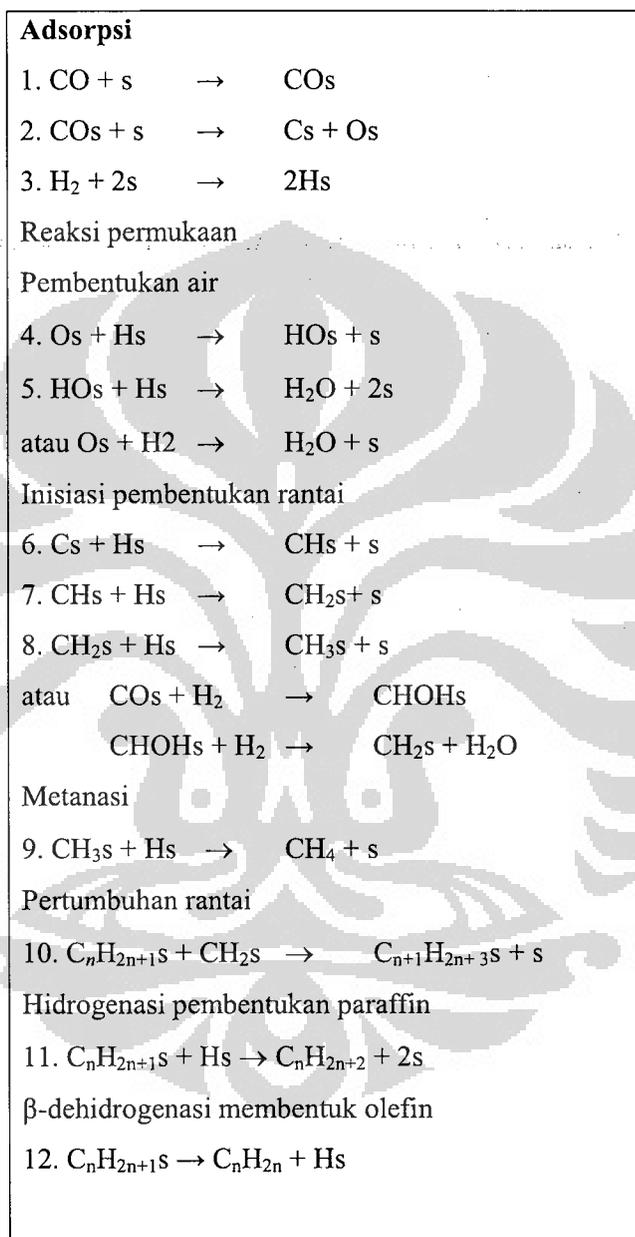
olefin melalui *reaksi shift double bond* (Gambar 2.5). Reaksi sekunder ini dapat mempengaruhi tipe dan berat molekul produk hidrokarbon yang dihasilkan.



Gambar 2.4. Mekanisme karbida untuk sintesis FT (Laan, 1999)



Gambar 2.5. Reaksi sekunder dari olefin (Laan,1999)



Gambar 2.6 Usulan mekanisme reaksi sintesis FT (Laan. 1999)



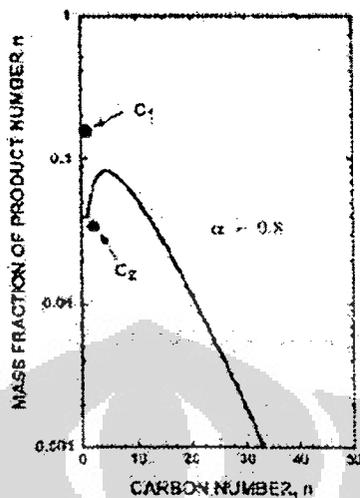
2.3.4. Distribusi Produk Fischer Tropsch

Salah satu fungsi adanya mekanisme reaksi adalah untuk membangun ekspresi distribusi produk. Mekanisme reaksi yang diusulkan tersebut merupakan reaksi polimerisasi dengan persamaan laju yang telah ditemukan dalam reaksi polimer klasik dapat digunakan. Ini mengacu kepada fungsi distribusi Anderson Flory Schultz (AFS) (Van Wechem, 1994):

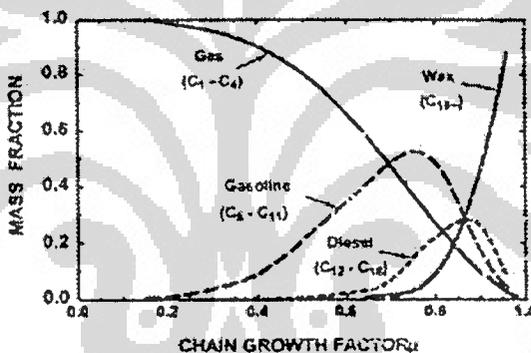
$$\text{Log}(W_n/n) = n \log \alpha + \log((1-\alpha)^2/\alpha)$$

Dimana W_n adalah fraksi massa dari jumlah karbon n di produk dan α adalah kemungkinan pertumbuhan rantai dalam mekanisme tersebut. Tipikal kurva AFS untuk $\alpha = 0.8$ ditunjukkan Gambar 2.6. Terlihat bahwa metana dan etana selalu nampak menyimpang dari distribusi ini. Tambahan metana berasal dari reaksi metanasi paralel, dan menurunkan etana hasil dari readsorpsi dan penggabungan ke pertumbuhan rantai. Hasil penelitian mengindikasikan bahwa slope dari kurva pada nilai n yang lebih tinggi menjadi turun, sehingga memungkinkan menghasilkan reaksi sekunder.

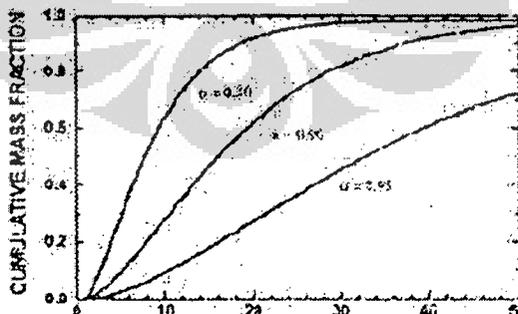
Ketergantungan distribusi terhadap α ditunjukkan Gambar 2.7, yang mengindikasikan bahwa nafta ringan (gasoline) menonjol pada $\alpha = 0.8$ dan nilai α di atas 0.9 diperlukan untuk menghasilkan produk berat (diesel). Ini lebih lanjut dapat diperhatikan pada Gambar 2.8. Kilang GTL biasanya berusaha menggunakan nilai α lebih dari 0.95.



Gambar 2.6. Distribusi AFS untuk $\alpha = 0.8$ (Van Wechem, 1994)



Gambar 2.7. Distribusi AFS untuk produk FT (Srivastava, et al., 1990):



Gambar 2.8. Akumulasi distribusi AFS (Van Wechem, 1994)



2.3.5. Katalis Fischer Tropsch

Kilang GTL merupakan serangkaian proses katalitik. Karena reaksi terjadi di permukaan katalis pada antar molekul, fenomena antarmuka seperti adsorpsi, difusi fisik ke dan dari permukaan akan terlibat di dalam proses. Bahan katalitik tersebut mempercepat laju reaksi dengan mengabsorpsi reaktan secara kimia ke dalam inti aktif yang spesifik atau pusat. Molekul diaktifasi oleh ikatan yang terbentuk oleh komponen permukaan dan menjadi lebih reaktif terhadap senyawa yang ada disekitarnya juga diadsorb. Dengan reaksi yang berkali-kali, permukaan katalis dapat dirancang untuk memilih bagian yang diinginkan. Sebagai contoh, CO dan H₂ bereaksi untuk membentuk produk dalam jumlah besar, tetapi dengan Ni, Cu, atau katalis Fe produk utamanya adalah metana, metanol atau hidrokarbon tertentu. Ini karena masing-masing logam mempunyai karakteristik kimia yang berbeda-beda yang mana reaksi permukaan secara langsung membentuk produk yang spesifik.

Kegunaan lain dengan adanya mekanisme reaksi seperti ditunjukkan sebelumnya adalah membantu mendefinisikan fungsi katalis sehingga mempermudah dalam perancangan katalis. Mekanisme ini mengindikasikan apakah katalis digunakan atau tidak. Sebagai contoh untuk reaksi FT katalis memperlihatkan:

1. Laju aktifitas CO : Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt
2. Hidrogenolisis : Fe < Pd < Pt < Co < Rh < Ni < Ru
3. Aktifitas Shift/WGSR: Rh < Pd < Co < Pt < Ni < Ru < Fe
4. Aktifitas hidrogenasi: Rh > Ru > Pd > Pt > Ni > Co > Fo

Hingga saat ini teknologi modern memusatkan seluruhnya pada pengembangan katalis berbasis Fe dan Co. Penggunaan katalis lainnya seperti nikel (Ni) dan Rutenium (Ru) memang sangatlah dimungkinkan, akan tetapi sangat sukar mengontrol kelebihan hidrogenolisis yang menghasilkan gas metana disamping harga katalis yang mahal (Ru, Pt, Rh).



2.3.6. Perbandingan katalis Fe dan Co

Baik katalis Fe atau Co keduanya digunakan dalam sintesis FT. Sebagai gambaran, katalis Fe lebih fleksibel, lebih mudah pecah dan lebih murah dari Co, akan tetapi Co lebih mudah dalam meningkatkan selektifitas dan umur katalis jauh lebih panjang. Perbandingan antara katalis Fe dan Co bisa dilihat pada Tabel 2.4 berikut

Tabel 2.4. Perbedaan katalis besi (Fe) dan kobal (Co)

	Fe	Co
Pembuatan	Presipitasi,	Presipitasi
Penyangga	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO	
Daya tahan	Rendah	Tinggi
Syngas H ₂ /CO	0.7-2	2 (tanpa reaksi shift)
Fasa aktif	Fe → Fe ₃ C → Fe ₅ C ₂	Logam Co
Selektifitas	Lebih bersifat olifinik	Lebih bersifat parafinik
Produk	α rendah	α lebih tinggi
Produk samping	H ₂ O , CO ₂	H ₂ O
Fleksibilitas	Luas tergantung	Terbatas (tanpa reaktor
Harga	Murah	Mahal
Uinur	Pendek (orde minggu)	Panjang (orde tahun)
Regenerasi	Tidak/Jarang	Ya
Pembuangan	Mudah	Biasanya diregenerasi

Penyangga (TiO₂, Al₂O₃) pada katalis Co berfungsi untuk menambah luas permukaan, mengurangi deaktivasi katalis, mencegah terjadinya sintering/penggabungan dan menambah gasoline (SiO₂). Sedangkan efek promotor terhadap katalis FT diuraikan dalam tabel 2.5 dan 2.6 berikut (Anderson and Boudord, 1981; Thomas, 1999; Oukaci,1999; Bukur, 2002; M.E.Dry, 2002):



Tabel 2.5. Efek promotor pada katalis besi (Fe)

Efek Promotor Pada Katalis Fe		
Promotor	Efek	Alasan
K ₂ O	Meningkatkan α Menurunkan C1 Meningkatkan Olefin	Menyumbang elektron ke Fe Meningkatkan adsorpsi CO Menurunkan disosiasi H ₂
MnO ₂	Meningkatkan parafin ringan	Menurunkan konsentrasi permukaan HICK
V ₂ O ₅		Meningkatkan disosiasi CO pada interface/logam
TiO ₂		Menurunkan pengurangan campuran oksida
La ₂ O ₃		Menandai permukaan logam
Y ₂ O ₃	Meningkatkan laju reaksi	Meningkatkan adsorpsi CO
ThO ₂		Menurunkan keasaman support
Cu	Meningkatkan laju pengurangan Fe	Mendisosiasi H ₂

Tabel 2.6. Efek promotor pada katalis kobal (Co)

EFEK PROMOTOR PADA KATALIS Co		
Promotor	Efek	Alasan
K ₂ O	Meningkatkan α Menurunkan C, Meningkatkan wax	Menyumbang elektron ke Co Meningkatkan adsorpsi CO Menurunkan disosiasi H ₂
ZrO ₂	Meningkatkan α	Menurunkan konsentrasi permukaan H/CO
V ₂ O ₅		Meningkatkan disosiasi CO pada interface / logam
TiO ₂		
Cr ₂ O ₃		
La ₂ O ₃		
Ru	Meningkatkan aktifitas	Menurunkan peracunan karbon
Fe		Meningkatkan <i>active site</i>
Re		
Au		
	Mengurangi keausan	



2.3.7. Kinetika Fischer Tropsch

Mekanisme reaksi FT sangat kompleks yang melibatkan spesies dalam jumlah besar. Hal ini menyebabkan kesulitan dalam menjelaskan kinetika reaksi Fischer Tropsch. Secara umum para peneliti membuat postulat orde rendah untuk memodelkan laju konsumsi karbon monoksida (Beenackers, 2000).

$$-R_{CO} = kP_{H_2}^a P_{CO}^b$$

Anderson (1956) mengusulkan persamaan laju reaksi berdasarkan mekanisme Eley-Rideal yang terjadi melalui intermediate hydroxy-carbene:

$$-R_{H_2+CO} = \frac{kP_{H_2}P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O}}$$

Van der Laan menyusun kinetika sintesis FT dengan melakukan percobaan dengan *Spinning Basket Reactor* (SBR) dengan katalis besi (komposisi 74.3 % Fe, 3.7 % Cu, 3.1 % K, dan 18.6 % SiO₂). Percobaan dilakukan pada 523 K, 1.50 MPa, feed (H₂/CO) = 2.

Dalam menyusun model kinetika sintesis FT van der Laan menggunakan pendekatan Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson dengan asumsi-asumsi sebagai berikut:

1. Reaksi konsumsi CO menjadi monomer metilen, CH₂, hanya ada satu irreversible rate determining step.
2. konsentrasi intermediate pada permukaan katalis dalam keadaan tunak.
3. Katalis site aktif terhadap pembentukan hidrokarbon, yang terdistribusi secara seragam dan homogen.
4. Adsorpsi awal hidrogen dan karbon monoksida dalam quasi-equilibrium dengan konsentrasi fasa gas.
5. Air dipindahkan secara irreversibel setelah disosiasi CO.
6. CO teradsorb lebih kuat dari pada H₂ pada katalis besi, sehingga konsentrasi CO dipermukaan sangat tinggi atau CO terdisosiasi relatif terhadap H₂.
7. H₂O teradsorb sangat kuat sehingga bisa menghambat laju reaksi FT.

Berdasarkan asumsi-asumsi tersebut disusun reaksi persamaan laju reaksi

$$R_{FT} = \frac{kP_{CO}P_{H_2}}{1 + aP_{CO} + bP_{H_2O}}$$



Dan konstanta-konstanta sebagai berikut

$$\begin{aligned}k &= 0.0779 \pm 0.0157 && \text{mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ MPa}^{-2} \\a &= 0.536 \pm 0.333 && \text{MPa}^{-1} \\b &= 32.27 \pm 8.69 && \text{MPa}^{-1}\end{aligned}$$

Raje dan Davis mengusulkan persamaan kinetika dan reaksi water gas shift secara simultan

$$R_{FTS} = \frac{k_{FTS} P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO} + a P_{H_2}}$$

$$R_{WGS} = \frac{k_{WGS} \left(P_{CO} P_{H_2} \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_1} \right)}{P_{CO} + K_2 P_{H_2O}}$$

Dimana

$$\begin{aligned}k_{FTS} &= 0.1106 \text{ mol/Kg.s.MPa} \\a &= 3.016 \\k_{WGS} &= 0.0292 \text{ mol/kg.s} \\K_1 &= 85.81 \\K_2 &= 3.07\end{aligned}$$

2.3.8. Reaktor Fischer Tropsch

Tipe reaktor yang banyak dikenal dan digunakan dalam proses FT (Davis, 2002; Sie, 1999):

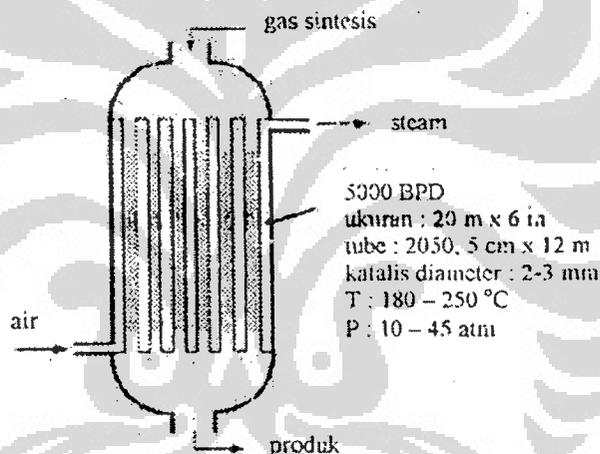
1. Reaktor *Fixed bed*

Reaktor *Fixed bed* pada awalnya digunakan oleh Fischer dan Tropsch dalam penelitiannya dan Sasol. Gambar 2.9 menunjukkan tipikal reaktor vessel (diameter 6 m, tinggi 20 m) berisi 2000 tube, masing-masing diameter 5 cm dan panjang 12 m. Ukuran partikel katalis 2 - 3 mm dan beroperasi pada range suhu 180 sampai 250 °C dengan tekanan 10 sampai 40 atm. Panas dan hasil reaksi dibuang untuk menghasilkan steam dalam shell. Unit ini menghasilkan produk 5000 BPD.

