



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS FISCHER-TROPSCH DENGAN MENGGUNAKAN
KATALIS Fe-Mn INDUSTRI**

SKRIPSI

IKA SUMANTI

0806367954

FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA

PROGRAM EKSTENSI TEKNIK KIMIA

DEPOK

JUNI 2011

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Ika Sumanti
NPM : 0806367954
Tanda Tangan :
Tanggal : 28 Juni 2011

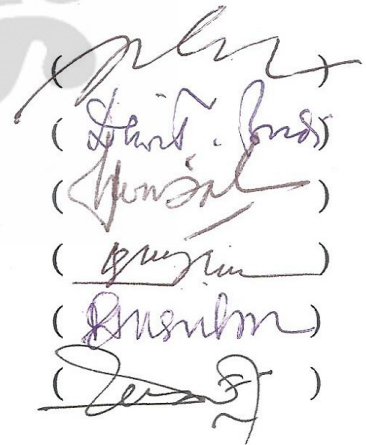
HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Ika Sumanti
NPM : 0806367954
Program Studi : Ekstensi Teknik Kimia
Judul Skripsi : Sintesis Fischer-Tropsch dengan menggunakan
Katalis Fe-Mn Industri

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing 1 : Dr.rer.nat. Ir. Yuswan Muharam, MT
Pembimbing 2 : Ir. Dewi Tristantini, MT.,PhD
Pembimbing 3 : Ir. Herizal, MT
Penguji 1 : Kamarza Mulia, PhD
Penguji 2 : Ir. Praswasti PDK Wulan, MT
Penguji 3 : Ir. Eva Fathul Karamah, MT



(*[Signature]*)
(*[Signature]*)
(*[Signature]*)
(*[Signature]*)
(*[Signature]*)
(*[Signature]*)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 28 Juni 2011

KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kehadirat Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya sehingga saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

1. Prof . Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI.
2. Dr.rer.nat. Ir. Yuswan Muharam, M.T dan Ir. Dewi Tristantini, MT., PhD selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini.
3. Ir. Yuliusman, M.Eng. selaku koordinator mata kuliah skripsi.
4. Ir. Sukirno, M. Eng. Selaku Pembimbing Akademik
5. Dr.Ir.Hadi Purnomo,M.Sc,DIC selaku Kepala Pusat PPPTMGB “LEMIGAS”.
6. Ir. Herizal, MT selaku pembimbing 3 yang telah banyak memberikan bimbingan, pengarahan selama melaksanakan penelitian.
7. Karyawan laboratorium preparasi dan uji aktivasi katalis LEMIGAS yang menyediakan waktu dan tenaga dalam proses penelitian.
8. Orang tua dan keluarga besar saya yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral.
9. Teman-teman Ekstensi Teknik Kimia 2008, dan sahabat yang telah membantu dan memberikan semangat kepada saya dalam menyelesaikan laporan seminar ini.

Semoga laporan skripsi ini dapat memberikan kontribusi yang berarti bagi perkembangan Fischer Tropsch.

Depok, Juni 2011

Penulis

ABSTRAK

Nama : Ika Sumanti

Program Studi : Teknik Kimia

Judul : Sintesis Fischer-Tropsch dengan menggunakan katalis Fe-Mn
Industri

Gas sintesis merupakan campuran gas hidrogen (H_2) dan gas karbon monoksida (CO) yang dapat dikonversi menjadi campuran hidrokarbon rantai panjang melalui sintesis Fischer-Tropsch (FT). Sintesis FT memerlukan rasio molar H_2/CO sekitar 1 yang berasal dari biomassa. Tujuan penelitian ini adalah membuat dan mempelajari kinerja katalis Fe-Mn untuk sintesis FT yang sudah diterapkan di industri. Sintesis FT dilakukan dalam reaktor *fixed bed* pada tekanan 20 bar dan suhu 250-280 °C. Karakterisasi katalis Fe-Mn industri dilakukan dengan X-Ray *Fluorescence* (XRF), X-Ray *Diffraction* (XRD), dan BET. Hasil penelitian menunjukkan bahwa rasio Fe:Mn dan suhu berpengaruh terhadap aktivitas dan selektivitas katalis. Dengan rasio Fe:Mn tinggi dalam katalis (3Fe:Mn)/AG konversi CO dan selektivitas CO_2 dibandingkan dengan katalis (Fe:3Mn)/AG. Peningkatan suhu reaksi juga menyebabkan meningkatnya konversi CO dan selektivitas produk. Dengan suhu 280 °C pada katalis (3Fe:Mn)/AG, selektivitas produk CH_4 , C_2 , C_3 , C_{6+} , CO_2 diperoleh, sedangkan pada suhu 250 °C hanya memberikan selektivitas C_{6+} dan CO_2 . Suhu optimum untuk katalis (3Fe:Mn)/AG adalah 280 °C.

Kata Kunci: Biomassa, Sintesis Fischer-Tropsch, Katalis Fe-Mn industri, Rasio Fe:Mn.

ABSTRACT

Name : Ika Sumanti

Study Program: Chemical Engineering

Title: Fischer-Tropsch Synthesis Using Fe-Mn Catalyst Industry

Synthesis gas is a mixture of hydrogen (H_2) and carbon monoxide (CO) which can be converted into a mixture of long chain hydrocarbons through Fischer-Tropsch synthesis (FT). FT synthesis requires H_2/CO molar ratio of about 1 derived from biomass. The purpose of this research is to create and study the performance of Fe-Mn catalysts for FT synthesis which has been applied in industry. FT synthesis performed in a fixed bed reactor at a pressure of 20 bar and a temperature of 250-280 °C. Characterization of Fe-Mn catalyst industry is done by X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD), and BET. The results showed that Fe:Mn ratio and temperature affect the catalyst activity and selectivity. With a Fe:Mn ratio is high in the catalyst (3Fe:Mn)/AG CO conversion and selectivity of CO_2 compared with the catalyst (Fe:3Mn)/AG. The increasing reaction temperature also caused the CO conversion and product selectivity to increase. With a temperature of 280 °C on the catalyst (3Fe:Mn)/AG, the product selectivity of CH_4 , C_2 , C_3 , C_{6+} , CO_2 were obtained, while at a temperature of 250 °C only C_{6+} selectivity and CO_2 were obtained. The optimum temperature for the catalyst (3Fe: Mn)/AG is 280 °C.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, Fe-Mn catalyst industry, promoters, copper, potassium

DAFTAR ISI

| | |
|---|----------|
| LEMBAR PENGESAHAN..... | ii |
| KATA PENGANTAR | iii |
| ABSTRAK | iv |
| ABSTRACT | v |
| DAFTAR ISI..... | vi |
| DAFTAR GAMBAR..... | ix |
| DAFTAR TABEL | xi |
| BAB 1 PENDAHULUAN..... | 1 |
| 1.1. Latar Belakang..... | 1 |
| 1.2. Perumusan Masalah | 2 |
| 1.3. Tujuan Penelitian..... | 2 |
| 1.4. Batasan Masalah..... | 2 |
| 1.5. Sistematika Penulisan | 3 |
| BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA | 4 |
| 2.1. Bahan Baku Gas Sintesis | 4 |
| 2.1.1. Gas Bumi..... | 4 |
| 2.1.2. Batubara..... | 4 |
| 2.1.3. Biomassa | 5 |
| 2.2. Proses Pembentukan Gas Sintesis | 5 |
| 2.2.1. Pirolisis..... | 5 |
| 2.2.2. Reduksi (Gasifikasi)..... | 5 |
| 2.3. Sintesis Fischer-Tropsch (FT)..... | 6 |
| 2.3.1. Reaksi Kimia Sintesis Fischer-Tropsch (FT) | 6 |
| 2.3.2. Mekanisme Reaksi Fischer-Tropsch..... | 7 |
| 2.3.3. <i>Water Gas Shift</i> (WGS)..... | 8 |
| 2.3.4. Distribusi Produk Fischer-Tropsch..... | 9 |
| 2.3.5. Katalis Sintesis Fischer-Tropsch | 9 |
| 2.3.5.1. Katalis Besi (Fe)..... | 10 |
| 2.3.5.2. Mangan (Mn)..... | 10 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3.5.3. Penyangga | 12 |
| 2.3.5.4. Promotor..... | 12 |
| 2.3.6. Karakterisasi Katalis | 13 |
| 2.3.6.1. X-Ray <i>Fluoresence</i> (XRF)..... | 13 |
| 2.3.6.2. Difraksi Sinar – X (XRD) | 14 |
| 2.3.6.3. Analisis Luas Permukaan dengan Metode BET..... | 15 |
| 2.3.7. Reaktor Fischer-Tropsch..... | 16 |
| 2.3.7.1.Reaktor Unggun Tetap (<i>Fixed Bed</i>)..... | 17 |
| 2.3.8. Pengaruh Kondisi Operasi..... | 19 |
| 2.3.8.1. Suhu | 19 |
| 2.3.8.2. Rasio H ₂ /CO | 20 |
| 2.3.9. Produk Sintesis FT | 20 |
| BAB 3 METODELOGI PENELITIAN | 22 |
| 3.1. Tahap Penelitian..... | 22 |
| 3.1.1. Preparasi Katalis | 23 |
| 3.1.1.1.Tahap Preprasi Katalis Fe-Mn Industri..... | 24 |
| 3.1.2. Tahap Karakterisasi Katalis..... | 25 |
| 3.1.2.1. X-Ray <i>Fluoresence</i> (XRF) | 25 |
| 3.1.2.2. X-Ray <i>Diffraction</i> (XRD) | 25 |
| 3.1.2.3.Luas Permukaan Dengan Metode BET..... | 25 |
| 3.2. Pengujian Katalis untuk Sintesis Fischer-Tropsch | 26 |
| 3.2.1. Uji Kebocoran..... | 26 |
| 3.2.2. Prosedur Percobaan..... | 26 |
| 3.2.3. Analisis Produk..... | 27 |
| 3.3. Alat dan Bahan..... | 27 |
| 3.3.1. Preparasi Katalis | 27 |
| 3.3.2. Karakterisasi Katalis | 28 |
| 3.3.3. Uji Aktivitas Katalis..... | 28 |
| BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN | 29 |
| 4.1. Preparasi Katalis..... | 29 |
| 4.2. Hasil Karakterisasi Katalis..... | 30 |
| 4.2.1. X-Ray <i>Flourecence</i> (XRF)..... | 30 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2.2. X-Ray Diffraction (XRD) | 32 |
| 4.2.3. Pengukuran Luas Permukaan | 33 |
| 4.3. Sintesis Fischer-Tropsch (FT)..... | 34 |
| 4.4. Uji Aktivitas Katalis | 37 |
| 4.4.1. Pengaruh Rasio Fe:Mn..... | 37 |
| 4.4.2. Pengaruh Suhu terhadap Aktivitas dan Selektivitas | 39 |
| 4.4.2.1. Pengaruh Suhu terhadap Konversi CO dan H ₂ | 39 |
| 4.4.2.2. Pengaruh Suhu terhadap Selektivitas Produk..... | 40 |
| BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN | 44 |
| 5.1. Kesimpulan | 44 |
| 5.2. Saran | 45 |
| DAFTAR PUSTAKA..... | 46 |
| Lampiran 1 | |
| Lampiran 2 | |
| Lampiran 3 | |
| Lampiran 4 | |
| Lampiran 5 | |
| Lampiran 6 | |

DAFTAR GAMBAR

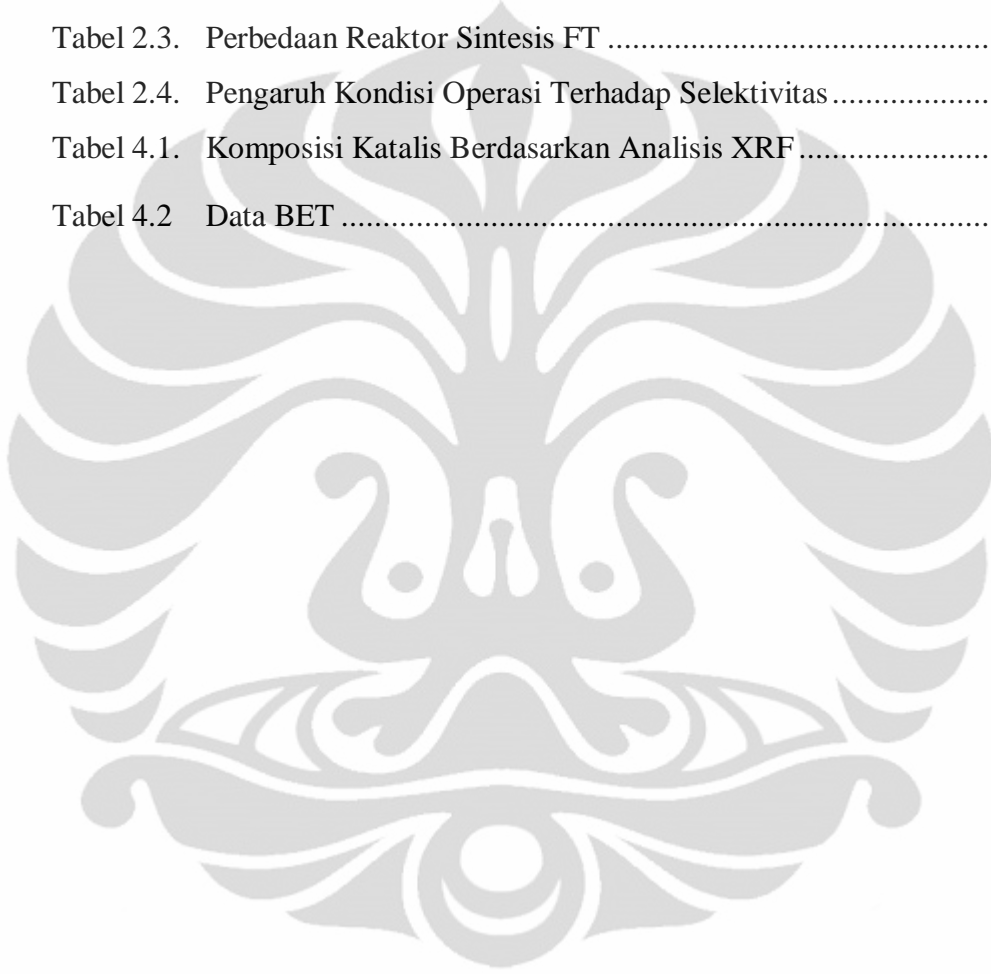
| | | |
|-------------|--|----|
| Gambar 2.1 | Pengamatan dan postulat kemisorpsi spesi selama sintesis FT | 7 |
| Gambar 2.2. | Mekanisme reaksi <i>water gas shift</i> melalui pembentukan spesies | 8 |
| Gambar 2.3. | Mekanisme reaksi <i>water gas shift</i> melalui oksidasi langsung | 8 |
| Gambar 2.4. | Distribusi AFS untuk produk FT | 9 |
| Gambar 2.5. | Peristiwa pada tabung sinar-X | 14 |
| Gambar 2.6. | Reaktor <i>Fixed Bed</i> | 18 |
| Gambar 3.1 | Diagram alir tahapan penelitian | 22 |
| Gambar 3.2 | Diagram alir preparasi katalis Fe-Mn Industri | 23 |
| Gambar 4.1 | Hasil Analisis XRD γ -Al ₂ O ₃ dan Katalis (3Fe:Mn)/AG, (Fe:3Mn)/AG dan (Fe:3Mn) | 32 |
| Gambar 4.2 | Diagram Alat <i>Reaction Engineering Catalyst Pilot Plant System</i> sebelum modifikasi | 35 |
| Gambar 4.3 | Diagram Alat <i>Reaction Engineering Catalyst Pilot Plant System</i> setelah modifikasi | 36 |
| Gambar 4.4 | Konversi Sintesis Fischer-Tropsch katalis (3Fe:Mn)/AG dan katalis (Fe:3Mn)/AG | 38 |
| Gambar 4.5 | Selektivitas Sintesis Fischer-Tropsch atalis (3Fe:Mn)/AG dan katalis (Fe:3Mn)/AG | 38 |
| Gambar 4.6 | Konversi CO dan H ₂ pada suhu 250 °C | 39 |
| Gambar 4.7 | Konversi CO dan H ₂ pada suhu 280 °C | 40 |
| Gambar 4.8 | Pengaruh Suhu terhadap konversi CO dan H ₂ | 40 |
| Gambar 4.9 | Selektivitas C ₆₊ pada suhu 250 °C | 41 |

| | |
|--|----|
| Gambar 4.10 Selektivitas CO ₂ pada suhu 250 °C | 41 |
| Gambar 4.11 Selektivitas produk pada suhu 280 °C | 42 |
| Gambar 4.12 Pengaruh Suhu terhadap selektivitas produk katalis (3Fe:Mn)/AG..... | 42 |



DAFTAR TABEL

| | |
|--|----|
| Tabel 2.1. <i>State Of The Art</i> Sintesis FT dengan Katalis Fe-.Mn | 11 |
| Tabel 2.2. Efek Promotor pada Katalis Besi (Fe) | 13 |
| Tabel 2.3. Perbedaan Reaktor Sintesis FT | 17 |
| Tabel 2.4. Pengaruh Kondisi Operasi Terhadap Selektivitas | 20 |
| Tabel 4.1. Komposisi Katalis Berdasarkan Analisis XRF | 30 |
| Tabel 4.2 Data BET | 33 |



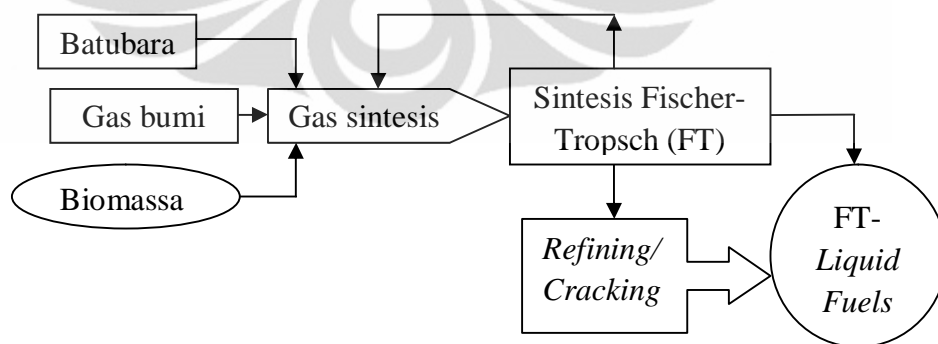
BAB 1 PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Sampai saat ini, kebutuhan bahan bakar minyak masih lebih banyak dipenuhi oleh bahan bakar yang berasal dari fosil. Dengan deposit yang terbatas dan tidak dapat diperbaharui, cepat atau lambat cadangan bahan bakar fosil pasti akan habis. Keterbatasan ini mendorong dilakukannya usaha penghematan dan pencarian sumber energi alternatif [Sardjoko, 1991].

Sumber energi alternatif yang berpotensi besar untuk dikembangkan adalah batubara, gas bumi dan biomassa. Ketiga sumber energi alternatif ini dapat dikonversi menjadi gas sintesis, yang merupakan campuran gas hidrogen (H_2) dan gas karbon monoksida (CO). Dari ketiga sumber energi alternatif tersebut, hanya biomassa yang memiliki karakter dapat diperbaharui. Biomassa adalah sumber energi terbarukan yang ramah lingkungan, karena gas-gas emisi yang berasal dari penggunaan biomassa akan diserap oleh biomassa lain yang baru tumbuh. Gas sintesis dari biomassa memiliki rasio H_2/CO sebesar 1 [Tristantini, 2006].

Gas sintesis dapat dikonversi menjadi campuran bahan bakar cair melalui sintesis Fischer Tropsch (FT). Skema proses sintesis Fischer Tropsch disajikan pada Gambar 1.1.



