



UNIVERSITAS INDONESIA

**MODEL PERTUMBUHAN *CARBON NANOTUBE* PADA
KATALIS Ni/Al₂O₃ MELALUI REAKSI DEKOMPOSISI
KATALITIK METANA**

SKRIPSI

**ROBBIN YONATHAN EDWIE
0806333480**

**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**MODEL PERTUMBUHAN *CARBON NANOTUBE* PADA
KATALIS Ni/Al₂O₃ MELALUI REAKSI DEKOMPOSISI
KATALITIK METANA**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana

**ROBBIN YONATHAN EDWIE
0806333480**

**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Robbin Yonathan Edwie
NPM : 0806333480
Tanda Tangan : 
Tanggal : 18 Januari 2012



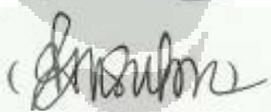
HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Robbin Yonathan Edwie
NPM : 0806333480
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Model Pertumbuhan Carbon Nanotube pada Katalis Ni/Al₂O₃ melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr. rer. nat. Ir. Yuswan Muharam, M.T ()

Pembimbing II : Dr. Ir. Praswasti PDK Wulan, M.T ()

Penguji I : Dr. Ir. Asep Handaya Saputera, M.Eng ()

Penguji II : Ir. Dijan Supramono, M.Sc ()

Penguji III : Prof. Dr. Ir. Mohammad Nasikin, M.Eng ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 18 Januari 2012

KATA PENGANTAR

Pertama-tama saya mengucapkan puji dan syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas rahmat dan penyertaan-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Program Studi Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa dalam pembuatan skripsi ini saya banyak mendapatkan bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, saya ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. rer. nat. Ir. Yuswan Muharam M.T selaku dosen pembimbing pertama yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan makalah seminar ini;
2. Dr. Ir. Praswasti PDK Wulan, M.T. selaku dosen pembimbing kedua yang juga telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan makalah seminar ini;
3. Seluruh dosen Departemen Teknik Kimia UI yang telah mengajar dan memberi saya wawasan sebagai mahasiswa teknik kimia;
4. Kedua orang tua saya serta kakak-kakak saya yang telah senantiasa memberikan semangat dan dukungan hingga terselesaikannya makalah seminar ini;
5. Rekan-rekan seperjuangan saya yaitu Henry Septian, Jacquin Suryadi, Chandra Hadiwijaya, Marcho Rizal dan David yang telah banyak membantu memberikan bantuan baik secara moril maupun materiil serta rekan-rekan lain yang tidak dapat saya sebutkan satu per satu.

Akhir kata saya meminta maaf apabila dalam makalah skripsi ini ada kata-kata yang kurang berkenan. Semoga makalah skripsi ini memberikan manfaat bagi ilmu pengetahuan kedepannya.

Depok, 18 Januari 2012



Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS
AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

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

Nama : Robbin Yonathan Edwie

NPM : 0806333480

Program Studi : Teknik Kimia

Departemen : Teknik Kimia

Fakultas : Teknik

Jenis Karya : Skripsi

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

MODEL PERTUMBUHAN CARBON NANOTUBE PADA KATALIS
NI/AL₂O₃ MELALUI REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 18 Januari 2012

Yang menyatakan,



(Robbin Yonathan Edwie)

ABSTRAK

Nama : Robbin Yonathan Edwie
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Model Pertumbuhan *Carbon Nanotube* pada Katalis Ni/Al₂O₃ melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

Penelitian-penelitian terkait permodelan pertumbuhan CNT masih menganggap pertumbuhan CNT tersebut konstan terhadap fungsi waktu. Padahal, pertumbuhan CNT tersebut tidak konstan terhadap waktu karena adanya peristiwa deaktivasi katalis. Pada penelitian ini, akan dilakukan variasi komposisi metana dan hidrogen dalam umpan dan juga temperatur operasi untuk melihat pengaruh parameter-parameter tersebut terhadap laju pertumbuhan CNT. Fenomena perpindahan yang diwakili oleh penurunan neraca perpindahan massa, energi dan kinetika reaksi tersebut akan disusun menjadi sebuah model dan disimulasi dengan menggunakan *software COMSOL Multiphysics* sehingga penelitian ini menghasilkan sebuah model laju pertumbuhan daripada CNT sebagai fungsi waktu pada inti aktif katalis Ni/Al₂O₃.

Kata kunci : CNT, laju pertumbuhan, permodelan, dekomposisi metana

ABSTRACT

Name : Robbin Yonathan Edwie
Study Program : Chemical Engineering
Title : Carbon Nanotube Growth Model on a Ni/Al₂O₃ Catalyst by
Catalytic Decomposition Reaction of Methane

Modelling studies related to the growth of CNT still considered that the growth rate of CNT is constant. At the fact, the growth rate of CNT wouldn't be constant because there is an effect of catalyst deactivation. In this study, we will vary the composition of methane and hydrogen on feed and the temperatur operation to study the effect of that parameters on the CNT growth rate. The transport phenomenon which is represented by differentiation of mass transfer balance, energy and reaction kinetic will be organized to create a model and simulated with the software COMSOL Multiphysics so that this study will produce a growth model of CNT as a function of time on Ni/Al₂O₃ catalyst.

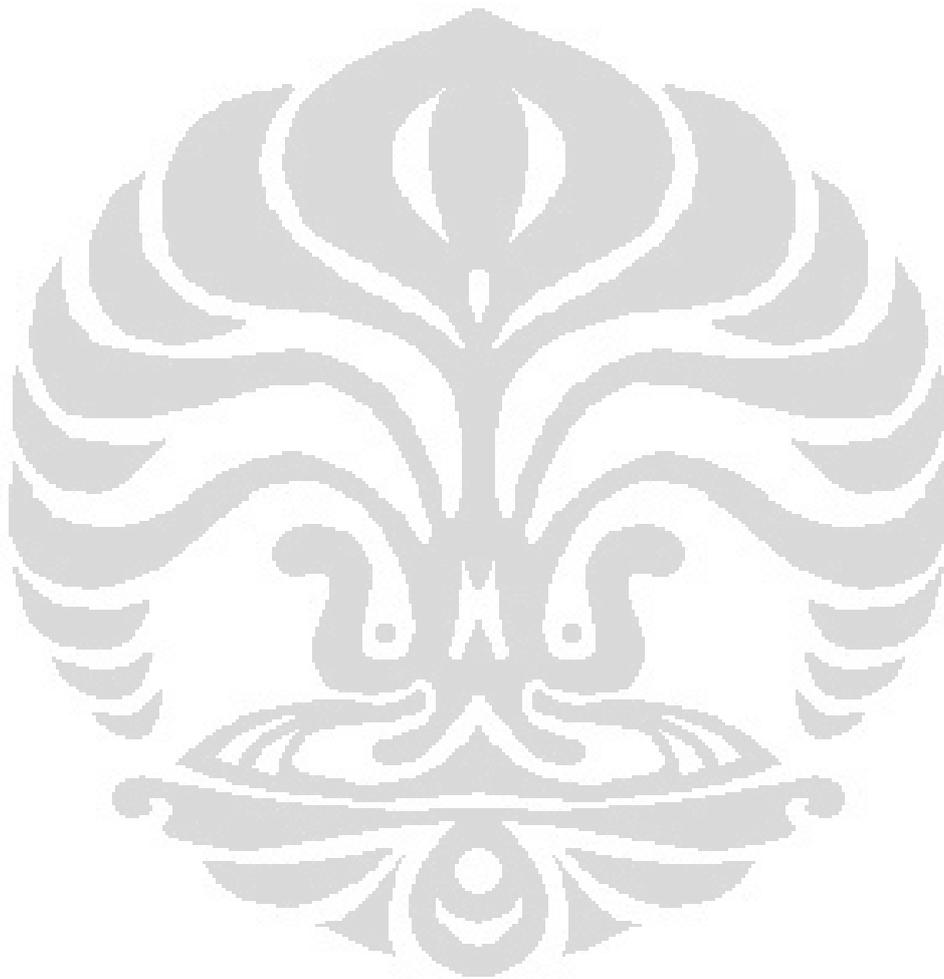
Key words : CNT, growth rate, modelling, decomposition of methane

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS.....	v
ABSTRAK.....	vi
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR.....	x
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR NOTASI.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Batasan Masalah.....	3
1.5 Sistematikan Penulisan.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Carbon nanotube (CNT).....	6
2.1.1 Pemanfaatan CNT.....	7
2.1.2 Penelitian Terkait CNT.....	9
2.1.3 Sintesis CNT.....	10
2.1.4 Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana.....	12
2.1.4.1 Katalis Ni/Al ₂ O ₃	13
2.1.4.2 Deaktivasi Katalis.....	14
2.1.4.3 Mekanisme Pertumbuhan CNT.....	14
2.1.4.4 Kinetika Reaksi.....	17
2.2 Peristiwa Perpindahan.....	20
2.2.1 Perpindahan Molekular dan Konvektif.....	21
2.2.2 Fluks Total.....	25

2.3	Pemodelan Pertumbuhan CNT.....	27
2.3.1	Neraca Massa.....	27
2.3.2	Neraca Energi.....	28
2.4	Pemodelan CFD dengan COMSOL.....	30
2.4.1	Computational Fluid Dynamics (CFD).....	30
2.4.2	Pemodelan dengan COMSOL.....	31
BAB III METODE PENELITIAN.....		35
3.1	Diagram Penelitian.....	35
3.2	Prosedur Penelitian.....	36
3.2.1	Studi Literatur.....	36
3.2.2	Penentuan Batasan Model.....	36
3.2.3	Pembuatan (Geometri) Model.....	36
3.2.4	Verifikasi Model.....	37
3.2.5	Simulasi.....	37
3.2.6	Analisis.....	38
3.3	Variabel Penelitian.....	38
3.4	Teknik Pengumpulan Data.....	38
3.4.1	Data Sekunder.....	39
3.4.2	Data Primer.....	39
3.5	Teknik Analisis Data.....	39
BAB IV PERMODELAN DAN SIMULASI.....		40
4.1	Penyusunan Model Matematis.....	40
4.1.1	Neraca Massa.....	40
4.1.2	Neraca Energi.....	43
4.1.3	Parameter Proses.....	45
4.2	Proses Pengerjaan dalam COMSOL.....	47
4.2.1	Pembuatan Geometri.....	47
4.2.2	Pemasukkan Model.....	51
BAB V HASIL SIMULASI & ANALISIS.....		65
5.1	Validasi Model dengan Data Eksperimen.....	65
5.2	Variasi Komposisi Metana dalam Umpan.....	67
5.3	Variasi Komposisi Hidrogen dalam Umpan.....	75