Rancangan *Fixed Bed* sederhana, fleksibel dan mudah di *scale-up*. Akan tetapi konstruksinya mahal dan banyak membutuhkan paralel vessel untuk kilang besar. Tube yang sempit menimbulkan kehilangan tekanan (*pressure drop*) pada



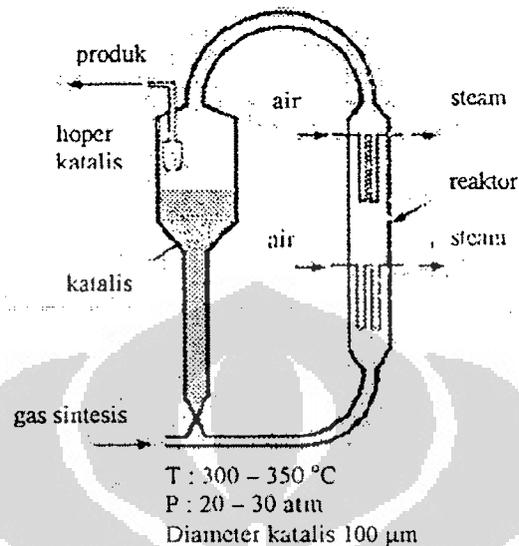
reaktor sehingga katalis yang besar banyak digunakan sebagai alternatif walaupun menghasilkan faktor efektifitas yang rendah. Transfer panas radikal dari katalis menjadi rendah dan menimbulkan gradien temperatur di dalam tube. Hal ini mengakibatkan: (1) kondisi menjadi tidak isothermal yang mengakibatkan kontrol terhadap komposisi produk menjadi sukar, karena nilai α menurun dengan meningkatnya temperatur, (2) *hot spot* dapat terbentuk dalam bed menimbulkan sintering katalis dan reaktor menjadi tidak stabil, (3) keterbatasan konversi 35 - 50 % per pass (membatasi kenaikan temperatur) dan membutuhkan *recycle* reaktan yang tidak terkonversi. Walaupun demikian reaktor ini masih merupakan pilihan untuk kilang GTL terutama untuk skala kecil.



Gambar 2.9. Reaktor *fixed bed* (Sie, 1999)

2. Reaktor circulating dan *entrained fluidized bed*

Sasol memberikan pemecahan masalah penghilangan panas dalam reaktor *fixed bed* dengan memperkenalkan reaktor *circulating fluidized bed* pada tahun 1950-an (Gambar 2.10).



Gambar 2.10. Reaktor *circulating fluidized bed* (Sie, 1999)

Katalis yang digunakan berukuran kecil ($100\ \mu\text{m}$) bersirkulasi dengan umpan, panas dibuang menggunakan gulungan pendingin internal. Katalis dan produk keluar dari konverter dan melewati unit pengendapan katalis dimana produk dipisahkan. Proses beroperasi pada $300 - 350\ ^\circ\text{C}$ dan tekanan $20 - 30\ \text{atm}$.

Dengan pembuang panas yang baik dan operasi yang isothermal maka produknya dapat dikontrol dengan lebih baik. *Pressure drop* menjadi lebih rendah dan penggunaan ukuran katalis yang kecil menghasilkan faktor efektifitas dan produktifitas yang lebih tinggi. Keseluruhan unit lebih kecil dan sirkulasi katalis memungkinkan penambahan katalis baru selama terjadi deaktivasi katalis. Akan tetapi rancangannya menjadi kompleks dan *scale-up* susah dilakukan. Adapun kesukaran utama yang dihadapi adalah terjadinya aglomerasi katalis yang disebabkan oleh produk cair yang melekatkan partikel. Hal ini memerlukan temperatur operasi di atas titik beku produk sehingga operasi dengan temperatur rendah dengan nilai α tinggi menjadi tidak mungkin. Perbedaan antara reaktor *fixed bed* dengan *circulating bed* dapat dilihat pada Tabel 2.7.

Tabel 2.7. Perbedaan reaktor *fixed bed* dan *circulating bed* (Sie, 1999)

Selektifitas reaktor <i>fixed bed</i> dan <i>circulating bed</i>		
Produk	<i>fixed bed</i>	<i>circulating bed</i>
Temperatur, °C	180 - 250	330-350
CH ₄	4	7
C ₂ - C ₄ alkena	4	24
C ₂ - C ₄ alkana	4	6
Nafta	18	35
Diesel	19	12
Wax	48	9
Oksigenat	3	6
Alpa (α)	0,95	0,85

Sasol mengembangkan rancangannya pada tahun 1989 menggunakan reaktor *entrained fluidized bed*. Hal ini menghasilkan keuntungan yang dapat dipertimbangkan. Kapasitas unit menjadi lebih besar (20000 BPD dibandingkan 7500 untuk *circulating bed*), harga 60% lebih rendah dan konsumsi katalis 40 % lebih rendah, ukuran dan kompleksitas menurun. Akan tetapi dikarenakan temperatur yang tinggi produknya hanya cocok untuk gasoline dan pasar bahan kimia.

3. Reaktor *Slurry*

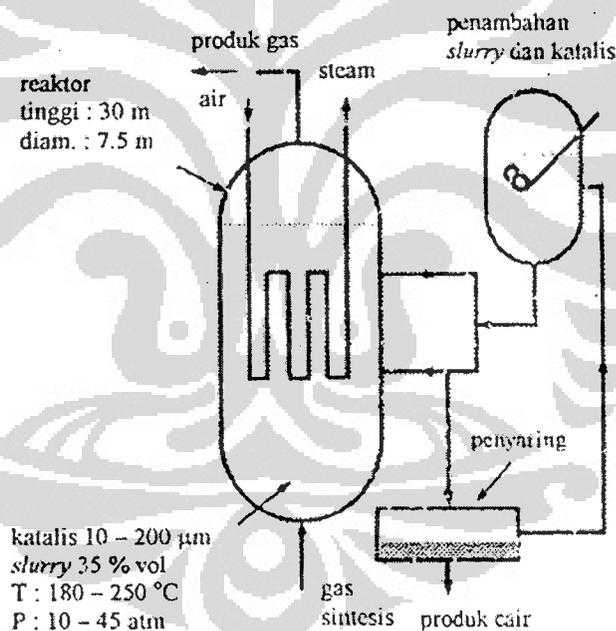
Reaktor *slurry* Gambar 2.11 telah muncul sebagai favorit untuk rancangan FT skala besar. Ukuran katalis 1 - 200 μm bersama dengan produk hidrokarbon cair kira-kira 35 % dalam sebuah reaktor vessel diameter 7.5 m dan tinggi 30 m. Unit ini beroperasi pada temperatur 180 - 350 °C (α tinggi) dengan tekanan 10 - 45 atm, biasanya dilengkapi pendinginan internal untuk membuang panas. Pada produk yang diperoleh, bagian *slurry* dipisahkan dari katalis secara kontinyu.

Selama reaksi berlangsung pencampuran terjadi dengan baik di reaktor dan dengan penggunaan partikel katalis yang kecil maka faktor efektifitasnya menjadi tinggi. Karena kontrol temperatur yang efisien, *pressure drop* yang rendah, konversi per pass yang tinggi, dan proses *recycle* yang sedikit jumlahnya maka nilai α yang tinggi (0.95 - 0.98) dapat diperoleh dengan mudah.



Keuntungan lain seperti katalis dan *slurry* yang dengan mudah dapat diganti atau ditambah selama proses pemisahan/penyaringan, transfer panas yang efektif, temperatur reaksi seragam, bebas dari hot spot, konstruksi reaktor sederhana dan biaya kapital rendah dengan kapasitas besar. Kapasitas reaktor ini dapat mencapai 20000 BPD. Secara keseluruhan, unit ini lebih kecil, mudah di *scale-up* dengan biaya 25 % dari satu *train fixed bed*.

Beberapa masalah yang dihadapi mencakup viskositas *slurry* yang tinggi, pengendapan partikel dan terjadinya erosi/aus dari katalis, laju transfer massa di fasa cairan yang rendah dan penyaringan/pemisahan katalis yang agak sukar dilakukan.



Gambar 2.11. Reaktor *slurry* (Sie, 1999)

2.3.9. Kondisi Operasi

Pada proses sintesis Fischer Tropsch, gas dan cairan hidrokarbon yang terbentuk terjadi dengan mengontakkan gas sintesis yang terdiri dari campuran gas hidrogen dan karbon monoksida dengan katalis FT pada suhu dan tekanan operasi



yang cocok untuk bereaksi. Reaksi FT terjadi pada suhu 300 sampai 700 °F (149 - 371 °C). Sedangkan tekanan yang digunakan berada dalam rentang 10 sampai 600 psia (0.7 - 41 bar).

Terdapat dua metode operasi dalam skala komersial yaitu proses FT suhu rendah (*Low Temperature Fischer Tropsch/LTFT*) yang lebih mengarah ke produk wax/diesel dan proses FT suhu tinggi (*High Temperature Fischer Tropsch/HTFT*) untuk nwmproduksi alkena dan gasoline. Biasanya proses LTFT dilakukan pada suhu dibawah 250 °C dan lebih efisien menggunakan reaktor *slurry* dengan katalis Fe atau Co. Sedangkan proses HTFT beroperasi pada suhu lebih dari 330 °C menggunakan reaktor fluidized bed dengan katalis Fe.

2.3.10. Produk Sintesis FT

Produk hidrokarbon dari sintesis FT terutama untuk reaktor sluny adalah produk ringan dan berat (wax) dengan kandungan terbesar parafin (dengan nilai α tinggi). Produk ringan yang dihasilkan berupa fraksi hidrokarbon C₅₋₂₀ dan termasuk juga hidrokarbon dengan titik didih dibawah 700 °F seperti tail gas sampai middle distillate dengan penurunan jumlah sampai C₃₀. Produk berat (wax) berupa C₂₀₊ termasuk juga hidrokarbon dengan titik didih di atas 600 °F seperti vacuum gas oil sampai heavy paraffin dengan penurunan jumlah sampai C₁₀. Produk berat/wax biasanya mengandung lebih dari 70% normal parafin dan bahkan lebih dari 80% untuk reaktor *slurry*. Sedangkan produk ringan terdiri dari parafin, olefin dan alkohol dengan jumlah yang relatif sama. Dalam beberapa kasus dengan reaktor tertentu, kandungan alkohol dan olefin bisa mencapai lebih dari 50%. Secara umum, produk keluaran reaktor sintesis FT ditunjukkan oleh tabel berikut

Tabel 2.8. Produk reaktor sintesis FT

Fraksi	% Berat	Penggunaan
C ₁ -C ₄ (Gas)	5-10	Bahan baku petrokimia, BBG
C ₅ - C ₉ (Nafta)	15 - 20	Bahan baku petrokimia, pabrik olefin
C ₁₀ - C ₁₆ (Kerosin)	20-30	Jet fuel, bahan kimia (n parafin)
C ₁₇ - C ₂₂ (Diesel)	10 -15	Diesel, <i>drilling fluid</i>
(Wax)	30-40	Wax, pelumas, pembungkus makanan



2.3.11. Metoda Pengontrolan Produk

Nilai α menentukan distribusi produk sesuai dengan distribusi AFS dan merupakan fungsi dari banyak parameter. Semakin tinggi nilai α (> 9 Gambar 2.7) maka produk yang dihasilkan lebih mengarah ke diesel dan sebaliknya, semakin rendah nilai α (< 9) maka produk yang dihasilkan lebih mengarah ke nafta/gasoline. Penelitian menunjukkan bahwa faktor-faktor seperti diuraikan bawah ini sangat penting untuk mendapatkan nilai α yang tinggi terutama untuk mendapatkan produk middle distillate (diesel) dalam jumlah besar.

1. Katalis. Nilai α yang tinggi diperoleh dari:

Pemilihan logam : Co > Ru > Fe

Penyangga : AL₂O₃ > SiO₂ (skala komersial)

Promotor : promotor membuat nilai α meningkat

Konsentrasi logam : loading lebih tinggi meningkatkan nilai α

Ukuran pelet : ukuran lebih kecil meningkatkan nilai α

2. Kondisi Proses. Parameter utama proses yang mempengaruhi nilai α

Rasio H₂/CO : semakin tinggi rasio H₂/CO menurunkan nilai α

Suhu (T) : semakin tinggi suhu menurunkan nilai α

Tekanan (P) : semakin tinggi tekanan meningkatkan nilai α

3. Reaktor. Kontrol suhu di reaktor adalah faktor yang paling penting untuk mendapatkan produk yang diinginkan

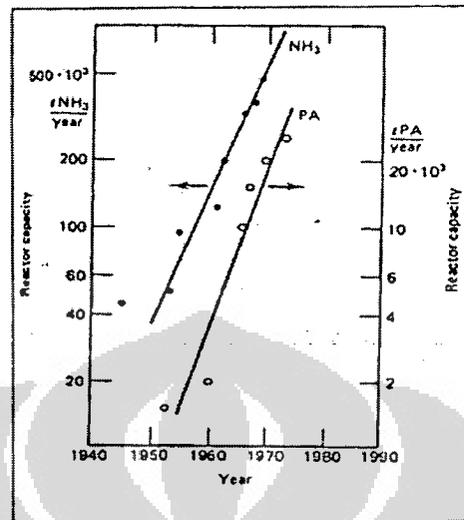
- *Fixed bed* : hot spot menurunkan nilai α

- *Fluidized bed* : suhu tinggi menurunkan nilai α

- *Slurry* : suhu rendah meningkatkan nilai α

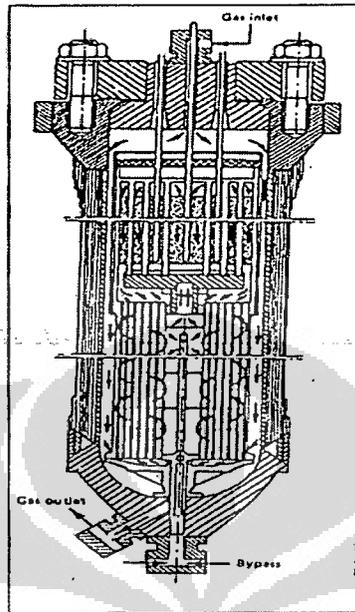
2.4 Reaktor Unggun Tetap (Fixed Bed)

Penerapan teknologi katalisis dengan katalis padat pada teknik proses kimia telah membawa perubahan yang cukup besar dalam dunia industri saat ini. Bagian utama dalam proses katalitik diantaranya berlangsung dalam reaktor ungun tetap

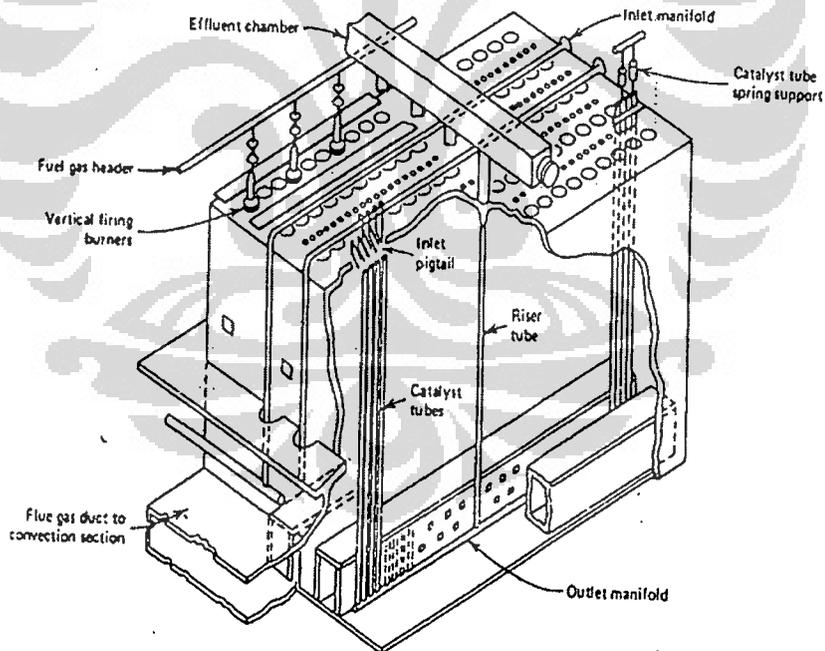


Gambar 2.13. Grafik peningkatan kapasitas reaktor untuk sintesis amonia dan *phthalic anhydride* (Froment and Bischoff, 1990)

Jenis reaktor unggul tetap multitubular yang agak berbeda digunakan pada proses reformasi *naphta* atau gas alam menjadi hidrogen atau gas sintesis (*synthesis gas, syngas*). Reaksi yang terjadi bersifat endotermis yang memerlukan pemanasan antara 500 sampai 800 °C. Jumlah pipa dengan diameter 10 cm yang berada dalam satu reaktor bisa mencapai 300 buah.