Gambar 1.1. Skema proses sintesis Fischer Tropsch [Tristantini, 2006]

Reaksi sintesis Fischer-Tropsch merupakan reaksi katalitik. Katalis komersial Fischer-Tropsch sendiri umumnya berbasis logam Fe dan Co. Katalis berbasis besi (Fe) adalah katalis yang disukai karena harganya murah dan menghasilkan parafin. Untuk meningkatkan kestabilan katalis berbasis Fe dalam sintesis FT digunakan Mangan (Mn) [Tao, 2007]. Kombinasi katalis Fe-Mn dapat menurunkan selektivitas metana dan mengarahkan terbentuknya rantai parafin yang lebih panjang. Selain itu, umumnya katalis Fe diberi promotor alkali, yaitu Kalium (K) dan *Copper* (Cu) meningkatkan stabilitas katalis.

1.2. Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka dapat dirumuskan masalah yang ingin diselesaikan yaitu bagaimana membuat katalis Fe-Mn industri FT dan menguji kinerjanya.

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

- Membuat dan mempelajari kinerja katalis berbasis besi (Fe)-Mangan (Mn) untuk sintesis Fischer-Tropsch, yang sudah diterapkan di industri. Katalis yang diperoleh diharapkan dapat meningkatkan selektivitas parafin rantai panjang.
- Mempelajari pengaruh suhu reaksi terhadap konversi CO dan selektivitas produk.

1.4. Batasan Masalah

- Gas sintesis yang digunakan diasumsikan berasal dari gasifikasi biomassa yaitu dengan rasio $H_2/CO \approx 1$ untuk sintesis Fischer-Tropsch menggunakan katalis Fe-Mn Industri.
- Seluruh reaksi berlangsung pada reaktor unggun tetap pada kondisi tunak.
- Variabel terikat adalah tekanan dan laju alir.
- Variabel bebas adalah suhu dan komposisi katalis Fe-Mn Industri.

1.5. Sistematika Penulisan

Dalam penulisan laporan ini terbagi dalam

Bab 1 PENDAHULUAN

Menjelaskan tentang latar belakang penulisan, tujuan penulisan, batasan masalah dan sistematika penulisan.

Bab 2 TINJAUAN PUSTAKA

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

Bab 3 METODELOGI

Membahas tentang metode penelitian

Bab 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Membahas hasil penelitian dan analisis terhadap hasil penelitian tersebut

Bab 5 KESIMPULAN DAN SARAN

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Bahan Baku Gas Sintesis

Gas sintesis merupakan campuran hidrogen (H_2) dan karbon monoksida (CO), dapat dibentuk dari beberapa sumber, yaitu batubara, gas bumi dan biomassa [Tristantini, 2006]. Berikut dibahas secara ringkas bahan baku gas sintesis tersebut.

2.1.1. Gas Bumi

Ditjen Listrik dan Pemanfaatan Energi [Ditjen Listrik dan Pemanfaatan Energi, 2009] menyatakan bahwa cadangan gas bumi Indonesia pada tahun 2008 berjumlah $1,7 \times 10^{14} \text{ ft}^3$, sedangkan tingkat produksi $2,9 \times 10^{12} \text{ ft}^3/\text{tahun}$. Sumber lain, Beyond Petroleum [Beyond Petroleum, 2009], menyatakan bahwa cadangan gas bumi Indonesia pada tahun 2008 sebesar $1,125 \times 10^{14} \text{ ft}^3$ atau dari 1,7% cadangan dunia, sedangkan tingkat produksi tahun 2008 sebesar $2,46 \times 10^{12} \text{ ft}^3$ atau 2,3% produksi dunia [Dirjen listrik dan pemanfaatan energi, 2009]. Gas sintesis dari gas bumi memiliki rasio H_2/CO gas bumi = 1,8-2,3.

2.1.2. Batubara

Ditjen Listrik dan Pemanfaatan Energi [Ditjen Listrik dan Pemanfaatan Energi, 2009] menyatakan bahwa cadangan batubara Indonesia pada tahun 2008 berjumlah $2,098 \times 10^{10} \text{ ton}$, sedangkan tingkat produksi $2,29 \times 10^8 \text{ ton/tahun}$. Beyond Petroleum [Beyond Petroleum, 2009] menyatakan bahwa cadangan batubara Indonesia pada tahun 2008 berjumlah $4,328 \times 10^9 \text{ ton}$ atau 0,5% cadangan dunia, sedangkan tingkat produksi pada tahun 2008 mencapai $1,41 \times 10^8$ ekuivalen ton minyak/tahun atau $1,92 \times 10^8 \text{ ton/tahun}$ atau 4,2% produksi dunia [Dirjen listrik dan pemanfaatan energi, 2009]. Gas sintesis dari batubara memiliki rasio H_2/CO berkisar 0,6-0,8.

2.1.3. Biomassa

Sumber biomas tersebar di seluruh wilayah baik yang berupa produksi hasil hutan maupun limbah pertanian. Potensi produksi biomas diperkirakan sebesar $246,3 \times 10^6$ ton per tahun dengan perincian : hasil hutan sebesar $217,0 \times 10^6$ ton per tahun dan limbah pertanian sebesar $29,3 \times 10^6$ ton per tahun [Riyanto, 1989]. Gasifikasi untuk biomassa memiliki rasio H_2/CO berkisar 0,8-1,9 [Tristantini, 2006].

2.2. Proses Pembentukan Gas Sintesis

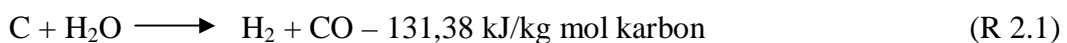
Proses pembuatan gas sintesis terdiri dari pirolisis dan gasifikasi. Berikut dijelaskan secara ringkas:

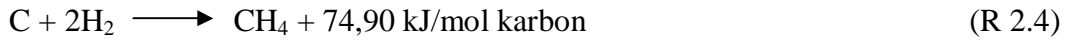
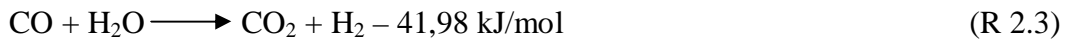
2.2.1. Pirolisis

Pada pirolisis, pemisahan *volatile matters* (uap air, cairan organik, dan gas yang tidak terkondensasi) dari arang atau padatan karbon bahan bakar juga menggunakan panas yang diserap dari proses oksidasi. Pirolisis atau devolatilisasi disebut juga sebagai gasifikasi parsial. Suatu rangkaian proses fisik dan kimia terjadi selama proses pirolisis yang dimulai secara lambat pada temperatur 700 °C. Komposisi produk yang tersusun merupakan fungsi temperatur, tekanan, dan komposisi gas selama pirolisis berlangsung. Proses pirolisis dimulai pada temperatur sekitar 230 °C, ketika komponen yang tidak stabil secara termal, seperti lignin pada biomassa dan *volatile matters* pada batubara, pecah dan menguap bersamaan dengan komponen lainnya. Produk pirolisis umumnya terdiri dari tiga jenis, yaitu gas ringan (H_2 , CO , CO_2 , H_2O , dan CH_4), tar, dan arang.

2.2.2. Reduksi (Gasifikasi)

Reduksi atau gasifikasi melibatkan suatu rangkaian reaksi endotermik yang disokong oleh panas yang diproduksi dari reaksi pembakaran. Produk yang dihasilkan pada proses ini adalah gas bakar, seperti H_2 , CO , dan CH_4 . Reaksi berikut ini merupakan empat reaksi yang umum terlibat pada gasifikasi.





2.3. Sintesis Fischer-Tropsch (FT)

Reaksi FT adalah konversi gas sintesis menjadi campuran hidrokarbon rantai panjang. Jenis katalis, jenis reaktor, rasio H_2/CO , dan kondisi operasi merupakan faktor yang menentukan jenis produk yang dihasilkan

Reaksi pertumbuhan rantai *Fischer Tropsch* (FT) dapat menghasilkan produk yang berada pada rentang: hidrokarbon ringan (C_1 dan C_2), LPG (C_3 - C_4), nafta (C_5 - C_{12}), diesel (C_{13} - C_{19}), dan *wax* (C_{20+}). Saat ini sintesis FT dioperasikan secara komersial oleh Sasol Afrika Selatan (berbasis batubara) dan Shell Malaysia (berbasis gas alam).

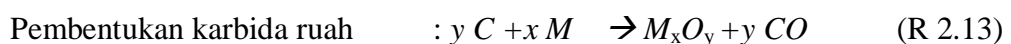
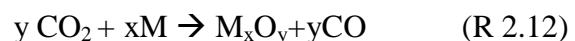
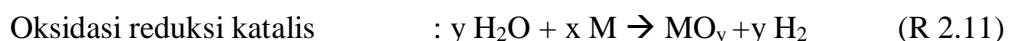
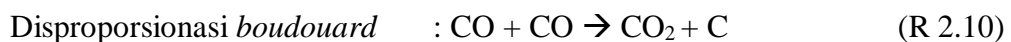
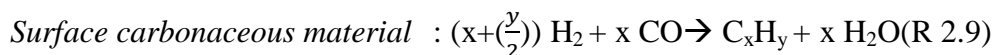
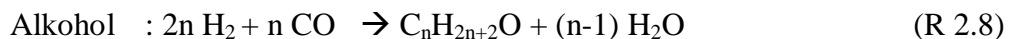
2.3.1. Reaksi Kimia sintesis Fischer-Tropsch (FT)

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

- Reaksi utama



- Reaksi samping



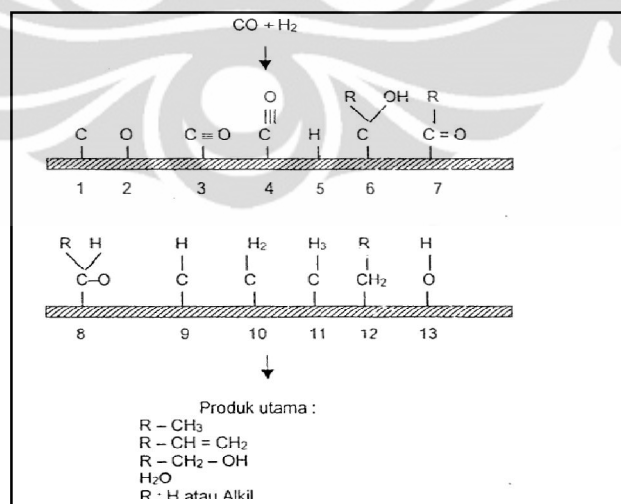
Secara termodinamika energi bebas Gibbs standar (ΔG°), untuk reaksi-reaksi di atas semuanya berharga negatif, sehingga secara teoritis adalah mungkin untuk mendapatkan berbagai variasi hidrokarbon.

2.3.2. 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

Pengamatan dan postulasi spesi di permukaan katalis selama sintesis FT ditunjukkan pada Gambar 2.1. Gambar ini menunjukkan bagian berupa reaktan teradsorpsi: 1,2,3,4,5; *intermediate* dengan kandungan oksigen: 6,7,8; dari intermediet hidrokarbon: 9,10,11,12. Beberapa senyawa tersebut merupakan monomer memungkinkan lebih lanjut bereaksi sehingga pertumbuhan rantai terjadi [Tristantini, 2006].

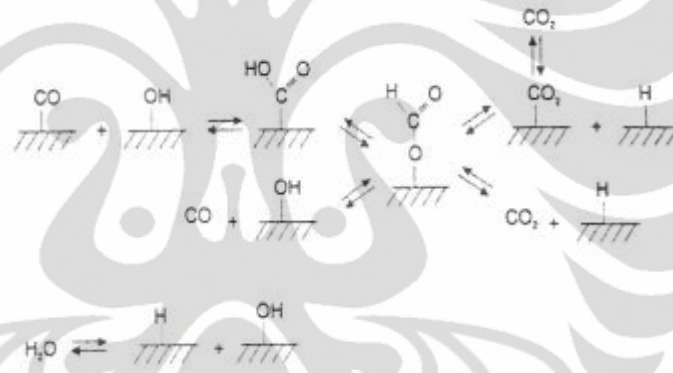


Gambar 2.1 Pengamatan dan postulat kemisorpsi spesi selama sintesis FT

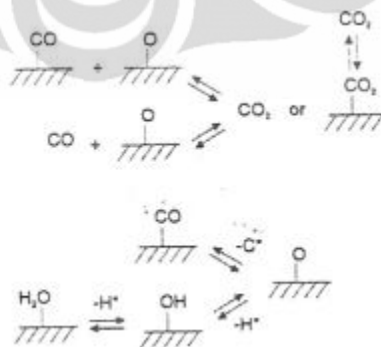
[Tristantini, 2006]

2.3.3. Water Gas Shift (WGS)

Reaksi *water gas shift* (WGS) pada katalis besi dan katalis kobalt menunjukkan pergeseran pembentukan spesies. Mekanisme pembentukan ditunjukkan pada Gambar 2.2. Pembentukan spesies dapat dibentuk oleh reaksi antara spesies hidroksil atau air dan karbon monoksida dalam fase gas atau dalam keadaan teradsorpsi. *Intermediate* hidroksil dapat dibentuk oleh dekomposisi air. Pembentukan *intermediate* berkurang teradsorpsi menjadi gas karbon dioksida. Mekanisme dengan oksidasi langsung pada adsorpsi gas CO menjadi CO₂ (disajikan pada Gambar 2.3) lebih masuk akal dalam kaitannya dengan sintesis FT pada katalis besi. *Intermediate* Oksigen dapat dibentuk dari pemisahan air atau CO [Tristantini, 2006].



Gambar 2.2. Mekanisme reaksi *water gas shift* melalui pembentukan spesies [Tristantini, 2006]



Gambar 2.3. Mekanisme reaksi *water gas shift* melalui oksidasi langsung [Tristantini, 2006]

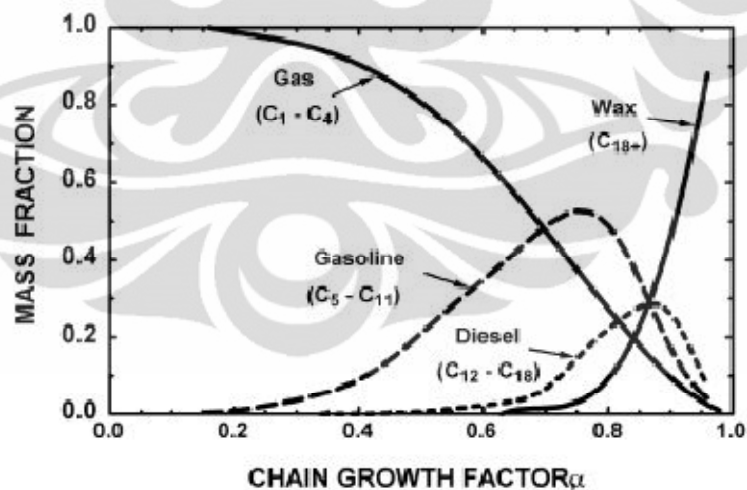
2.3.4. Distribusi Produk Fischer-Tropsch

Salah satu fungsi adanya mekanisme reaksi adalah untuk membangun ekspresi distribusi produk. Mekanisme reaksi sintesis FT 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]:

$$\text{Log}(W_n/n) = n \log \alpha + \log((1-\alpha)^2/\alpha) \quad (2.1)$$

Dengan W_n adalah fraksi massa dari jumlah karbon n di produk dan α adalah kemungkinan pertumbuhan rantai dalam mekanisme tersebut. Tipikal kurva AFS untuk $\alpha = 0,8$.

Ketergantungan distribusi terhadap α , yang mengindikasikan bahwa nafta ringan (gasolin) 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 2.4. Kilang GTL biasanya berusaha menggunakan nilai α lebih dari 0,95.



Gambar 2.4. Distribusi AFS untuk produk FT [Srivastava, *et al.*, 1990]

2.3.5. Katalis Sintesis Fischer-Tropsch

Diantara logam-logam katalis atau substansi aktif yang dapat dipakai untuk sintesis FT, logam-logam besi, kobalt, nikel dan rutenim merupakan substansi katalis yang paling aktif. Dibawah kondisi reaksi sintesis FT, logam-

logam tersebut kemungkinan besar berada dalam bentuk logam, oksida, atau karbida. Peristiwa adsorpsi fisika atau kimia terhadap senyawa gas sintesis terjadi dengan bentuk-bentuk senyawa logam diatas.

2.3.5.1. Katalis Besi (Fe)

Dibandingkan dengan katalis berbasis kobalt, katalis berbasis besi memiliki keaktifan yang relatif lebih tinggi untuk reaksi formasi oksigenat, terutama alkohol, aldehid, keton, ester, dan sejumlah kecil asam [Teng, 2006]. Katalis Fe membutuhkan promotor alkali untuk aktif dan stabil. Katalis besi dengan promotor alkali telah diterapkan dalam industri sintesis FT selama bertahun-tahun [Rao, 1992].

2.3.5.2. Mangan (Mn)

Mangan (Mn) telah banyak digunakan sebagai salah satu promotor untuk sintesis FT pada katalis besi. Mangan dapat menurunkan selektivitas metana dan mempromosikan pembentukan olefin, bahkan pada rasio Fe/Mn tinggi, promotor Mn juga dapat meningkatkan dispersi α -Fe₂O₃ dan menekan pertumbuhan rantai serta sebagai pemicu hidrogenasi produk FTS primer, dan meningkatkan selektivitas olefin ringan. Mn sebagai promotor elektronik, mempromosikan disosiasi adsorpsi CO dan meningkatkan selektivitas olefin dalam fasa gas, dan menggeser produk kearah hidrokarbon rantai lebih panjang [Tao, 2007].

Berikut adalah *State Of The Art* Sintesis Fischer-Tropsch dengan menggunakan katalis Fe-Mn disajikan dalam Tabel 2.1.

Tabel 2.1. State Of The Art Sintesis Fischer-Tropsch dengan menggunakan Katalis Fe-Mn

| No | Peneliti (tahun) | Judul Jurnal | Reaktor/ Katalis | Kondisi Operasi | Hasil |
|----|---------------------------------------|--|--|--|---|
| 1 | Tao, Zhichao <i>et al</i> (2007) | <i>Effect of calcinations behaviors on precipitated iron–manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst</i> | Reaktor <i>Slurry bed</i> / Katalis Fe-Mn | H ₂ /CO = 0,67 P= 1,5 Mpa T = 270-500 °C | Kondisi optimal pada T= 300 °C, menghasilkan <ul style="list-style-type: none"> • Konversi CO= 41,5% • Selektivitas produk CH₄= 9,9 %, C₂= 12,3%, C₃= 17,3%, C₄=13,3% C₅₊=47,2% |
| 2 | Tao, Zhichao <i>et al</i> (2006) | <i>Effect of manganese on a potassium-promoted iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst</i> | <i>Continuous stirred tank reactor (CSTR)</i> / Katalis Fe/Mn/K | H ₂ /CO = 0,67 P= 1,5 Mpa T = 250 °C | Kondisi optimal pada T= 312 °C Fe:Mn=50:50, menghasilkan <ul style="list-style-type: none"> • Konversi CO= 28% • Selektivitas produk CH₄= 4,2%, C₂-C₄= 20,2%, C₅ -C₁₁= 29,7%, C₁₂-C₁₈= 16,4%, C₁₉₊=29,5% dan olefin C₂-C₄= 78,9%, C₅ -C₁₁= 76,8% |
| 3 | Mirzaei, Ali.A <i>et al</i> , 2008 | <i>Fischer-Tropsch Synthesis over Iron Manganese Catalysts: Effect of Preparation and Operating Conditions on Catalyst Performance</i> | Reaktor <i>fixed bed</i> / Katalis Fe/Mn/Al ₂ O ₃ | H ₂ /CO = 0,67 P= 1-14 bar T = 260-420 °C | Kondisi optimal pada Fe:Mn=1, P= 6 bar T= 360 °C, menghasilkan <ul style="list-style-type: none"> • Konversi CO= 87,4% • Selektivitas produk CH₄= 30,5 %, C₂= 38%, C₃= 13,1%, C₄=5,5% dan C₅₊=6,9% |

2.3.5.3. Penyangga

Penyangga katalis memiliki berbagai fungsi. Namun, fungsi utama dari penyangga adalah untuk menyediakan luas permukaan yang besar bagi inti aktif. Fungsi penyangga yang lain adalah sebagai permukaan yang stabil tempat inti aktif terdispersi sedemikian rupa sehingga *sintering* dapat dikurangi. Dengan demikian penyangga harus tahan terhadap pertumbuhan kristal disebabkan panas, yang artinya harus memiliki titik lebur yang tinggi atau minimal lebih tinggi daripada titik lebur inti aktif. Senyawa oksida yang memiliki titik lebur tinggi sehingga biasa digunakan sebagai penyangga. Salah satu senyawa oksida yang dapat berfungsi sebagai penyangga adalah alumina [Nasikin, 2006].