5.4 Variasi Temperatur Operasi.....	83
BAB VI KESIMPULAN & SARAN	91
DAFTAR PUSTAKA.....	93

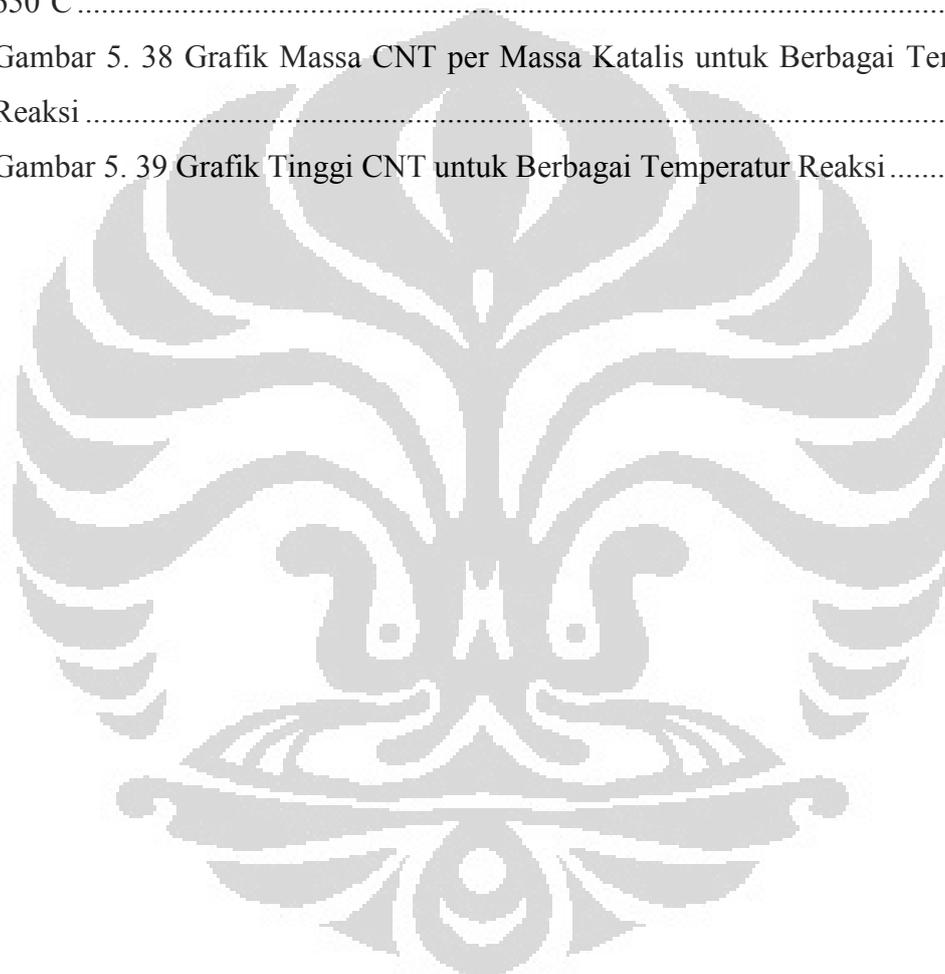


DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 (A) Single-wall carbon nanotubes (B) Multi-wall carbon nanotubes.	7
Gambar 2. 2 Skema arch-discharge. Dua elektrode grafit digunakan untuk memproduksi arus listrik searah arch-discharge dalam atmosfer gas inert	11
Gambar 2. 3 Skema Laser Ablation	11
Gambar 2. 4 Skema CVD.....	12
Gambar 2. 5 Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana	15
Gambar 2. 6 Mekanisme pembentukan nukleus pada pertumbuhan (a) karbon nanofilamen; (b) MWNT; dan (c) SWNT.....	17
Gambar 2. 7 Skema Pertumbuhan CNT	17
Gambar 2. 8 Program COMSOL.....	32
Gambar 2. 9 User Interface COMSOL.....	34
Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian.....	35
Gambar 4. 1 Tampilan COMSOL	48
Gambar 4. 2 Geometri Katalis.....	49
Gambar 4. 3 Geometri Fasa Gas.....	50
Gambar 4. 4 Geometri setelah <i>Composite</i>	50
Gambar 4. 5 <i>Subdomain settings</i> pada COMSOL.....	51
Gambar 4. 6 <i>Subdomain Settings</i> Neraca Massa	56
Gambar 4. 7 <i>Boundary Settings</i> untuk Neraca Massa	57
Gambar 4. 8 <i>Subdomain Settings</i> Neraca Energi	60
Gambar 5. 1 Validasi Variasi p_{CH_4} terhadap Massa CNT yang Dihasilkan.....	63
Gambar 5. 2 Validasi Variasi p_{H_2} terhadap Massa CNT yang Dihasilkan	64
Gambar 5. 3 Validasi Variasi Temperatur Reaksi terhadap Massa CNT yang Dihasilkan.....	64
Gambar 5. 4 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu untuk $p_{CH_4} = 0.025$	66
Gambar 5. 5 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu untuk $p_{CH_4} = 0.05$	66
Gambar 5. 6 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu untuk $p_{CH_4} = 0.075$	67

Gambar 5. 7 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu untuk $p\text{CH}_4 = 0.1$	67
Gambar 5. 8 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu untuk Berbagai $p\text{CH}_4$	68
Gambar 5. 9 Hubungan ψ_d , ψ_s , dan j_{C0} terhadap komposisi CH_4	69
Gambar 5. 10 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{CH}_4 = 0.025$	70
Gambar 5. 11 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{CH}_4 = 0.05$	70
Gambar 5. 12 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{CH}_4 = 0.075$	71
Gambar 5. 13 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{CH}_4 = 0.1$	71
Gambar 5. 14 Grafik Massa CNT per Massa Katalis untuk Berbagai $p\text{CH}_4$	72
Gambar 5. 15 Grafik Tinggi CNT untuk Berbagai $p\text{CH}_4$	73
Gambar 5. 16 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu pada $p\text{H}_2 = 0$	74
Gambar 5. 17 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu pada $p\text{H}_2 = 0.025$	75
Gambar 5. 18 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu pada $p\text{H}_2 = 0.05$.	75
Gambar 5. 19 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu pada $p\text{H}_2 = 0.06$.	76
Gambar 5. 20 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu pada $p\text{H}_2 = 0.075$	76
Gambar 5. 21 Grafik Laju Pertumbuhan CNT untuk Berbagai $p\text{H}_2$	77
Gambar 5. 22 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{H}_2 = 0$	78
Gambar 5. 23 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{H}_2 = 0.025$	78
Gambar 5. 24 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{H}_2 = 0.05$	79
Gambar 5. 25 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{H}_2 = 0.06$	79
Gambar 5. 26 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{H}_2 = 0.075$	80
Gambar 5. 27 Grafik Massa CNT per Massa katalis pada Berbagai $p\text{H}_2$	80
Gambar 5. 28 Grafik Tinggi CNT untuk Berbagai $p\text{H}_2$	81
Gambar 5. 29 Grafik Laju Pertumbuhan CNT pada Temperatur reaksi 550°C	82
Gambar 5. 30 Grafik Laju Pertumbuhan CNT pada Temperatur Reaksi 600°C ...	83
Gambar 5. 31 Grafik Laju Pertumbuhan CNT pada Temperatur Reaksi 625°C ...	83
Gambar 5. 32 Grafik Laju Pertumbuhan CNT pada Temperatur Reaksi 650°C ...	84
Gambar 5. 33 Grafik Laju Pertumbuhan CNT untuk Berbagai Temperatur Reaksi	84

Gambar 5. 34 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada Temperatur Reaksi 550°C	85
Gambar 5. 35 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada Temperatur Reaksi 600°C	85
Gambar 5. 36 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada Temperatur Reaksi 625°C	86
Gambar 5. 37 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada Temperatur Reaksi 650°C	86
Gambar 5. 38 Grafik Massa CNT per Massa Katalis untuk Berbagai Temperatur Reaksi	87
Gambar 5. 39 Grafik Tinggi CNT untuk Berbagai Temperatur Reaksi	88



DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Tingkat Aplikasi dari Konsep Dasar	20
Tabel 2. 2 Bentuk Analogi Persamaan Konstitutif untuk Perpindahan Momentum & Massa.....	24
Tabel 2. 3 Common Characteristic Velocity	24
Tabel 2. 4 Ekspresi untuk Persamaan 2.27 dan 2.28.....	25
Tabel 4. 1 <i>Scalar Expression</i> untuk Variabel Difusi.....	52
Tabel 4. 2 <i>Constants</i> untuk Variabel Difusi.....	52
Tabel 4. 3 <i>Scalar Expressions</i> untuk Variabel Laju Reaksi.....	52
Tabel 4. 4 <i>Constants</i> untuk Variabel Laju Reaksi.....	52
Tabel 4. 5 <i>Scalar Expressions</i> untuk Variabel Laju Reaksi.....	53
Tabel 4. 6 <i>Constants</i> untuk Komposisi Metana	53
Tabel 4. 7 Pengaturan <i>Subdomain</i> Neraca Massa	55
Tabel 4. 8 Boundary Settings untuk Neraca Massa.....	56
Tabel 4. 9 Scalar Expression untuk Variabel Konduktivitas Termal dan Viskositas	58
Tabel 4. 10 Constant untuk Variabel Konduktivitas Termal dan Viskositas	58
Tabel 4. 11 Scalar Expression untuk Variabel Massa Jenis.....	58
Tabel 4. 12 Constant untuk Variabel Massa Jenis.....	59
Tabel 4. 13 Scalar Expression untuk Variabel Kapasitas Panas	59
Tabel 4. 14 Subdomain Settings untuk Neraca Energi.....	59
Tabel 4. 15 Boundary Settings untuk Neraca Energi.....	60
Tabel 4. 16 Kategori Error menurut COMSOL.....	61

DAFTAR NOTASI

c_A = konsentrasi A	Mr = massa molekul relatif
v = kecepatan superficial	R = konstanta ksetimbangan gas
\mathcal{D}_{AB} = koefisien difusivitas gas A terhadap B	Cp_{mix} = kapasitas panas campuran
x, y, z, r, θ, ϕ = arah	$Cp_{i,j}$ = kapasitas panas komponen
ρ = massa jenis campuran	$x_{i,j}$ = fraksi mol komponen
C_v = kapasitas panas	Mr_{mix} = massa molekul relatif campuran
T = temperatur	j_{c_0} = fluks karbon maksimum yang dapat melalui katalis
k = konduktivitas termal	ψ_s = fungsi kinetik intrinsik karburisasi
μ = viskositas campuran	ψ_d = fungsi kinetik intrinsik deaktivasi
p = tekanan	t = waktu
$p_{CA,B}$ = tekanan kritis senyawa	k_c = koefisien perpindahan karbon efektif
T = suhu	ψ_{C_1} = fungsi kinetik intrinsik inisiasi
$T_{CA,B}$ = temperatur kritis senyawa	ψ_{C_2} = fungsi kinetik autokatalitik
$M_{A,B}$ = massa molekul relatif	
μ_m = viskositas campuran	
μ_i = viskositas komponen i	
y_i = fraksi mol komponen i	
M_i = massa molekul relatif komponen i	

BAB 1

PENDAHULUAN

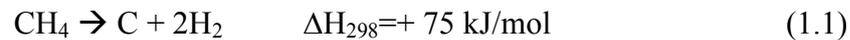
1.1 Latar Belakang

Nanoteknologi telah menjadi sorotan beberapa dekade terakhir ini. Konsumsi partikel nano di dunia meningkat lima sampai 10 kali lipat sejak 2005 hingga 2010 (Reportlinker, 2010). Hal tersebut dikarenakan sifat fisika kimianya yang luar biasa dan aplikasinya yang sangat beragam (Wang, 2002). Di Indonesia potensi pengembangan nanoteknologi tersebut sangatlah potensial baik dalam hal bahan baku, pasar, maupun kesiapan sumber daya manusia. Di Indonesia, lembaga riset teknologi nano telah banyak berdiri di berbagai Universitas di Indonesia. Namun, lembaga-lembaga riset dengan industri tersebut belum terintegrasi dengan baik. Padahal, tercatat 1.000 produk di Indonesia telah menggunakan teknologi nano, dan lebih dari 100 industri di Indonesia telah menerapkan teknologi ini.