Gambar 2.14. Reaktor sintesis amonia (Froment and Bischoff, 1990)



Gambar 2.15. Reaktor reformasi kukus multitubular (Froment and Bischoff, 1990)



BAB III METODE PENELITIAN

3.1. Prosedur Penelitian

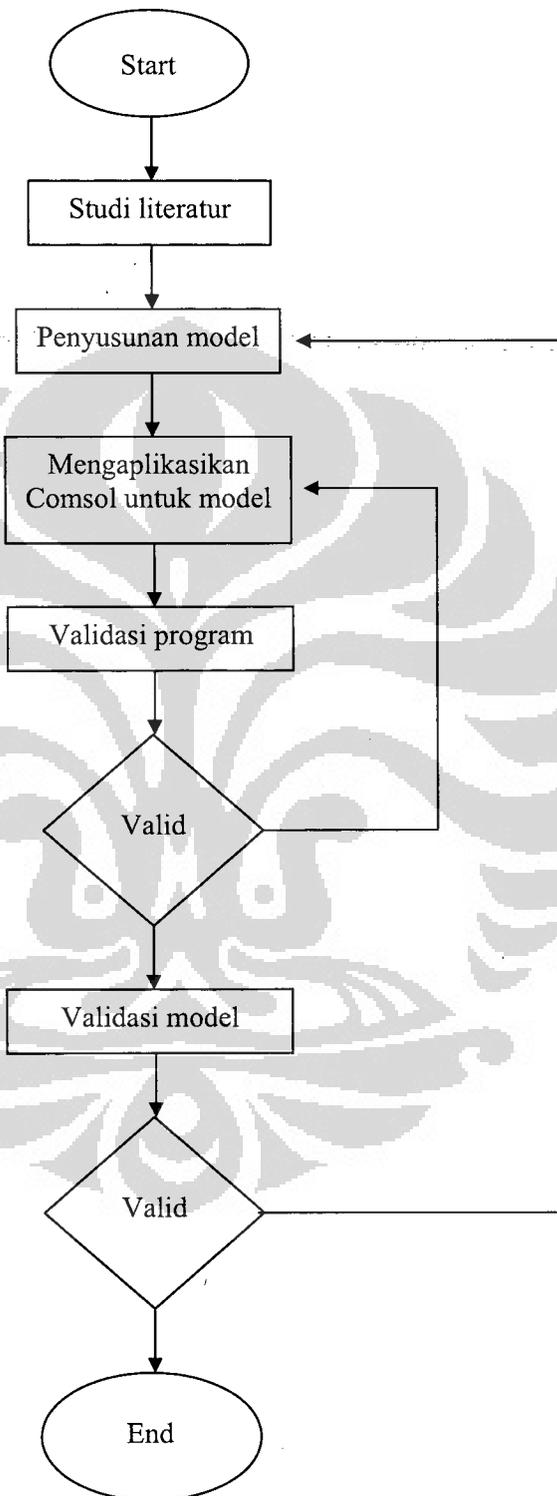
Untuk mencapai tujuan yang diharapkan dalam penelitian ini maka pada bab ini akan dijelaskan mengenai langkah-langkah yang dilakukan. Dengan demikian diharapkan mempermudah untuk menyelesaikan permasalahan yang dihadapi dan bisa digunakan sebagai acuan penelitian yang akan datang agar didapatkan hasil yang lebih baik. Langkah-langkah yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi:

1. Studi literatur. Dalam studi literatur dilakukan pengumpulan data-data dan parameter yang diperlukan dalam menyusun model diantaranya teori pendukung tentang reaksi Fischer Tropsch, persamaan kinetika reaksi Fischer Tropsch, teori pemodelan reaktor unggun tetap, data percobaan sebagai bahan untuk melakukan validasi model yang didapatkan.
2. Menyusun model matematis dari sistem reaktor unggun tetap yang terdiri dari neraca massa dan neraca energi yang memperhitungkan faktor konveksi dan dispersi pada arah aksial sehingga didapatkan sistem persamaan diferensial yang diselesaikan secara serentak.
3. Mengaplikasikan model neraca massa dan neraca energi yang didapat pada program COMSOL untuk menyelesaikan sistem persamaan diferensial yang didapatkan dengan menyesuaikan persamaan model dengan persamaan yang terdapat dalam program COMSOL dengan memasukan semua parameter model (konstanta, persamaan skalar dan kondisi batas) ke dalam persamaan-persamaan yang telah ditentukan.
4. Melakukan validasi program. Ini dilakukan untuk mengetahui adanya kesalahan pada aplikasi model kedalam program COMSOL. Kesalahan ini bisa diketahui dengan melakukan eksekusi terhadap program setelah memasukan semua parameter yang diperlukan. Jika ada pesan kesalahan



baik dari input konstanta, kondisi batas ataupun penulisan *script* program berarti program belum valid.

5. Jika validasi program belum berhasil maka dilakukan koreksi terhadap parameter-parameter model yang diaplikasikan pada program (persamaan skalar, konstanta, kondisi batas) ataupun penulisan *script* program hingga model yang diaplikasikan dapat berjalan yang bisa diketahui dengan tidak munculnya pesan kesalahan ketika model yang telah diaplikasikan ke dalam program COMSOL dijalankan, sehingga dapat digunakan untuk langkah berikutnya.
6. Jika validasi program berhasil, yang bisa diketahui dengan berhasilnya eksekusi program tanpa ada pesan kesalahan, maka dilakukan validasi model dengan membandingkan data-data yang didapat dari hasil simulasi dengan data-data percobaan yang dilakukan oleh Jun Yang pada kondisi operasi yang sama.
7. Jika data hasil simulasi belum sesuai dengan data percobaan maka dilakukan koreksi terhadap model dan mengulangi langkah-langkah no 2 – 6. Dan jika data hasil simulasi telah sesuai dengan data percobaan (kesalahan < 10%) maka dilakukan simulasi untuk mengetahui pengaruh kondisi operasi terhadap kinerja reaktor.

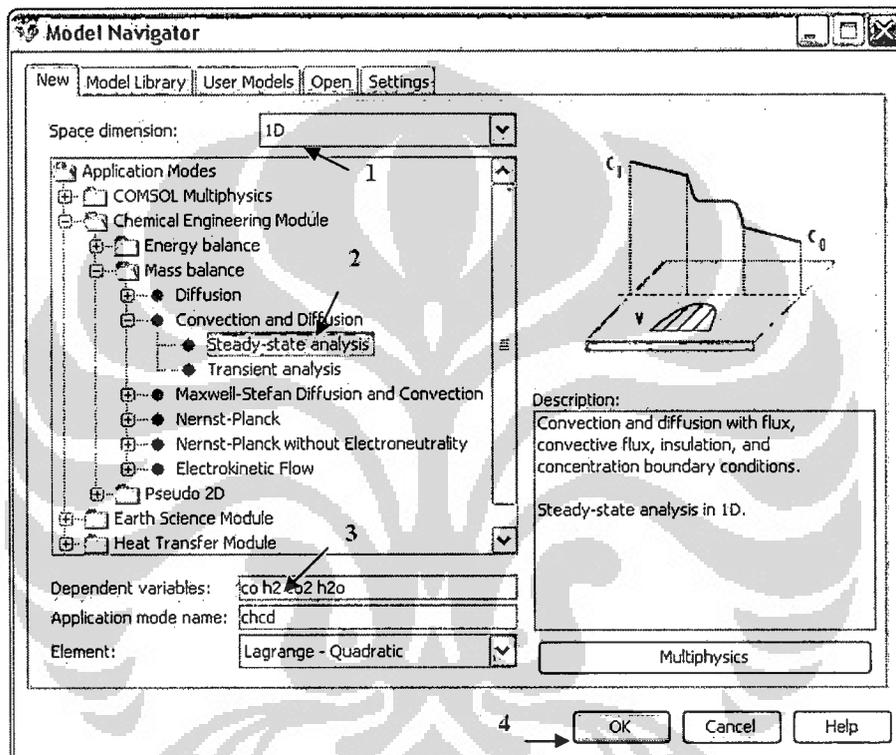


Gambar 3.1. Diagram alir penelitian



3.2. Prosedur Aplikasi Comsol

Setelah didapatkan persamaan model maka langkah selanjutnya adalah mengaplikasikan model pada program COMSOL. Langkah-langkah dalam mengaplikasikan model ke dalam program COMSOL adalah sebagai berikut:

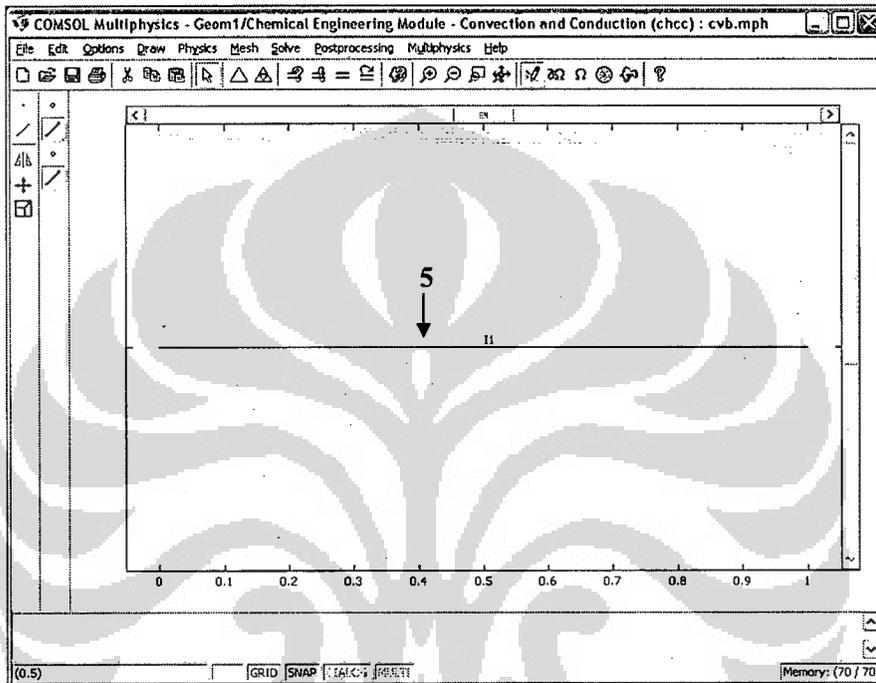


Gambar 3.2. Pemilihan Modul COMSOL

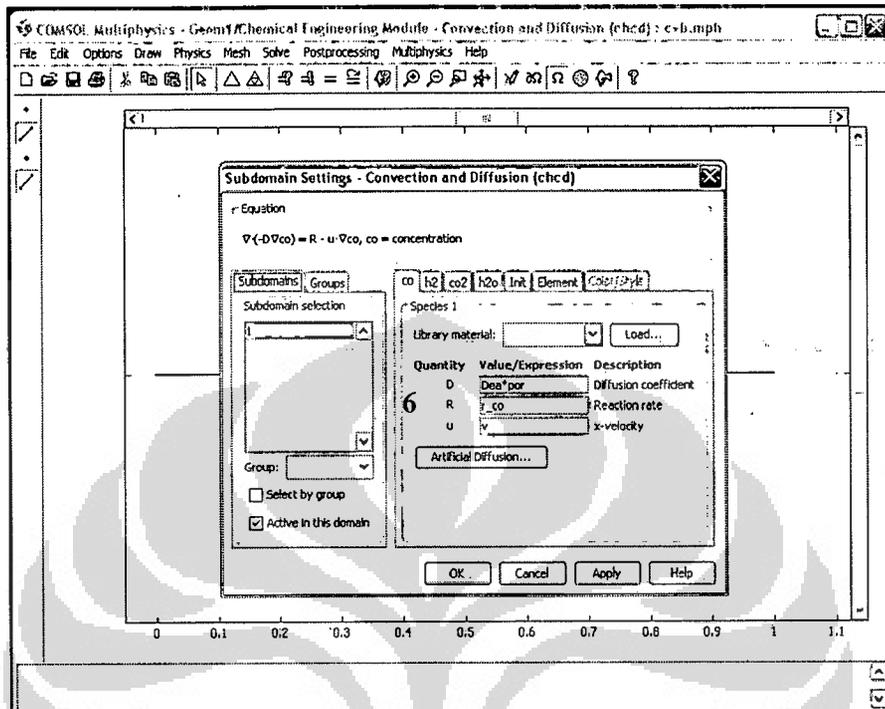
1. Menentukan dimensi sistem. Karena yang ditinjau hanya gradien pada arah aksial maka dipilih sistem 1 dimensi (Gambar 3.2)
2. Dari modul Chemical Engineering dipilih modul neraca massa dengan fenomena konveksi dan difusi sebagaimana model yang telah disusun (Gambar 3.2)
3. Menentukan variabel terikat, yang terdiri dari konsentrasi reaktan *syngas* H₂/CO dan produk CO₂ dan H₂O. Sedangkan produk hidrokarbon bisa diketahui dari stokiometri reaksi. (Gambar 3.2)
4. Setelah selesai maka masuk ke langkah selanjutnya dengan menekan tombol OK (Gambar 3.2).



- Langkah selanjutnya adalah menentukan bentuk geometri sistem. Karena sistem yang ditinjau 1 dimensi maka geometrinya hanya berupa garis lurus sepanjang reaktor (Gambar 3.3).