Gamma alumina

Gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) merupakan material sangat penting dalam katalisis. Digunakan sebagai katalis dalam konversi hidrokarbon (penyulingan minyak bumi), dan sebagai support katalis. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adalah stoikiometri aluminium oksida dengan struktur spinel.

Sifat $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebagai *spons* reaktif karena dapat menyimpan dan melepaskan air dalam cara yang reaktif, serta ketersediaan H dan O pada permukaan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kemungkinan memiliki implikasi yang signifikan untuk memahami sifat katalitik yang luar biasa dari bahan ini. Fasa Al_2O_3 memiliki luas permukaan yang besar dan sifat keasaman yang tinggi [Nasikin, 2010]. Dalam sintesis FT alumina digunakan sebagai promotor struktur katalis untuk menyediakan luas permukaan bagi inti aktif katalis [Tristantini, 2006].

2.3.5.4. Promotor

Promotor merupakan senyawa ketiga yang ditambahkan, biasanya dalam jumlah yang kecil untuk meningkatkan aktivitas, selektivitas, dan stabilitas yang diinginkan dari katalis yang dibuat. Dalam perancangan katalis, promotor ditujukan untuk membantu penyangga dan inti aktif. Penggunaan promotor sangat sering dilakukan pada penyangga yang berbentuk senyawa oksida.

Pada prinsipnya promotor tidak mempengaruhi selektivitas produk karena hanya meningkatkan jumlah inti aktif dalam sebuah material katalis. Efek

promotor pada katalis besi ditampilkan dalam Tabel 2.2. Promotor yang biasa digunakan dalam proses sintesis FT:

a. Kalium (K)

Kalium dapat meningkatkan adsorpsi pemisahan CO dan meningkatkan kegiatan sintesis FT dan WGS katalitik. Kalium juga dapat meningkatkan selektivitas untuk olefin dan menekan pembentukan metana. Namun, kalium yang berlebihan dapat memfasilitasi karbon deaktivasi katalis dan menginduksi deposisi [Tao, 2007].

b. Copper (Cu)

Cu digunakan untuk mempromosikan proses karburisasi.

Tabel 2.2. Efek Promotor pada Katalis Besi (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 <i>interface</i> /logam |
| TiO ₂ | | Menurunkan pengurangan campuran oksida |
| La ₂ O ₃ | Meningkatkan laju reaksi | Menandai permukaan logam |
| Y ₂ O ₃ | | Meningkatkan adsorpsi CO |
| ThO ₂ | | Menurunkan keasaman <i>support</i> |
| Cu | Meningkatkan laju pengurangan Fe | Mendisosiasi H ₂ |

[Anderson and Boudord, 1981; Thomas, 1999; Oukaci, 1999; Bukur, 2002; Dry, 2002]

2.3.6. Karakterisasi Katalis

Katalis yang telah dibuat perlu diuji apakah karakter katalis tersebut sudah sesuai dengan struktur yang diinginkan sewaktu rancangan katalis dibuat atau tidak.

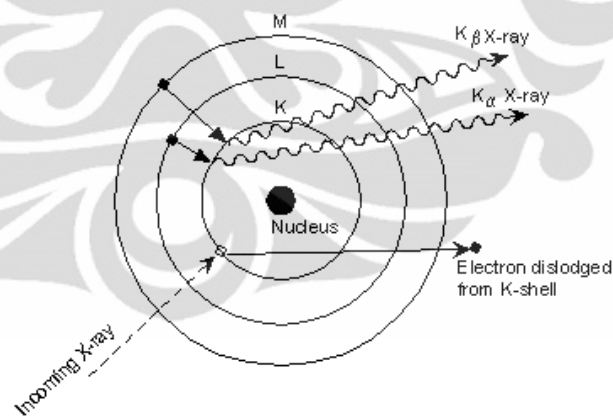
2.3.6.1. X-Ray Fluorescence (XRF)

Teknik fluoresensi sinar-X (XRF) merupakan suatu teknik analisis yang dapat menganalisa unsur-unsur yang membangun suatu material. Teknik ini juga

dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi unsur berdasarkan pada panjang gelombang dan jumlah sinar-X yang dipancarkan kembali setelah suatu material ditembak dengan sinar-X berenergi tinggi.

Prinsip XRF adalah menembaki radiasi foton elektromagnetik ke material yang diteliti. Radiasi elektromagnetik yang dipancarkan akan berinteraksi dengan elektron yang berada di kulit K suatu unsur. Elektron yang berada di kulit K akan memiliki energi kinetik yang cukup untuk melepaskan diri dari ikatan inti, sehingga elektron itu akan terpelempar keluar.

Pada teknik XRF digunakan sinar-X dari tabung pembangkit sinar-X untuk mengeluarkan elektron dari kulit bagian dalam untuk menghasilkan sinar-X baru dari sampel yang di analisis. Untuk setiap atom didalam sampel, intensitas dari karakteristik sinar-X tersebut sebanding dengan jumlah (konsentrasi) atom didalam sampel. Intensitas sinar-X karakteristik dari setiap unsur, dibandingkan dengan suatu standar yang diketahui konsentrasinya, sehingga konsentrasi unsur dalam sampel bisa ditentukan [Jenkins, 1999].



Gambar 2.5. Peristiwa pada tabung sinar-X [Jenkins, 1999]

2.3.6.2. Difraksi Sinar – X (XRD)

Difraksi sinar X dimaksudkan untuk mengidentifikasi fasa *bulk* suatu katalis dan menentukan sifat kristal atau kristalinitas dari suatu katalis. Pada analisis XRD, kristal katalis akan memantulkan sinar X yang dikirimkan dari sumber dan diterima oleh detektor. Dengan memvariasikan sudut kedatangan

sinar X maka spektrum pemantulan adalah spesifik yang berhubungan langsung dengan *lattice spacing* dari kristal yang dianalisis. Pola difraksi diplotkan berdasarkan intensitas peak yang menyatakan peta parameter kisi kristal atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi 2θ , dengan θ menyatakan sudut difraksi berdasarkan persamaan Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin \theta \quad (2.2)$$

persamaan (2.2) menyatakan hukum Bragg, dilakukan berdasarkan asumsi bahwa permukaan sinar X yang dipantulkan adalah datar.

Kristalinitas dapat juga ditentukan dengan XRD melalui perbandingan intensitas atau luas *peak* sampel dengan intensitas atau luas *peak* standar yang ditunjukkan pada persamaan (2.3):

$$\text{Kristalinitas} = \frac{\text{Intensitas peak hkl sampel}}{\text{intensitas peak hkl standar}} 100\% \quad (2.3)$$

Lebar peak XRD adalah fungsi dari ukuran partikel, maka ukuran kristal dinyatakan dalam persamaan Scherrer berikut:

$$\text{Ukuran kristalinitas} = \frac{K\lambda}{(B^2 - b^2)^{1/2}} \quad (2.4)$$

Dengan $K = 1$, B adalah lebar *peak* untuk jalur difraksi pada sudut 2θ , b adalah instrument peak broadening ($0,1^\circ$), dan λ adalah panjang gelombang pada $0,154$ nm. Suku $(B^2 - b^2)^{1/2}$ adalah lebar *peak* untuk *corrected instrumental broadening* [Nasikin, 2006].

2.3.6.3. Analisis Luas Permukaan dengan Metode BET

Pengukuran luas permukaan katalis dengan adsorpsi N_2 menurut prinsip Brunauer-Emmet-Teller (BET). Konsep BET adalah perluasan dari teori Langmuir dengan hipotesis berikut:

- a) Molekul gas menyerap secara fisik pada lapisan solid yang tak terhingga
- b) Tidak ada interaksi antara setiap lapisan adsorpsi.

Persamaan BET ditunjukkan sebagai berikut:

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{v_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m} \quad (2.5)$$

Dengan

P : tekanan

P₀ : tekanan jenuh

v : volume gas yang teradsorpsi pada tetapan tetap [m³]

v_m : volume gas yang diadsorpsi pada lapisan monolayer [m³]

c : konstan BET , yang dinyatakan oleh (2.6):

$$c = \exp\left(\frac{\Delta H_i^0}{RT}\right) \quad (2.6)$$

ΔH_i^0 adalah panas adsorpsi untuk lapisan pertama [J/mol] dan ΔH_1^0 adalah untuk lapisan kedua yang lebih tinggi dan panas pencairan, [J/mol].

Persamaan 2.5 adalah adsorpsi isoterm dan dapat diplot sebagai garis lurus dengan $1/v [(P_0 / P)]$ pada sumbu-y dan P/P_0 pada sumbu-x. Hubungan linier dari persamaan ini yang dibuat hanya dalam kisaran $0,05 < P/P_0 < 0,35$. Nilai *slope* s dan *y intercept* i dari garis digunakan untuk menghitung kuantitas gas *monolayer* yang teradsorpsi v_m dan c konstanta BET. Jika volume *monolayer* teradsorpsi v_m [m³] pada suhu dan tekanan standar, *specific surface area* S_g [m²/g] disajikan dalam persamaan 2.7 [Tristantini, 2006].

$$S_g = \frac{v_m N_A \tau}{v_{ig} w} \quad (2.7)$$

dengan

N_A : konstanta Avogadro, daerah yang diduduki oleh satu molekul teradsorpsi (m²)

V_{ig} : volume satu mol gas ideal pada suhu dan tekanan standar, (m³/mol)

w : berat katalis (g).

2.3.7. Reaktor Fischer-Tropsch

Tipe reaktor yang banyak dikenal dan digunakan dalam proses FT adalah reaktor *fixed bed*, *circulating bed*, dan *slurry bed* [Davis, 2002; Sie, 1999]. Perbedaan ketiga reaktor sintesis Fischer-Tropsch ini disajikan dalam Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Perbedaan Reaktor Sintesis FT

| <i>Fixed bed</i> | <i>Circulating bed</i> | <i>Slurry bed</i> |
|---|---|---|
| Transfer panas terbatas | Transfer panas baik | Temperatur <i>uniform</i> , transfer panas baik |
| - | Dapat mengganti katalis selama proses | Dapat mengganti katalis selama proses |
| Desain reaktor sederhana | Desain reaktor rumit | Desain reaktor sederhana |
| Produk: fraksi berat/diesel | Produk: fraksi ringan/nafta, diesel | Produk: fraksi berat/diesel |
| 1500-5000 BPD/train | 1600-6500 BPD/train | 10000-20000 BPD/train |
| Konversi rendah (50%) | Konversi sedang (77-85 %) | Konversi tinggi (90%) |
| Biaya sedang | Biaya tinggi | Biaya murah |
| <i>Problem: hot spot, pressure drop</i> | <i>Problem: dimensi reaktor besar dan rumit</i> | <i>Problem: separasi katalis/wax</i> |
| Temperatur 180-250 °C | 300-350 °C | 180-250 °C |
| Tekanan 10-45 atm | 20-30 atm | 10-45 atm |

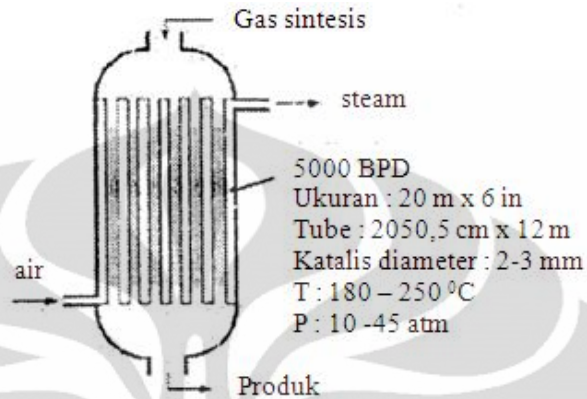
[Sie, 1999]

2.3.7.1. Reaktor Unggun Tetap (*Fixed Bed*)

Reaktor *Fixed bed* pada awalnya digunakan oleh Fischer dan Tropsch dan Sasol. Gambar 2.7 menunjukkan tipikal reaktor *vessel* (diameter 6 m, tinggi 20 m) berisi 2000 tabung, masing-masing diameter 5 cm dan panjang 12 m. Ukuran partikel katalis 2-3 mm dan beroperasi pada kisaran 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. Tabung 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 tabung. 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%/pass (membatasi kenaikan temperatur) dan

membutuhkan *recycle* reaktan yang tidak terkonversi. Walaupun demikian reaktor ini masih merupakan pilihan untuk kilang *Gas To Liquid* (GTL) terutama untuk skala kecil.



Gambar 2.6. Reaktor *fixed bed* [Sie, 1999]

Fixed bed reactor katalitik dapat didefinisikan sebagai suatu tabung silindrikal yang dapat diisi dengan partikel-partikel katalis. Selama operasi, gas atau liquid atau keduanya akan melewati *tube* dan partikel-partikel katalis, sehingga akan terjadi reaksi.

1. *Fixed bed reactor* merupakan reaktor yang dalam prosesnya mempunyai prinsip kerja pengontakan langsung antara pereaktan dengan partikel-partikel katalis.
2. *Fixed bed reactor* biasanya digunakan untuk umpan (pereaktan) yang mempunyai viskositas kecil.

Kelebihan reaktor unggun tetap

- Dapat digunakan untuk mereaksikan dua macam gas sekaligus.
- Kapasitas produksi cukup tinggi.
- Pemakaian tidak terbatas pada kondisi reaksi tertentu (eksoterm atau endoterm) sehingga pemakaian lebih fleksibel.
- Aliran fluida mendekati *plug flow*, sehingga dapat diperoleh hasil konversi yang tinggi.
- *Pressure drop* rendah.

- Oleh karena adanya *hold-up* yang tinggi, maka menghasilkan pencampuran radial yang lebih baik dan tidak ditemukan pembentukan saluran (*channeling*).
- Pemasokan katalis per unit volum reaktor besar.
- *Hold up liquid* tinggi.
- Katalis benar-benar dibasahi.
- Kontrol temperatur lebih baik.
- Transfer massa *gas-liquid* lebih tinggi daripada reaktor *trickle bed* karena interaksi *gas-liquid* lebih besar.

Kekurangan reaktor unggun tetap

- Resistansi difusi intra partikel sangat besar.
- *Rate* transfer massa dan transfer panas rendah.
- Pemindahan katalis sangat sulit dan memerlukan *shut down* alat.
- Konversi lebih rendah.
- Ada kemungkinan terjadi reaksi samping homogen pada *liquid*.

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 unggun tetap (*fixed bed*). Penggunaan reaktor unggun tetap telah berkembang dari industri kimia dasar, industri petrokimia sampai proses penyulingan atau pemurnian minyak bumi.

2.3.8. Pengaruh Kondisi Operasi

2.3.8.1. Suhu

Beberapa peneliti telah mengamati peningkatan rasio olefin terhadap parafin katalis besi yang dipretisipitasikan dengan promotor kalium terjadi dengan meningkatnya suhu. Namun, beberapa penulis melaporkan penurunan selektivitas olefin terjadi dengan meningkatnya suhu untuk *powder* besi bukan golongan alkali oksida [Tristantini, 2006]. Tabel 2.4 menunjukkan pengaruh umum dari perbedaan parameter terhadap selektivitas.

Tabel 2.4. Pengaruh Kondisi Operasi Terhadap Selektivitas

| Parameter | Rantai panjang | Rantai bercabang | Selektivitas Olefin | Selektivitas Alkohol | Selektivitas Metana | Deposisi Karbon |
|-------------------------------------|----------------|------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| Suhu | ↓ | ↑ | * | ↓ | ↑ | ↑ |
| Tekanan | ↑ | ↓ | * | ↑ | ↓ | * |
| Rasio H ₂ /CO | ↓ | | ↓ | ↓ | ↑ | ↓ |
| Konversi | * | * | ↓ | ↓ | ↑ | ↑ |
| Laju Alir | * | * | ↑ | ↑ | ↓ | * |
| Kandungan alkali dalam katalis besi | ↑ | ↓ | ↑ | ↑ | ↓ | ↑ |

[Tristantini, 2006]

Catatan: Meningkatkan dengan meningkatnya parameter: ↑. Menurun dengan menurunnya parameter: ↓. Reaksi kompleks: *

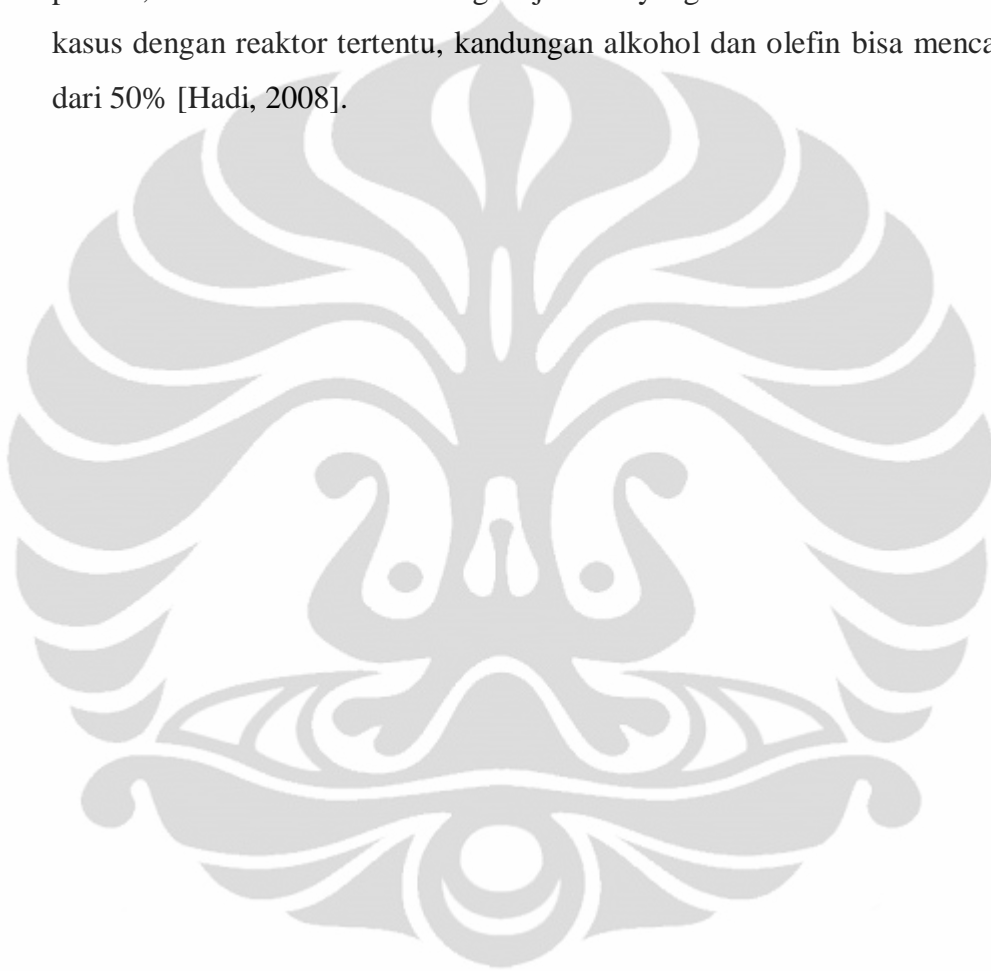
2.3.8.2. Rasio H₂/CO

Banyak penelitian menunjukkan bahwa pergeseran selektivitas produk menjadi produk-produk yang lebih berat dan lebih *oxygenates* terjadi dengan meningkatnya tekanan total. Namun, meningkatkan rasio H₂/CO dalam hidrokarbon ringan dapat menurunkan kandungan olefin. Donnelly dan Satterfield [Donnelly, 1989] mengamati penurunan rasio olefin untuk parafin pada rasio 6-1 dengan meningkatkan rasio H₂/CO dari 0,3 sampai 4. Schulz [Schulz, 1999] menyebutkan bahwa dengan menurunkan rasio H₂/CO probabilitas pertumbuhan rantai akan menuju nilai yang lebih tinggi [Tristantini, 2006].