Salah satu produk nanoteknologi yang memiliki aplikasi yang luas dan sangat potensial untuk dikembangkan adalah nanokarbon. Salah satu produk nanokarbon yang memiliki karakteristik yang unik dan fantastis adalah karbon *nano tube* atau yang lebih dikenal dengan CNT. Dari sisi kekhasan bentuknya, CNT yang mempunyai bentuk yang sangat lancip dan pada kondisi tertentu mempunyai daya penghantar listrik yang tinggi, mudah memancarkan elektron dari ujung CNT ketika tegangan listrik dikenakan. Karena itu, CNT potensial sekali dipakai untuk perangkat *field-electron emitter* (FE). Dari sisi karakteristik listriknya, CNT mendapat perhatian yang luar biasa, terutama dalam kaitannya dengan pembuatan perangkat kuantum. Sementara itu, dari sisi karakteristik kimiawinya, CNT bisa dipakai sebagai material penyerap dan penyimpan gas hidrogen, material yang diperlukan dalam pembuatan *fuel cell*. Sel bahan bakar (*fuel cell*) tersebut dapat dimanfaatkan sebagai energi alternatif yang ramah lingkungan terkait dengan isu pemanasan global yang menjadi masalah global dan harus segera diselesaikan. Terkait dengan banyaknya aplikasi dari CNT tersebut dan potensinya pengembangan teknologi CNT di Indonesia, penelitian tentang pertumbuhan CNT ini sangat menarik untuk dipelajari. Dengan mempelajari model pertumbuhan CNT, kita dapat melihat karakteristik atau sifat daripada

pertumbuhan CNT tersebut dan dapat melakukan penelitian lanjutan untuk mengoptimalkan pertumbuhan ataupun produksi daripada CNT tersebut sebagai aplikasi ke depannya.

Salah satu metode untuk memproduksi CNT tersebut adalah reaksi dekomposisi katalitik metana (Grujdic, 2002) :



Reaksi ini dapat menghasilkan CNT dan hidrogen dengan ekonomis, hasil produksi yang tinggi, dan pengaturan reaksi yang mudah. Namun, reaksi ini bersifat endotermik sehingga membutuhkan temperatur yang tinggi (sampai 1400°C) agar terjadi reaksi dekomposisi. Oleh karena itu, digunakan katalis untuk menurunkan energi aktivasi, sehingga konversi maksimum dapat dicapai pada suhu yang lebih rendah. Penggunaan logam transisi dapat menurunkan suhu reaksi dekomposisi metana secara signifikan.

Nikel merupakan katalis yang paling aktif untuk reaksi dekomposisi katalitik metana diantara logam-logam lainnya namun mudah terdeaktivasi dan *sintering* sehingga menyebabkan diameter partikel ini membesar yang akan mempengaruhi kualitas karbon nanotube. Berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, katalis nikel aluminium telah terbukti dapat menghasilkan produk nanokarbon dengan kualitas yang baik (Muharam, 2007).

Penelitian tentang pertumbuhan CNT dengan PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) telah dilakukan (Meeyappan, 2003). Penelitian tentang permodelan pertumbuhan CNT sebenarnya sudah dilakukan oleh Lysaght pada tahun 2009. Namun, penelitian tersebut masih menganggap laju pertumbuhan CNT tersebut konstan sebagai fungsi suhu (Lysaght, 2009). Padahal, pertumbuhan CNT tersebut tidak akan konstan seiring dengan bertambahnya waktu reaksi terutama disebabkan adanya fenomena deaktivasi katalis (Wulan, 2011).

Pada penelitian ini, akan dilakukan pemodelan laju pertumbuhan CNT pada inti aktif katalis Nikel Aluminium dengan menggunakan metode *finite element* dengan bantuan *software* comsol. Dengan menganggap variabel-variabel yang ada sebagai bilangan tak berdimensi, maka dengan mengetahui perpindahan massa dan energi pada inti aktif, penulis bisa menciptakan sebuah model dengan

bantuan software COMSOL yang dapat memanfaatkan model kinetika reaksi kimia yang dikembangkan oleh Monzon, 2010 untuk menggambarkan laju pertumbuhan CNT. Selain itu, akan divariasikan kondisi operasi seperti komposisi umpan masukkan untuk melihat pengaruh variasi komposisi umpan terhadap laju pertumbuhan CNT.

Penelitian ini akan menghasilkan sebuah model pertumbuhan Carbon Nano Tube (CNT) sebagai fungsi waktu yang dapat digunakan untuk mempelajari karakteristik pertumbuhan CNT tersebut atau melakukan penelitian lanjutan terkait optimisasi pertumbuhan CNT tersebut. Dengan mengetahui model pertumbuhan CNT, penelitian terkait produksi CNT baik itu desain reaktor khususnya untuk *scale up* reaktor ataupun pemilihan katalis yang digunakan dapat semakin ditingkatkan sehingga pemanfaatan penggunaan CNT di Indonesia dapat semakin luas.

1.2 Rumusan Masalah

Penelitian terkait laju pertumbuhan CNT yang ada masih menganggap laju pertumbuhan CNT tersebut konstan. Peneliti terdahulu hanya ingin mengetahui pengaruh suhu terhadap laju pertumbuhan CNT tersebut. Oleh karena itu, yang menjadi masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana mengembangkan sebuah model yang dapat memodelkan laju pertumbuhan CNT yang akan berubah sebagai fungsi waktu karena memang sebenarnya laju pertumbuhan CNT tersebut akan berubah seiring dengan berjalannya waktu reaksi.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh model pertumbuhan CNT pada inti aktif katalis Ni/Al₂O₃. Selain itu hasil dari penelitian ini juga dapat dimanfaatkan untuk melakukan penelitian lanjutan untuk mengoptimalkan pertumbuhan ataupun produksi CNT tersebut sebagai aplikasi ke depannya.

1.4 Batasan Masalah

Penelitian ini dibatasi dengan :

1. CNT tumbuh pada inti aktif (Ni).

2. Proses difusi karbon terjadi pada Nikel sebagai inti aktif.
3. Diameter CNT yang tumbuh sama dengan diameter inti aktif.
4. Karbon nano yang terbentuk sepanjang waktu reaksi adalah CNT.
5. Diasumsikan bahwa CNT yang dihasilkan tidak patah sepanjang waktu simulasi.
6. CNT tumbuh lurus dari permukaan inti aktif katalis.
7. Laju pertumbuhan CNT pada satu inti aktif bersifat representatif terhadap pertumbuhan CNT lainnya.
8. Panjang CNT pada satu atom Ni dihitung dengan menggunakan massa satu atom Ni dan densitas dari CNT.
9. Geometri dari katalis dan geometri fasa gas yang digunakan adalah 2 dimensi dan geometri tersebut tidak mengalami perubahan sepanjang waktu reaksi.
10. Geometri katalis berbentuk seperempat lingkaran pejal untuk memudahkan pemodelan
11. Metode numerik yang digunakan adalah metode finite elemen yang dibantu dengan software COMSOL.

1.5 Sistematika Penulisan

BAB I Pendahuluan

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

BAB II Tinjauan Pustaka

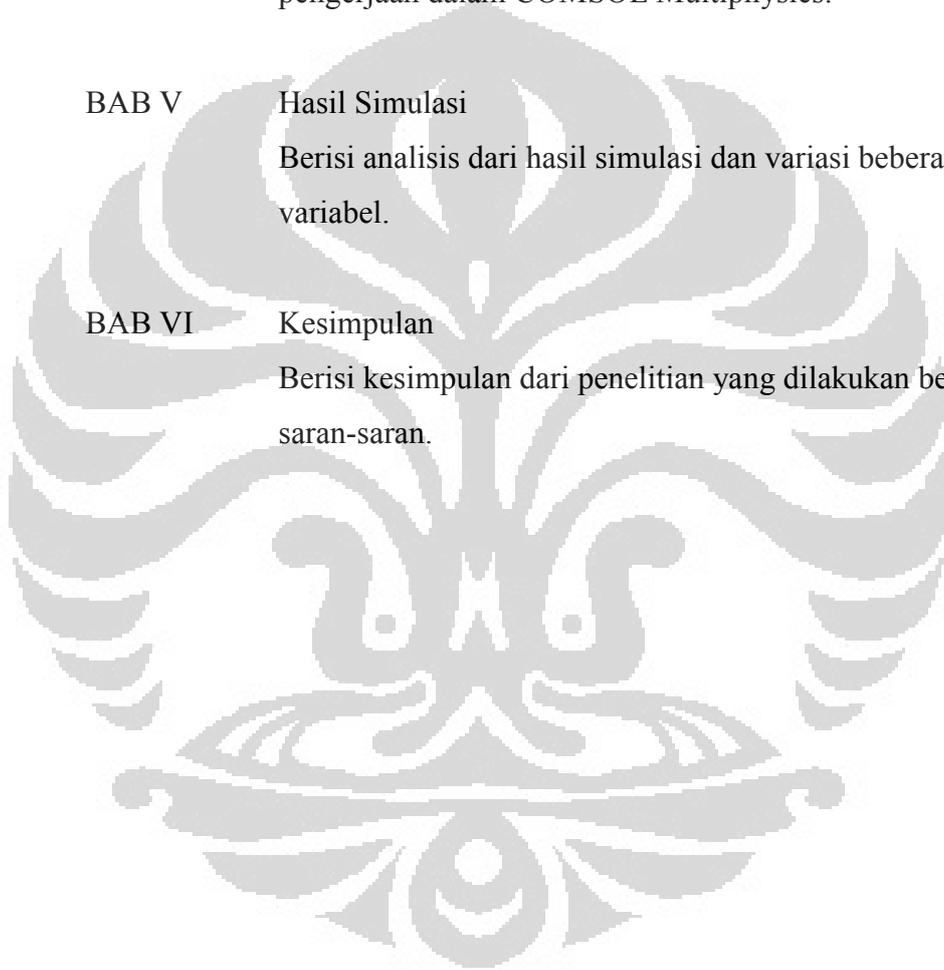
Berisi tinjauan literatur CNT, reaksi dekomposisi katalitik metana, katalis Ni/Al₂O₃ yang digunakan pada reaksi dekomposisi katalitik metana, neraca massa dan energi, dan pemodelan dan simulasi

BAB III Metodologi Penelitian
Berisikan diagram alir penelitian, penjelasan diagram alir, serta langkah-langkah yang diperlukan dalam pembuatan model menggunakan COMSOL Multiphysics.

BAB IV Pemodelan dan Analisis
Berisi penurunan model matematis dan langkah-langkah pengerjaan dalam COMSOL Multiphysics.

BAB V Hasil Simulasi
Berisi analisis dari hasil simulasi dan variasi beberapa variabel.

BAB VI Kesimpulan
Berisi kesimpulan dari penelitian yang dilakukan beserta saran-saran.



BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

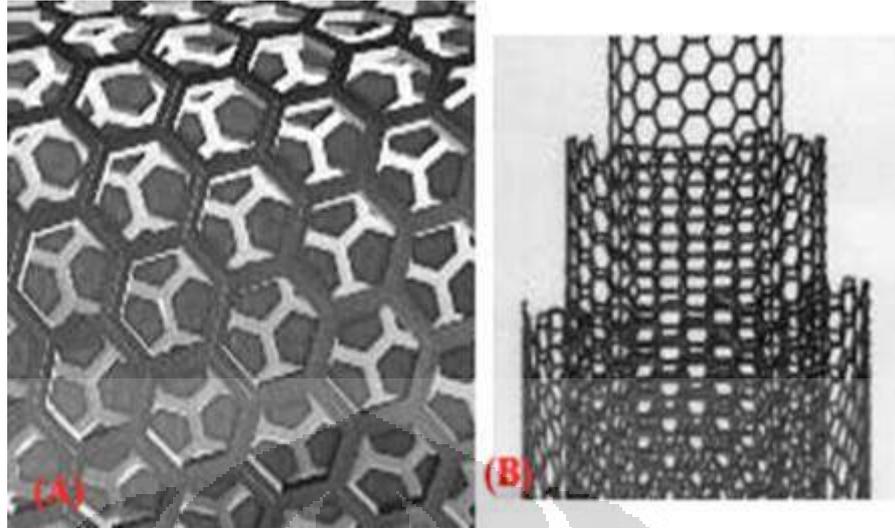
Pada bab ini, berisikan teori-teori yang bersifat mendukung penelitian yang dilakukan penulis. Teori ini meliputi *Carbon Nanotube* (CNT), reaksi dekomposisi katalitik metana, katalis yang digunakan, neraca massa dan energi, metode elemen hingga yang digunakan untuk menyelesaikan persamaan, dan program COMSOL.