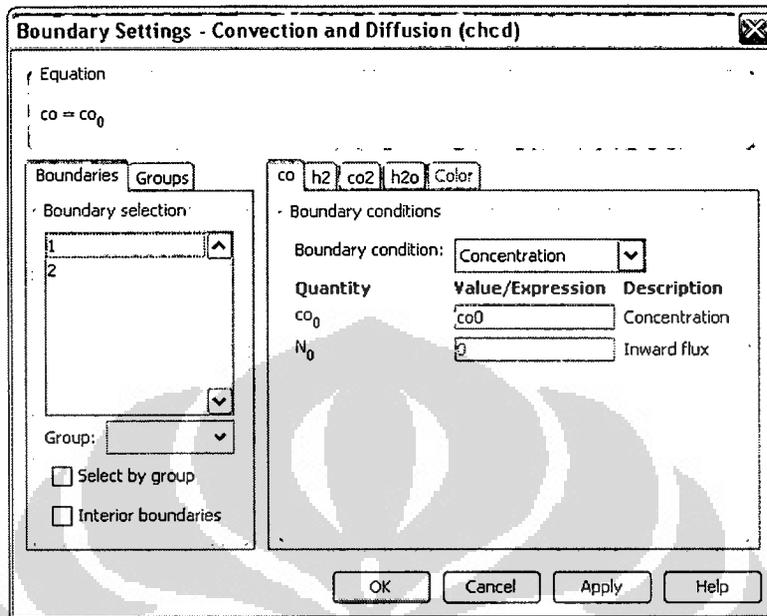


Gambar 3.3. Geometri sistem

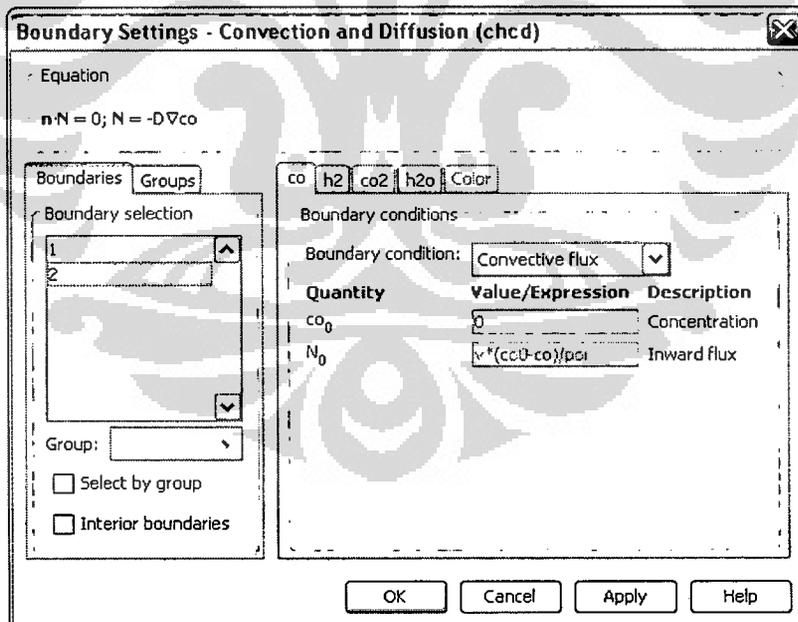


Gambar 3.4. Penentuan properti sistem

6. Setelah menentukan bentuk geometri sistem dilanjutkan dengan menentukan properti sistem yang terdiri dari koefisien difusi yang diganti dengan koefisien dispersi, laju reaksi dan kecepatan superfisial. (Gambar 3.4). Disini tidak dimasukan nilainya karena telah didefinisikan dalam konstanta dan persamaan skalar untuk memudahkan dalam melakukan simulasi selanjutnya. Pada tahap ini juga ditentukan nilai awal tiap-tiap variabel pada tab Init
7. Menentukan kondisi batas. Untuk titik 1 ($z = 0$) (Gambar 3.5) kondisi batasnya adalah konsentrasi awal masing-masing spesie dan pada titik 2 ($z = L$) (Gambar 3.6) kondisi batasnya adalah fluk konveksi.



Gambar 3.5. Seting kondisi batas sistem 1



Gambar 3.6. Seting kondisi batas sistem 2



Name	Expression	Value	Description
K_fts	0.1106	0.1106	
a	3.016	3.016	
k_wgs	0.0292	0.0292	
K1	85.81	85.81	
K2	3.07	3.07	
Ft	$P/(0.082*T0)$	0.406504	
P	20	20	
T0	600	600	
rho	647	647	densitas katalis
D	0.012	0.012	diameter reaktor
A	$3.14*D^2$	4.5216e-4	
co0	$Ft*(carbon/(carbon+hidro))$	0.135501	
h20	$Ft-co0$	0.271003	
v	f	0.756369	
carbon	1	1	

Gambar 3.7. Konstanta pemodelan

8. Untuk besaran yang tidak berubah selama proses perhitungan dan simulasi bisa dimasukkan dalam konstanta (Gambar 3.7) yang merupakan submenu dari menu Option.
9. Untuk besaran yang berubah selama proses perhitungan maka dimasukkan pada persamaan skalar (Gambar 3.8), yang terdapat pada menu Option, Expression
10. Setelah semua parameter model dimasukkan maka model bisa langsung diselesaikan dengan menekan tombol *Solve* pada *taskbar* dan setelah beberapa saat akan didapatkan profil konsentrasi sepanjang reaktor (Gambar 3.9)

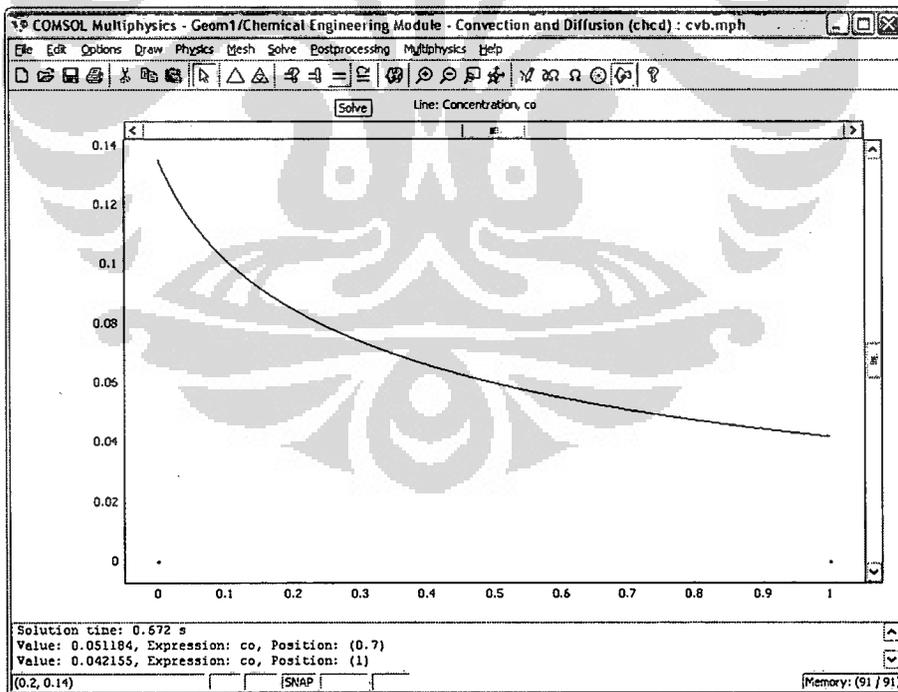


Scalar Expressions

Name	Expression	Description
R_fts	$K_{fts} \cdot P_{co} \cdot Ph_2 / ((P_{co} + a \cdot Ph_2))$	
R_wgs	$k_{wgs} \cdot (P_{co} \cdot Ph_2 - (P_{co}^2 \cdot Ph_2 / K_1)) / (P_{co} + K_2 \cdot Ph_2)$	
r_co	$\rho \cdot A \cdot (-R_{fts} - R_{wgs})$	
r_h2	$\rho \cdot A \cdot (-hidro \cdot R_{fts} + R_{wgs})$	
r_h2o	$\rho \cdot A \cdot (R_{fts} - R_{wgs})$	
r_co2	$\rho \cdot A \cdot (R_{wgs})$	
Dco	$5.584e-7 \cdot \exp(-1786.29/T)$	
Dh2	$1.085e-6 \cdot \exp(-1624.63/T)$	
Dco2	$3.449e-7 \cdot \exp(-1613.65/T)$	
De_co	$por \cdot D_{co} / tor$	
De_h2	$por \cdot D_{h2} / tor$	
De_co2	$por \cdot D_{co2} / tor$	
Re	$dp \cdot 5.95e-4 \cdot f / 656.7$	
Sc	$656.7 / (5.95e-4 \cdot ((17.2e-9) \cdot (carbon + hidro)) + (45.5 \dots))$	
Dea	$((20 + 0.5 \cdot Re \cdot Sc) \cdot ((17.2e-9) \cdot (carbon + hidro)) + (45.5 \dots))$	

OK Cancel Apply Help

Gambar 3.8. Persamaan skalar



Gambar 3.9 Hasil simulasi



BAB IV

PEMODELAN REAKTOR UNGGUN TETAP

4.1. TINJAUAN UMUM

Dalam tahap pemodelan ini akan diturunkan persamaan matematis dari sistem reaktor tubular unggun tetap. Dalam menurunkan persamaan tentunya harus diperhitungkan berbagai aspek yang terlibat di dalam sistem dan kemudian merepresentasikannya ke dalam persamaan matematis. Secara umum, untuk proses yang melibatkan proses perpindahan maka akan melibatkan prinsip tiga kesetimbangan yaitu Neraca Massa, Neraca Energi dan Neraca Momentum.

Ketiga aspek tersebut bersama-sama membentuk sebuah fenomena perpindahan yang secara simultan mempengaruhi profil sepanjang reaktor. Model reaktor yang digunakan adalah model pseudohomogen satu dimensi seperti dalam penggolongan dari Froment dan Bishcoff [1990]. Pada reaktor fasa fluida dan fasa solid atau padatan (katalis) dianggap satu fasa.

Persamaan umum neraca massa aliran fluida dengan densitas konstan dalam reaktor ke arah aksial (sumbu z) dan radial (sumbu r) adalah

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla(Cu)_a + \nabla(Cu)_r + \nabla(J)_a + \nabla(J)_r = R \quad (3-1)$$

(1) (2) (3) (4) (5) (6)

Dimana suku pertama dari Persamaan (3-1) adalah suku akumulatif (1), suku konvektif aksial (2), suku konvektif radial (3), suku dispersif aksial (4) dan suku dispersif radialnya (5), serta ruas kanan (6) adalah reaksi. Dengan menganggap bahwa kondisi aliran adalah tunak (*steady state*) dan sangat kecilnya harga fluktuatif massa ke arah radial, maka suku (1), (3) dan (5) diabaikan.

Sedangkan persamaan umum neraca energi aliran gas dalam reaktor



ke arah aksial (sumbu z) dan radial (sumbu r) adalah

$$\begin{aligned} \sum_j M_j C_j C p_j \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (u \cdot \nabla T)_a + (u \cdot \nabla T)_r \right) = \\ \sum_j (\Delta H_j) R_j + \nabla \cdot (K \nabla T)_a - \nabla \cdot (K \nabla T)_r - \sum_j J_j \nabla H_j + Q_{rad} \end{aligned} \quad (3-2)$$

Masing-masing suku adalah perubahan panas terhadap waktu (1), aliran konvektif panas ke arah aksial (2), aliran konvektif panas ke arah radial (3), panas reaksi (4), transport panas dengan konduktif ke arah aksial (5), transport panas dengan konduktif ke arah radial (6), fluks energi dengan difusi molekular (7), dan fluks radiasi panas (8). Dalam hal ini suku ke (3), (5), (6) diabaikan karena harganya sangat kecil (hampir tidak terjadi), serta pada kondisi aliran tunak sehingga suku (1) hilang.

Fluks aliran konvektif pada Persamaan (3-1) dan (3-2) adalah sebagai berikut:

Massa

$$\nabla(Cu)_a = \frac{\partial(Cu)}{\partial z} = u \frac{\partial(C)}{\partial z} \rightarrow \text{arah aksial} \quad (3-3)$$

Energi

$$\sum_j M_j C_j C p_j (u \cdot \nabla T)_a = \rho c_p u \frac{\partial T}{\partial z} \rightarrow \text{arah aksial} \quad (3-4)$$

Adanya partikel padatan katalis dalam unggun tetap menyebabkan efek pencampuran pada pola aliran gas sepanjang reaktor, untuk itu dipertimbangkan pola aliran tak ideal dengan dispersi aksial massa dan panas.

Fluks dispersi massa Persamaan (3-1)

$$(\nabla J)_a = \nabla(-D_{e,a} \nabla C) = -\frac{\partial}{\partial z} D_{e,a} \frac{\partial C}{\partial z} = D_{e,a} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3-5)$$

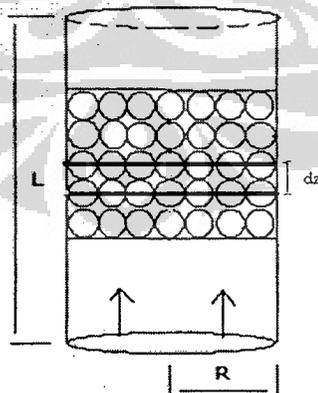


Fluks transfer panas konduktif Persamaan (3-2)

$$\nabla(K\nabla T)_a = \frac{\partial}{\partial z} K_a \frac{\partial T}{\partial z} = K_a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (3-6)$$

Dalam desain reaktor dan analisa selalu berbenturan dengan derajat kerumitan yang bisa ditoleransi. Dalam pemodelan suatu reaktor secara garis besar dibagi dua yaitu: model pseudo-homogen dan model heterogen. Dalam model pseudo-homogen keberadaan partikel katalis tidak diperhitungkan berkebalikan dengan model heterogen yang memperhitungkan keberadaan partikel katalis sehingga persamaan model dibagi untuk fasa fluida dan fasa katalis.

Model dasar yang paling banyak digunakan hingga saat ini adalah model pseudo-homogen satu-dimensi (Froment, 1990; Andrigo 1999), yang hanya memperhitungkan transport sebagai aliran sumbat pada arah aksial. Model ini sesuai untuk reaktor yang panjang, laju alir tinggi, ukuran katalis kecil (Andrigo 1999); dan gradien massa dan temperatur ke arah radial kecil sehingga bisa diabaikan (Avcı 2006). Persamaan neraca massa dan energi untuk model ini dapat diturunkan sebagai berikut



Gambar 3.1. Model Reaktor Unggun Tetap



4.2. Neraca massa

Dalam kesetaraan massa atau Hukum Neraca Massa berlaku persamaan umum:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Massa} \\ \text{Masuk} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Massa} \\ \text{Keluar} \end{array} \right] = [\text{Akumulasi}] = 0 \quad (3-7)$$

Didalam pipa tubular reaktor unggun tetap, gas masuk melalui *inlet* dan keluar melalui *outlet* berdasarkan prinsip kesetaraan massa di atas. Persamaan diuraikan lagi menjadi kesetaraan massa berdasarkan efek atau fenomena-fenomena transport massa yang ada di dalamnya. Karena dalam pemodelan ini diperhitungkan efek dispersif dan konvektif dari aliran fluida maka untuk aliran fluida dalam reaktor unggun tetap (*fixed bed reactor*) yang hanya memperhitungkan arah aksial (z) dapat dituliskan sebagai berikut

$$\begin{aligned} & \left[\left(\begin{array}{c} \text{Massa} \\ \text{Masuk} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Massa} \\ \text{Keluar} \end{array} \right) \right]_{\text{konvektif}} + \left[\left(\begin{array}{c} \text{Massa} \\ \text{Masuk} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Massa} \\ \text{Keluar} \end{array} \right) \right]_{\text{dispersi}} \\ & + \left[\left(\begin{array}{c} \text{Generasi} \\ \text{Massa} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Konsumsi} \\ \text{Massa} \end{array} \right) \right] - [\text{Akumulasi}] = 0 \end{aligned} \quad (3-8)$$

Agar dapat dihitung dan ditentukan nilainya secara kuantitatif, maka persamaan di atas harus diubah kedalam bentuk persamaan matematis. Adapun secara matematis persamaan di atas dapat dituliskan sebagai berikut

$$\begin{aligned} & [C_A \cdot u_s \cdot S_z]_z \cdot \Delta t - [C_A \cdot u_s \cdot S_z]_{z+\Delta z} \cdot \Delta t + \left[D_a \cdot S_z \cdot \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right) \right]_z \cdot \Delta t - \left[D_a \cdot S_z \cdot \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right) \right]_{z+\Delta z} \cdot \Delta t \\ & - r_v \cdot S_z \cdot \Delta z \cdot \Delta t - \Delta C_i \cdot S_z \cdot \Delta z = 0 \end{aligned} \quad (3-9)$$

dengan z adalah jarak untuk arah aksial. Masing-masing suku mewakili fenomena konvektif aksial, dispersif aksial, konsumsi massa dan akumulasi.