2.3.9. Produk Sintesis FT

Produk hidrokarbon dari sintesis FT terutama untuk reaktor *slurry* 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 C_{30} . Produk berat (*wax*) berupa C_{20+} termasuk juga hidrokarbon dengan titik didih di atas $600\text{ }^{\circ}\text{F}$ seperti *vacuum gas oil* sampai *heavy paraffin* dengan penurunan jumlah sampai C_{10} . 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% [Hadi, 2008].



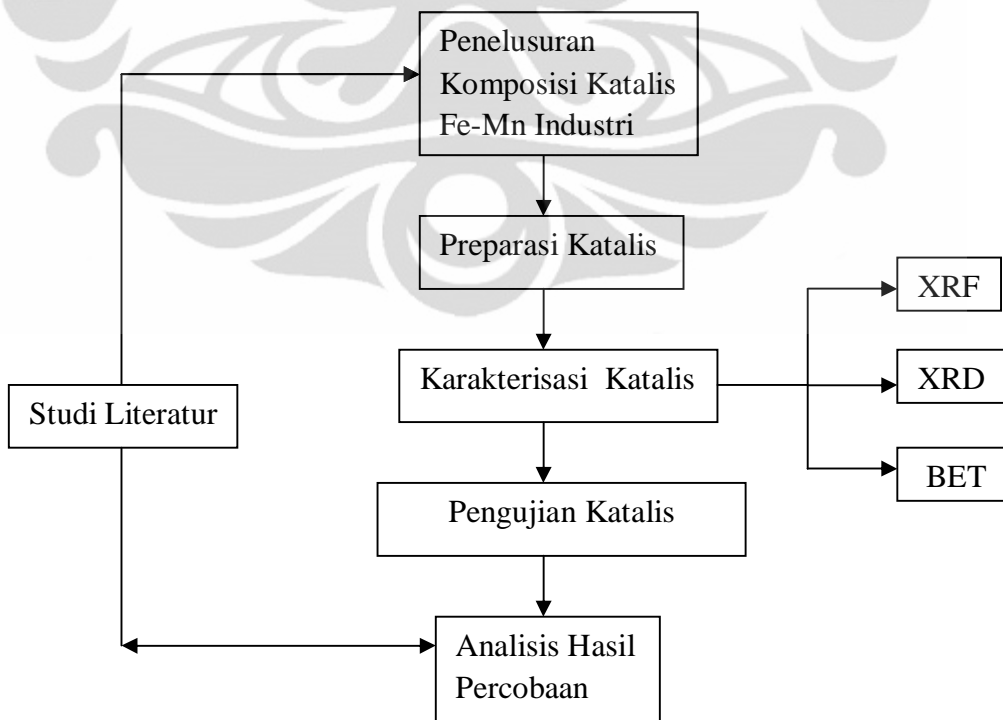
BAB 3 METODELOGI PENELITIAN

3.1. Tahap Penelitian

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

1. Studi literatur. Dalam studi literatur ini dilakukan penelusuran komposisi katalis untuk sintesis Fischer-Tropsch (FT) yang digunakan di industri.
2. Preparasi katalis
3. Karakterisasi katalis
4. Pengujian katalis Fe-Mn Industri

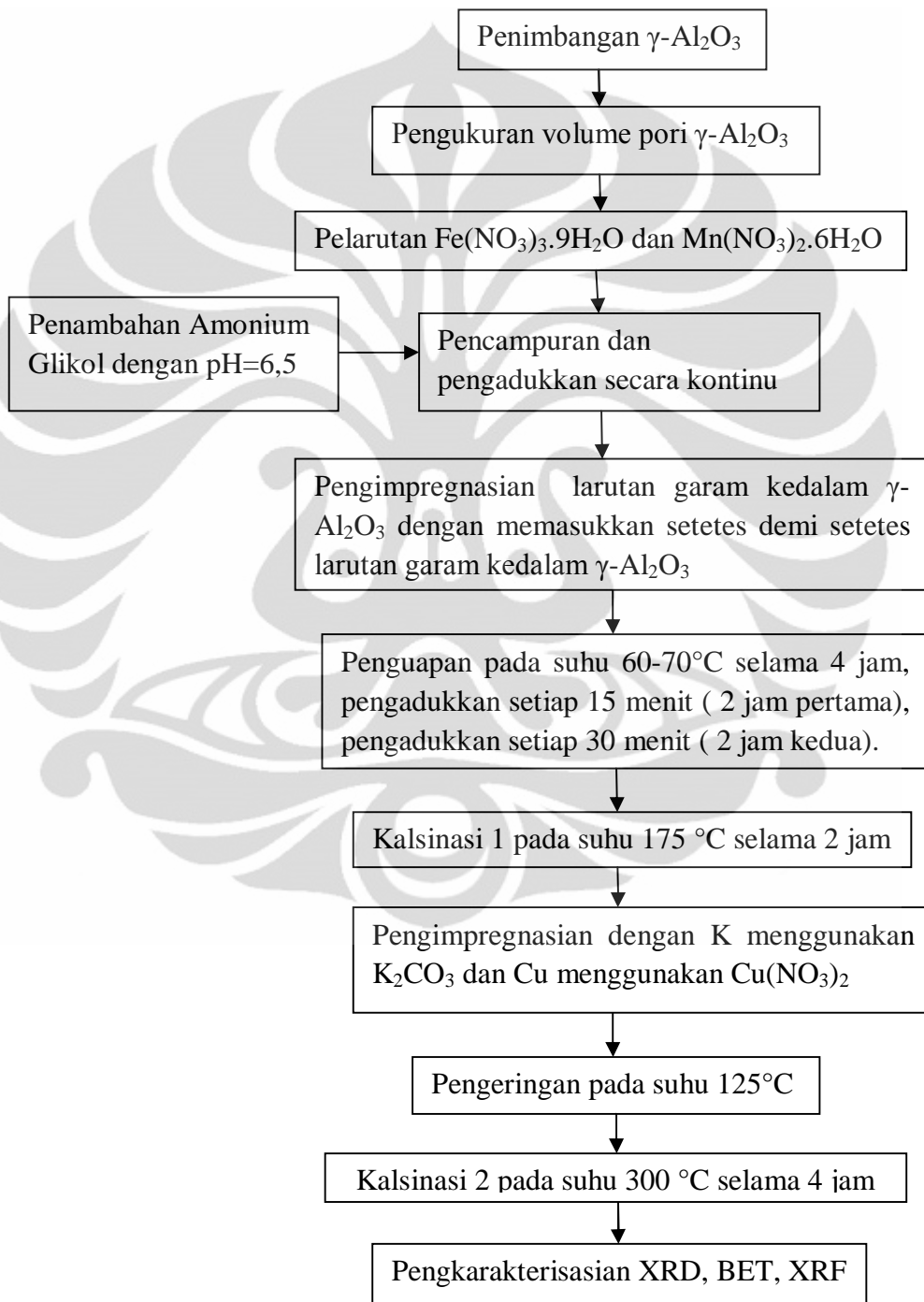
Untuk lebih jelasnya diagram alir tahapan penelitian disajikan Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Diagram alir tahapan penelitian

3.1.1. Preparasi Katalis

Preparasi katalis bertujuan untuk mewujudkan katalis secara teoritis telah sesuai dengan reaksi yang dikehendaki [Nasikin, 2010]. Preparasi katalis dapat disajikan dalam Gambar 3.2.



Gambar 3.2. Diagram alir preparasi katalis Fe-Mn Industri

3.1.1.1. Tahap Preparasi Katalis Fe-Mn Industri

1. Timbang 30 gram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang telah dikeringkan dalam oven pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam.
2. Pengukuran volume pori $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 - a. Timbang 2 gram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dalam kaca arloji yang diketahi beratnya (a gram)
 - b. Tambahkan air setetes demi setetes ke dalam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sampai $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terbasahi jenuh dengan air.
 - c. Timbang lagi ditimbangan yang sama berat $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang terbasahi oleh air (b gram)
 - d. Hitung selisih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b-a) gram, maka diperoleh berat air
3. Timbang 18,0518 gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan 3,8143 gram $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan garam dalam air tersebut. Kemudian kedua larutan tersebut dicampur dan diaduk secara kontinu.
4. Larutan ammonium glikol disiapkan dengan pH= 6,5 yang terbuat dari asam glikolat yang ditetesi ammonium hidroksida.
5. Larutan ammonium glikol ditambahkan ke dalam larutan garam yang mengandung besi dan mangan, diaduk secara kontinu.
6. Pengimpregnasian larutan garam kedalam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan memasukkan setetes demi setetes larutan garam kedalam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
7. Penguapan dalam oven pada suhu $60\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam dan diaduk setiap 15 menit (2 jam pertama) dan 30 menit (2 jam kedua).
8. Padatan dipanaskan pada suhu $175\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam dalam kalsinator dengan N_2 mengalir.
9. Padatan yang mengandung besi-mangan di impregnasi dengan 2% mol K menggunakan KNO_3 dan 1% mol Cu menggunakan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
10. Campuran dikeringkan pada suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ dalam oven selama 2 jam.
11. Kalsinasi katalis pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam
12. Dihasilkan padatan katalis Fe-Mn Industri.

3.1.2. Tahap Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis merupakan hal yang penting dalam menganalisis pengembangan katalis. Katalis dianalisis dengan berbagai alat. Adapun hal-hal yang perlu diperhatikan dalam karakterisasi ini antara lain kandungan logam (besi, mangan), struktur katalis, serta luas permukaan.

3.1.2.1. X-Ray Fluorescence (XRF)

Hasil analisis XRF berupa spektrum energi x-ray elemen kimia yang terkandung dalam katalis.

3.1.2.2. X-Ray Diffraction (XRD)

Analisis dilakukan dengan menggunakan alat Powder X-ray *diffraction* (XRD, Philips) yang ada di di Laboratorium SEM, Kelompok Program Riset Teknologi (KPRT) Eksplotasi, Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi (PPPTMGB) “LEMIGAS” Jl. Cileduk Raya kav. 109 Cipulir Kebayoran Lama Jakarta Selatan. Hasil analisa berupa laporan intensitas dan kurva puncak-puncak respon partikel katalis setelah disinari dengan sinar-X pada pengukuran. Setelah dicocokkan dengan reverensi standar, hasil akhirnya berupa komposisi struktur kristal katalis.

3.1.2.3. Luas Permukaan Dengan Metode BET

Analisis dilakukan dengan menggunakan alat *Surface Area and Pore Volume Analyzer* NOVA 1200e di Laboratorium Preparasi dan Karakterisasi, Kelompok Kerja Teknologi Proses Konversi dan Katalis KPRT Proses, Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi (PPPTMGB) “LEMIGAS” Jl. Cileduk Raya kav. 109 Cipulir Kebayoran Lama Jakarta Selatan.. Hasil analisa berupa laporan data luas permukaan dan total volume pori dari katalis.

3.2. Pengujian Katalis untuk Sintesis Fischer-Tropsch

Reaktor yang akan digunakan untuk pengujian katalis adalah Alat Reaktor *Reaction Engineering Catalyst Pilot Plant System* yang terdapat di Laboratorium Pengembangan Proses Uji dan Aktivasi, Kelompok Kerja Teknologi Proses Konversi dan Katalisa KPRT Proses, Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi (PPPTMGB) “LEMIGAS” Jl. Cileduk Raya kav. 109 Cipulir Kebayoran Lama Jakarta Selatan. Sistem ini dapat dibagi dalam 4 bagian, yaitu: masukan cairan, masukan gas, reaktor, keluaran produk dengan separator. Prosedur Alat Reaktor *Reaction Engineering Catalyst Pilot Plant System* dapat dilihat pada Lampiran 2.

3.2.1. Uji Kebocoran

Pengujian katalis dilaksanakan pada sistem bertekanan, oleh karena itu uji kebocoran merupakan hal yang penting dan dilakukan pada tahap pertama. Tekanan operasi maksimum yang dilakukan adalah 20 bar maka uji kebocoran dilakukan diatas tekanan tersebut, yaitu 40 bar selama 5-6 jam.

3.2.2. Prosedur Percobaan

1. Timbang satu gram katalis Fe-Mn industri (sebaiknya katalis berbentuk butiran, agar tidak terbawa aliran keluar reaktor).
2. Bersihkan kolom reaktor.
3. Sebaiknya pada ujung reaktor diisi dengan *glasswool*, katalis disusun selang-seling agar katalis tersebar dalam kolom.
4. Tempatkan kembali kolom reaktor dalam tanur dan tutup kembali.
5. Lakukan uji kebocoran.
6. Setelah tidak ditemukan kebocoran, katalis direduksi dengan mengalirkan H_2 ($100 \text{ cm}^3 / \text{g cat.h}$) pada tekanan atmosfer dengan suhu 553 K selama 6 jam.
7. Dinginkan katalis sampai suhu 443 K kemudian di flushing dengan mengalirkan N_2 selama satu jam dan tekanan reaktor disesuaikan sampai

20 bar, setelah itu gas umpan masuk. Rasio H_2/CO sebesar 1. Suhu reaktor kemudian perlahan-lahan meningkat ke suhu reaksi yang diinginkan.

8. Produk gas dianalisis dengan GC yang dilengkapi dengan TCD untuk memisahkan N_2 , CO , CO_2 dan detektor ionisasi nyala (FID) dengan GS-Q kolom kapiler untuk memisahkan C_{1+} hidrokarbon.

3.2.3. Analisis produk

Setelah dilakukan uji pada katalis dengan berbagai kondisi percobaan, dilakukan analisis hasil percobaan. Hasil reaksi berupa produk gas dan cairan, masing-masing dianalisis dengan kromatografi gas HP/AC Natural Gas Analyzer GPA 2286. Dilengkapi dengan dua detektor yaitu TCD (*Thermal Conductivity Detector*) dan FID (*Flame Ionization Detector*) dan terdiri dari 5 kolom yaitu UCW 982 on Chromosorb PAW untuk mendeteksi C_6 , DC 200/500 on Chromosorb untuk mendeteksi C_3-C_5 , HayeSep Q untuk mendeteksi CO_2 , Molsieve 13x untuk mendeteksi CO , O_2 , N_2 , CH_4 , dan HP-1 *methyl silicone* C_6-C_{14} .

3.3. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah

3.3.1. Preparasi Katalis

Alat:

- | | |
|----------------------------|-----------------------|
| 1. Spatula | 7. Pipet tetes |
| 2. Timbangan analitik | 8. Cawan Porselen |
| 3. Beaker gelas | 9. <i>Calsination</i> |
| 4. Pengaduk kaca | 10. Oven |
| 5. Gelas ukur | 11. Desikator |
| 6. <i>Magnetic stirrer</i> | |

Bahan:

- | | |
|-----------------------------|------------|
| 1. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 5. KNO_3 |
|-----------------------------|------------|

- | | |
|---|---|
| 2. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 6. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| 3. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ (Asam gikol) | 7. Aquabides |
| 4. NH_4OH | |

3.3.2. Karakterisasi Katalis

Alat:

1. XRD
2. XRF
3. Alat Nova 1200e dengan metode BET

Bahan:

1. Nitrogen cair

3.3.3. Uji Aktivitas Katalis

Alat:

1. Alat Reaktor *Reaction Engineering Catalyst Pilot Plant System*

Untuk modifikasi alat:

- | | |
|---------------------------|--------------------|
| 1. 2 Reaktor SS 316 100ml | 9. Pemanas |
| 2. PipaSS | 10. Kontroller |
| 3. 5 Needle Valve | 11. 2 Elbo |
| 4. 4 Tee Konektor | 12. 3 union 1/4 |
| 5. Chek Valve | 13. Rellay SSR |
| 6. 4 Male konektor | 14. Sled Regulator |
| 7. Termocopel Type K | 15. Box |
| 8. 2 Pluge | |

Bahan:

- | | |
|---------------------|----------------------|
| 1. Gas N_2 | 3. Gas H_2 |
| 2. Gas CO | 4. <i>Glass wool</i> |

BAB 4 HASIL PERCOBAAN DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dibuat katalis dengan komposisi 10% logam aktif (Fe dan Mn) dan 90% penyangga (γ -Al₂O₃). Katalis (3Fe:Mn)/AG, (3Fe:Mn), (Fe:3Mn)/AG, dan (Fe:3Mn) dengan metode impregnasi selanjutnya dikarakterisasi dengan beberapa alat uji. Penulisan untuk *support* dan katalis diberi tanda tertentu agar memudahkan dalam penulisan selanjutnya. γ -Al₂O₃ adalah penyangga gamma alumina, AG adalah ammonium glikol, katalis (3Fe:Mn)/AG katalis dengan perbandingan Fe:Mn = 3:1 dengan ammonium glikol, katalis (3Fe:Mn) katalis dengan perbandingan Fe:Mn = 3:1 tanpa ammonium glikol, katalis (Fe:3Mn)/AG katalis dengan perbandingan Fe:Mn = 1:3 dengan ammonium glikol, dan katalis (Fe:3Mn) katalis dengan perbandingan Fe:Mn = 1:3 tanpa ammonium glikol.

4.1. Preparasi Katalis

Tahap preparasi katalis terdiri atas tahap impregnasi, tahap pengeringan, dan tahap kalsinasi. Pembuatan katalis (3Fe:Mn)/AG, (3Fe:Mn), (Fe:3Mn)/AG, dan (Fe:3Mn) dari penyangga γ -Al₂O₃ dilakukan dengan metode impregnasi. γ -Al₂O₃ digunakan sebagai penyangga untuk memperluas permukaan inti aktif katalis dan membuat suhu menjadi homogen. Pemilihan rasio inti aktif logam Fe:Mn = 3:1 berdasarkan paten 4618597, komposisi ini memberikan aktivitas katalitik katalis dan selektivitas olefin yang lebih besar [Fiato, 1986]. Namun, katalis berbasis Fe lebih mengarah terbentuknya metana [Tristantini, 2006], maka dalam percobaan ini juga dilakukan dengan perbandingan Fe:Mn = 1:3 untuk mengetahui perubahan selektivitas produk yang dihasilkan. Untuk menciptakan suasana asam dalam katalis Fe-Mn ditambahkan asam *alpha-hydroxy* karboksilat alifatik yaitu ammonium glikol (AG). Setelah logam inti aktif dan ammonium glikol dicampurkan menjadi satu dan dilakukan impregnasi kedalam γ -Al₂O₃ hingga merata selanjutnya dilakukan proses pengeringan.

Proses pengeringan menggunakan oven pada suhu 60-70 °C. Pengeringan bertujuan untuk menguapkan pelarut (*aquadest*) yang digunakan selama proses impregnasi. Ketika proses pengeringan suhu dinaikkan secara perlahan-lahan untuk mencegah terjadinya kerusakan pada pori yang menyebabkan ukuran pori katalis menjadi lebih besar. Setelah proses pengeringan selesai, katalis selanjutnya dikalsinasi pertama. Proses kalsinasi 1 menggunakan gas N₂ pada suhu 175 °C. Kalsinasi bertujuan untuk melepaskan zat-zat

pengotor di dalam katalis, dimana pengotor akan terbawa oleh gas N₂. Selanjutnya, dilakukan impregnasi promotor kalium (K) dan tembaga (Cu) untuk meningkatkan stabilitas katalis dan dilakukan pengeringan pada suhu 120 °C dalam oven dan tahap terakhir adalah kalsinasi kedua pada suhu 300 °C selama 4 jam.