2.1 *Carbon Nanotube* (CNT)

Karbon nanotube ditemukan pada tahun 1991 oleh ilmuwan Jepang Sumio Iijima (Iijima 1991). Karbon nanotube merupakan molekul karbon berbentuk silinder dan termasuk ke dalam kelompok fullerene. Kelompok fullerene yang lain adalah *buckyball* (C₆₀) yang berbentuk bola. Karbon nanotube yang ideal terbentuk dari sebuah lembaran ikatan karbon seperti grafit yang dilengkungkan membentuk silinder. Selanjutnya pada masing-masing ujungnya ditutup dengan setengah buckyball. Karena berbentuk silinder, maka karbon nanotube disebut juga sebagai *buckytube*.

Istilah nanotube muncul karena ukuran diameternya yang mempunyai orde nanometer. Rasio panjang dan diameter ini menyebabkan seakan-akan karbon nanotube berdimensi satu.

Ada dua tipe umum karbon nanotube, yaitu *single-walled nanotube* (SWNT) dan *multi-walled nanotube* (MWNT). SWNT terbentuk dari sebuah lembaran grafit yang dilengkungkan. Sebuah SWNT terdiri dari dua bagian yang mempunyai sifat fisis dan kimia yang berbeda. Bagian pertama adalah bagian sisi dinding silinder dan bagian lain adalah ujung-ujung silinder. MWNT terbentuk dari gabungan beberapa SWNT dengan diameter yang berbeda-beda. Panjang dan diameter MWNT sangat berbeda dengan SWNT, sehingga sifat fisis dan kimianya pun akan sangat berbeda. Sifat elektrik, molekul, dan struktur karbon nanotube ditentukan struktur satu dimensinya.



Gambar 2. 1 (A) Single-wall carbon nanotubes (B) Multi-wall carbon nanotubes

Beberapa sifat penting karbon nanotube adalah :

➤ **Reaktifitas kimia**

Reaktifitas kimia karbon nanotube akan meningkat sebanding dengan hasil kenaikan arah kurvatur permukaan karbon nanotube. Oleh karena itu, reaktifitas kimia pada bagian dinding karbon nanotube akan sangat berbeda dengan bagian ujungnya. Diameter karbon nanotube yang lebih kecil akan meningkatkan reaktivitas.

➤ **Konduktivitas elektrik**

Karbon nanotube dengan diameter yang lebih kecil dapat menjadi semi konduktor atau menjadi metalik tergantung pada vektor khiral. Perbedaan konduktivitas ini disebabkan oleh struktur molekul.

➤ **Kekuatan mekanik**

Karbon nanotube mempunyai modulus Young yang sangat besar pada arah aksialnya. Nanotube menjadi sangat fleksibel karena ukurannya yang panjang. Karbon nanotube sangat potensial untuk aplikasi material komposit sesuai dengan kebutuhan.

2.1.1 Pemanfaatan CNT (Wang, 2002)

Jika dilihat dari sifat yang dimilikinya, aplikasi CNT pada dasarnya bisa dibagi dalam tiga kelompok, yaitu dari sisi kekhasan bentuknya, karakteristik listrik dan karakteristik kimiawinya. Dari sisi kekhasan bentuknya, CNT yang

mempunyai bentuk yang sangat lancip dan pada kondisi tertentu mempunyai daya penghantar listrik yang tinggi, mudah memancarkan elektron dari ujung CNT ketika tegangan listrik dikenakan. Karena itu, CNT potensial sekali dipakai untuk divais field-electron emitter (FE). FE adalah divais yang dipakai untuk pembuatan flat-panel display. Penggunaan CNT pada FE, menjadikan FE bisa bekerja secara efisien meskipun pada tegangan rendah. Ini berarti, divais FE dengan energi rendah mudah direalisasikan. Sampai saat ini, penggunaan material CNT untuk flat-panel display sudah mencapai pada tingkat percobaan, dan sukses sebagaimana yang diharapkan.

Diperkirakan, di masa mendatang akan menjadi pesaing berat bagi display dari jenis liquid kristal, plasma display atau jenis lainnya. Selain bisa diaplikasikan pada pembuatan display, karena sifat mekanik yang kuat namun lentur, dan sifat kimiawinya yang stabil, CNT juga potensial untuk digunakan sebagai jarum pada mikroskop modern jenis scanning probe microscopy (SPM). Penggunaan CNT sebagai jarum ini akan mempermudah untuk mendeteksi suatu struktur berukuran nanometer, bahkan sampai ukuran atom. Aplikasi lain dari CNT ini adalah digunakannya CNT sebagai elektroda tembus pandang. Elektroda jenis ini dibutuhkan dalam pembuatan *solar cell*, yaitu jenis teknologi untuk merubah energi cahaya menjadi energi listrik.

Dari sisi karakteristik listriknya, CNT mendapat perhatian yang luar biasa, terutama dalam kaitannya dengan pembuatan kuantum divais. Ini karena, sifat penghantaran listrik pada CNT bisa dikontrol menjadi bersifat konduktor, isolator atau semikonduktor, dengan cara mengubah metode penggulungan CNT. Yang lebih penting lagi, struktur SWCNT yang berdiameter 1-2 nanometer namun mempunyai panjang lebih dari 1 mikrometer, bisa berfungsi sebagai *quantum wire* (kuantum kawat). Selama ini, kuantum kawat berukuran puluhan nanometer hanya dibuat melalui teknologi semikonduktor. Itu pun diperlukan ketelitian yang tinggi dan biaya yang tidak murah. Karena itu, bisa diproduksinya SWCNT dalam jumlah yang besar, dan sifat penghantarannya yang mudah diprediksi, menjanjikan angin segar untuk diaplikasikan dalam berbagai peralatan elektronika.

Dari sisi karakteristik kimiawinya, CNT bisa dipakai sebagai material penyerap dan penyimpan gas hidrogen, material yang diperlukan dalam pembuatan fuel cell. CNT diprediksi dapat menyimpan cairan atau gas pada bagian dalamnya melalui efek kapiler, karena bentuknya yang berupa silinder kosong dan ukuran diameter yang berskala nanometer. Oleh karena itu, CNT dapat digunakan sebagai penyimpan hidrogen. Hidrogen dapat diabsorb dengan dua cara, yaitu dengan *chemisorptions*, dimana molekul H₂ berdisosiasi dan hidrogen disimpan dalam bentuk atom, dan dengan *physisorption*, dimana hidrogen disimpan dalam bentuk molekul. CNT yang berkualitas baik sebagai penyimpan hidrogen adalah karbon *nanotube* yang *single-wall* (diameternya kecil), panjang, dan seragam (Grujicic, 2002). Sementara itu, *Fuel cell* sendiri adalah jenis baterai yang bisa membangkitkan energi listrik dari reaksi kimia antara gas hidrogen dan oksigen. Jenis pembangkit ini mendapat perhatian yang tinggi terutama bagi para peneliti bidang energi, karena diharapkan bisa menggantikan energi minyak bumi yang sekarang banyak dipakai di berbagai bidang. *Fuel cell* ini merupakan teknologi yang sangat ramah terhadap lingkungan, karena dari output-nya hanya menghasilkan air saja. Di Jepang, walaupun jumlahnya masih sedikit, sebagian dari mobil atau taksi yang berjalan di jalan umum sudah menggunakan teknologi ini dan tidak menggunakan bensin atau solar sebagai bahan bakarnya.

2.1.2 Penelitian Terkait *Carbon Nanotubes* (CNT)

Penelitian tentang CNT sudah banyak dilakukan di berbagai belahan dunia. Pada tahun 1991, Sumeo Iijima, peneliti dari perusahaan Nippon Electronics Company (NEC) merupakan orang pertama yang menemukan material CNT tersebut. Sejak penelitiannya dipublikasikan pada majalah paling bergengsi di dunia sains yaitu *Nature* pada bulan november 1991, penelitian terkait CNT tersebut menjamur diseantero dunia. Penelitian tentang pertumbuhan CNT terkait dengan PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) telah dilakukan (Meyyappan, 2003). Efek daripada komposisi katalis dalam pertumbuhan CNT telah diteliti (Xu, 2003). Penelitian tentang model reaktor untuk optimisasi pertumbuhan CNT juga telah banyak dilakukan diantaranya oleh (Peter, 2010).

Studi kinetika terkait laju pertumbuhan CNT yang tidak konstan sudah dilakukan (Monzon, 2003). Namun, hingga saat ini, belum dilakukan penelitian tentang permodelan laju pertumbuhan CNT tersebut sebagai fungsi waktu. Penelitian permodelan yang ada hingga sekarang ini, menganggap laju pertumbuhan konstan pada kondisi steady sebagai fungsi temperatur (Lysaght, 2009). Studi kinetika terkait laju pertumbuhan CNT yang tidak konstan sudah dilakukan (Monzon, 2003). Namun, belum ada pemodel pertumbuhan CNT tersebut padahal, pertumbuhan CNT akan mencapai titik maksimumnya dan kemudian akan menurun sampai titik dimana pertumbuhan tersebut akan konstan seiring dengan bertambahnya waktu reaksi yang disebabkan oleh fenomena deaktivasi katalis (Wulan, 2011).

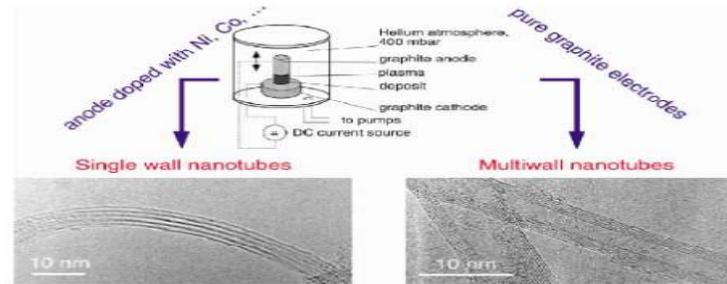
2.1.3 Sintesis CNT

Untuk memperoleh CNT baik SWNT maupun MWNT dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu:

a. *Arch-Discharge*

Metode ini merupakan metode yang paling sederhana jika dibandingkan dengan metode yang lain. Prosesnya cukup singkat, yaitu mengalirkan arus listrik searah melewati elektrode grafit di dalam vesel yang berisi gas argon atau gas *inert* lainnya (Gambar 2.2). Pada proses ini karbon nanotube tumbuh pada bagian elektroda negatif (anoda). Meskipun kelihatannya sederhana, metode *arch-discharge* tidak bernilai ekonomis, karena grafit yang digunakan merupakan material yang bernilai tinggi, di samping itu diperlukan pemurnian produk dari grafit.

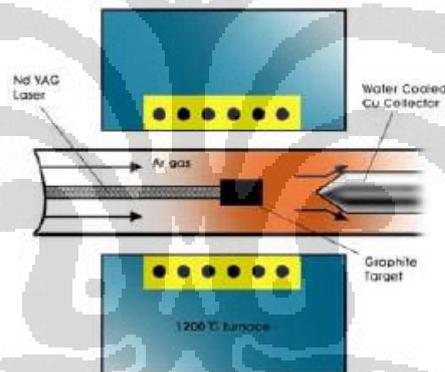
Metode ini pertama kali dilakukan oleh Iijima pada tahun 1991. Dari hasil penelitiannya didapatkan karbon nanotube jenis MWNT untuk pertama kalinya, dengan ukuran diameter 4-30 nm dan panjang lebih dari satu mikrometer. MWNT yang didapatkan oleh Iijima ini terdiri dari 2-50 silinder yang tersusun secara aksial konsentris.