Dari persamaan dapat terlihat bahwa neraca massa dievaluasi pada posisi z



dengan interval sebesar dz dan interval waktu sebesar Δt . Tinjauan dengan interval ini dimaksudkan agar neraca massa dapat ditinjau pada kondisi tertentu yang dapat dihitung dan nantinya persamaan dapat dibawa ke dalam bentuk persamaan diferensial. Selanjutnya diinginkan bahwa persamaan ditransformasikan ke dalam bentuk fluks massa dimana:

$$\text{Fluks massa} = (\text{Kecepatan Aliran Massa} / \text{Luas Bidang})$$

Hal ini perlu dilakukan agar persamaan dapat ditinjau untuk berbagai bentuk penampang tegak lurus arah laju alir dan dapat berlaku secara umum di setiap titik di kolom. Untuk itu maka persamaan di atas dibagi dengan $2\pi(\Delta r)(\Delta z)(\Delta t)$. Pembagian dengan Δt dimaksudkan untuk mengeliminir faktor interval waktu karena Δt terdapat di semua suku dan dapat dihilangkan. Maka Persamaan (3-9) menjadi

$$\frac{[C_A \cdot u_s \cdot r]_z - [C_A \cdot u_s \cdot r]_{z+\Delta z}}{\Delta z} + \frac{\left[D_a \cdot r \cdot \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right) \right]_z - \left[D_a \cdot r \cdot \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right) \right]_{z+\Delta z}}{\Delta z} - r_v \cdot r - r \frac{\Delta C_i}{\Delta t} = 0 \quad (3-10)$$

Dengan menggunakan teori limit dimana Δz , Δr dan Δt mendekati nol maka persamaan dapat dituliskan dalam notasi pers. kalkulus berikut

$$-r \frac{d(C_A \cdot u_z)}{dz} + r D_a \frac{d^2 C_A}{dz^2} - r_v \cdot r = r \frac{dC_i}{dt} \quad (3-11)$$

Untuk menyederhanakan persamaan dan mengeliminir r pada berbagai suku, persamaan dibagi dengan r . Pembagian dengan r menghasilkan persamaan

$$-\frac{d(C_A \cdot u_z)}{dz} + D_a \frac{d^2 C_A}{dz^2} - r_v = \frac{dC_i}{dt} \quad (3-12)$$

Pada keadaan tunak atau *steady state* besarnya akumulasi = 0, sehingga suku akumulasi di atas dapat dihilangkan dari persamaan. Maka didapat persamaan seperti berikut ini

$$-\frac{d(C_A \cdot u_z)}{dz} + D_a \frac{d^2 C_A}{dz^2} - r_v = 0 \quad (3-13)$$



Karena sistem berupa reaktor unggun tetap, dimana reaktor berisi padatan katalis maka perlu dimasukkan juga *holdup* partikel katalis dan u_z dinyatakan dalam kecepatan superficial u_s , maka persamaan akhir menjadi

$$\varepsilon D_a \frac{d^2 C_A}{dz^2} - u_s \frac{dC_A}{dz} - r_A \rho_B = 0 \quad (3-14)$$

1 2 3

Keterangan

1. Suku dispersi
2. Suku konveksi
3. Suku reaksi

4.3. Neraca Energi

Untuk neraca energi reaktor unggun tetap dengan densitas fluida (ρ) konstan pada arah aksial dapat dinyatakan dengan persamaan berikut

$$\left[\left(\text{Energi} \right)_{\text{Masuk}} - \left(\text{Energi} \right)_{\text{Keluar}} \right]_{\text{konvektif}} + \left[\left(\text{Energi} \right)_{\text{Masuk}} - \left(\text{Energi} \right)_{\text{Keluar}} \right]_{\text{konduksi}} \pm \left(\text{Energi} \right)_{\text{reaksi}} - \left[\text{Akumulasi} \right] = 0 \quad (3-15)$$

Persamaan di atas secara matematis dapat dituliskan sebagai

$$\left[\rho \cdot S_z \cdot u_z \cdot Cp(T - T_0) \right]_z \cdot \Delta t - \left[\rho \cdot S_z \cdot u_z \cdot Cp(T - T_0) \right]_{z+\Delta z} \cdot \Delta t - \left[K_a \cdot S_z \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right]_z \cdot \Delta t + \left[K_a \cdot S_z \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right]_{z+\Delta z} \cdot \Delta t + r_v \cdot (-\Delta H) \cdot S_z \cdot \Delta z \cdot \Delta t - \left[\rho \cdot Cp \cdot \Delta T \right] S_z \cdot \Delta z = 0 \quad (3-16)$$

S_z *cross sectional area* atau luasan penampang yang tegak lurus arah laju alir.

Dengan demikian untuk arah aksial besarnya adalah

$$S_z = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot (\Delta r)$$

Seperti halnya pada neraca massa untuk mendapatkan persamaan dalam fluks panas dimana

$$\text{Flux Energi} = (\text{Kecepatan Aliran Panas} / \text{Luas Bidang})$$

maka persamaan di atas dibagi dengan $2 \cdot \pi \cdot (\Delta r) (\Delta z) (\Delta t)$ sama seperti pada neraca massa, sehingga persamaan menjadi



$$\frac{[\rho.r.u_z.Cp(T-T_0)]_z - [\rho.r.u_z.Cp(T-T_0)]_{z+\Delta z}}{\Delta z} - \frac{\left[K_a.r \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right]_z - \left[K_a.r \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right]_{z+\Delta z}}{\Delta z} + r_v.(-\Delta H).r - [\rho.Cp].r.\frac{\Delta T}{\Delta t} = 0 \quad (3-17)$$

Masing-masing suku mewakili suku konvektif panas pada arah aksial, suku konduktif aksial, panas akibat reaksi serta akumulasi panas. Dengan menggunakan teori limit dimana Δz , Δr dan Δt mendekati nol maka persamaan menjadi

$$r \frac{\partial [\rho.u_z.Cp(T-T_0)]}{\partial z} - K_a.r \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - r_v.(\Delta H).r - [\rho.Cp].r.\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (3-18)$$

Untuk mengeliminasi r dari suku lainnya maka dilakukan pembagian dengan r sehingga didapatkan persamaan

$$\frac{\partial [\rho.u_z.CpT]}{\partial z} - K_a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - r_v.(\Delta H) - [\rho.Cp] \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (3-19)$$

Pada keadaan tunak (*steady state*) besarnya akumulasi = 0, sehingga didapatkan persamaan matematis neraca massa dengan faktor konvektif panas aksial serta efek konduktif untuk arah aksial sbb.

$$\frac{\partial [\rho.u_z.CpT]}{\partial z} - K_a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - r_v.(\Delta H) = 0 \quad (3-20)$$

Setelah u_z dinyatakan dalam kecepatan superficial u_s dan memasukan holdup partikel katalis maka didapatkan persamaan akhir sebagai berikut

$$K_a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \rho.u_s.Cp \frac{\partial T}{\partial z} - r_v.(\Delta H) = 0 \quad (3-21)$$

1 2 3

Keterangan:

1. Suku dispersi
2. Suku konveksi
3. Suku panas Reaksi



4.4. Kondisi Batas

Persamaan pada kondisi batas merupakan persamaan di titik atau posisi dimana persamaan yang akan diselesaikan memiliki rentang minimal dan rentang maksimal di sepanjang intervalnya. Persamaan neraca massa maupun energi yang telah diturunkan di atas merupakan persamaan diferensial parsial (PDE) dengan kasus *Boundary Value Problem* dimana terdapat dua kondisi batas untuk arah aksial.

Pada sumbu aksial umpan masuk adalah tetap. Posisi umpan masuk berada pada $z = 0$ dan temperatur masuk adalah konstan, oleh karena itu berlaku hubungan pada $z = 0$

$$\begin{aligned}C_A &= C_{A0} \\T &= T_0 \\P &= P_0\end{aligned}\tag{3-22}$$

Kondisi batas untuk neraca energi analog dengan neraca massa.

Untuk kondisi batas lainnya ($z = L$) berlaku hubungan bahwa turunan pertama di posisi tersebut adalah nol. Kondisi ini berarti bahwa gradien konsentrasi dan temperatur pada posisi tersebut diasumsikan tidak ada lagi.

$$\begin{aligned}dC_A/dz &= 0 \\dT/dz &= 0\end{aligned}\tag{3-23}$$

4.5. Pengubahan Ke Bentuk Tak Berdimensi (*Dimensionless*)

Untuk keperluan komputasi dan generalisasi dari persamaan, maka persamaan yang telah didapatkan perlu diubah ke dalam bentuk tak berdimensi, dimana variabel perubahannya ditransformasikan menjadi bentuk yang mempunyai rentang antara nol dan satu. Hal ini berguna pada saat komputasi dengan menggunakan program komputer. Beberapa metode penyelesaian persamaan yang diselesaikan harus dalam bentuk tak berdimensi. Hal ini berguna untuk mengurangi kesalahan akibat komputasi baik berupa *round off error* maupun *floating point error*, yaitu kesalahan akibat pembulatan dan kesalahan akibat nilai yang dihitung melebihi batas bilangan terbesar yang mampu dihitung oleh komputer. Dengan pengubahan ke bentuk tak berdimensi



akan memudahkan untuk mengetahui pengaruh parameter operasi yang dominan terhadap kinerja reaktor seperti bilangan Peclet yang merupakan rasio antara dispersi dengan konveksi dan bilangan Damkohler yang merupakan rasio antara laju reaksi dan konveksi. Selain itu pengubahan ke bentuk tak berdimensi juga memudahkan dalam perhitungan untuk proses *scale up*.

4.5.1. Persamaan Neraca Massa

Persamaan (3-14) dinyatakan untuk setiap komponen fasa gas pada kondisi ρ konstan (*steady-state*):

$$\varepsilon D_a \frac{d^2 C_A}{dz^2} - u_s \frac{dC_A}{dz} - r_A \rho_B = 0 \quad (3-14)$$

Persamaan ini dapat diubah ke dalam bentuk tak berdimensi dengan

$$n = \frac{L}{d_p}, m = \frac{R}{d_p}, w = \frac{L}{R}, y_i = \frac{C_i}{C_{i,0}}, z^* = \frac{z}{L} \quad (3-24)$$

Substitusi Persamaan (3-24) ke Persamaan (3-14) diperoleh

$$\frac{\varepsilon D_a C_{A,0}}{L^2} \frac{d^2 y_A}{dz^{*2}} - \frac{u_s C_{A,0}}{L} \frac{dy_A}{dz^*} - r_A \rho_B = 0 \quad (3-25)$$

Perkalian dengan $(L/(u_s C_{A,0}))$ diperoleh

$$\frac{\varepsilon D_a}{L u_s} \frac{d^2 y_A}{dz^{*2}} - \frac{dy_A}{dz^*} - \frac{L}{u_s C_{A,0}} r_A \rho_B = 0 \quad (3-26)$$

Dengan

$$\text{Peclet} = Pe = \frac{L u_s}{D_a}$$

$$\text{Damkohler} = Da = \frac{r_A L}{C_{A,0} u_s}$$

maka Persamaan (3-26) dapat ditulis sebagai berikut



4.5.2. Persamaan Neraca Energi

Persamaan neraca energi fasa gas skala reaktor ρ konstan (*steady state*) berdimensi diperoleh dari Persamaan (3-21):

$$K_a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \rho u_s C_p \frac{\partial T}{\partial z} - r_v (\Delta H) = 0 \quad (3-21)$$

Persamaan ini dapat diubah ke dalam bentuk tak berdimensi dengan

$$n = \frac{L}{d_p}, m = \frac{R}{d_p}, w = \frac{L}{R}, y_i = \frac{C_i}{C_{i,0}}, z^* = \frac{z}{L}, T^* = \frac{T}{T_0} \quad (3-28)$$

Sehingga diperoleh persamaan tak berdimensi

$$\frac{K_a T_0}{L^2} \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} - \frac{\rho u_s C_p T_0}{L} \frac{\partial T^*}{\partial z^*} - r_v (\Delta H) = 0 \quad (3-29)$$

Perkalian dengan $(L/(u_s c_p T_0 \rho))$ diperoleh

$$\frac{K_a}{\rho u_s C_p L} \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} - \frac{\partial T^*}{\partial z^*} - \frac{r_v}{\rho u_s C_p T_0} (\Delta H) = 0 \quad (3-30)$$

4.5.3. Pembentukan Kondisi Batas Tak Berdimensi

Sama halnya dengan persamaan neraca panas dan energi, kondisi batas juga dinyatakan dalam persamaan tak berdimensi. Untuk itu maka Persamaan (3-22) dan (3-23) kemudian diturunkan secara matematis untuk mendapatkan sejumlah kondisi batas tak berdimensi.

Pada $z^* = 0$: $y_i = y_{i,0}, in = y_{i,0}$

$$T^* = T^*_{in} = T_0$$

Pada $z^* = 1$

$$\frac{dy_i}{dz^*} = 0$$

$$\frac{dT^*}{dz^*} = 0$$

4.6. Pressure drop

Perhitungan pressure drop menggunakan persamaan Ergun yang perhitungannya dilakukan tersendiri

$$\frac{dP}{dz} = \frac{-G}{\rho D_p} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left(\frac{150(1-\varepsilon)\mu}{D_p} + 1.75G \right) \quad (3-31)$$



BAB V SIMULASI DAN PEMBAHASAN

Untuk mengetahui suatu model bisa digunakan untuk memprediksi kinerja suatu reaktor perlu dilakukan validasi model dengan data hasil eksperimen. Pada bab ini dibahas mengenai validasi model dan simulasi pengaruh kondisi operasi terhadap kinerja reaktor. Dalam validasi ini model dibandingkan dengan data-data berdasarkan pada eksperimen Jun Yang dkk (2003) seperti pada Tabel 5.1.

Tabel 5.1. Data eksperimen untuk validasi (Jun Yang, 2003)

Kondisi operasi	
Temperatur	283-330 °C
Tekanan	10 – 30 atm
Space velocity	1,6 – 4,2 m ³ /kg.s
Geometri reaktor	
Diameter reaktor	0.012 m
Tinggi reaktor	1.0 m
Data Katalis	
Diameter katalis	0.36 mm
Porositas	0.51*
Tortuositas	2.6*

*Wang, 2001.

5.1. Validasi

Dari perhitungan dengan model pada berbagai kondisi yang sesuai dengan eksperimen yang telah dilakukan oleh Yang dkk diperoleh hasil konversi yang tidak terlalu jauh berbeda. Penyimpangan antara model dengan eksperimen terbesar (10,28 %) terjadi pada kondisi operasi 297,1 °C; 3,01 Mpa; rasio H₂/CO 2.58 dan laju alir 456,1 mL/menit dan penyimpangan terkecil 0,78 % sebagaimana



terdapat pada Tabel 5.2. Dengan penyimpangan yang kecil, rata-rata sebesar 4,36%, maka model layak digunakan untuk memperkirakan kinerja reaktor.

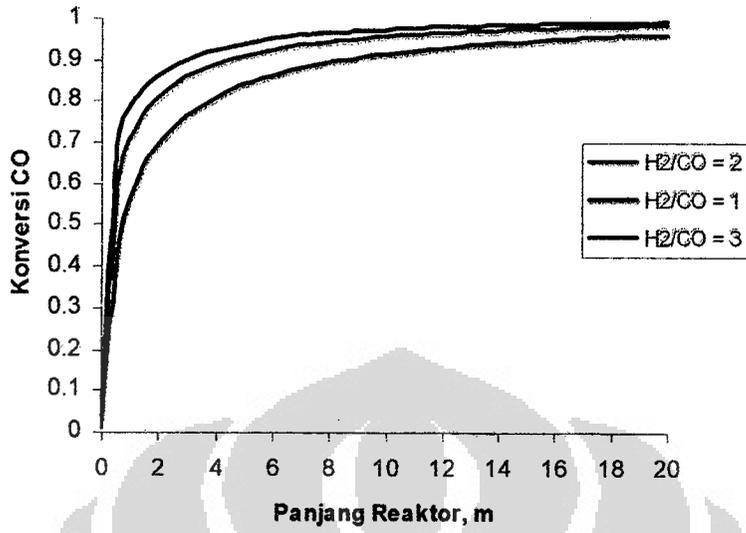
Tabel 5.2. Perbandingan antara hasil eksperimen dengan model

Kondisi Operasi				Konversi		
T (°C)	P (MPa)	H ₂ /CO	F (mL/min)	Eksperimen	Model	% Error
283.2	3.05	3.06	349.3	70.1	74.2	5,84
297	2.05	2.05	342	66.1	68.3	3,32
297.1	3.01	2.58	456.1	74.9	67.2	10,28
297.2	3.02	2.59	606.9	59.2	61.8	4,39
312.2	2.02	3.05	684.8	63.8	63.3	0,78
312.1	2.50	1.02	678.6	42.6	41.6	2,34
328.4	2.02	2.55	894.1	59.3	55.1	7,08
Rata-rata						4.36

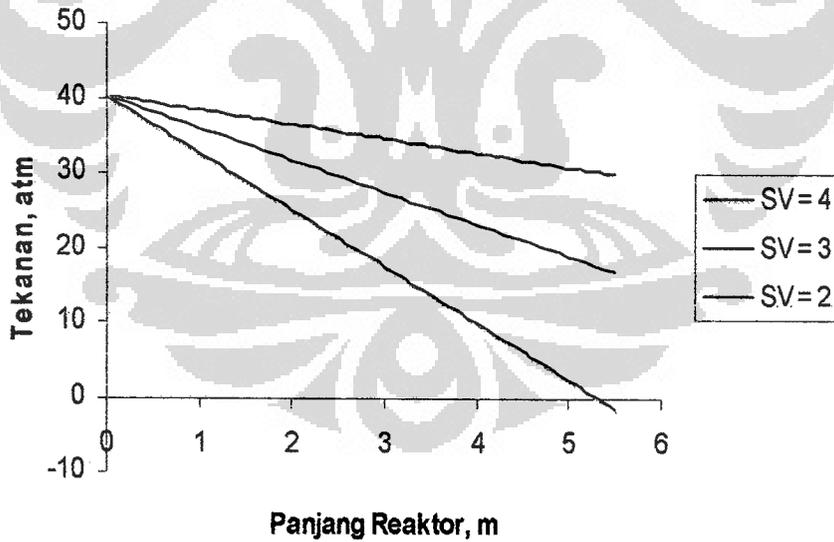
Sintesa Fischer Tropsch pada reaktor tubular merupakan system yang kompleks dengan berbagai variable yang harus diperhitungkan, diantaranya: kecepatan gas umpan, tekanan total, rasio H₂/CO.