4.2. Karakterisasi Katalis

4.2.1. X-Ray Fluorescence (XRF)

Tujuan dilakukannya analisis XRF adalah untuk mengetahui komposisi keempat katalis. Hasil uji XRF dari semua katalis setelah mengalami impregnasi logam dan kalsinasi dicantumkan dalam Lampiran 3 berupa spektrum energi x-ray elemen kimia yang terkandung dalam katalis.. Komposisi katalis berdasarkan analisis XRF dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1. Komposisi Katalis Berdasarkan Analisis XRF

| Katalis | Fe:Mn | Fraksi berat senyawa oksida (% wt) | | | | | | | | |
|-------------|-------|------------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------------------|-------|
| | | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO ₂ | K ₂ O | CuO | ZnO | S | Na ₂ O | SiO |
| (3Fe:Mn)/AG | 3:1 | 82,532 | 12,516 | 4,480 | 0,238 | 0,199 | 0,035 | - | - | - |
| (3Fe:Mn) | 3:1 | 82,318 | 12,702 | 4,532 | 0,251 | 0,124 | 0,034 | 0,038 | - | - |
| (Fe:3Mn)/AG | 1:3 | 77,375 | 4,160 | 8,970 | 0,320 | 0,165 | 0,130 | - | 0,125 | 0,350 |
| (Fe:3Mn) | 1:3 | 76,405 | 4,135 | 9,340 | 0,250 | 0,125 | 0,010 | - | 0,120 | 0,130 |

Dari Tabel 4.1 dapat diketahui bahwa kandungan dari keempat katalis sesuai dengan logam oksida yang diimpregnasikan kedalam penyangga gamma alumina adalah Al₂O₃, logam aktif (Fe₂O₃ dan MnO₂) dan disamping itu terdapat “*trace element*” seperti K₂O, CuO, ZnO, S, Na₂O dan SiO. Katalis (3Fe:Mn)/AG dan katalis (3Fe:Mn) mengandung senyawa oksida yang hampir sama. Kandungan senyawa oksida logam inti aktif pada katalis (3Fe:Mn)/AG yaitu senyawa Fe₂O₃ mencapai 12,516% dan MnO₂ mencapai 4,480%, untuk ini dapat disimpulkan bahwa impregnasi logam kedalam katalis ini telah berhasil yaitu sesuai komposisi yang ditentukan yaitu rasio Fe:Mn= 3:1. Maka katalis ini dapat digunakan untuk karakteristik dan uji aktivitas katalis selanjutnya.

Disamping logam oksida yang telah disebutkan pada katalis (3Fe:Mn) tanpa ammonium glikol mengandung senyawa Fe₂O₃ mencapai 12,702% dan MnO₂ mencapai 4,532% yang berarti rasio Fe:Mn= 3:1 juga. Namun demikian, katalis ini tidak dapat digunakan untuk proses uji aktivasi karena mengandung Sulfur (S) yang mencapai 0,038%. Sulfur tidak diperbolehkan berada dalam katalis, karena dapat meracuni katalis. Munculnya

sulfur pada katalis (3Fe:Mn) kemungkinan dapat disebabkan dari pengujian XRF yang tidak bersih atau berasal dari sumber lain.

Untuk katalis (Fe:3Mn)/AG dan katalis (Fe:3Mn) diharapkan mengandung senyawa oksidasi logam inti aktif dengan perbandingan Fe:Mn= 1:3, tetapi pada kenyataannya katalis (Fe:3Mn)/AG mengandung Fe_2O_3 4,160% dan MnO_2 mencapai 8,970%, sehingga rasio Fe:Mn dari hasil XRF adalah 1:2 yang berarti kurang dari rasio yang seharusnya (1:3). Hal ini menandakan impregnasi logam pada katalis (Fe:3Mn)/AG dan (Fe:3Mn) kurang berhasil.

Dari Tabel 4.1 terlihat pengaruh ammonium glikol (AG) pada katalis membuat kadar logam inti aktif Fe menjadi lebih besar dengan pemakaian AG dari pada tanpa AG. Dengan kadar inti aktif Fe dalam katalis semakin besar membuat mengakibatkan meningkatnya aktivitas sintesis Fischer-Tropsch dan selektivitas produk.

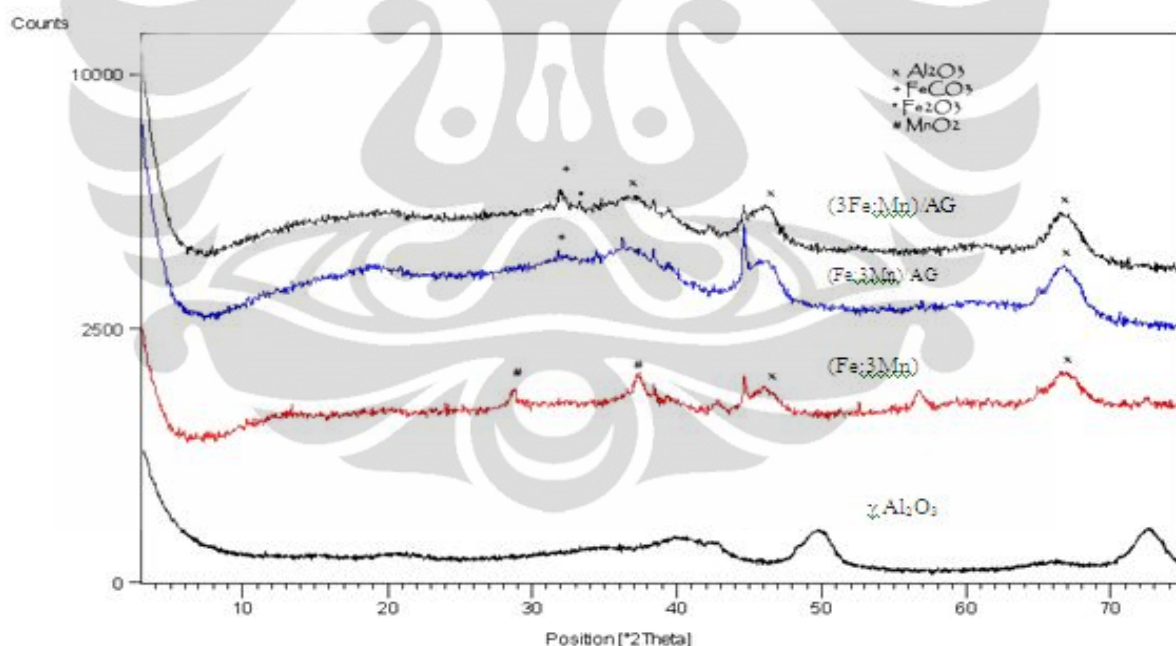
4.2.2. X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi katalis menggunakan XRD adalah bersifat kualitatif. Analisis *scanning* sinar-X dilakukan pada sudut 2θ antara 3° sampai 70° . Identifikasi katalis didasarkan pada kemiripan pola difraksi yang terdapat pada *library*. Hasil karakterisasi katalis dengan XRD dapat dilihat pada Gambar 4.1 yang berisi difraktogram XRD secara berturutan untuk $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, katalis (3Fe:Mn)/AG, katalis (Fe:3Mn)/AG, dan katalis (Fe:3Mn). Gambar 4.1 menunjukkan pada difraktogram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terdapat puncak lemah dan dapat diketahui bahwa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ termasuk padatan amorf yang berarti sesuai dengan laporan penelitian Yunida yang menyatakan bahwa alumina diketahui memiliki struktur kristal kubik walaupun puncak yang dimilikinya sangat lemah [Yunida, 1995]. Susunan partikel dalam padatan amorf sebagian teratur dan sedikit agak mirip dengan padatan kristalin. Namun, keteraturan ini terbatas dan tidak muncul dalam keseluruhan padatan.

Pola XRD semua katalis yang digunakan dalam percobaan setelah dikalsinasi diplot dalam Gambar 4.1. Sesuai dengan komponen utama katalis pola yang hampir sama dengan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hanya terdapat perbedaan pada intensitas *peak*. Gambar 4.1 memperlihatkan bahwa katalis (3Fe:Mn)/AG, (Fe:3Mn)/AG, dan (Fe:3Mn) termasuk jenis padatan amorf dan terjadi pergeseran atau perubahan fasa alumina pada masing-masing katalis.

Difraktogram XRD katalis (3Fe:Mn)/AG terdapat fasa alumina, *hematite* (Fe_2O_3) dan *siderite* (FeCO_3). Hal ini diperlihatkan oleh puncak tertinggi pada harga *d-spacing* 2,79474,

2,69860, dan 2,46573. Hasil pengukuran XRD ini sesuai dengan penelitian Mirzaein yang menyatakan bahwa katalis 100% Fe - 0% Mn terdapat fasa Fe_2O_3 [Mirzaein, 2008]. Pada katalis (Fe:3Mn)/AG terdapat fasa alumina dan *siderite* (FeCO_3) yang diperlihatkan oleh puncak *d-spacing* 2,79829. Fasa *hematite* tidak terdapat pada katalis (Fe:3Mn)/AG sesuai laporan penelitian Tao yang menyatakan bahwa intensitas puncak difraksi Fe_2O_3 secara bertahap melemah dengan meningkatnya kandungan Mn [Tao, 2006]. Dalam katalis (Fe:3Mn) terdapat fasa mineral *pyrolusite* (MnO_2) yang diperlihatkan oleh puncak *d-spacing* tertinggi pada 3,09958, 2,40436 dan 1,62112, seperti hasil XRD penelitian Mirzaein yang menyatakan bahwa dalam katalis 0% Fe - 100% Mn terdapat fasa Mn_2O_3 [Mirzaein, 2008]. Pengaruh ammonium glikol (AG) pada katalis Fe-Mn dapat terlihat jelas dari difraktogram XRD pada Gambar 4.1, katalis (Fe:3Mn) tanpa ammonium glikol memiliki perbedaan *peak* pada sudut 2θ sebesar 56,7914, tetapi karena katalis ini termasuk amorf maka *peak* tersebut sulit dideteksi karena tertutup oleh amorf.



Gambar 4.1. Hasil analisis XRD $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan katalis (3Fe:Mn)/AG, (Fe:3Mn)/AG dan (Fe:3Mn)

4.1.3. Pengukuran Luas Permukaan

Pengukuran luas permukaan katalis didasarkan pada persamaan BET untuk mengetahui luas permukaan katalis. Gas yang digunakan yaitu gas N_2 . Gas N_2 berfungsi sebagai adsorbat. Sampel katalis yang dimasukkan dalam sampel *cell long* tinggi ± 1 cm, karena bila tinggi sampel melebihi batas ini maka sampel tidak teranalisis. Preparasi sampel diawali dengan proses *degassing*, yang bertujuan untuk menghilangkan uap air dan zat-zat pengotor lain yang dapat mengganggu masuknya N_2 ke dalam pori-pori katalis. Digunakan N_2 cair sebagai pendingin saat proses *running* berlangsung. Hasil BET *support* alumina, katalis (3Fe:Mn)/AG, (Fe:3Mn)/AG, dan (Fe:3Mn) ditunjukkan pada Lampiran 5.

Berikut adalah data pengukuran luas permukaan dengan persamaan BET untuk *support* alumina dan katalis Fe:Mn yang ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Data BET

| No. | Sampel | Fe:Mn | Luas Permukaan (m^2/g) | Total volume pori (cc/g) |
|-----|---------------------|-------|----------------------------|------------------------------|
| 1 | $\gamma-Al_2O_3$ | | 245,65 | 8,184e-01 |
| 2 | Katalis (3Fe:Mn)/AG | 3:1 | 179,89 | 6,629e-01 |
| 4 | Katalis (Fe:3Mn)/AG | 1:3 | 190,77 | 6,844e-01 |
| 5 | Katalis (Fe:3Mn) | 1:3 | 212,78 | 6,672e-01 |

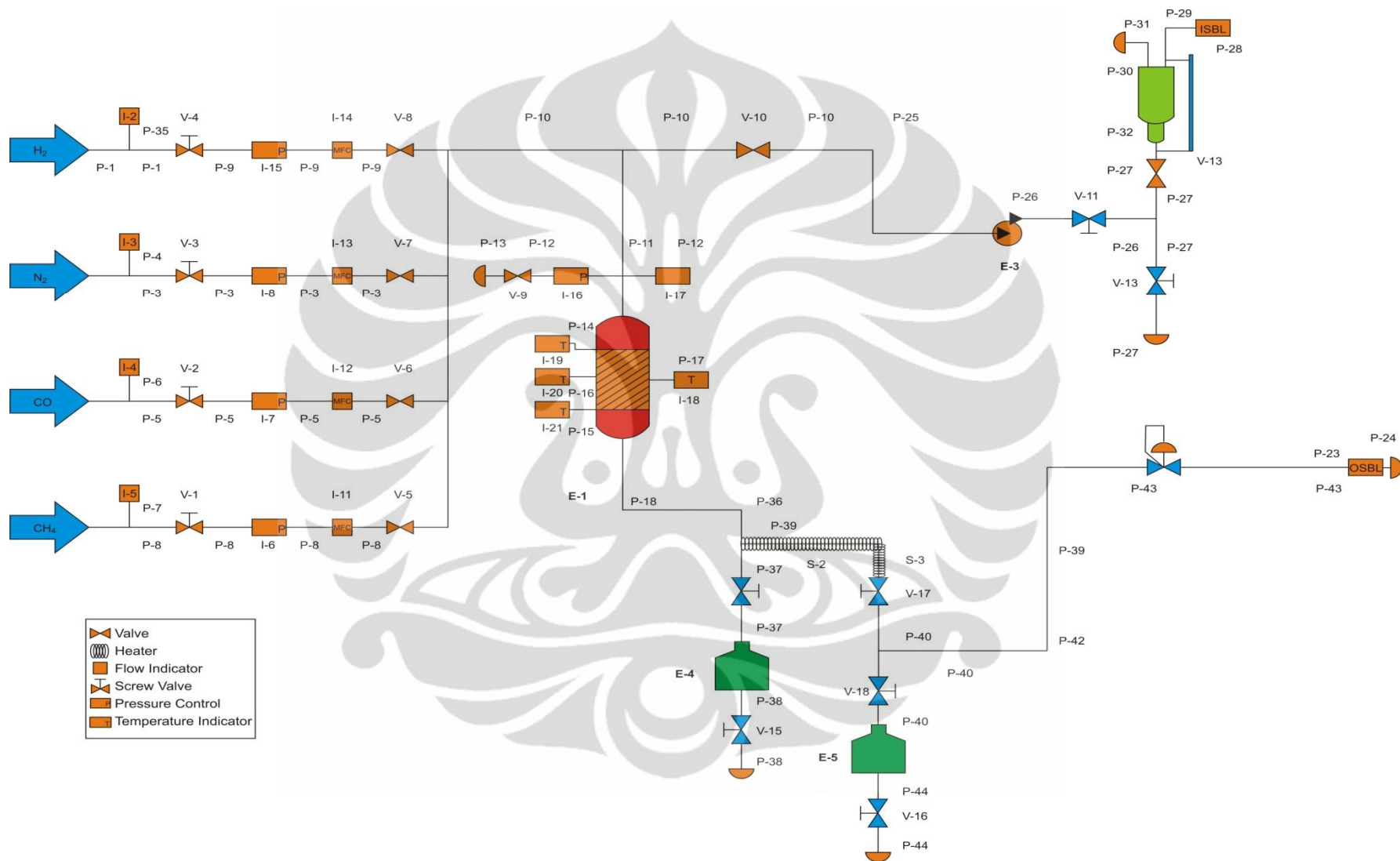
Pada Tabel 4.2 memperlihatkan bahwa impregnasi besi pada *support* alumina membuat luas permukaan dan volume pori berkurang, ini menunjukkan bahwa besi terdispersi pada permukaan katalis. Terlihat pada luas permukaan katalis (3Fe:Mn)/AG lebih kecil dibandingkan dengan katalis (Fe:3Mn)/AG. Hal ini disebabkan pada katalis (3Fe:Mn)/AG memiliki rasio Fe:Mn=3:1, sedangkan untuk katalis (Fe:3Mn)/AG rasio Fe:Mn=1:3, sehingga lebih banyak Fe yang terdispersi ke dalam permukaan katalis. Hasil ini sama dengan yang dilaporkan oleh Mirzaein yaitu dengan katalis rasio Fe:Mn= 4:1 memiliki luas permukaan ($71,2 m^2/g$) lebih kecil dibandingkan dengan luas permukaan katalis dengan rasio Fe:Mn=1:4 ($111,3 m^2/g$) [Mirzaein, 2008]. Ammonium glikol (AG) juga dapat menurunkan luas permukaan katalis terlihat pada Tabel 4.2 untuk katalis dengan rasio Fe:Mn= 1:3 dengan ammonium glikol memiliki luas permukaan lebih kecil dibandingkan dengan katalis Fe-Mn tanpa ammonium glikol.

4.2. Sintesis Fischer-Tropsch (FT)

Pengukuran aktivitas dan selektivitas sintesis Fischer-Tropsch dilakukan dalam satu set alat *Reaction Engineering Catalyst Pilot Plant System*. Penelitian ini dilakukan perubahan atau modifikasi alat *Reaction Engineering Catalyst Pilot Plant System* pada bagian keluaran reaktor. Rangkaian awal alat *Reaction Engineering Catalyst Pilot Plant System* ditunjukkan pada Gambar 4.2. Gas umpan H_2/CO akan direaksikan dengan katalis didalam reaktor. Reaktor yang digunakan adalah *stainless steel fixed-bed* reaktor dengan diameter bagian dalam 0,8 cm dan panjang 35,7 cm. Reaktor ditempatkan dalam *furnace* yang terhubung ke *controller* dan suhu dalam *furnace* yang dapat diprogram secara otomatis. Tingkat aliran gas diatur oleh pengatur aliran massa Bronkhorst Hi-Tech. Reaksi gas umpan dengan katalis akan menghasilkan campuran hidrokarbon gas maupun cair. Produk tersebut akan masuk ke dalam kondensor sehingga terjadi proses pendinginan. Proses pendinginan dapat menyebabkan perubahan fasa hidrokarbon cair menjadi hidrokarbon padat (*wax*) sehingga dapat menyumbat aliran produk gas yang terbentuk.

Untuk mengantisipasi keadaan tersebut dilakukan modifikasi alat *Reaction Engineering Catalyst Pilot Plant System* dengan menambahkan *heater* setelah reaktor dan tangki penampung produk cair ditunjukkan pada Gambar 4.3 [Tristantini, 2006]. Fungsi *heater* adalah untuk menjaga agar produk gas tetap dalam fasa gas karena C_{5+} akan berubah menjadi *liquid* pada suhu 36 °C dan memisahkan produk gas dan produk cair. Hasil keluaran reaktor berupa produk gas dan cair jika memang sudah terbentuk, produk cair akan terpisah jatuh ke dalam tangki penampungan pertama karena massa jenisnya lebih berat dari pada gas, sedangkan produk gas akan terpisah ke atas kedalam *heater*. Suhu *heater* sekitar 110 °C agar produk gas tetap dalam fasa gas dan jika ada produk gas yang terbentuk maka akan jatuh ke dalam tangki penampungan kedua. Gas akan menuju ke tangki penampungan setelah melewati *black pressure regulator* (BPR), BPR berfungsi agar gas tidak kembali. Gas akan tertampung dalam tangki, setelah itu gas akan disampling dengan menggunakan *boom gas*. Analisis produk gas dilakukan menggunakan GC yang dilengkapi dengan detektor *Thermal Conductivity Detector* (TCD) dan *Flame Ionitiation Detector* (FID). TCD dapat menganalisis produk N_2 , H_2 , CO , CO_2 , sedangkan FID dapat menganalisis produk hidrokarbon ($n=1-14$).

Berikut adalah diagram alat *reaction engineering catalyst pilot plant system* sebelum modifikasi yang ditunjukkan pada Gambar 4.2 dan diagram alat *reaction engineering catalyst pilot plant system* setelah modifikasi [Tristantini, 2006] yang ditunjukkan pada Gambar 4.3.