Gambar 2. 2 Skema arch-discharge. Dua elektrode grafit digunakan untuk memproduksi arus listrik searah arch-discharge dalam atmosfer gas inert

b. *Laser Ablation*

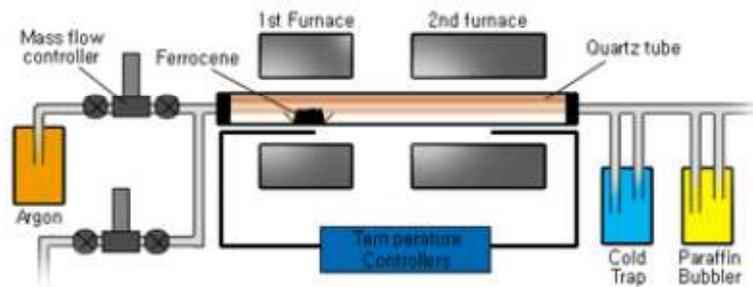
Metode ini diperkenalkan oleh Smalley dan rekan-rekannya pada tahun 1996 dan dihasilkan karbon *nanotube* jenis SWNT berdiameter 5-20 nm dalam bentuk *bundle*, dengan menggunakan metode *laser ablation* (penguapan) batang grafit dengan Ni dan Co pada suhu 1200°C (Gambar 2.3).



Gambar 2. 3 Skema Laser Ablation

c. *Chemical Vapor Deposition (CVD)*

Proses CVD merupakan reaksi dekomposisi katalitik hidrokarbon (biasanya asetilen atau etilen) di dalam reaktor berbentuk *tube* pada temperatur 550-750°C, yang diikuti pertumbuhan karbon *nanotube* di permukaan katalis pada sistem pendinginan (Gambar 2.4).



Gambar 2. 4 Skema CVD

d. Dekomposisi Katalitik Metana

Sintesis karbon *nanotube* dengan metode dekomposisi katalitik metana akan dijelaskan lebih detail pada sub-bab setelah ini. Reaksi dekomposisi metana merupakan proses sintesis karbon nanotube yang paling ekonomis di antara metode lainnya. Pada metode ini, material yang digunakan sebagai bahan baku harganya tidak terlampau tinggi dan proses pemurnian produknya cukup sederhana karena hanya memisahkan karbon nanotube yang terbentuk dari logam katalis tempat nanotube tersebut menempel. Sedangkan pada metode *laser ablation* dan *arch-discharge* diperlukan proses pemurnian yang kompleks, karena struktur grafit dan karbon nanotube yang terbentuk memiliki kesamaan sifat sehingga seringkali produk nanotube yang dihasilkan ikut terbuang dengan grafit.

2.1.4 Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

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



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

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

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

2.1.4.1 Katalis Ni/Al₂O₃

Inti aktif suatu katalis merupakan unsur utama penentu aktivitas katalis dalam reaksi. Pada reaksi dekomposisi metana yang paling banyak dipakai adalah logam Ni, Co, dan Fe. Diantara ketiga logam tersebut, Ni memiliki beberapa kelebihan, yaitu: aktivitas, kapasitas ukuran pori dan yield karbon yang relatif tinggi, toksisitas yang relatif rendah, dan harga yang relatif murah. Selain itu, Ni juga memiliki titik leleh terendah dibanding logam Co dan Fe sehingga pembentukan karbon nanotube dapat dilakukan pada temperatur yang lebih rendah.

Selain inti aktif, katalis juga terdiri dari penyangga (*support*) agar kualitas nanokarbon lebih baik karena partikel sangat terdispersi. Biasanya penyangga alumina menghasilkan produk CNT sementara silika cenderung menghasilkan CNF.

2.1.4.1.1 Metode Preparasi Katalis

Katalis Ni/Al₂O₃ dengan komposisi (Ni 30%) dipreparasi dengan metode kopresipitasi dari campuran metalik nitrat atau campuran Ni dan Al dengan K₂CO₃ pada pH konstan (7.2 ± 0.2) dan temperatur (60°C). Campuran prekursor

oksida tersebut didapat dengan proses kalsinasi dari hidrat kering pada N₂ pada temperatur 800°C selama 11 jam.

2.1.4.2 Deaktivasi Katalis

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

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

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

b. Deaktivasi karena *coking* atau *fouling*

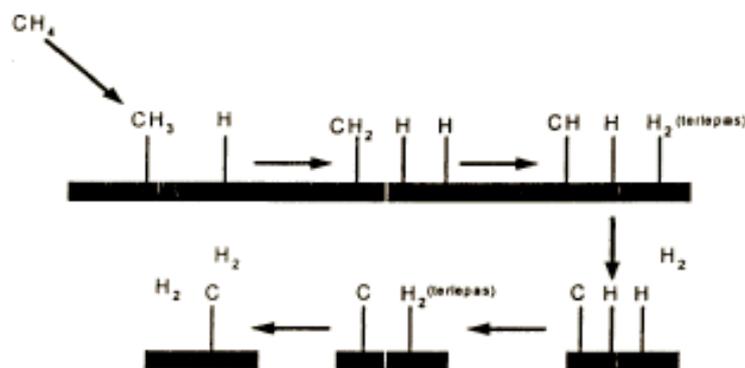
Terjadi karena terdapatnya *coke* atau material yang menutupi permukaan pori-pori katalis. *Coking* dapat diatasi dengan menaikkan tekanan. *Coking* akan mempengaruhi kecepatan deaktivasi yang disebabkan adanya proses difusi karbon ke dalam pori-pori katalis Ni dengan ditandai terbentuknya deposit karbon.

c. Deaktivasi karena *poisoning*

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

2.1.4.3 Mekanisme Pertumbuhan CNT

Pada reaksi dekomposisi metana, sebuah molekul metana direngkah (*cracking*) menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen. Gambar 2.5 menunjukkan mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana. Atom hidrogen terputus satu persatu membentuk ion karbonium. Dan pada akhirnya didapatkan sebuah molekul atom karbon dan dua molekul hidrogen pada akhir reaksi.



Gambar 2. 5 Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana

Salah satu teori mekanisme pertumbuhan nanokarbon, menyebutkan bahwa mekanisme perbumbuhan nanokarbon dipengaruhi oleh laju pembentukan lapisan karbon terhadap laju pergerakan metal. Dalam teori itu, Safronov dan Kovalski menyatakan bahwa mekanisme pertumbuhan karbon diawali dengan pembentukan lapisan karbon yang membungkus partikel katalis yang meleleh, lalu diikuti dengan pecahnya lapisan karbon tersebut akibat tekanan uap logam katalis dan impuls mekanik yang diterima katalis. Selanjutnya mereka berpendapat bahwa jika kecepatan partikel logam lebih cepat dari pembentukan lapisan karbon maka nanokarbon yang diperoleh berbentuk *nanochains* atau *torn shells*, namun jika hal yang sebaliknya terjadi maka nanokarbon yang diperoleh adalah *bamboo-shaped carbon*. Karbon nanotube baru diperoleh bila laju pembentukan lapisan karbon dan laju pergerakan logam sama (Chen, 2001).

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

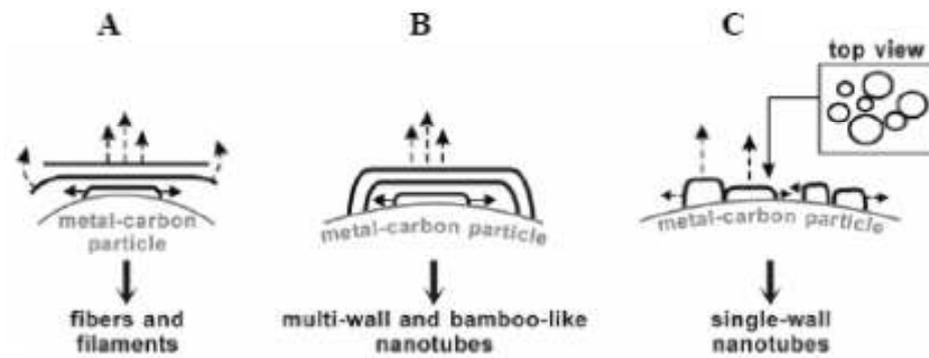
Berdasarkan kedua teori di atas, agar terbentuk karbon nanotube diperlukan laju pembentukan lapisan karbon dan laju pergerakan logam sama. Agar laju, pergerakan logam sama dengan laju pembentukan lapisan karbon, diperlukan keadaan partikel logam yang meleleh (*liquid*).

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

Apabila permukaan partikel logam kurang jenuh karbon, nukleus yang dihasilkan berukuran relatif besar dan tumbuh secara berkesinambungan menghasilkan pembentukan lembaran grafit yang menutupi sebagian besar permukaan partikel logam. Karena permukaan logam kurang jenuh karbon, nukleus berikutnya tumbuh di bawah nukleus yang pertama tanpa berikatan dengan partikel logam di permukaan. Hal ini berlangsung terus-menerus sehingga didapatkan tumpukan lembaran grafit menuju sudut tertentu atau sejajar arah aksial dan fiber (Gambar 2.6 (a)). Bentuk nanokarbon yang dihasilkan ini dinamakan nanofilamen.

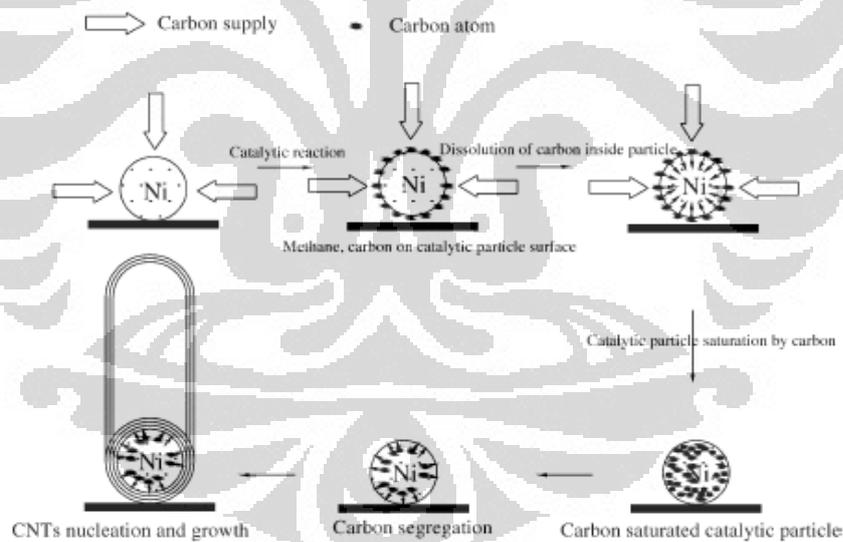
Proses pembentukan *Multi-Walled Nanotube* (MWNT) hampir sama dengan pembentukan nanofilamen. Hanya saja MWNT terbentuk pada permukaan partikel logam yang lebih jenuh karbon. Selain itu, ujung dari nukleus berikutnya akan selalu berikatan dengan permukaan partikel logam. Pada mekanisme pertumbuhan MWNT, sebelum terbentuk nukleus yang baru, terjadi difusi atom karbon membentuk nanotube, begitu seterusnya sehingga didapatkan dinding nanotube yang berlapis-lapis (Gambar 2.6 (b)).

Berbeda dengan proses pertumbuhan nanofilamen dan MWNT, pada pertumbuhan SWNT, beberapa nukleus mengendap pada permukaan partikel logam yang sama. Hal ini dapat terjadi jika karbon permukaan partikel logam sangat jenuh karbon (Gambar 2.6 (c)).



Gambar 2. 6 Mekanisme pembentukan nukleus pada pertumbuhan (a) karbon nanofilamen; (b) MWNT; dan (c) SWNT

Gambar 2.7 menunjukkan mekanisme pertumbuhan karbon nanotube. Setelah terjadi reaksi katalitik, terjadi penjumlahan karbon pada partikel nikel yang digunakan sebagai katalis. Pada suatu saat, partikel nikel akan jenuh dengan karbon dan pemisahan karbon terjadi. Dengan pemisahan karbon yang terjadi secara berkesinambungan, terjadi pertumbuhan karbon nanotubes.