5.2. Geometri Reaktor

Panjang reaktor *fixed bed* untuk proses FT skala komersial adalah sekitar 12 m. (Blekkan, 2006) dengan diameter <0,08 m (Davis, 2005). Dari hasil simulasi seperti pada Gambar 5.1, untuk mendapatkan konversi 90% dengan rasio H₂/CO = 1 membutuhkan reaktor sepanjang 20 m. Untuk rasio H₂/CO = 2 diperlukan panjang reaktor 5 m untuk mendapatkan konversi 90% sedangkan pada rasio H₂/CO = 3 dibutuhkan panjang reaktor sekitar 3 m untuk mendapatkan hasil konversi yang sama. Panjang efektif adalah sekitar 5 m, karena konversi setelah titik tersebut kenaikannya tidak terlalu besar dan pressure drop untuk space velocity = 4 pada titik tersebut masih memenuhi seperti terlihat pada Gambar 5.2.



Gambar 5.1. Konversi sepanjang reaktor (25 atm, 600 °K)



Gambar 5.2. Perubahan tekanan sepanjang reaktor



5.3. Pengaruh Tekanan Total Awal

Untuk mensimulasikan pengaruh tekanan awal terhadap kinerja reaktor, tekanan reaktor divariasikan dari 10 atm hingga 40 atm, pada temperatur 250 °C dan rasio $H_2/CO = 2$.

Kenaikan tekanan total awal menurunkan konversi CO walaupun tidak terlalu besar sebagaimana terlihat pada Gambar 5.3 dan 5.5. Ketika tekanan total awal dinaikan dari 10 atm menjadi 40 atm terjadi penurunan konversi dari 0,97 menjadi 0,96. O'Brien (1996) reaksi FT tidak dipengaruhi oleh tekanan. Fernandes (2006) menyatakan bahwa kenaikan tekanan total akan menurunkan konversi CO dan menaikkan yield hidrokarbon seperti pada Gambar 5.5. Kenaikan tekanan awal dari 10 atm hingga 40 atm hanya menaikkan yield hidrokarbon dari 0,633 menjadi 0,638. Hal ini dikarenakan tekanan total berhubungan langsung dengan reaksi FT sedangkan reaksi WGS tidak berhubungan langsung dengan tekanan total tetapi merupakan gabungan dengan tekanan parsial H_2O , yang besarnya tergantung dari besarnya konversi CO. H_2O bisa menghambat reaksi FT sehingga dengan bertambahnya H_2O akan menurunkan konversi CO.

Dari Gambar 5.6 terlihat bahwa tekanan awal tidak berpengaruh terhadap bilangan Damkohler. Hal ini menunjukkan bahwa tekanan awal tidak mempengaruhi laju reaksi maupun laju dispersi, sehingga perubahan tekanan tidak mempengaruhi konversi CO secara signifikan.

Karena pengaruh tekanan total terhadap konversi CO tidak terlalu signifikan maka untuk simulasi pengaruh operasi yang lain ditetapkan tekanan total sebesar 25 atm.



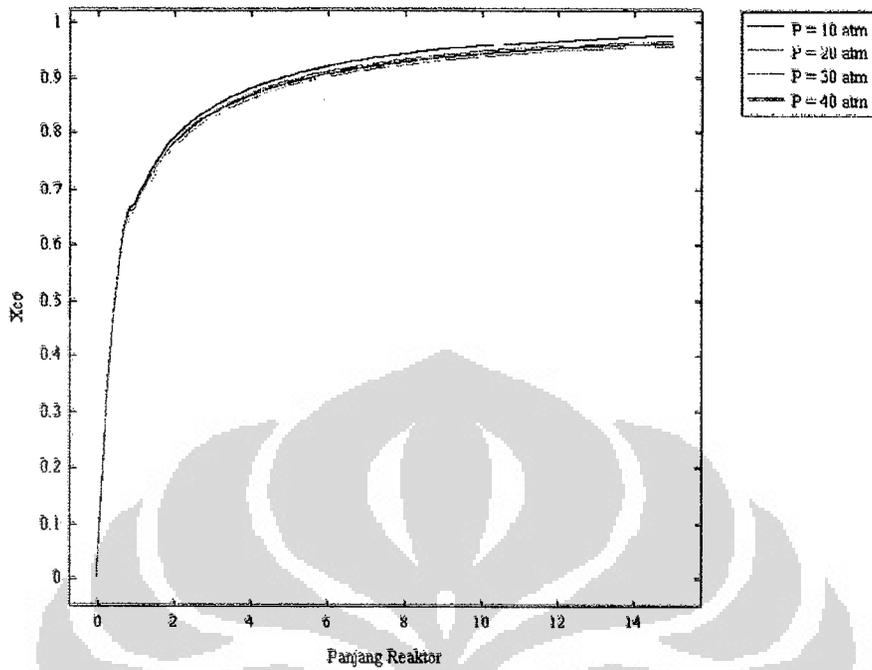
5.3. Pengaruh Tekanan Total Awal

Untuk mensimulasikan pengaruh tekanan awal terhadap kinerja reaktor, tekanan reaktor divariasikan dari 10 atm hingga 40 atm, pada temperatur 250 °C dan rasio $H_2/CO = 2$.

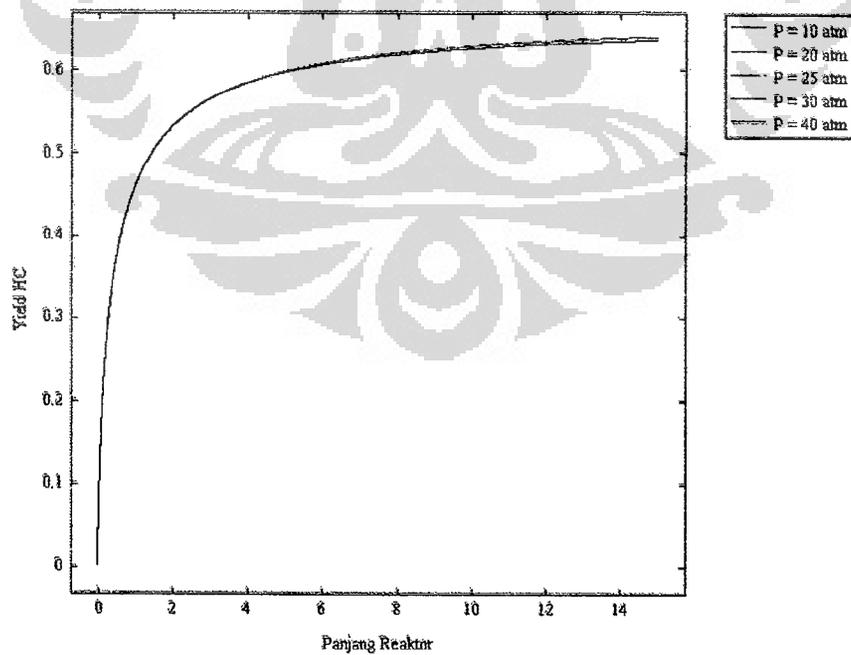
Kenaikan tekanan total awal menurunkan konversi CO walaupun tidak terlalu besar sebagaimana terlihat pada Gambar 5.3 dan 5.5. Ketika tekanan total awal dinaikan dari 10 atm menjadi 40 atm terjadi penurunan konversi dari 0,97 menjadi 0,96. O'Brien (1996) reaksi FT tidak dipengaruhi oleh tekanan. Fernandes (2006) menyatakan bahwa kenaikan tekanan total akan menurunkan konversi CO dan menaikkan yield hidrokarbon seperti pada Gambar 5.5. Kenaikan tekanan awal dari 10 atm hingga 40 atm hanya menaikkan yield hidrokarbon dari 0,633 menjadi 0,638. Hal ini dikarenakan tekanan total berhubungan langsung dengan reaksi FT sedangkan reaksi WGS tidak berhubungan langsung dengan tekanan total tetapi merupakan gabungan dengan tekanan parsial H_2O , yang besarnya tergantung dari besarnya konversi CO. H_2O bisa menghambat reaksi FT sehingga dengan bertambahnya H_2O akan menurunkan konversi CO.

Dari Gambar 5.6 terlihat bahwa tekanan awal tidak berpengaruh terhadap bilangan Damkohler. Hal ini menunjukkan bahwa tekanan awal tidak mempengaruhi laju reaksi maupun laju dispersi, sehingga perubahan tekanan tidak mempengaruhi konversi CO secara signifikan.

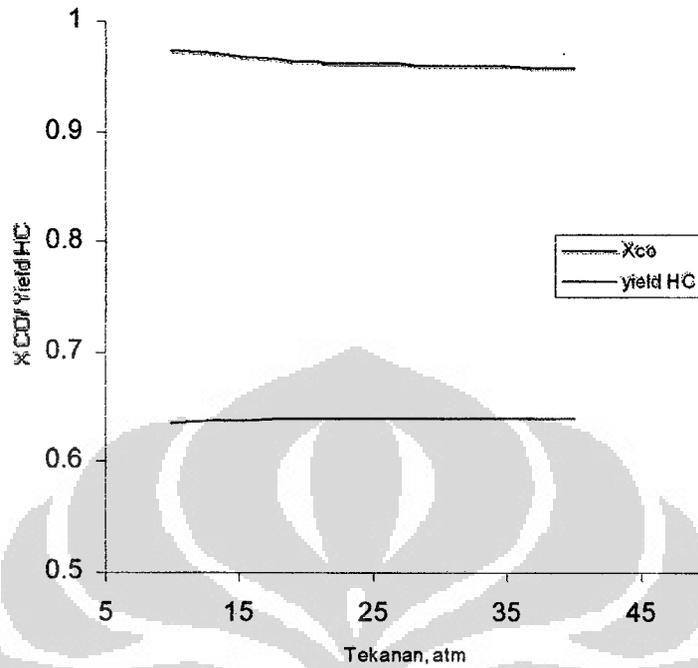
Karena pengaruh tekanan total terhadap konversi CO tidak terlalu signifikan maka untuk simulasi pengaruh operasi yang lain ditetapkan tekanan total sebesar 25 atm.



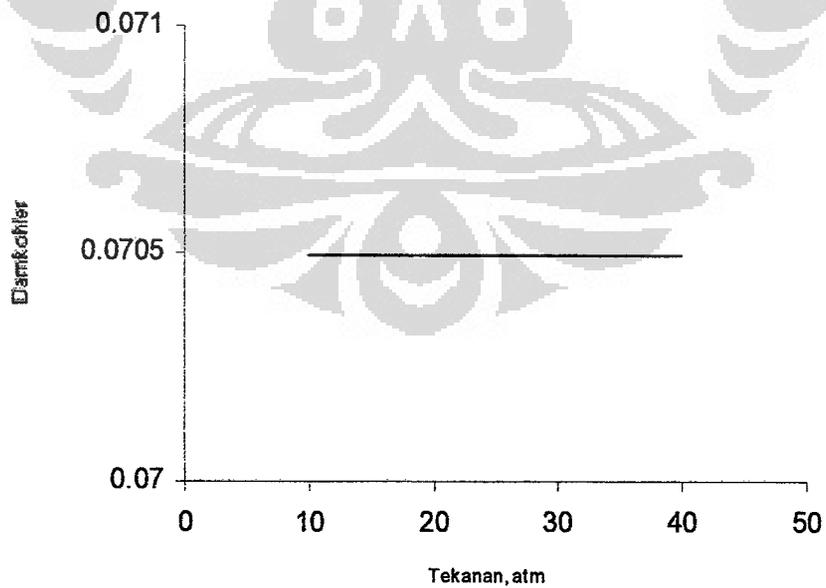
Gambar 5.3. Konversi CO sepanjang reaktor pada berbagai tekanan
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$)



Gambar 5.4. Yield hidrokarbon sepanjang reaktor
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$)



Gambar 5.5. Pengaruh tekanan awal pada konversi CO dan yield Hidrokarbon
($T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$)



Gambar 5.6. Pengaruh tekanan terhadap Da



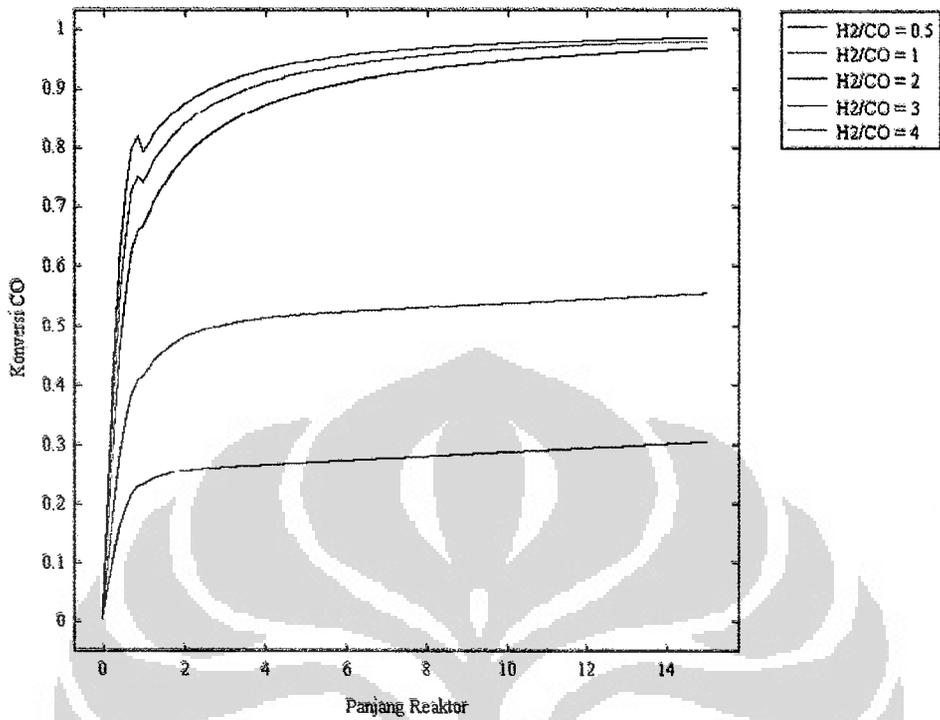
5.4. Pengaruh Rasio H₂/CO

Untuk mensimulasikan pengaruh rasio H₂/CO terhadap kinerja reaktor, rasio H₂/CO divariasikan dari 0,5 hingga 4, pada temperatur 250 °C dan tekanan 25 atm.