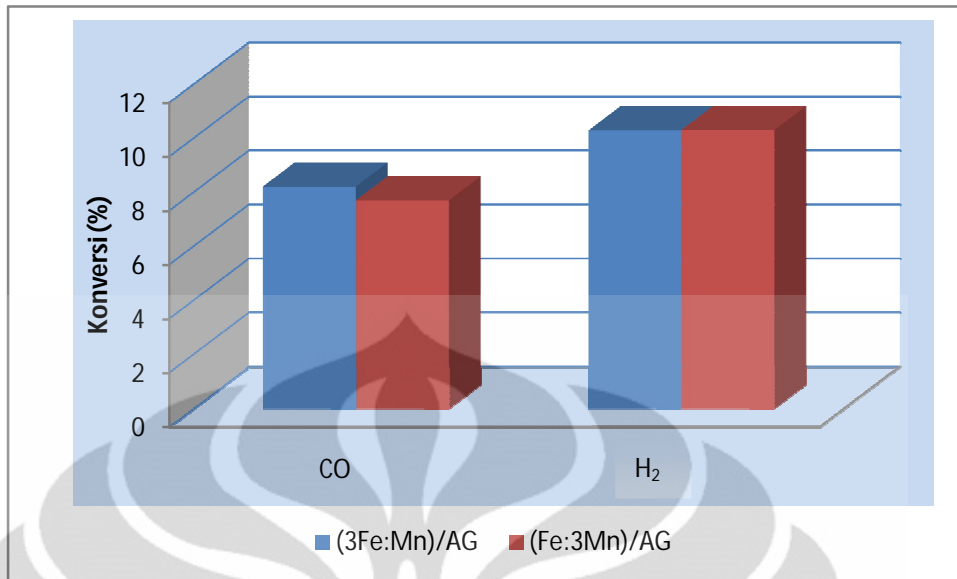
Gambar 4.3. Diagram Alat *Reaction Engineering Catalyst Pilot Plant System* setelah modifikasi [Tristantini, 2006]

4.3. Uji Aktivitas Katalis

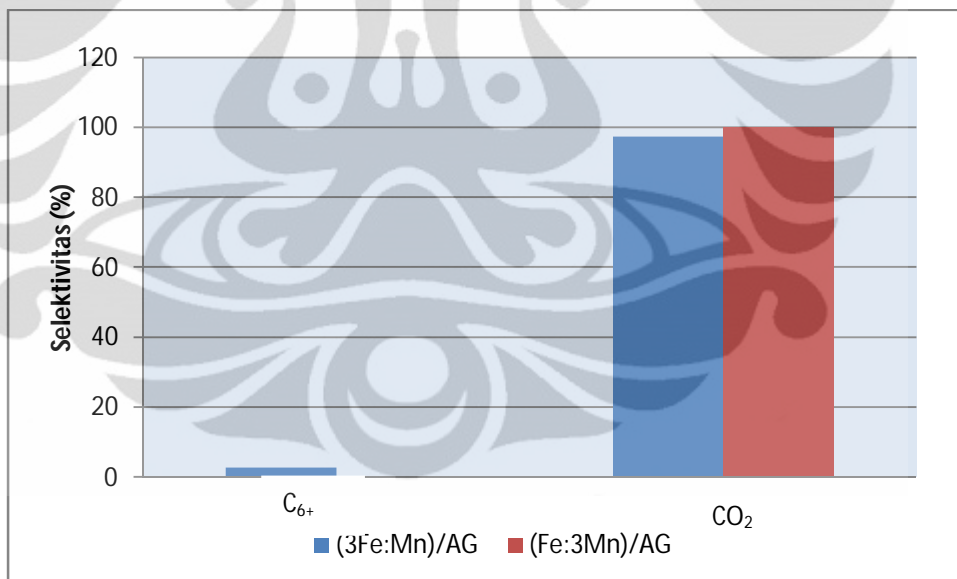
Pada pengujian aktivitas katalis, berat katalis yang digunakan pada setiap percobaan adalah 2 gram untuk 2 zona. Produk yang dihasilkan hanya berupa fasa gas. Produk gas yang dapat dideteksi adalah CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , dan C_{6+} . Hasil perhitungan memperlihatkan bahwa kondisi operasi mempengaruhi hasil reaksi. Hasil percobaan uji aktivitas katalis terdapat pada Lampiran 6.

4.3.1. Pengaruh Rasio Fe:Mn

Untuk mengetahui pengaruh rasio Fe:Mn terhadap aktivitas dan selektivitas FT, maka dilakukan pada kondisi operasi yang sama ($P = 20$ bar, $T = 250$ °C, $F = 30$ ml/menit, $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ selama 12 jam) dengan dua katalis yang berbeda yaitu katalis (3Fe:Mn)/AG dan Katalis (Fe:3Mn)/AG. Katalis (3Fe:Mn)/AG memiliki rasio Fe:Mn = 3:1, sedangkan katalis (Fe:3Mn)/AG memiliki rasio Fe:Mn = 1:3. Pada Gambar 4.4 dan Gambar 4.5 ditunjukkan rasio logam pada inti aktif katalis Fe:Mn mempengaruhi aktivitas dan selektivitas FT. Konversi CO yang diperoleh dari hasil reaksi FT dengan katalis (3Fe:Mn)/AG lebih besar dibandingkan dengan katalis (Fe:3Mn)/AG. Katalis (3Fe:Mn)/AG menghasilkan produk gas yaitu C_{6+} dengan selektivitas sebesar 2,7%, sedangkan katalis (Fe:3Mn)/AG tidak menghasilkan produk gas. Hal ini diakibatkan oleh inti aktif logam Fe dalam katalis (3Fe:Mn)/AG lebih banyak dibandingkan dengan katalis (Fe:3Mn)/AG seperti terlihat pada Gambar 4.4. Pada Gambar 4.1 hasil analisis XRD menunjukkan bahwa katalis 3Fe:Mn/AG terdapat *hematite* (Fe_2O_3) dan *siderite* (FeCO_3), sedangkan katalis (Fe:3Mn)/AG hanya terdapat *siderite* (FeCO_3), ini berarti semakin banyak inti aktif logam Fe dalam katalis yang menyebabkan pertumbuhan rantai karbon (C) lebih banyak dan konsumsi CO lebih banyak yang membuat konversi CO semakin besar, seperti laporan penelitian Mirzaein [Mirzaein, 2008] yang menyatakan semakin besar rasio Fe:Mn menyebabkan konversi CO dan selektivitas produk yang dihasilkan semakin besar.



Gambar 4.4. Konversi Sintesis Fischer-Tropsch katalis (3Fe:Mn)/AG dan katalis (Fe:3Mn)/AG

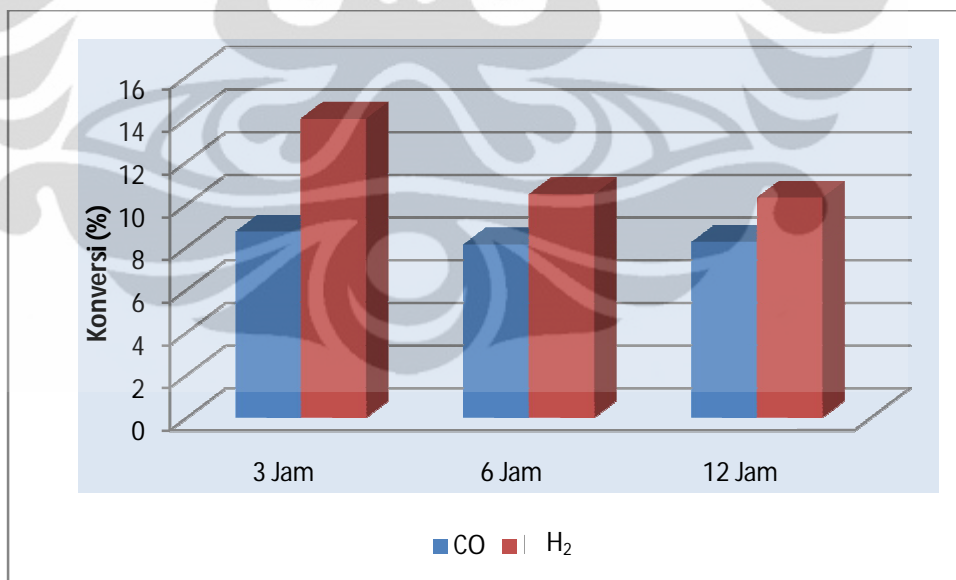


Gambar 4.5. Selektivitas Sintesis Fischer-Tropsch katalis (3Fe:Mn)/AG dan katalis (Fe:3Mn)/AG

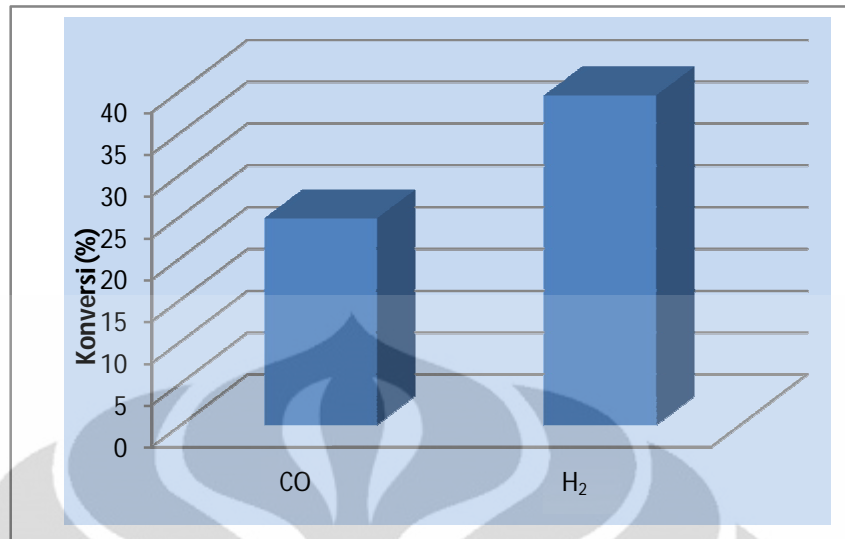
4.3.2. Pengaruh Suhu terhadap Aktivitas dan Selektivitas Katalis

4.3.2.1. Pengaruh Suhu terhadap Konversi CO dan H₂

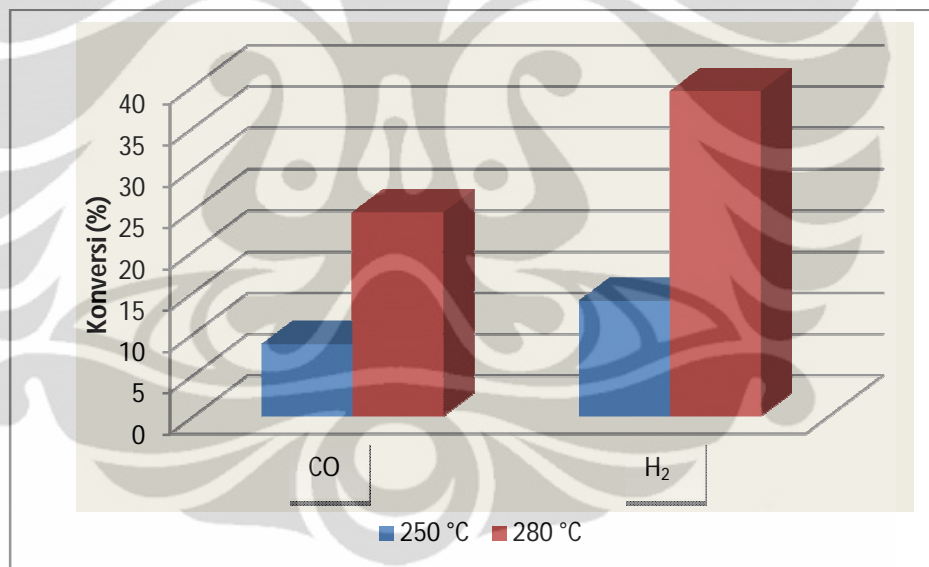
Percobaan ini dilakukan dengan menggunakan katalis (3Fe:Mn)/AG pada suhu tinggi (280 °C) dan suhu rendah (250 °C). Pada suhu 280 °C percobaan dilakukan selama 4 jam dan pada suhu 250 °C dilakukan selama 12 jam dengan pengukuran produk gas setiap 3 jam. Dari hasil percobaan diperoleh konversi CO suhu 280 °C lebih besar dibandingkan dengan konversi CO pada suhu 250 °C terlihat pada Gambar 4.8. Hasil ini sesuai dengan laporan penelitian Mirzaein yang dilakukan pada suhu berkisar yaitu 260-400 °C. Meningkatnya suhu operasi menyebabkan meningkatnya konversi CO [Mirzaein, 2008]. Hal ini suhu yang lebih tinggi akan menghasilkan energi yang lebih besar sehingga mempercepat reaksi antara H₂ dan CO, sehingga CO yang bereaksi semakin cepat, ini berarti CO yang terkonversi menjadi produk semakin besar. Katalis (3Fe:Mn)/AG dengan suhu tinggi (280 °C) menghasilkan konversi CO sekitar 24,7%, sedangkan pada suhu rendah menghasilkan konversi CO sekitar 8,1-8,7%.



Gambar 4.6. Konversi CO dan H₂ pada suhu 250 °C



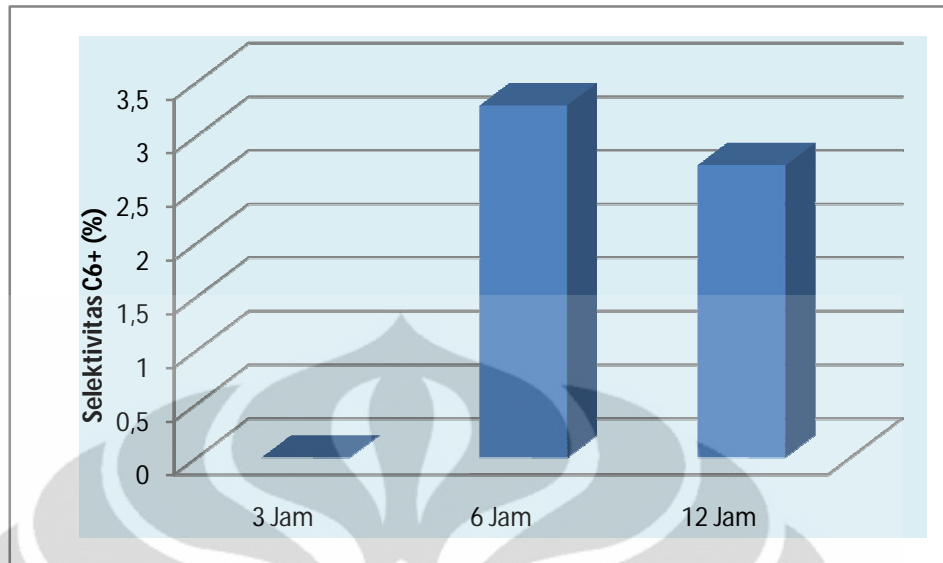
Gambar 4.7. Konversi CO dan H₂ pada suhu 280 °C



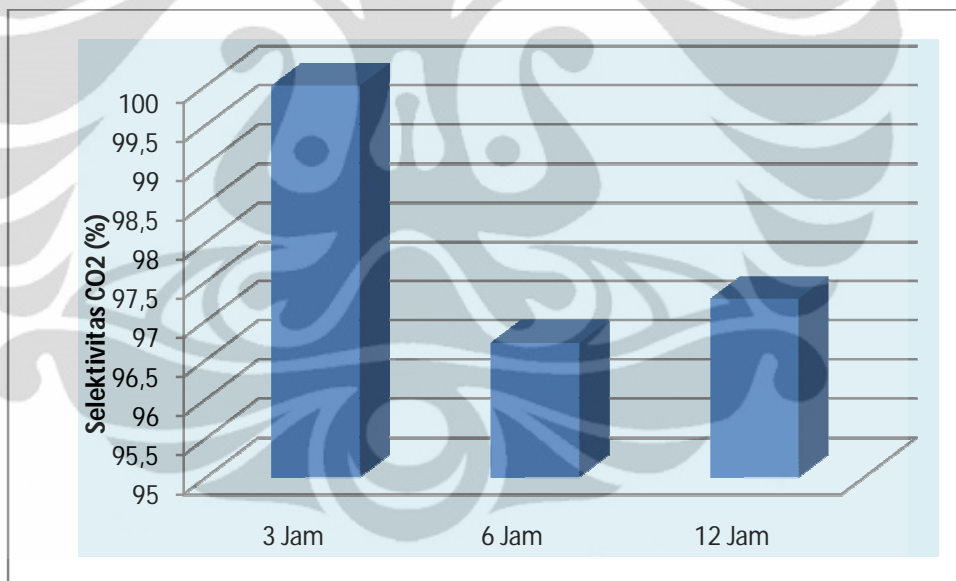
Gambar 4.8. Pengaruh suhu terhadap konversi CO dan H₂

4.3.2.2. Pengaruh Suhu Terhadap Selektivitas Produk

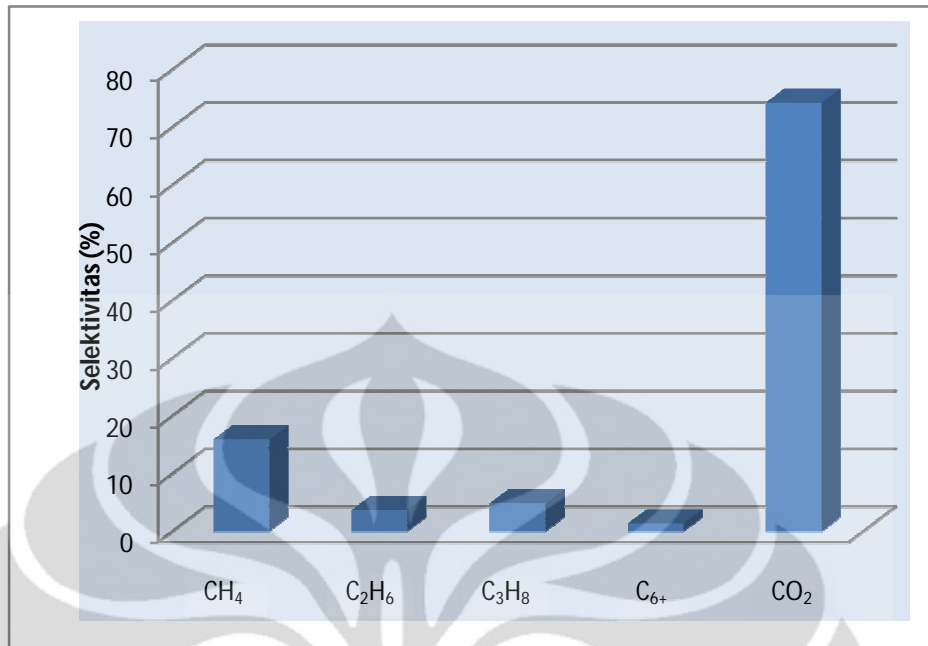
Suhu dapat mempengaruhi selektivitas produk dapat ditunjukkan pada Gambar 4.9, 4.10 dan 4.11. Selektivitas produk yang diperoleh adalah CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₆₊ dan CO₂.