Gambar 2. 7 Skema Pertumbuhan CNT

2.1.4.4 Kinetika Reaksi

Kinetika reaksi yang digunakan dalam penelitian ini mengacu pada kinetika reaksi yang dikembangkan oleh Monzon, 2010. Secara garis besar, kinetika yang diajukan oleh Monzon, 2010 terdiri dari tiga bagian besar yaitu pembentukan lapisan karbid dan nukleasi dari CNT, laju pertumbuhan CNT, dan

deaktivasi katalis. Penjelasan dari masing-masing kinetika tersebut adalah sebagai berikut.

2.1.4.4.1 Pembentukan Lapisan Karbida dan Nukleasi CNT

Setelah proses dekomposisi metana, atom karbon yang tersisa bereaksi dengan partikel metal atau partikel katalis membentuk lapisan karbida. Dengan mengasumsikan proses nukleasi tersebut mengikuti kinetika autokatalitik, laju karburisasi-nukleasi dapat dinyatakan dalam bentuk :

$$r_s = \frac{dC_s}{dt} = \psi_s \cdot (1 + K_s \cdot C_s) \cdot (C_{sm} - C_s) \quad (2.2)$$

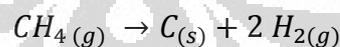
dimana C_s adalah konsentrasi dari permukaan karbida dan memiliki satuan (gC/g cat). Variabel ψ_s mewakili fungsi kinetik intrinsik dari karburisasi dan untuk katalis berpengaruh pada kondisi reaksi. C_{sm} mewakili konsentrasi maksimum dari permukaan karbida yang dapat menempel permukaan partikel metal atau katalis pada fasa gas. Parameter K_s mewakili kontribusi dari efek autokatalitik pada kinetika karburisasi.

Dengan mengasumsikan ψ_s dan K_s konstan, solusi analitikal untuk persamaan 2.2 adalah :

$$C_s = \frac{C_{sm} \cdot (1 - \exp(-\psi_c \cdot t))}{(1 + K_s \cdot \exp(-\psi_c \cdot t))}; \psi_c = \psi_s \cdot (1 + K_s) \quad (2.3)$$

2.1.4.4.2 Laju Pertumbuhan CNT

Dalam kasus dimana dekomposisi metana adalah stoikiometrik :



maka, laju konversi metana, pembentukan CNT, dan produksi hidrogen dapat dinyatakan dalam persamaan berikut :

$$(-r_{CH_4})_t = (r_{H_2})_t/2 = (r_C)_t = (r_C)_0 \cdot a(t) \quad (2.4)$$

Dalam persamaan tersebut, a menyatakan aktifitas katalis dan $(r_C)_0$ menyatakan laju pertumbuhan CNT awal atau laju katalis awal tanpa deaktivasi. Laju tersebut dapat dinyatakan persamaan difusi yang dinyatakan sebagai berikut :

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_{C,e} \cdot \nabla C_C \quad (2.5)$$

dengan mengasumsikan difusi yang terjadi adalah difusii unidireksional, laju pembentukan CNT dapat dikalkulasi dengan bentuk simplifikasi dari persamaan di atas :

$$(r_C)_0 = \frac{dm_C}{dt} = k_C \cdot (C_S - C_F) \quad (2.6)$$

k_C adalah koefisien perpindahan karbon efektif dan memiliki satuan per waktu (waktu^{-1}) dan bergantung pada ukuran dari partikel katalis, luas katalis yang terekspos, dan difusivitas atom karbon pada nanopartikel. Selanjutnya dengan mengasumsikan nilai C_F sangat rendah jika dibandingkan nilai C_S , maka laju pembentukan CNT dapat dinyatakan sebagai berikut :

$$(r_C)_t = (r_C)_0 \cdot a(t) \cong k_C \cdot C_S \cdot a(t) \quad (2.7)$$

2.1.4.4.3 Deaktivasi Katalis

Penyebab utama terjadinya deaktivasi katalis adalah *fouling* karena enkapsulasi coke, *sintering* atau *thermal aging* dan *poisoning* seperti yang telah dijelaskan sebelumnya. Deaktivasi katalis yang dinyatakan dalam a dinyatakan dalam persamaan sebagai berikut :

$$a = a_s + (1 - a_s) x \exp((- \psi_d + \psi_r) \cdot t) \quad (2.8)$$

Jika deaktivasi bersifat *irreversible*, maka $a_s = 0$ dan $\psi_r = 0$, maka persamaan tersebut akan menjadi

$$a(t) = \exp(-\psi_d \cdot t) \quad (2.9)$$

Selanjutnya, dengan mensubstitusikan persamaan 2.3 dan persamaan 2.8 ke persamaan 2.7, maka laju pembentukan CNT di katalis dapat dikalkulasi dengan mengintegrasikan persamaan numerik sebagai berikut :

$$rate = \frac{dmc}{dt} = \left(\frac{j_{c0} (1 - \exp(-\psi_c \cdot t))}{(1 + K'_s \cdot \exp(-\Psi_c \cdot t))} \right) x \exp(-\psi_d \cdot t) \quad (2.10)$$

dimana j_{c0} dapat didefinisikan sebagai :

$$j_{c0} = C_{Sm} \cdot K_C$$

j_{c0} memiliki satuan (gC/gcat min) dan dapat dianggap sebagai fluks maksimum dari atom karbon yang dapat melalui partikel katalis.

Selain kinetika tersebut, penulis juga menggunakan kinetika lain yang diajukan oleh Monzon, 2003. Persamaan laju pembentukan CNT pada kinetika tersebut dinyatakan dalam persamaan berikut :

$$rate = \frac{dmc}{dt} = \frac{\psi_{c_1}(\psi_{c_2}C_{C_m})^2 \exp(\psi_{c_2}C_{C_m} t)}{(\psi_{c_1} + (\psi_{c_2} - \psi_{c_1})\exp(\psi_{c_2}C_{C_m} t))^2} + r_{CF} \quad (2.11)$$

2.2 Peristiwa Perpindahan

Pengertian tentang peristiwa perpindahan diperlukan untuk mengatasi masalah yang berhubungan dengan aliran fluida, perpindahan massa, perpindahan panas, termodinamika, dan reaksi-reaksi kimia. Terdapat dua langkah dalam penerjemahan masalah menjadi sebuah bentuk matematis, yaitu persepsi dan formulasi. Kesulitan-kesulitan yang dihadapi dari langkah-langkah tersebut dapat diatasi apabila konsep dasar teknik dapat dimengerti.

Konsep dasar untuk dapat menyelesaikan masalah teknis antara lain: konservasi massa, momentum, energi dan spesi-spesi kimia. Keempat besaran ini adalah besaran terkonservasi, yaitu besaran yang dapat diubah tanpa mempengaruhi jumlah total dari besaran tersebut. Besaran terkonservasi dapat dijelaskan pada persamaan laju inventori, umumnya dituliskan dalam bentuk persamaan:

$$\text{Laju Masukan} - \text{Laju Keluaran} + \text{Laju Pembentukan} = \text{Laju Akumulasi} \quad (2.12)$$

Laju pada persamaan diatas dapat berupa laju konsentrasi, laju massa, laju energi, dan lain sebagainya.

Konsep dasar mengenai besaran terkonservasi dapat diaplikasikan baik pada permasalahan mikroskopik, maupun lingkup makroskopik seperti ditunjukkan pada tabel 2.1.

Tabel 2.1 Tingkat Aplikasi dari Konsep Dasar

Tingkat	Teori	Eksperimen
Mikroskopik	Persamaan Perubahan	Persamaan Konstitutif
Makroskopik	Persamaan Desain	Korelasi Proses

Pada tingkat mikroskopik, konsep dasar diterjemahkan ke dalam bentuk persamaan diferensial parsial dengan tiga buah variabel terikat dan waktu. Konsep

dasar pada tingkat mikroskopik disebut persamaan perubahan, misalnya hukum konservasi spesi kimia, massa, momentum, dan energi. Pada tingkat makroskopik, konsep dasar merupakan hasil integrasi dari persamaan perubahan, menghasilkan bentuk persamaan diferensial biasa dengan waktu sebagai satu-satunya variabel terikat. Pada tingkat ini, konsep dasar disebut persamaan desain atau neraca makroskopik.

2.2.1 Perpindahan Molekular dan Konvektif

Fluks total dari sebuah besaran tertentu merupakan jumlah dari fluks molekular dan fluks konvektif. Fluks molekular adalah fluks yang dihasilkan dari gradien potensial atau *driving forces*. Fluks molekular dinyatakan dalam bentuk persamaan konstitutif dari perpindahan momentum, energi, dan massa. Momentum, energi, dan massa juga dapat mengalami perpindahan oleh pergerakan fluida ruah yang menghasilkan fluks, disebut fluks konvektif. Pada bagian ini akan dibahas mengenai fluks molekular dan fluks konvektif dalam peristiwa perpindahan momentum dan massa.

Perpindahan Molekular

Persamaan konstitutif mengidentifikasi karakteristik dari sifat perpindahan satu besaran. Misalnya, jika terdapat gradien momentum, maka viskositas didefinisikan oleh persamaan konstitutif yang disebut Hukum Viskositas Newton. Jika terdapat gradien konsentrasi, maka koefisien difusi didefinisikan oleh Hukum Difusi Fick Pertama. Viskositas dan koefisien difusi disebut sifat perpindahan (*transport properties*).

Hukum Viskositas Newton

Apabila terdapat perbedaan kecepatan akibat sebuah gaya yang bekerja pada fluida tertentu, maka pada sistem tersebut terjadi fluks momentum. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa gaya yang diperlukan untuk menjaga kelangsungan fluks momentum proporsional dengan gradien kecepatan:

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{V}{Y} \quad (2.13)$$

Momentum Flux
Transport Property
Gradien Kecepatan

Konstanta μ merupakan viskositas. Persamaan 2.13 merupakan persamaan tingkat makroskopik. Bentuk mikroskopik dari persamaan diatas adalah:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy} = -\mu \dot{\gamma}_{yx} \quad (2.14)$$

Persamaan 2.3 dikenal sebagai hukum viskositas Newton, dan setiap fluida yang mengikuti hukum di atas disebut fluida Newtonian. Bentuk $\dot{\gamma}_{yx}$ merupakan laju regangan atau laju deformasi. Sedangkan bentuk τ_{yx} disebut *shear stress*. Kedua konstanta ini mempunyai dua buah subskrip, yaitu x yang menunjukkan arah dari gaya yang bekerja dan y yang menunjukkan arah normal dari permukaan tempat gaya bekerja. Jadi, besaran τ_{yx} dapat diinterpretasikan sebagai fluks dari momentum- x pada arah y . Pada satuan SI, τ_{yx} diekspresikan dalam N/m^2 (Pa) dan gradien kecepatan dalam (m/s)/m. Sehingga diperoleh satuan untuk viskositas dalam satuan SI:

$$\mu = \frac{N/m^2}{(m/s)/m} = Pa \cdot s = \frac{kg}{m \cdot s} \quad (2.15)$$

Umumnya, data-data viskositas disediakan dalam sistem satuan cgs, yaitu $g/(cm \cdot s)$ yang disebut poise (P) atau centipoise ($1cP = 0,01 P$).