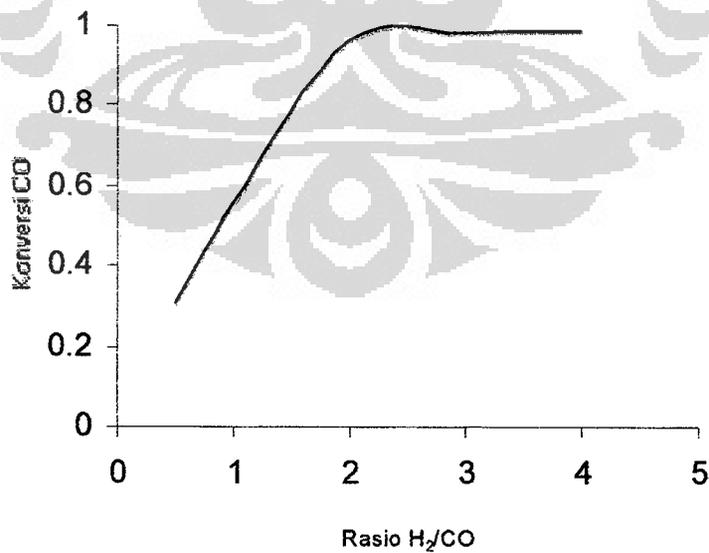
Secara umum konversi berbanding lurus dengan rasio H₂/CO. Hal ini ditunjukkan pada gambar 5.7. Dengan bertambahnya rasio H₂/CO maka jumlah singas yang terkonversi melalui reaksi FT dan *water gas shift* (WGS) semakin besar. Kenaikan rasio H₂/CO dari 0,5 hingga 2 menunjukkan peningkatan konversi CO yang besar, yaitu dari 0,301 menjadi 0,959. Sedangkan kenaikan rasio H₂/CO dari 2 hingga 4 hanya meningkat konversi dari 0,959 menjadi 0,983 (Gambar 5.7). Gambar 5.9 menunjukkan pengaruh rasio H₂/CO terhadap yield hidrokarbon. Dengan bertambahnya rasio H₂/CO dari 0,5 menjadi 4 maka yield hidrokarbon juga meningkat dari 0,28 menjadi 0,77. Berdasarkan stokiometri reaksi, terlihat bahwa CO menjadi reaktan pembatas, sehingga semakin besar rasio singas maka CO memiliki kesempatan untuk bereaksi dengan H₂ yang berlimpah sehingga CO yang terkonversi menjadi besar. Ketika konversi bertambah, reaksi WGS juga meningkat karena bertambahnya jumlah H₂O hasil reaksi FT. Hal ini sesuai dengan hasil eksperimen, ketika rasio H₂/CO diperbesar maka konversi CO juga meningkat.

Bertambahnya rasio H₂/CO juga meningkatkan bilangan Damkohler, Gambar 5.10, yang mengindikasikan bahwa laju reaksi lebih besar dari pada konveksi sehingga konversi juga meningkat.

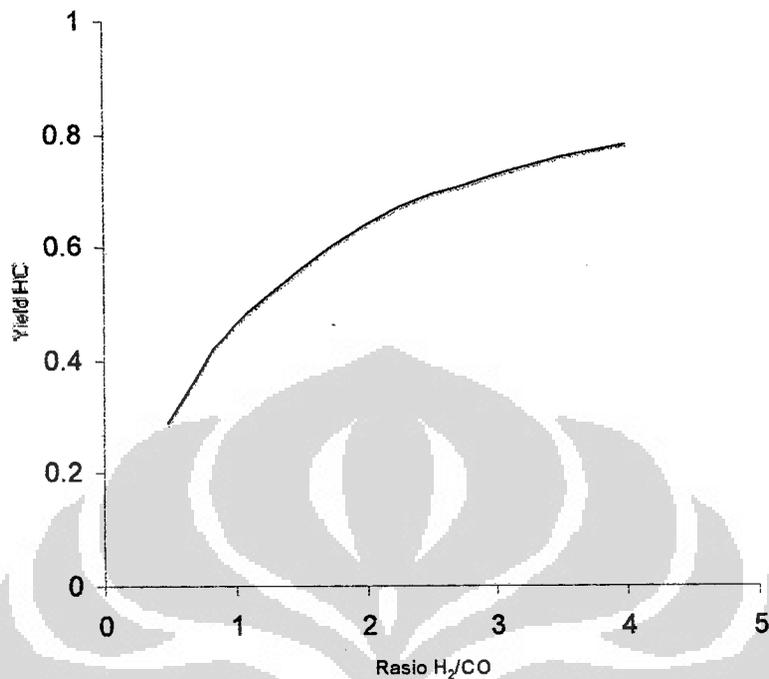
Karena konversi CO pada rasio H₂/CO = 2 sudah cukup tinggi, biasanya rasio ini yang banyak digunakan dalam industri. Karena peningkatan rasio H₂/CO lebih dari 2 hanya sedikit meningkatkan konversi, sedangkan produksi *syngas* memerlukan 2/3 dari total energi yang dibutuhkan dalam proses GTL dan menyerap lebih dari setengah *capital investment*. (Samuel, 2003).



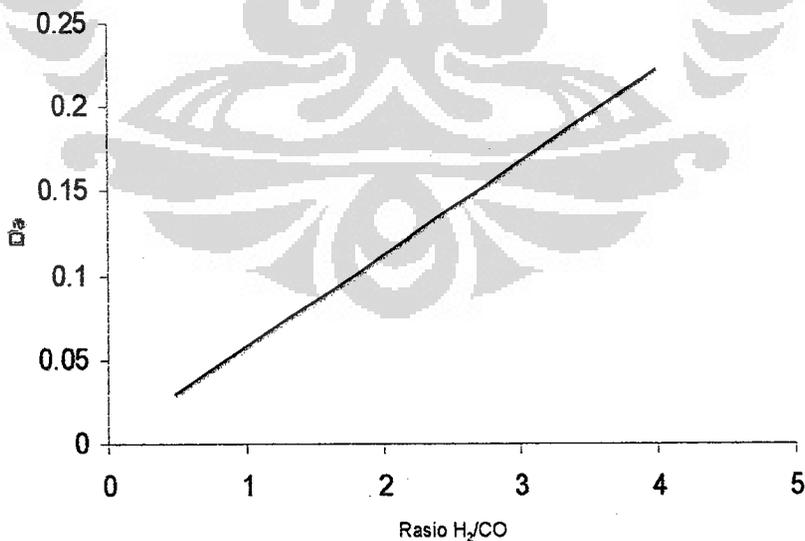
Gambar 5.7. Konversi CO sepanjang reaktor pada berbagai rasio H₂/CO (P = 25 atm, T = 250 °C)



Gambar 5.8. Pengaruh rasio H₂/CO terhadap konversi (P = 25 atm, 250 °C)



Gambar 5.9. Pengaruh rasio H₂/CO terhadap yield hidrokarbon (P = 25 atm, 250 °C)



Gambar 5.10. Pengaruh Rasio H₂/CO terhadap Da

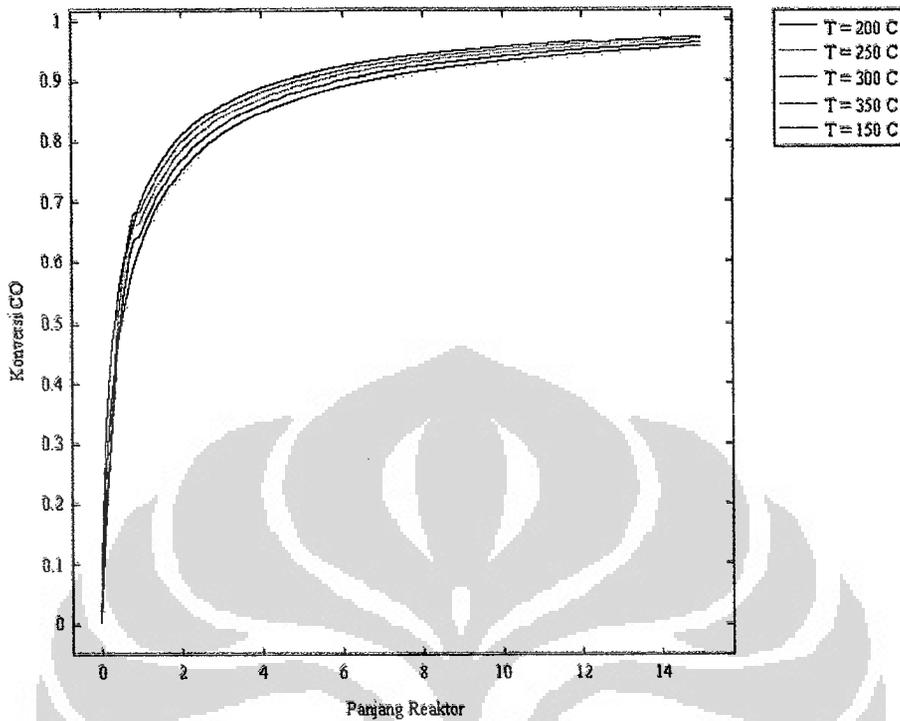


5.5. Pengaruh Temperatur Awal

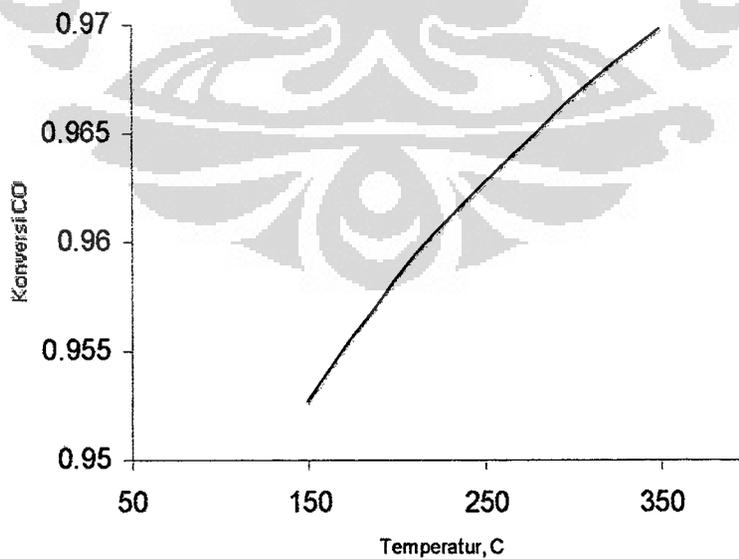
Untuk mensimulasikan pengaruh temperatur awal terhadap kinerja reaktor, temperatur divariasikan dari 150 °C hingga 350 °C, pada tekanan 25 atm dan rasio $H_2/CO = 2$.

Semakin tinggi temperatur operasi semakin besar jumlah konversi (Gambar 5.11). Hal ini berkaitan dengan laju reaksi yang berbanding lurus dengan temperatur, kenaikan temperatur akan meningkatkan laju reaksi, sesuai dengan persamaan Arrhenius. Kenaikan temperatur dari 150 °C hingga 350 °C meningkatkan konversi CO dari 0,95 menjadi 0,97, sebagaimana yang diperlihatkan pada Gambar 5.12. Sedangkan pengaruh temperatur terhadap yield hidrokarbon dapat dilihat pada gambar 5.13. Kenaikan temperatur dari 150 °C hingga 350 °C meningkatkan yield hidrokarbon dari 0,627 menjadi 0,638.

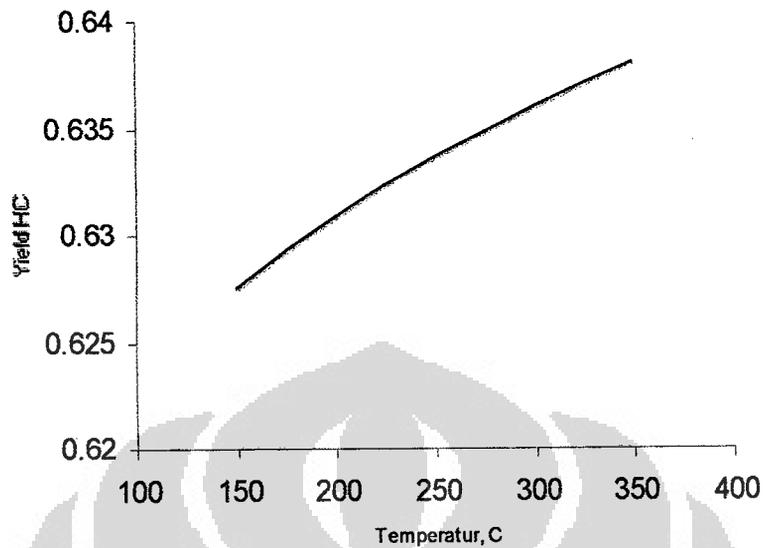
Dari Gambar 5.14 terlihat pengaruh temperatur terhadap bilangan Damkohler yang merupakan parameter untuk memprediksi hubungan antara laju reaksi dengan laju konveksi. Kenaikan temperatur dari 150 °C hingga 350 °C mengakibatkan kenaikan Da dari 0,0086 menjadi 0,011. Hal ini menunjukkan bahwa laju reaksi juga meningkat dengan meningkatnya temperatur, sehingga konversi juga semakin besar.



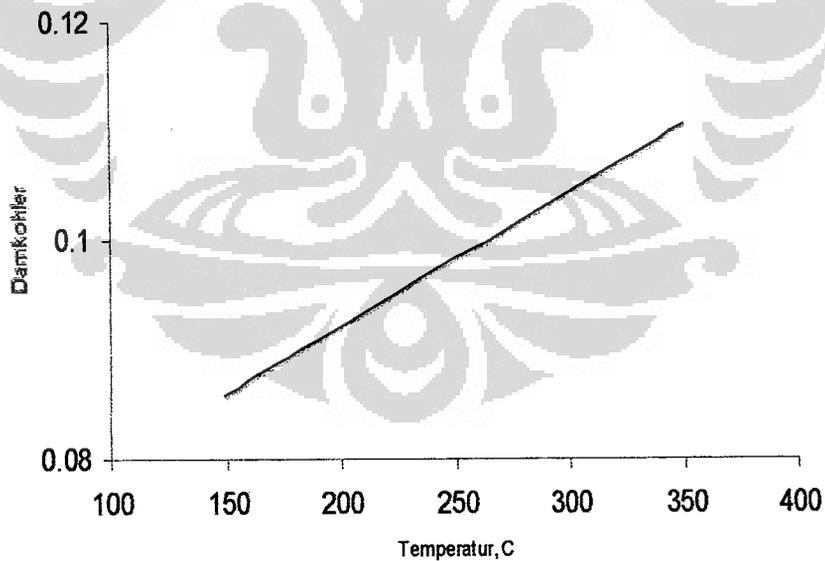
Gambar 5.11. Konversi CO pada berbagai temperatur
($P = 25 \text{ atm}$, $H_2/CO = 2$)



Gambar 5.12. Pengaruh temperatur terhadap konversi CO
($P = 25 \text{ atm}$, $H_2/CO = 2$)



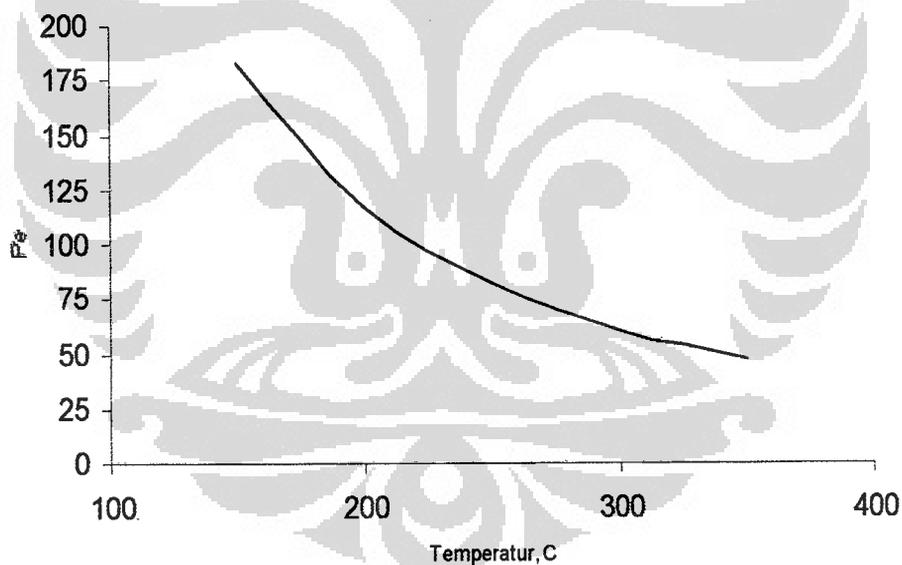
Gambar 5.13. Pengaruh temperatur terhadap Yield hidrokarbon
($P = 25 \text{ atm}$, $H_2/CO = 2$)



Gambar 5.14. Pengaruh Temperatur terhadap bilangan Damkohler



Pada Gambar 5.15. dapat dilihat pengaruh temperatur terhadap bilangan Peclet. Dimana bilangan Peclet merupakan parameter yang bisa digunakan untuk memprediksi rasio konveksi terhadap dispersi atau juga bisa menunjukkan pola aliran yang terjadi. Semakin besar nilai Pe maka pola aliran mendekati pola aliran sumbat dan semakin besar nilai bilangan Pe maka pola aliran mendekati pola aliran tercampur sempurna. Dengan naiknya temperatur maka gerakan molekul semakin cepat sehingga tumbukan antar molekul reaktan maupun dengan partikel katalis semakin sering terjadi. Dari Gambar 5.15 terlihat bahwa semakin tinggi temperatur maka pola aliran mendekati pola aliran tercampur sempurna sehingga kontak antara reaktan dengan partikel katalis menjadi lebih baik, dengan demikian maka konversi menjadi lebih besar dengan kenaikan temperatur.