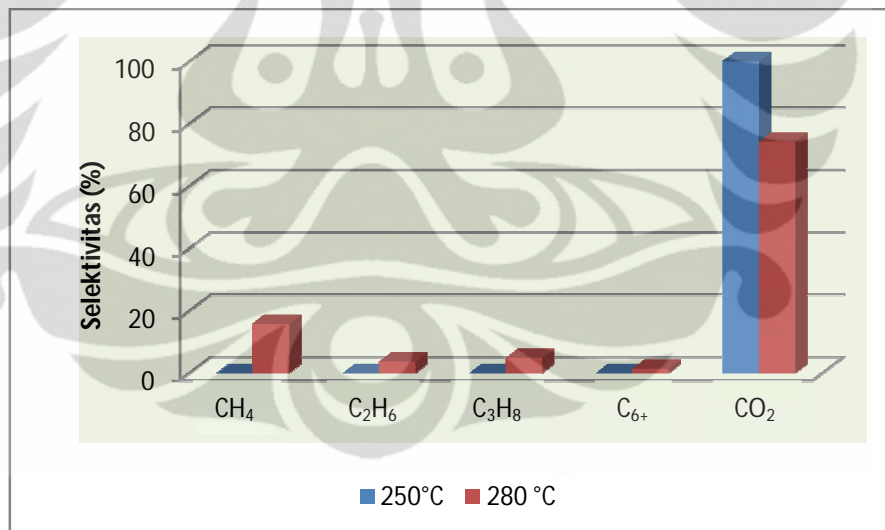
Gambar 4.9. Selektivitas C₆₊ pada suhu 250 °C



Gambar 4.10. Selektivitas CO₂ pada suhu 250 °C



Gambar 4.11. Selektivitas produk pada suhu 280 °C



Gambar 4.12. Pengaruh Suhu terhadap selektivitas produk katalis (3Fe:Mn)/AG.

Gambar 4.12 memperlihatkan pengaruh suhu terhadap selektivitas produk pada katalis (3Fe:Mn)/AG. Pada suhu tinggi (280 °C), selektivitas produk lebih banyak dihasilkan. Waktu percobaan selama 4 jam dengan suhu 280 °C sudah mulai terbentuk CH₄, C₂, C₃ dan C₆₊. Selektivitas CH₄ (15,9%) lebih dominan

dibandingkan dengan selektivitas C_2 (3,6%), C_3 (4,8%) dan C_{6+} (1,3%). Pada suhu rendah (250 °C) dilakukan percobaan selama 12 jam, setiap 3 jam disampling dan dilakukan pengukuran produk gas dengan GC. Pada 3 jam pertama tidak terbentuk produk gas, tetapi setelah 6 jam terbentuk C_{6+} dengan selektivitas sebesar (3,3%) dan setelah 12 jam selektivitas C_{6+} sebesar (2,7%), sesuai dengan laporan penelitian Mirzaein suhu reaksi 360 °C menyebabkan terbentuknya selektivitas produk olefin ringan lebih tinggi daripada suhu reaksi lainnya berdasarkan kondisi reaksi yang sama [Mirzaein, 2008]. Dari hasil reaksi FT tersebut, pertumbuhan rantai karbon (C) pada katalis (3Fe:Mn)/AG dengan suhu tinggi lebih disukai daripada suhu rendah, atau dengan kata lain, pada suhu rendah dengan katalis (3Fe:Mn)/AG kecenderungan terjadinya peristiwa propagasi lebih dominan dibandingkan dengan peristiwa terminasi pada permukaan katalis. Secara umum, peningkatan suhu reaksi mengarah ke peningkatan kinerja katalis. Pada laporan penelitian Mirzaein dengan suhu reaksi rendah, persentase konversi CO terlalu rendah dan karena itu menyebabkan rendahnya kinerja katalis [Mirzaein, 2008].

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Sintesis Fischer-Tropsch (FT) dilakukan menggunakan reaktor *fixed bed* dengan rasio $H_2/CO=1$ yang berasal dari gasifikasi biomassa.

1. Katalis Fe-Mn terbukti aktif dalam Sintesis Fischer-Tropsch.
2. Rasio Fe:Mn dan suhu reaksi telah dilakukan dalam penelitian ini untuk peningkatan rasio Fe:Mn dalam katalis berpengaruh terhadap aktivitas dan selektivitas katalis. Konversi CO dan selektivitas CO_2 meningkat dengan meningkatnya kandungan Fe dalam katalis, seperti pada katalis (3Fe:Mn)/AG yang memiliki konversi CO dan selektivitas CO_2 lebih besar dari katalis (Fe:3Mn)/AG. Terbukti dari hasil XRD katalis (Fe:3Mn)/AG mengandung *hematite* (Fe_2O_3) dan *siderite* ($FeCO_3$) lebih banyak dibandingkan katalis (Fe:3Mn)/AG, padahal luas permukaan katalis (3Fe:Mn)/AG sebesar $179,89 \text{ (m}^2/\text{g)}$ lebih kecil dibandingkan katalis (Fe:3Mn)/AG sebesar $190,77$.
3. Peningkatan suhu reaksi juga menyebabkan meningkatnya konversi CO dan selektivitas produk. Pada katalis (3Fe:Mn)/AG dengan suhu $280 \text{ }^\circ\text{C}$ memberikan selektivitas produk CH_4 , C_2 , C_3 , C_{6+} , CO_2 , sedangkan pada suhu $250 \text{ }^\circ\text{C}$ hanya memberikan selektivitas C_{6+} dan CO_2 . Suhu optimum untuk katalis (3Fe:Mn)/AG adalah $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2. Saran

Analisis produk gas yang dilakukan pada penelitian ini menggunakan GC secara manual, sebaiknya untuk penelitian selanjutnya analisis produk dilakukan dengan menggunakan GC secara *on line*.



DAFTAR PUSTAKA

- Ali, A, Mirzaei., Samaneh, Vahid., and Mostafa Feyzi. Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan 98135-674, Iran.
- Andrews, Anthony. (2007). *Liquid Fuels from Coal, Natural Gas, and Biomass*.
- Bo-Tao, Teng., C.H, Zhang., Jun, Yang., D.B, Cao., Jie, Chang., H.W. Xiang., Y.W. Li. (2006). *A comprehensive kinetics model of Fischer–Tropsch synthesis over an industrial Fe–Mn catalyst*. China: Elsevier.
- Dirjen Listrik dan Pemanfaatan Energi Nasional. (2009). *Strategi Pengelolaan Energi Nasional dalam Menjamin Keamanan Ketersediaan Energi Bagi Industri Nasional, Workshop Perencanaan Pengembangan Faktor-faktor Utama Sektor Industri dalam Mencapai Visi Indonesia Sebagai Negara Maju Tahun 2020*. Jakarta.
- Fiato, R.A., Soled, S.L. (1986). *High Surface Area Dual Promoted Iron/Manganese Spinel Compositions*. U.S. Patent 4618597.
- G. P, Van der Laan., & Beenackers, A.A.C.M. (1999). *Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review*, Catalysis Reviews, vol. 41, no. 3-4, pp. 255–318.
- Givens, Edwin N., & Burtron, H.Davis. (1994). *Review of Exxon Pattens*.
- H, Kolbel., & Tillmetz, K.D. (1979). *Process for the production of hydrocarbons and oxygen-containing compounds and catalysts therefor*. US patent no. 4177203.
- Hadi, Tri Jatmiko. (2008). *Permodelan dan Simulasi Reaktor Fixed Bed untuk Reaksi Fischer Tropsch*, Tesis Universitas Indonesia.
- Iglesia, E., Soled, S. L., Fiato, R. A., Baumgartner, J. E. (1992). *Selective Fixed-Bed Fischer-Tropsch Synthesis with High Surface Area Cu and K Promoted Iron/Manganese Spinels*. U.S. Patent 5118715.
- Jenkins, Ron. (1999). *X-Ray Fluoresence Spectrometry*. Second Edition, Jon Wiley and Sons, Inc.

- Laan, van der. (1999). *Kinetic, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis*. Tesis Universitas Groningen.
- Nasikin, Mohammad., & Bambang Heru. (2010). *Katalisis Heterogen*. Depok: Uipress.
- R, Malessa and M, Baerns. (1988). *Iron/manganese oxide catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. 4. Activity and selectivity, Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 27, no. 2, pp. 279–283.
- Srivastava, R.D., et.al. (1990). *Catalyst for Fischer-Tropsch, Hydrocarbon Processing*.
- S. L, González-Cortés., S. M. A, Rodulfo-Baechler, A. Oliveros, et.al. (2002). *Synthesis of light alkenes on manganese promoted iron and iron-cobalt Fischer-Tropsch catalysts*. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 75, no. 1, pp. 3–12.
- Tao, Zhichao., Yong Yang., Haijun Wan., Tingzhen Li., Xia An., Hongwei Xiang., and Yongwang Li. (2007). *Effect of manganese on a potassium-promoted iron based Fischer-Tropsch synthesis catalyst*. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences.
- Tristantini, Dewi. (2006). *Fischer-Tropsch synthesis from bio-syngas models over cobalt and cobalt-iron alumina supported catalysts*. Swaden: Chalmer University Of Technology.
- Twigg, M.V. (1989). *Catalyst Handbook*. England:Wolfe Publishing.
- Yunida, Risa. (1995). *Studi Sintesis Fischer-Tropsch: Karakterisasi dan Uji Kinerja Katalis 10% Co/Al₂O₃ dan 10% Co/SiO₂*. Tesis Universitas Indonesia, Depok.
- BP, “BP Statistical Review of World Energy”, www.bp.com, Juni, 20011.
- Difraksi-bragg. <http://www.forumsains.com/fisika/difraksi-bragg/>. Accessed: 12 Maret, 2011.
- Energi-alternatif. <http://ainicahaya-aini.blogspot.com/2011/01/energi-alternatif-pengganti-bbm-potensi.html>. Accessed: 12 Mei, 2011.
- Teknologi-gasifikasi. <http://roilbilad.wordpress.com/2010/01/27/teknologi-gasifikasi-biomassa-alternatif-solusi-bahan-bakar-oven-tembakau-bagian-1-konsep-dasar/>. Accessed: 14 Mei, 2011.

Lampiran 1. Perhitungan komposisi katalis Fe-Mn Industri

a. Katalis (3Fe:Mn)/AG

$$\text{Fe:Mn} = 3:1$$

1. Berat γ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ gram

$$2. \frac{(\text{Fe}+\text{Mn})}{(\gamma \text{Al}_2\text{O}_3+(\text{Fe}+\text{Mn}))} = \frac{10}{100}$$
$$\frac{(\text{Fe} + \text{Mn})}{(30 + (\text{Fe} + \text{Mn}))} = \frac{10}{100}$$

$$(\text{Fe} + \text{Mn}) = \frac{10}{100} (30 + (\text{Fe} + \text{Mn}))$$

$$(\text{Fe} + \text{Mn}) - \frac{10}{100} (\text{Fe} + \text{Mn}) = \frac{10}{100} (30)$$

$$0,9 (\text{Fe} + \text{Mn}) = 3$$

$$(\text{Fe} + \text{Mn}) = 3,3333 \text{ g}$$

$$\text{Fe} : \text{Mn} = 3:1$$

$$\text{Banyaknya Fe yang diperlukan} = \frac{3}{4} \times (\text{Fe} + \text{Mn})$$

$$= \frac{3}{4} \times 3,3333 \text{ g}$$

$$= 2,4999 \text{ g}$$

$$\text{BM Fe} = 55,845 \text{ g/gmol}$$

$$\text{Mol Fe} = \frac{2,4999 \text{ g}}{55,845 \text{ g/gmol}} = 0,0447 \text{ gmol}$$

$$\text{Banyaknya Mn yang diperlukan} = (3,3333 - 2,4999) \text{ g} = 0,8334 \text{ g}$$

$$\text{BM Mn} = 54,9380 \text{ g/gmol}$$

$$\text{Mol Mn} = \frac{0,8334 \text{ g}}{54,9380 \text{ g/gmol}} = 0,0152 \text{ gmol}$$

3. 0,0447 gmol Fe ~ 0,0447 gmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} \text{BM Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= 403,845 \text{ g/gmol} \\ &= 0,0447 \text{ gmol} \times 403,845 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} = 18,0518 \text{ g} \end{aligned}$$

4. 0,0152 gmol Mn ~ 0,0152 gmol Mn(NO₃)₂ · 4H₂O

$$\begin{aligned} \text{BM Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} &= 250,938 \text{ g/gmol} \\ &= 0,0152 \text{ gmol} \times 250,938 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} = 3,8143 \text{ g} \end{aligned}$$

5. 2 % mol K dari (Fe+Mn)

$$= \frac{2}{100} \times (0,0447 + 0,0152) \text{ gmol} = 0,0012 \text{ gmol}$$

$$\text{BM KNO}_3 = 101,1 \text{ g/gmol}$$

$$\text{Berat KNO}_3 \text{ yang diperlukan} = 0,0012 \text{ gmol} \times 101,1 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} = 0,1213 \text{ g}$$

6. 1 % mol Cu dari (Fe+Mn)

$$= \frac{1}{100} \times (0,0447 + 0,0152) \text{ gmol} = 5,99 \cdot 10^{-4} \text{ gmol}$$

$$\text{BM Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 241,546 \text{ g/gmol}$$

$$\begin{aligned} \text{Berat Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O yang dibutuhkan} &= 5,99 \cdot 10^{-4} \text{ gmol} \times \\ &241,546 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} = 0,1447 \text{ g} \end{aligned}$$

7. Menghitung rasio asam glikol dengan logam aktif

$$n \text{ Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \frac{3,9 \text{ g}}{403,845 \text{ g/gmol}} = 0,0968 \text{ gmol}$$

$$n \text{ Mn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{9,3 \text{ g}}{286,938 \text{ g/gmol}} = 0,0324 \text{ gmol}$$

$$\text{rasio} \frac{\text{asam glikol}}{\text{logam aktif}} = \frac{0,129 \text{ gmol}}{(0,0968 + 0,0324) \text{ gmol}} = 1$$

b. Katalis (3Fe:Mn)

$$\text{Fe:Mn} = 3:1$$

Perhitungan berat logam sama seperti dengan katalis (3Fe:Mn)/AG

c. Katalis (Fe:3Mn)/AG

$$\text{Fe:Mn} = 1:3$$

1. Berat γ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ gram

$$2. \frac{(\text{Fe}+\text{Mn})}{(\gamma \text{Al}_2\text{O}_3+(\text{Fe}+\text{Mn}))} = \frac{10}{100}$$

$$\frac{(\text{Fe} + \text{Mn})}{(15 + (\text{Fe} + \text{Mn}))} = \frac{10}{100}$$

$$(\text{Fe} + \text{Mn}) = \frac{10}{100} (15 + (\text{Fe} + \text{Mn}))$$

$$(\text{Fe} + \text{Mn}) - \frac{10}{100} (\text{Fe} + \text{Mn}) = \frac{10}{100} (15)$$

$$0,9 (\text{Fe} + \text{Mn}) = 1,5$$

$$(\text{Fe} + \text{Mn}) = 1,6667 \text{ g}$$

$$\text{Fe} : \text{Mn} = 1:3$$

$$\text{Banyaknya Fe yang diperlukan} = \frac{1}{4} \times (\text{Fe} + \text{Mn})$$

$$= \frac{1}{4} \times 1,6667 \text{ g}$$

$$= 0,4167 \text{ g}$$

$$\text{BM Fe} = 55,845 \text{ g/gmol}$$

$$\text{Mol Fe} = \frac{0,4167 \text{ g}}{55,845 \text{ g/gmol}} = 0,0075 \text{ gmol}$$

$$\text{Banyaknya Mn yang diperlukan} = (1,6667 - 0,0075) \text{ g} = 1,25 \text{ g}$$

$$\text{BM Mn} = 54,9380 \text{ g/gmol}$$

$$\text{Mol Mn} = \frac{1,25 \text{ g}}{54,9380 \text{ g/gmol}} = 0,0227 \text{ gmol}$$

3. $0,0075 \text{ gmol Fe} \sim 0,0075 \text{ gmol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$\text{BM Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 403,845 \text{ g/gmol}$$

$$= 0,0075 \text{ gmol} \times 403,845 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} = 3,0288 \text{ g}$$

4. 0,0227 gmol Mn ~ 0,0227 gmol Mn(NO₃)₂ · 4H₂O

$$\text{BM Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 250,938 \text{ g/gmol}$$

$$= 0,0227 \text{ gmol} \times 250,938 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} = 5,6963 \text{ g}$$

5. 2 % massa K dari (Fe+Mn)

$$= \frac{2}{100} \times (1,6667) \text{ gmol} = 0,0333 \text{ g}$$

$$\text{BM K} = 39,1 \text{ g/gmol}$$

$$n \text{ K} = \frac{0,0333 \text{ g}}{39,1 \text{ g/gmol}} = 8,5166 \cdot 10^{-4} \text{ gmol}$$

$$8,5166 \cdot 10^{-4} \text{ gmol K} \sim 8,5166 \cdot 10^{-4} \text{ gmol KNO}_3$$

$$\text{BM KNO}_3 = 101,1 \text{ g/gmol}$$

$$\text{Berat KNO}_3 \text{ yang diperlukan} = 8,5166 \cdot 10^{-4} \text{ gmol} \times 101,1 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} = 0,086 \text{ g}$$

6. 1 % mol Cu dari (Fe+Mn)

$$= \frac{1}{100} \times (1,6667) \text{ gmol} = 0,0167 \text{ gmol}$$

$$\text{BM Cu} = 63,546 \text{ g/gmol}$$

$$n \text{ Cu} = \frac{0,0167 \text{ g}}{63,546 \text{ g/gmol}} = 2,628 \cdot 10^{-4} \text{ gmol}$$

$$2,628 \cdot 10^{-4} \text{ gmol Cu} \sim 2,628 \cdot 10^{-4} \text{ gmol Cu (NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{BM Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 241,546 \text{ g/gmol}$$

$$\text{Berat Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O yang dibutuhkan} = 2,628 \cdot 10^{-4} \text{ gmol} \times 241,546 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} = 0,0635 \text{ g}$$

7. Menghitung rasio asam glikol dengan logam aktif

$$n \text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \frac{3,9 \text{ g}}{403,845 \text{ g/gmol}} = 0,0968 \text{ gmol}$$

$$n \text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{9,3 \text{ g}}{286,938 \text{ g/gmol}} = 0,0324 \text{ gmol}$$

$$\text{rasio } \frac{\text{asam glikol}}{\text{logam aktif}} = \frac{0,129 \text{ gmol}}{(0,0968+0,0324)\text{gmol}} = 1$$

Berat asam glikol yang dibutuhkan

$$\frac{0,85 \times \text{asam glikol}}{76} = (\text{mol Fe} + \text{mol Mn})$$

$$\frac{0,85 \times \text{asam glikol}}{76} = (0,0075 + 0,0227)$$

$$\text{asam glikol} = \frac{(0,0075 + 0,0227) \times 76}{0,85}$$

$$\text{asam glikol} = 2,7 \text{ gram}$$

d. Katalis (Fe:3Mn)

$$\text{Fe:Mn} = 1:3$$

Perhitungan berat logam sama seperti dengan **(Fe:3Mn)/AG**

Lampiran 2. Prosedur Kerja Alat Reaktor *Reaction Engineering Catalyst Pilot Plant System*

1. Nyalakan komputer.
2. Nyalakan peralatan, ON aliran listrik pada alat reaktor.
3. Tekan duakali *icon Software catalyst (R-301)* hingga tampil main PFD.
4. Tekan tombol start hingga tampil *operation*.

Persiapan Alat: (membersihkan aliran (*purging*))

- Buka reglator gas *inert* (N₂).
- Buka katup menuju MFC-301, set pada 200, sebaiknya tekan tombol ON *counting*.
- Buka katup keluar produk reaktor.
- Buka katup expander.
- Tekan kondisi *purging* sekitar 3 menit.
- Tutup kembali katup expander.
- Sebaiknya ketika *purging*, reaktor mulai dipanaskan secara bertahap.

Temperatur dinaikkan sesuai target,

Klik TIC, dan ON kan tombol TI 301.

Klik TIC, dan ON kan tombol TI 302.

Klik TIC, dan ON kan tombol TI 303.

Klik TIC, dan ON kan tombol TI 304.

- Tekan tombol TIC-301, 302, 30 dan 304 (ON kan warna abu-abu berubah menjadi warna biru muda). Dan tekan Temperatur *Control*.
- Start warna biru menjadi merah untuk masing-masing TI 301, 302, 303, dan 304.
- Klik *system Confic II*, pilih menu yang akan dipakai.
- Klik parameter *save: System Confic I*, klik ON dan *system Confic II*, klik ON.