Hukum Difusi Pertama Fick

Apabila pada suatu sistem terdapat perbedaan konsentrasi, maka akan terjadi fluks perpindahan massa dari daerah dengan konsentrasi tinggi menuju daerah dengan konsentrasi yang lebih rendah. Hasil eksperimen mengindikasikan bahwa fluks massa sebuah zat A proporsional dengan gradien konsentrasi:

$$\underbrace{\frac{\dot{m}_A}{A}}_{\text{Fluks Massa A}} = \underbrace{D_{AB}}_{\text{Transport Property}} \underbrace{\frac{\rho_{Ao}}{Y}}_{\text{Gradien Konsentrasi}} \quad (2.16)$$

dimana konstanta D_{AB} disebut sebagai difusivitas molekular biner (atau koefisien difusi) dari spesi A di dalam spesi B. Bentuk mikroskopik dari persamaan 2.16 disebut hukum difusi pertama Fick:

$$j_{Ay} = -D_{AB} \rho \frac{d\omega_A}{dy} \quad (2.17)$$

dimana J_{Ay} merepresentasikan fluks molekular massa dari spesi A pada arah y , dan w_A menunjukkan fraksi massa spesi A. Jika densitas total, ρ konstan, maka bentuk $d\omega_A/dy$ dapat diganti dengan $d\rho_A/dy$ dan menghasilkan

$$j_{Ay} = -D_{AB} \frac{d\rho_A}{dy} \quad (2.18)$$

Dalam perhitungan perpindahan massa, konsentrasi sebuah spesi lebih sering ditunjukkan dalam bentuk konsentrasi molar dibandingkan satuan massa. Dalam bentuk konsentrasi molar, Hukum Difusi Pertama Fick dinyatakan dalam bentuk:

$$J^*_{Ay} = -D_{AB} c \frac{dx_A}{dy} \quad (2.19)$$

dimana J^*_{Ay} merepresentasikan nilai fluks molekular spesi A pada arah y dan x_A menunjukkan fraksi mol dari spesi A. Jika konsentrasi total molar A, c, bernilai konstan, maka bentuk c (dx_A/dy) dapat digantikan dengan dc_A/dy , menjadi

$$J^*_{Ay} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dy} \quad (2.20)$$

Koefisien difusi D_{AB} mempunyai dimensi m^2/s dalam satuan SI.

Hukum Viskositas Newton dan Hukum Difusi Pertama Fick umumnya dikembangkan dalam bentuk persamaan:

$$\text{Molecular flux} = \text{Transport Property} \times \text{Gradient of Driving Force} \quad (2.21)$$

Mekipun persamaan konstitutif memiliki bentuk yang sama, *transport properties* (μ dan D_{AB}) memiliki satuan yang berbeda. Persamaan-persamaan ini diekspresikan dalam bentuk:

$$\tau_{yx} = - \frac{\mu}{\rho} \frac{d}{dy} (\rho v_x) \quad (2.22)$$

pada keadaan densitas konstan dan $\rho v_x =$ momentum/volume

$$J_{Ay} = - D_{AB} \frac{d\rho_A}{dy} \quad (2.23)$$

pada keadaan densitas konstan dan $\rho_A =$ massa A /volume

Bentuk μ/ρ pada persamaan 2.22 disebut sebagai difusivitas momentum atau viskositas kinematik (ν). Viskositas kinematik dan koefisien difusi memiliki satuan sama, yaitu m^2/s . Sehingga persamaan 2.22 dan 2.23 dapat diekspresikan dalam bentuk umum:

$$\text{Molecular flux} = \text{Diffusivity} \times \text{Gradient of Quantity/Volume} \quad (2.24)$$

Bentuk besaran untuk persamaan diatas dapat dilihat pada tabel 2.2

Tabel 2. 2 Bentuk Analogi Persamaan Konstitutif untuk Perpindahan Momentum & Massa

	Momentum	Mass	Mole
Molecular Flux	τ_{yx}	j_{Ay}	J^*_{Ay}
Transport Property	μ	D_{AB}	D_{AB}
Gradient of Driving Force	$\frac{dv_z}{dy}$	$\frac{d\rho_A}{dy}$	$\frac{dc_A}{dy}$
Diffusivity	v	D_{AB}	D_{AB}
Quantity/Volume	ρv_z	ρ_A	c_A
Gradient of Quantity/Volume	$\frac{d\rho v_z}{dy}$	$\frac{d\rho_A}{dy}$	$\frac{dc_A}{dy}$

Perpindahan Konvektif

Fluks konvektif suatu besaran diekspresikan dalam bentuk :

$$\text{Convective Flux} = \frac{\text{Quantity}}{\text{Volume}} \times \text{Characteristic Velocity} \quad (2.25)$$

Untuk sistem satu fasa dan campuran dari dua atau lebih komponen, definisi dari *characteristic velocity* adalah:

$$v_{ch} = \sum_i^n \beta_i v_i \quad (2.26)$$

dimana β adalah faktor berat dan v adalah kecepatan dari komponen.

Tiga besaran kecepatan karakteristik yang umum digunakan dapat dilihat pada tabel 2.3.

Tabel 2. 3 Common Characteristic Velocity

Characteristic Velocity	Weighting Factor	Formulation
Mass Average	Mass Fraction (ω_i)	$v = \sum \omega_i v_i$
Molar Average	Mole Fraction (x_i)	$v^* = \sum x_i v_i$
Volume Average	Volume Fraction ($c_i \tilde{V}_i$)	$v^\square = \sum x_i v_i$

Pernyataan \tilde{V} merupakan molar volum parsial komponen. Kecepatan molar rata-rata sama dengan kecepatan volum rata-rata saat konsentrasi molar total (c) bernilai konstan. Begitu juga dengan kecepatan massa rata-rata sama dengan kecepatan volum saat densitas bernilai konstan. Umumnya pada kasus-kasus tertentu, untuk mempermudah persoalan, nilai konsentrasi molar total dan massa jenis diasumsikan bernilai konstan.

2.2.2 Fluks Total

Fluks total merupakan jumlah dari fluks molekular dan fluks konvektif.

Fluks total dinyatakan dalam persamaan:

$$\left(\begin{matrix} \text{Total} \\ \text{Flux} \end{matrix} \right) = \underbrace{\left(\begin{matrix} \text{Transport} \\ \text{Property} \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} \text{Gradient of} \\ \text{Driving Force} \end{matrix} \right)}_{\text{Fuks Molekular}} + \underbrace{\left(\begin{matrix} \text{Quantity} \\ \text{Volume} \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} \text{Characteristic} \\ \text{Velocity} \end{matrix} \right)}_{\text{Fluks Konvektif}} \quad (2.27)$$

atau

$$\left(\begin{matrix} \text{Total} \\ \text{Flux} \end{matrix} \right) = \underbrace{(\text{Diffusivity}) \left(\begin{matrix} \text{Gradient of} \\ \text{Quantity/Volume} \end{matrix} \right)}_{\text{Fuks Molekular}} + \underbrace{\left(\begin{matrix} \text{Quantity} \\ \text{Volume} \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} \text{Characteristic} \\ \text{Velocity} \end{matrix} \right)}_{\text{Fluks Konvektif}} \quad (2.28)$$

Bentuk ekspresi untuk komponen-komponen pada persamaan 2.27 dan 2.28 dapat dilihat pada tabel 2.4.

Tabel 2. 4 Ekspresi untuk Persamaan 2.27 dan 2.28

Type of Transport	Total Flux	Molecular Flux	Convective Flux	Constraint
Momentum	π_{yx}	$-\mu \frac{dv_x}{dy}$	$(\rho v_x)v_y$	None
		$-v \frac{d(\rho v_x)}{dy}$		$\rho = \text{cont.}$
Mass	W_{Ay}	$-\rho D_{AB} \frac{d\omega_A}{dy}$	$\rho_A v_y$	None
		$-D_{AB} \frac{d\rho_A}{dy}$		$\rho = \text{cont.}$
Mole	N_{Ay}	$-cD_{AB} \frac{dx_A}{dy}$	$c_A v^*_y$	None
		$-D_{AB} \frac{dc_A}{dy}$		$\rho = \text{cont.}$

Rasio dari fluks konvektif terhadap fluks molekular adalah:

$$\frac{\text{Convective Flux}}{\text{Molecular Flux}} = \frac{(\text{Quantity/Volume})(\text{Characteristic Velocity})}{(\text{Diffusivity})(\text{Gradient of Quantity/Volume})} \quad (2.29)$$

Gradien dari *Quantity/Volume* dapat diekspresikan sebagai:

$$\text{Gradient of Quantity/Volume} = \frac{\text{Difference in Quantity/Volume}}{\text{Characteristic Length}} \quad (2.30)$$

Substitusi persamaan 2.30 ke dalam persamaan 2.29 menghasilkan:

$$\frac{\text{Convective Flux}}{\text{Molecular Flux}} = \frac{(\text{Characteristic Velocity})(\text{Characteristic Length})}{\text{Diffusivity}} \quad (2.31)$$

Rasio dari fluks konvektif terhadap fluks molekular dikenal sebagai angka Peclet (Pe). Jadi angka Peclet untuk perpindahan massa adalah:

$$Pe = \frac{v_{th} L_{th}}{D_{AB}} \quad (2.32)$$

Jadi, fluks total dapat dinyatakan dalam bentuk:

$$Total\ Flux = \begin{cases} Molecular\ Flux & Pe \ll 1 \\ Molecular\ Flux + Convective\ Flux & Pe \cong 1 \\ Convective\ Flux & Pe \gg 1 \end{cases} \quad (2.33)$$

Laju Masukan atau Laju Keluaran Massa

Laju alir masukan atau keluaran massa pada suatu sistem, \dot{m}_i , dinyatakan dalam bentuk:

$$\dot{m}_i = \underbrace{\left(\frac{Mass}{Diffusivity} \right) \left(\frac{Gradient\ of}{Mass/Volume} \right)}_{Fluks\ Molekular} + \underbrace{\left(\frac{Mass}{Volume} \right) \left(\frac{Characteristic}{Velocity} \right)}_{Fluks\ Konvektif} \quad (2.34)$$

Pada umumnya, keluar masuknya massa pada suatu sistem dapat terjadi dengan dua definisi, yaitu:

- Masuk atau keluar meninggalkan sistem
- Mengalami pertukaran massa dengan lingkungan melalui lapisan batas sistem

Ketika massa dari sebuah spesi masuk atau keluar meninggalkan sistem, *characteristic velocity* dianggap sama dengan kecepatan aliran. Kecepatan ini cukup besar sehingga fluks molekular dapat diabaikan dibandingkan dengan fluks konvektif, $Pe \gg 1$. Jadi persamaan 2.34 dapat disederhanakan menjadi:

$$\dot{m}_i = \left(\frac{Mass\ i}{Volum} \right) \left(\frac{Kecepatan}{Rata - rata} \right) (Luas\ Area) \quad (2.35)$$

atau

$$\dot{m}_i = \rho_i(v)A = \rho_i Q \quad (2.36)$$

Dalam basis molar, persamaan 2.35 dituliskan dalam bentuk:

$$\dot{m}_i = c_i(v)A = c_i Q \quad (2.37)$$

Sebaliknya, apabila massa masuk atau keluar sistem menyebabkan terjadinya perpindahan interfasa, persamaan flux yang digunakan mengikuti nilai angka Peclet seperti pada persamaan 2.33.

2.3 Pemodelan Pertumbuhan CNT

Fenomena-fenomena yang terjadi pada inti aktif katalis adalah perpindahan massa dan energi. Persamaan-persamaan neraca massa dan energi itulah yang nantinya akan dimasukkan ke dalam COMSOL untuk dibuat modelnya.

2.3.1 Neraca Massa

Neraca massa merupakan aplikasi dari hukum kekekalan massa, yaitu massa tidak dapat diciptakan ataupun dihancurkan. Keseimbangan massa hampir selalu menjadi syarat untuk perhitungan lain dalam masalah teknik kimia baik yang sederhana maupun yang kompleks. Untuk membuat sebuah keseimbangan massa, pertama-tama kita harus menentukan sistem yang akan kita buat kesetimbangannya, kemudian menguraikan batas-batasnya. Pada neraca massa, ada beberapa istilah yang digunakan, yaitu (1) sistem, merupakan bagian atau keseluruhan proses untuk analisis; (2) kondisi batas merupakan suatu kumpulan kondisi yang ditentukan untuk menyelesaikan suatu persamaan diferensial di batas domain; (3) sistem terbuka merupakan sistem dengan adanya massa yang keluar dan masuk melalui kondisi batas; (4) sistem tertutup merupakan sistem tanpa adanya perpindahan massa selama jangka waktu yang diinginkan.