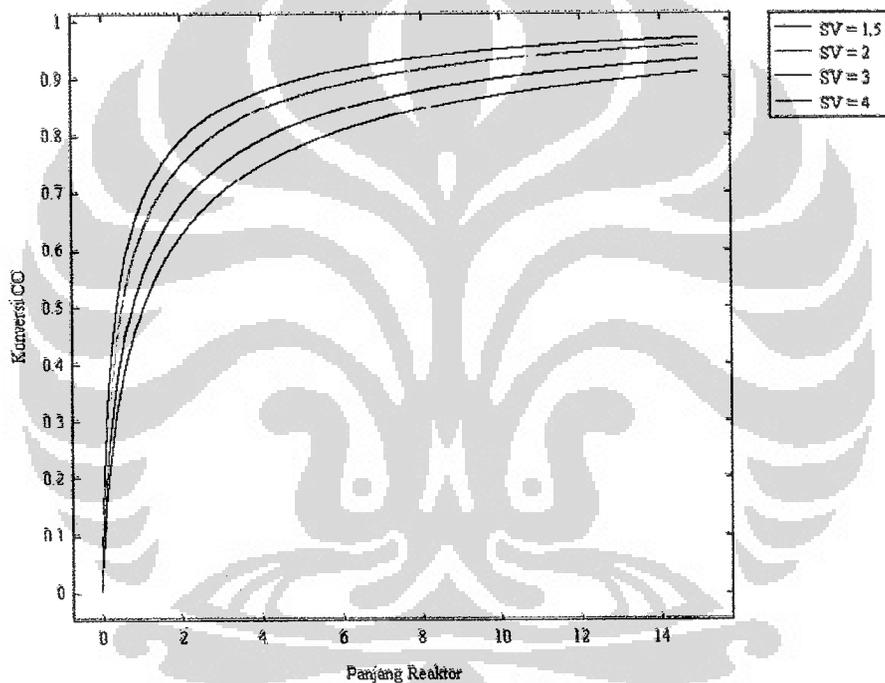
Gambar 5.15 Pengaruh Temperatur terhadap bilangan Peclet

5.6. Pengaruh space velocity

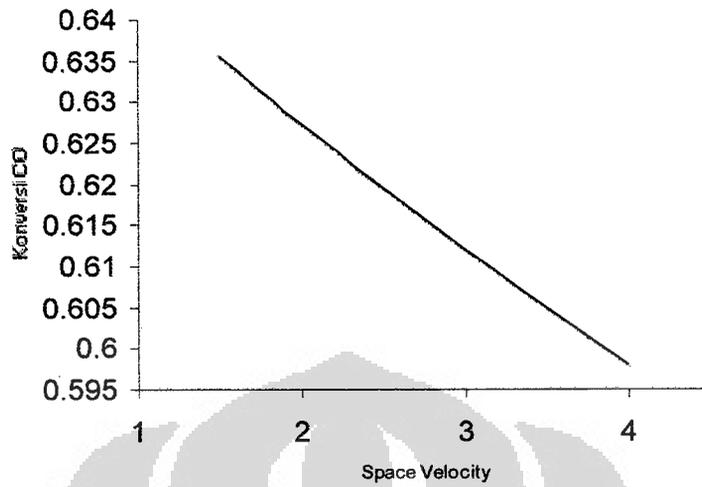
Untuk mensimulasikan pengaruh space velocity terhadap kinerja reaktor, space velocity divariasikan dari 1,5 hingga 4 $\text{m}^3/\text{kg.s}$, pada tekanan 25 atm dan rasio $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.



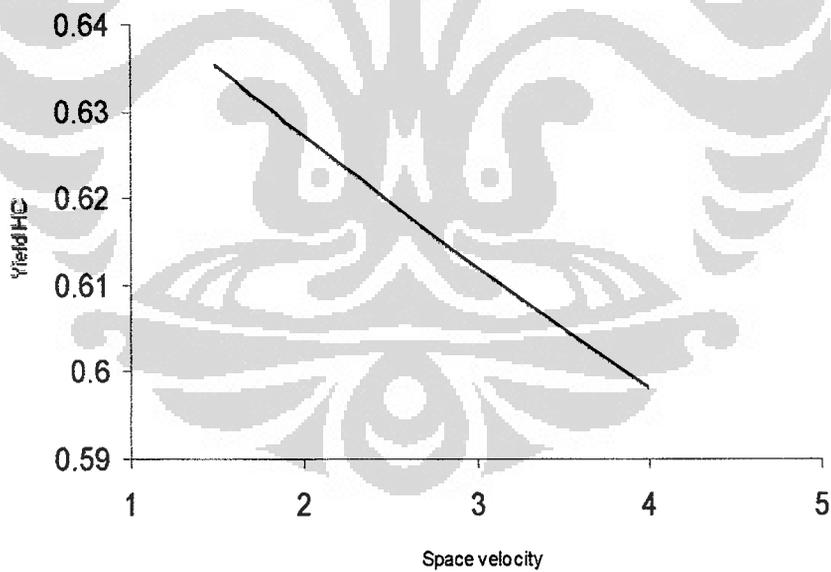
Gambar 5.16 menunjukkan pengaruh space velocity terhadap konversi CO. Semakin besar space velocity maka konversi menjadi turun. Dengan kenaikan space velocity dari 1,5 menjadi 4 konversi CO menjadi turun dari 0,965 menjadi 0,906. Begitu pula dengan yield hidrokarbon turun dari 0,635 menjadi 0,597 (Gambar 5.18). Dengan bertambahnya space velocity maka kecepatan umpan masuk reaktor semakin besar sehingga kontak antara reaktan dengan partikel katalis berlangsung singkat sehingga konversi menjadi turun.



Gambar 5.16. Pengaruh space velocity terhadap konversi CO
($P = 25 \text{ atm}$, $H_2/CO = 2$)



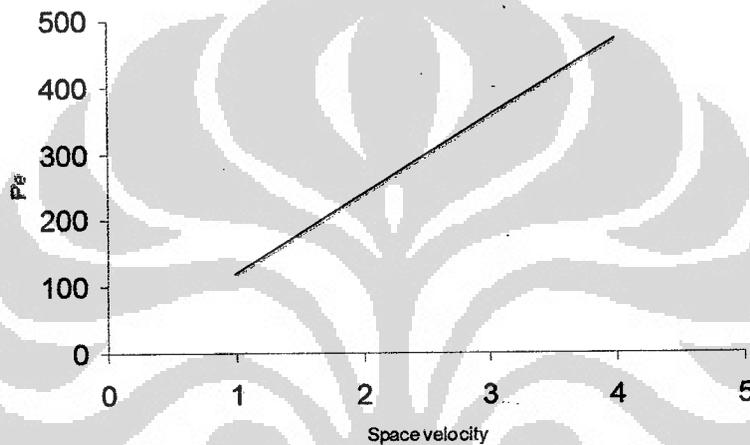
Gambar 5.17. Pengaruh Space velocity terhadap konversi CO
(T = 250 °C, P = 25 atm)



Gambar 5.18. Pengaruh Space velocity terhadap yield hidrokarbon
(T = 250 °C, P = 25 atm)



Pada Gambar 5.18 menunjukkan hubungan space velocity terhadap Pe. Perubahan space velocity dari 1 hingga 4 menaikkan bilangan Pe dari 183,28 menjadi 733,15. Dengan meningkatnya bilangan Peclet menunjukkan laju konveksi menjadi lebih besar dari pada dispersi dan pola aliran dalam reaktor mendekati pola aliran sumbat sehingga bisa menurunkan konversi.



Gambar 5.18. Pengaruh Space velocity terhadap Pe



BAB VI KESIMPULAN

Model pseudohomogen reaktor unggun tetap untuk reaksi Fischer Tropsch dapat digunakan untuk memprediksi kinerja reaktor dengan baik.

Dari hasil simulasi diketahui beberapa faktor yang mempengaruhi reaksi Fischer Trosch yang signifikan diantaranya:

1. Kenaikan rasio H_2/CO dari 0,5 hingga 2 menunjukkan peningkatan konversi CO yang besar, yaitu dari 0,301 menjadi 0,959. Sedangkan kenaikan rasio H_2/CO dari 2 hingga 4 hanya meningkat konversi dari 0,959 menjadi 0,983
2. Kenaikan temperatur awal dari 150 °C hingga 350 °C meningkatkan konversi CO dari 0,95 menjadi 0,97
3. Tekanan total awal tidak terlalu signifikan pengaruhnya terhadap reaksi.
4. Kenaikan space velocity dari 1,5 menjadi 4 menyebabkan konversi CO menjadi turun dari 0,965 menjadi 0,906.
5. Bilangan Damkohler berbanding lurus dengan temperatur dan tidak terpengaruh dengan perubahan tekanan.
6. Bilangan Peclet dipengaruhi baik oleh temperatur dan space velocity.

DAFTAR PUSTAKA

1. Andres T. Aguyo, Ana G. Gayubo, Marta Castilla, Jose M. Arandes, Martin Olazar, Javier Bilbao, 2001, *MTG Process in a Fixed Bed Reactor. Operation and Simulation of a Pseudoadiabatic Experimental Unit*, American Chemical Society, Dec 4.
2. Andrigo, P., R Bagatin, G Pagani, 1999, *Fixed Bed Reactors*, *Catalysis Today*; 52:197-221.
3. Anthony G. Dixon dan Michiel Nijemeisland, 2001, *CFD as a Design Tool for Fixed-Bed Reactors*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5246-5254
4. Avci, Ahmet K., 2006, *Fixed-bed reactor models*, CATREL – Catalyst Technology and Reaction Engineering Laboratory.
5. Basini, L.; Piovesan, L., 1998, *Reduction on synthesis gas costs by decrease of steam/carbon and oxygen/carbon ratios in the feedstock*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 258–266
6. Botes, F. Gideon dan Berthold B. Breman, 2006, *Development and Testing of a New Macro Kinetic Expression for the Iron-Based Low-Temperature Fischer-Tropsch Reaction*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7415-7426.
7. Bukur, Dragomir B., Xiaosu Lang, dan Lech Nowicki, 2005, *Comparative Study of an Iron Fischer-Tropsch Catalyst Performance in Stirred Tank Slurry and Fixed-Bed Reactors*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6038-6044.
8. Critchfield, Brian L., 2006, *Statistical Methods For Kinetic Modeling Of Fischer Tropsch Synthesis On A Supported Iron Catalyst*, Thesis, Brigham Young University.
9. Cybulski, A.; Edvinsson, R.; Irandoust, S.; Andersson, B., 1993, *Liquid-Phase Methanol Synthesis: Modelling of a Monolithic Reactor*, *Chem. Eng. Sci.*, 48, 3463–3478.
10. Fernandes, F. A. N., 2006, *Modeling and Product Grade Optimization of Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1047-1057
11. Fernandes, F.A.N. dan A.B. SOARES JR., 2006, *Modeling Of Methane Steam Reforming In A Palladium Membrane Reactor*, *Latin American Applied Research*, 36:155-161.
12. Froment, G.F., dan K. B. Bischoff, 1990 *Chemical Reactor Design and Analysis*, John Wiley and Sons, New York.
13. Gerard P. van der Laan dan Antonie A. C. M. Beenackers, 1999, *Hydrocarbon Selectivity Model for the Gas-Solid Fischer-Tropsch*

- Synthesis on Precipitated Iron Catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1277-1290
14. Giuseppe Biardi, Giancarlo Baldi, 1999, *Three-phase Catalytic Reactors*, *Catalysis Today*, 52:223-234.
 15. Hyun-Seob Song, et al. 2004, *Operating Strategies for Fischer-Tropsch Reactors: A Model-Directed Study*, *Korean J. Chem. Eng.*, 21(2), 308-317.
 16. Jianguo Xu, Gilbert F. Froment, 1989, *Methane Steam Limitations and Reforming: II. Diffusional Reactor Simulation*, *AIChE Journal*, vol 35, Januari
 17. Jianguo Xu, Gilbert F. Froment, 1989, *Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics*, *AIChE Journal*, vol 35, Januari
 18. Kolios, G., J Frauhammer, G Eigenberger, 2000, *Review : Autothermal Fixed Bed Reactor Concepts*, *Chemical Engineering Science* Mar 24;55:5945-5967.
 19. Muharam, Yuswan., 1995, *Pemodelan Dan Simulasi Reaktor Slurry Tipe Kolom Gelembung Untuk Sintesis Fischer Tropsch*, Tesis, Universitas Indonesia.
 20. O'Brien, Robert J., Liguang Xu, Robert L. Spicer, dan Burtron H. Davis, 1996, *Activation Study of Precipitated Iron Fischer-Tropsch Catalysts*, *Energy & Fuels*, 10, 921-926
 21. Olav A. Opdal, 2006, *Production of Synthetic Biodiesel Via Fischer-Tropsch Synthesis*, NTNU, Namdalen, Norway
 22. Perry, R.H.; Green, D., 1984, *Perry's chemical engineers' handbook*, McGraw-Hill, New York, 6th edn.
 23. Raju, A.P. and B.H. Davis, 1997, *Fischer-Tropsch Synthesis over Iron-Based Catalysts in a Slurry Reactor. Reaction Rates, Selectivities and Implications for Improving Hydrocarbon Productivity*. *Cat. Today*, 36, 335-345.
 24. Samuel, P., 2003, *GTL Technology - Challenges and Opportunities in Catalysis*, *Bulletin of the Catalysis Society of India* 2, 82-99
 25. Tapan K. Das, Whitney A. Conner, Jinlin Li, Gary Jacobs, Mark E. Dry, and Burtron H. Davis, 2005, *Fischer-Tropsch Synthesis: Kinetics and Effect of Water for a Co/SiO₂ Catalyst*, *Energy & Fuels*, 19, 1430-1439
 26. Tarhan, M. O, 1983, *Catalytic Reactor Design*, McGraw Hill, USA.
 27. Taskın, M. Ertan, 2007, *CFD simulation of transport and reaction in cylindrical catalyst particles*, Thesis, Worcester Polytechnic Institute, August

28. van der Laan, G. P., 1999, *Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis*, Tesis, University of Groningen.
29. Wang, Yi-Ning., Yuan-Yuan Xu, Hong-Wei Xiang, Yong-Wang Li,* and Bi-Jiang Zhang, 2001, *Modeling of Catalyst Pellets for Fischer-Tropsch Synthesis*, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 4324-4335
30. Wen, M.J. Thomson, S.H. Park, S.N. Rogak, M.F. Lightstone, 2004, *Study of soot growth in a plug flow reactor using a moving sectional model*, Proceedings of the Combustion Institute.
31. Westertep, K. R. et al., 1984, *Chemical Reactor Design and Operation*, McGraw Hill
32. Yang, Jun., Ying Liu, Jie Chang, Yi-Ning Wang, Liang Bai, Yuan-Yuan Xu, Hong-Wei Xiang, Yong-Wang Li, and Bing Zhong, 2003, *Detailed Kinetics of Fischer-Tropsch Synthesis on an Industrial Fe-Mn Catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 5066-5090
33. Zabaleta, Alfredo Guardo., 2007, *Computational Fluid Dynamics Studies in Heat and Mass Transfer Phenomena in Packed Bed Extraction and Reaction Equipment: Special Attention to Supercritical Fluids Technology*, Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.
34. <http://www.antaesgroupinc.com/Appendix%20-%20Supporting%20Calculations.pdf> (juni 2007)