- Bila temperatur TIC-301, 302, 303, dan 305 mendekati temperatur target dan tekanan reaktor mencapai kondisi yang diinginkan, ganti gas *carrier* menjadi gas umpan, pilih gas sesuai yang dibutuhkan.
- Alirkan gas umpan sampai kondisi tekanan yang diinginkan.
- Tahan kondisi selama 20 menit, untuk reaksi *hydrotreating*.
- ON kan pompa umpan (untuk *liquid*). Tekan *icon* pompa (warna biru berubah menjadi merah, dan buka katup keluar umpan, serta jangan lupa tutup salah satu katup atas tangki umpan agar kondisi tangki *vaccum* atur *Black Pressure Regulator* (BPR) posisi *increas*.
- Klik untuk gas H₂ klik MFC-302= 100, tunggu hingga tekanan reaktor mencapai yang diinginkan.
- Set temperatur TIC-301, 302, 303, menjadi 250.
- Buka katup air pendingin.
- Tahan tekanan, temperatur selama 1 jam.
- Alirkan umpan cair, dengan menyalakan pompa P-301 (warna biru menjadi merah), dan tekan ON *icon* pompa.
- Set kembali TIC-301, 302, 303 agar temperatur reaktor tetap stabil (misalnya agar T reaktor 250° C set TIC-301= 375 °C).
- Tekanan parameter *save*.
- Set MFC menjadi 50.
- Pilih *system* Config I: isi data 6.1 Data Saving Part dengan memasukkan nama file: C\data\...txt.
- Klik parameter *save*.
- Kembali ke main PFD.
- Pilih *system* config II, isi data No. 1 data *flow* gas (jika volume gas yang dialirkan dibatasi).
- Klik parameter *save*.
- Kembali ke main PFD.
- Pilih temperatur setting, klik TIC 301 (temperatur furnace bagian atas) masukkan temperatur (sebaliknya lebih rendah dari target (TGA) agar T-

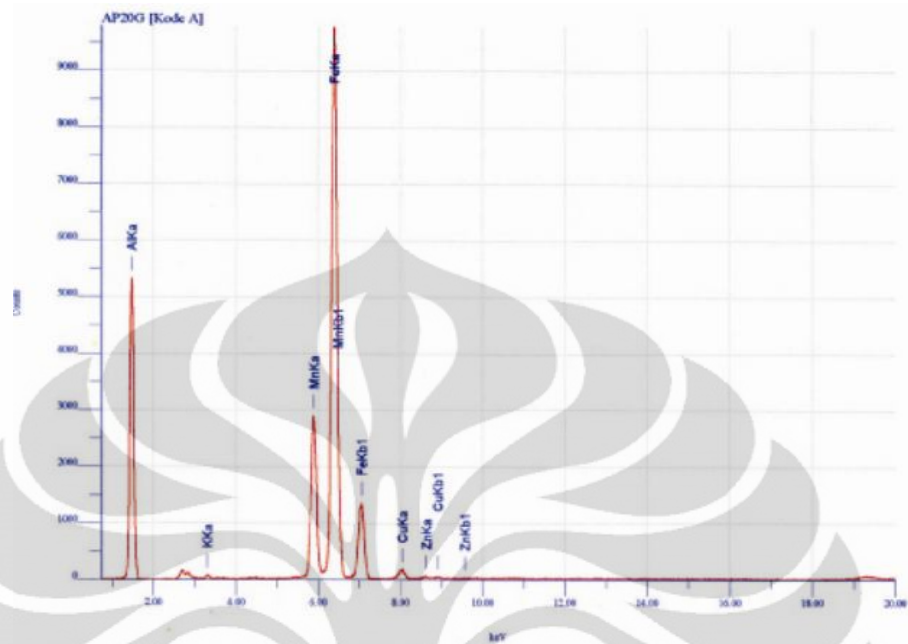
305 mencapai target, hal yang sama terhadap TIC-302, TIC-303 dan TIC-304 sebaiknya lebih rendah dari temperatur reaktor karena *preheater*).

- Tekan tombol data save I dan data save II.
- Kembali ke main PFD, tekan tombol TIC-302, TIC-303 dan TIC-304 pada menu *control start*.
- Ketika temperatur dan kondisi mendekati target, buka aliran gas umpan dan klik MFC setting gas yang akan di alirkan isi sesuai dengan komposisi laju alir yang diinginkan.
- Buka BPR dan reaktor ketika umpan akan dialirkan.
- Jika tekanan melampaui target buka sedikit katup *vent* gas agar tekanan reaktor stabil.
- Klik MFC *setting* (warna biru) untuk masing-masing gas yang dipilih, demikian juga untuk pompa jika umpan yang digunakan cair.
- Ketika temperatur dan reaksi tercapai, buka aliran *cooling water* untuk mendinginkan produk.
- Siapkan boom gas untuk sampling produk gas dengan membuka katup vent gas, dan untuk produk cairan disampling melalui tangki produk.

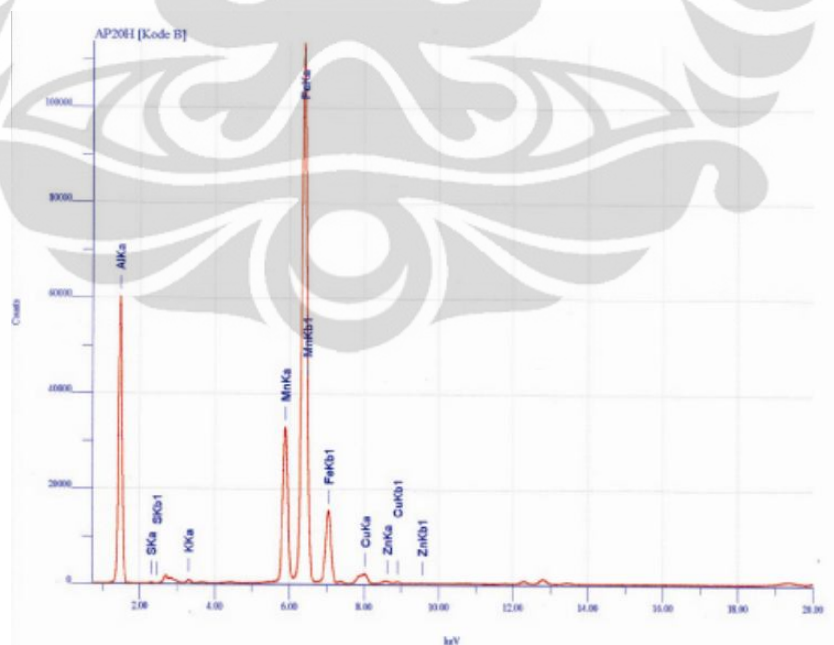
Prosedur Mematikan Alat

- Atur MFC semua gas yang digunakan menjadi 0 (nol). Lalu klik parameter *save*.
- Atur TIC-302, TIC-303, TIC-304 menjadi 0 (nol) lalu temperatur control di OFF kan.
- Tutup aliran gas keluar tabung, buka aliran gas reaktor *vent* gas, matikan aliran gas umpan ganti dengan gas *carrier* (atur MFC setting menjadi 100 untuk N₂).
- Buka MFC gas N₂ 50 untuk *flushing* selama 3 menit.
- Matikan sakelar aliran listrik masuk, dan tekan tombol OFF pada alat.
- Pilih main PFD dan tekan stop, lalu RESET, tutup *software catalyst*.
- Matikan komputer.

Lampiran 3. XRF



Gambar L3.1. Analisis XRF katalis (3Fe:Mn)/AG



Gambar L3.2. Analisis XRF katalis (Fe:3Mn)/AG

Lampiran 4. Data XRD

a. Katalis(3Fe:Mn)/AG

Peak List:

| Pos. [°2Th.] | d-spacing [Å] | Height [cts] | Rel. Int. [%] | Backgr.[cts] |
|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| 32.0257 | 2.79474 | 586.32 | 46.87 | 5294.06 |
| 33.1707 | 2.69860 | 361.00 | 28.86 | 5298.00 |
| 36.4080 | 2.46573 | 556.00 | 44.44 | 5209.28 |
| 37.2174 | 2.41395 | 695.00 | 55.56 | 5161.23 |
| 38.4188 | 2.34312 | 568.77 | 45.47 | 5072.63 |
| 39.5057 | 2.28113 | 385.47 | 30.81 | 4979.82 |
| 42.3324 | 2.13512 | 219.78 | 17.57 | 4721.23 |
| 44.6781 | 2.02664 | 794.27 | 63.49 | 4593.53 |
| 46.1199 | 1.96658 | 1112.00 | 88.89 | 4511.68 |
| 66.6228 | 1.40261 | 1251.00 | 100.00 | 4162.54 |

Pattern List:

| Ref. Code | Chemical Formula | Mineral Name | SemiQuant [%] |
|-------------|---|--------------|---------------|
| 00-005-0667 | Cu ₂ +1 O | Cuprite, syn | - |
| 01-085-0987 | Fe ₂ O ₃ | Hematite | - |
| 00-012-0531 | Fe C O ₃ | Siderite | - |
| 00-001-1301 | K ₂ Al ₂₄ O ₃₇ | Alumina | - |

b. Katalis(Fe:3Mn)/AG

Peak List:

| Pos. [°2Th.] | d-spacing [Å] | Height [cts] | Rel. Int. [%] | Backgr.[cts] |
|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| 18.7378 | 4.73185 | 359.00 | 21.83 | 3572.40 |
| 31.9568 | 2.79829 | 479.00 | 29.13 | 3850.97 |
| 36.2828 | 2.47600 | 800.74 | 48.69 | 3798.87 |
| 38.4314 | 2.34238 | 718.48 | 43.69 | 3650.65 |
| 39.5398 | 2.27924 | 333.97 | 20.31 | 3549.72 |
| 44.6690 | 2.02871 | 1644.59 | 100.00 | 3208.81 |
| 45.8502 | 1.97752 | 917.00 | 55.76 | 3165.02 |
| 60.3696 | 1.53332 | 160.83 | 9.78 | 2928.00 |
| 65.0615 | 1.43244 | 496.16 | 30.17 | 2906.86 |
| 67.0275 | 1.39512 | 1136.00 | 69.07 | 2833.28 |

Pattern List:

| Ref. Code | Chemical Formula | Mineral Name | SemiQuant [%] |
|-------------|---|--------------|---------------|
| 00-005-0667 | Cu ₂ +1 O | Cuprite, syn | - |
| 01-085-0987 | Fe ₂ O ₃ | Hematite | - |
| 00-012-0531 | Fe C O ₃ | Siderite | - |
| 00-001-1301 | K ₂ Al ₂₄ O ₃₇ | Alumina | - |

c. Katalis(Fe:3Mn)

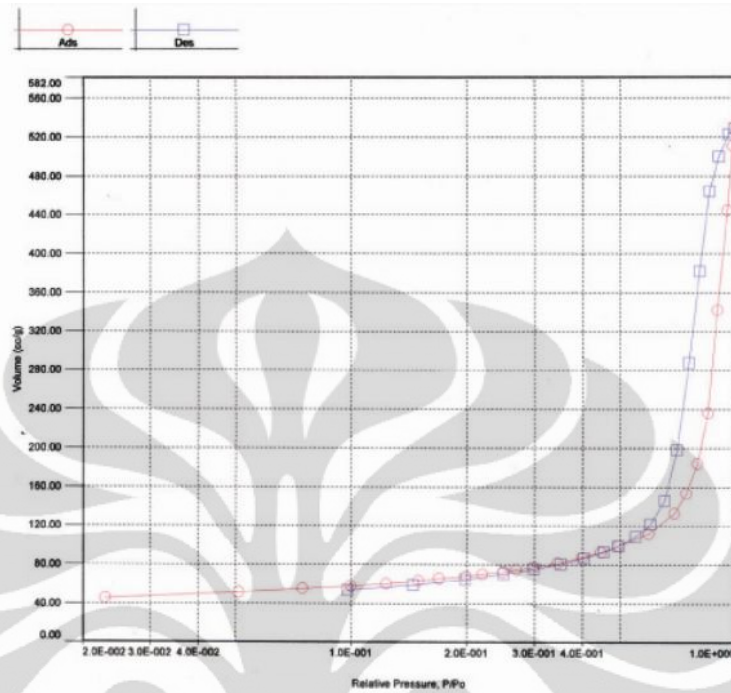
Peak List:

| Pos. [°2Th.] | d-spacing [Å] | Height [cts] | Rel. Int. [%] | Backgr.[cts] |
|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| 28.8039 | 3.09958 | 260.80 | 44.13 | 1175.00 |
| 37.4034 | 2.40436 | 442.95 | 74.95 | 1197.98 |
| 38.5010 | 2.33831 | 290.70 | 49.19 | 1180.72 |
| 42.8427 | 2.11086 | 202.17 | 34.21 | 1103.00 |
| 44.6953 | 2.02758 | 538.96 | 91.20 | 1109.00 |
| 46.0689 | 1.97027 | 369.57 | 62.53 | 1109.00 |
| 56.7914 | 1.62112 | 293.82 | 49.72 | 1150.54 |
| 65.0869 | 1.43313 | 217.27 | 36.76 | 1231.00 |
| 66.8926 | 1.39761 | 591.00 | 100.00 | 1240.00 |
| 72.4755 | 1.30308 | 117.18 | 19.83 | 1200.00 |

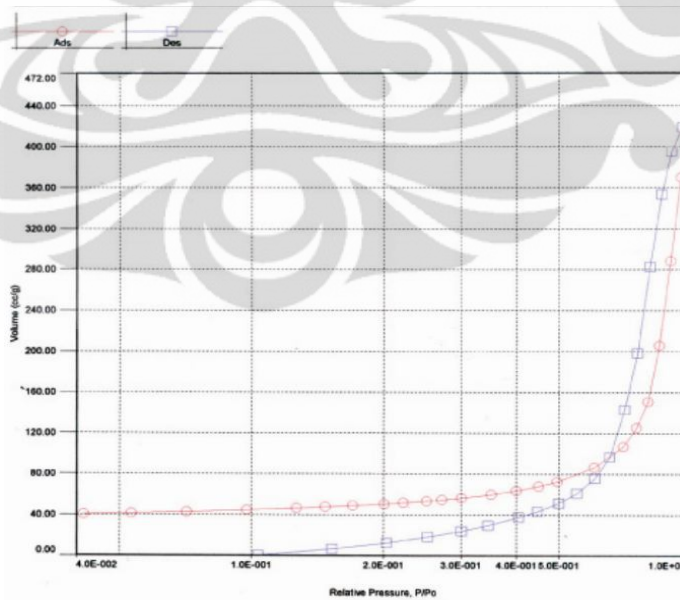
Pattern List:

| Ref. Code | Chemical Formula | Mineral Name | SemiQuant [%] |
|-------------|------------------------------------|-----------------|---------------|
| 01-081-2261 | Mn O2 | Pyrolusite, syn | - |
| 00-009-0479 | (Fe +2 , Mn +2)3 (P O4)2 !3 H2 O | Phosphoferrite | - |
| 00-001-1301 | K2 Al24 O37 | Alumina | - |

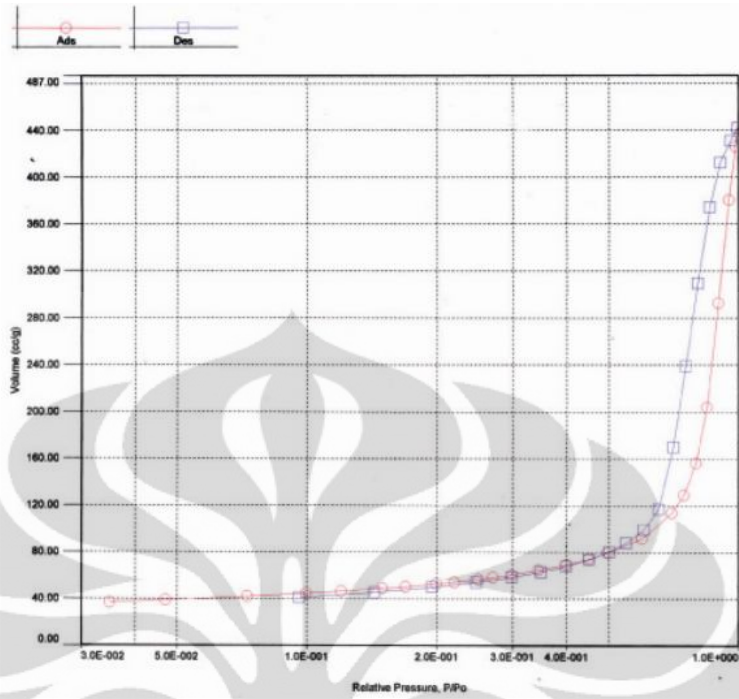
Lampiran 5. Data luas permukaan



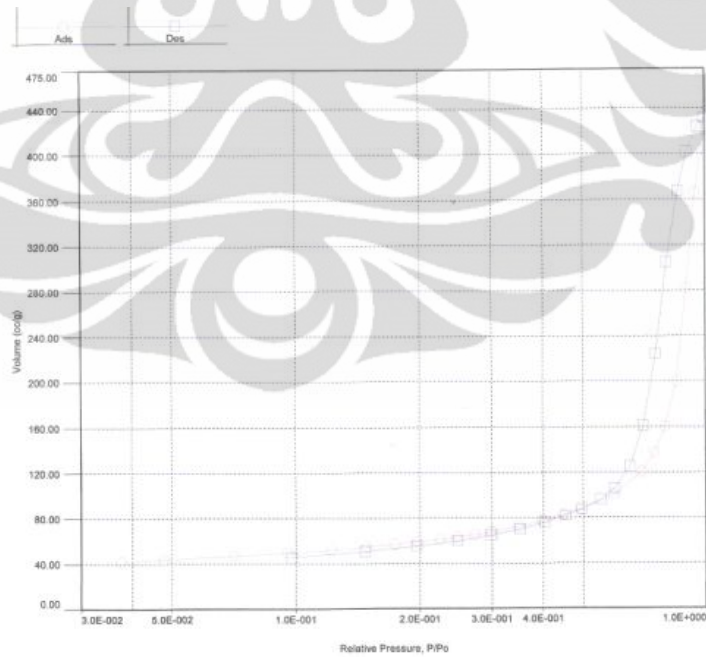
Gambar L5.1. Luas Permukaan Al₂O₃



Gambar L5.2. Luas Permukaan Katalis(3Fe:Mn)/AG



Gambar L5.3. Luas Permukaan Katalis(Fe:3Mn)/AG



Gambar L5.4. Luas Permukaan Katalis (Fe:3Mn)

Lampiran 6. Hasil Percobaan

L6.1. Hasil Percobaan variasi Fe:Mn

Variasi Fe:Mn

P=20 bar, F=30ml/menit, H₂/CO=1, T=250 °C

Tabel L6.1. Hasil Percobaan variasi Fe:Mn

| Fe:Mn | Konversi (%) | | Selektivitas(%) | |
|-------|--------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | CO | H ₂ | C ₆₊ | CO ₂ |
| 3:1 | 8,223 | 10,299 | 2,724 | 97,276 |
| 1:3 | 7,713 | 10,313 | 0 | 100 |

L6.2. Hasil Percobaan variasi Suhu

Variasi Fe:Mn

P=20 bar, F=30ml/menit, H₂/CO=1, Fe:Mn=3:1

Tabel L6.1. Hasil Percobaan variasi Fe:Mn

| Suhu | Konversi (%) | | Selektivitas(%) | | | | |
|--------|--------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | CO | H ₂ | CH ₄ | C ₂ | C ₃ | C ₆₊ | CO ₂ |
| 280 | 24,7 | 39,399 | 15,896 | 3,663 | 4,84 | 1,344 | 74,256 |
| 250 | | | | | | | |
| 3 Jam | 8,715 | 14,008 | - | - | - | - | - |
| 6 Jam | 8,112 | 10,463 | - | - | - | 3,281 | 96,718 |
| 12 Jam | 8,223 | 10,299 | - | - | - | 2,724 | 97,276 |