Neraca massa sendiri dibagi menjadi dua menurut alirannya, yaitu (1) *unsteady state* (keadaan tidak tunak) dimana nilai variabel-variabel yang berkaitan berubah berdasarkan waktu; dan (2) *steady state* (keadaan tunak) dimana nilai dari variabel-variabel yang berkaitan tidak berubah terhadap waktu. Keadaan tunak menyebabkan tidak adanya nilai dari akumulasi sehingga akan mempermudah persamaan tersebut.

Fenomena-fenomena yang terjadi pada neraca massa adalah konveksi, difusi dan reaksi dengan persamaan pada koordinat silinder (Bird, 1994):

$$\underbrace{\frac{\partial c_A}{\partial t}}_1 + \underbrace{\left(v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right)}_2 = \underbrace{\mathcal{D}_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right)}_3 + \underbrace{R_A}_4 \quad (2.38)$$

Sedangkan untuk koordinat lainnya,

- Koordinat bola:

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\frac{\partial c_A}{\partial t}}_1 + \underbrace{\left(v_r \frac{\partial c_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial \theta} + v_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial c_A}{\partial \phi} \right)}_2 \\
& = \underbrace{\mathcal{D}_{AB} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c_A}{\partial \phi^2} \right)}_3 \\
& + \underbrace{R_A}_4
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Dimana,

*1 = suku konsentrasi

*2 = suku konveksi

*3 = suku difusi

*4 = suku generasi massa

c_A = konsentrasi A
terhadap B

\mathcal{D}_{AB} = koefisien difusivitas gas A

v = kecepatan superficial

x, y, z, r, θ, ϕ = arah

2.3.2 Neraca Energi

Sama dengan neraca massa, neraca energi merupakan aplikasi dari hukum kekekalan energi yang berbunyi energi tidak dapat diciptakan dan tidak dapat dihilangkan. Menurut Himmelblau, ada enam jenis energi, yaitu (1) kerja (*work*) adalah suatu bentuk yang menunjukkan perpindahan antara sistem dan sekitarnya. Kerja bernilai positif ketika dilakukan pada sistem. (2) Kalor (*heat*) adalah bagian dari aliran energi total yang mengalir melewati kondisi batas yang disebabkan oleh perbedaan suhu antara sistem dan sekitarnya. (3) Energi kinetik adalah energi yang dimiliki oleh suatu sistem karena kecepatannya relatif terhadap sekitarnya. (4) Energi potensial adalah energi yang dimiliki oleh suatu sistem karena gaya yang disesakkan pada massanya oleh medan gravitasi atau elektromagnetik terhadap permukaan referensi. (5) Energi internal adalah pengukuran makroskopik dari energi molekuler, atomik, dan subatomik yang semuanya mengikuti kaidah konservasi tertentu. (6) Entalpi merupakan kombinasi dari dua variabel pada kesetimbangan energi.

Fenomena-fenomena yang terjadi pada neraca energi adalah konveksi dan konduksi dengan persamaan pada koordinat balok (Bird, 1994):

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right)}_1 + \underbrace{\rho \left(v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right)}_2 \\
& = k \underbrace{\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right]}_3 \\
& + 2\mu \left\{ \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_y}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)^2 \right\} \\
& + \mu \left\{ \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right)^2 \right\} \\
& + \underbrace{Q}_5
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Sedangkan untuk koordinat lainnya

- Koordinat bola:

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t}}_1 + \underbrace{\rho \left(v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial T}{\partial \phi} \right)}_2 \\
& = k \underbrace{\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} \right]}_3 \\
& + 2\mu \left\{ \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} + \frac{v_r}{r} + \frac{v_\theta \cot \theta}{r} \right)^2 \right\} \\
& + \mu \left\{ \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right]^2 \right. \\
& \left. + \left[\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\phi}{r} \right) \right]^2 + \left[\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial v_\phi}{\sin \theta} \right) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\theta}{\partial \phi} \right]^2 \right\} + \underbrace{Q}_5
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Dimana,

*1 = suku akumulasi

*2 = suku konveksi

*3 = suku konduksi

*5 = suku generasi panas

*4 = suku transformasi kecepatan aliran menjadi energi

T = Temperatur

k = konduktivitas termal

C_v = kapasitas panas

μ = viskositas campuran

2.4 Pemodelan CFD dengan COMSOL

2.4.1 Computational Fluid Dynamics (CFD)

Computational Fluid Dynamics (CFD) adalah sebuah analisa dari suatu sistem meliputi aliran fluida, transfer energi, pembakaran serta reaksi kimia yang menggunakan simulasi yang berbasis komputasi (Coker, 2001). Contoh penggunaan dalam ruang lingkup teknik kimia meliputi

- Polimerisasi
- Aliran multifasa dalam reaktor
- Pemodelan Reaksi
- Sedimentasi
- Separasi
- Jaringan pipa kompleks
- Mixing

CFD mengandung tiga elemen penting, yaitu yaitu *pre-processor*, *solver* dan *post-processor*. *Pre-processor* terdiri dari pemasukan sebuah masalah dalam program CFD menggunakan format yang sesuai. Beberapa langkah dalam *pre-processor* meliputi:

- Menentukan geometri sistem yang akan disimulasikan.
- Menentukan *grid*.
- Menentukan fenomena-fenomena fisik dan kimia yang terjadi di dalam sistem yang dibuat geometrinya.
- Menentukan sifat fisik dan kimia fluida yang digunakan dalam simulasi.
- Menentukan kondisi batas yang tepat

Keakuratan dari CFD sangat bergantung pada jumlah sel pada grid. Semakin banyak jumlah sel yang dibuat semakin akurat perhitungan yang dilakukan oleh CFD. Namun dengan tingginya jumlah sel, maka spesifikasi komputer yang digunakan juga lebih tinggi.

Elemen kedua yaitu *solver*, atau penyelesaian masalah (perhitungan). Ada tiga metode numerik yang digunakan oleh CFD, yaitu metode *finite different*, metode elemen hingga, dan metode spektral. Dalam melakukan perhitungan, ketiga metode ini mengikuti langkah-langkah berikut :

- Pendekatan dari aliran-aliran yang tidak diketahui secara sederhana.

- Diskritisasi atau pemotongan-pemotongan menjadi beberapa elemen yang setiap elemennya memiliki persamaan.
- Solusi dari persamaan aljabar

Elemen ketiga adalah *post-procesor*, yaitu untuk melihat berbagai macam solusi yang telah dihitung pada tahap *solver*. Solusi ini dapat berupa beberapa bentuk meliputi: gambar vektor, gambar permukaan 2D maupun 3D. Penggunaan CFD yang tepat adalah ketika penggunaannya mengerti fenomena fisik dan kimia yang terjadi pada model tersebut. Teknik modelling yang baik diperlukan dalam menentukan asumsi-asumsi sehingga kompleksitas masalah menjadi sederhana. Pengetahuan tentang algoritma solusi numeris yang cukup juga diperlukan. Konsep matematika untuk menentukan kesuksesan algoritma meliputi konvergensi, konsistensi dan stabilitas

2.4.2 Pemodelan dengan Comsol

Salah satu perangkat lunak yang menggunakan metode *finite element* sebagai dasar perhitungan adalah COMSOL Multiphysics. COMSOL Multiphysics (sebelumnya FEMLAB) adalah perangkat lunak analisis elemen hingga, solver dan simulasi untuk berbagai aplikasi fisika dan teknik, terutama yang berfenomena ganda yang dikenal dengan multiphysics. Selain itu, COMSOL Multiphysics juga dapat memasukkan sistem persamaan diferensial parsial ganda. Program COMSOL ini dapat dijalankan dalam berbagai sistem operasi (Windows, Mac, Linux, Unix). Tampilan awal COMSOL terlihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2. 8 Program COMSOL

Comsol memiliki berbagai modul-modul yaitu :

1. AC/DC Module

Modul ini dapat mensimulasikan sistem komponen dan peralatan elektrik yang bergantung pada proses elektrostatis, magnetostatis dan elektromagnetik kuasi-statis. Modul ini juga dapat dipasangkan dengan berbagai fenomena fisika lainnya. Modul ini juga memiliki *interface* untuk aplikasi sirkuit *SPICE*.

2. Acoustics Module

Modul ini memiliki modus aplikasi dan kondisi batas untuk memodelkan propagasi di zat padat atau fluida statis. Modul ini juga bisa memodelkan aplikasi aeroakustik pada fluida bergerak.

3. CAD Import Module

Modul ini berguna untuk pembacaan berbagai format *Computer Aided Design* standa industri pada umumnya. Modul ini memiliki *plugin* untuk membaca berbagai format geometri.

4. Chemical Engineering Module

Modul ini mampu menganalisis neraca massa dan energi yang dikloning dengan persamaan reaksi kimia. Modul ini mampu memodelkan berbagai

fenomena transportasi fluida termasuk transport ionic dan difusi multikomponen.

5. Earth Science Module

Modul ini mampu memodelkan fenomena geologis dan lingkungan berdasarkan fenomena aliran *subsurface*. Modul ini ideal aliran pada media pori yang dikopling dengan fenomena fisik lainnya seperti poroelastik.

6. Heat Transfer Module

Modul ini memiliki mode aplikasi transfer massa melalui konduksi, konveksi dan radiasi. Modul ini juga dapat menyelesaikan berbagai masalah transfer energi yang terintegrasi dengan fenomena fisika lainnya.

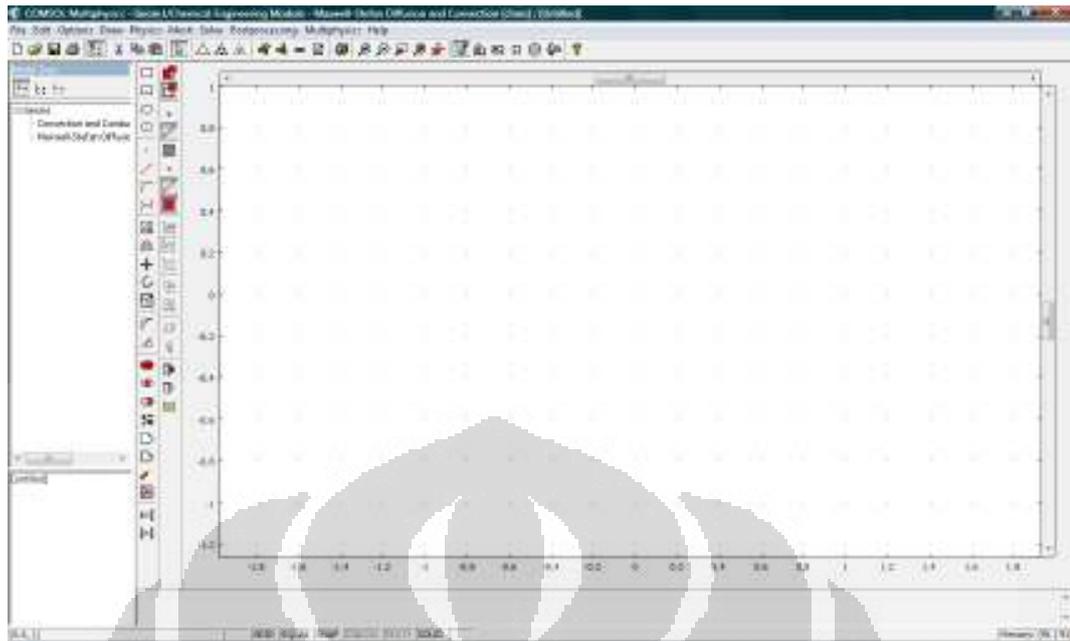
7. Material Library

Modul ini menyimpan berbagai data sifat fisik dan kimia dari berbagai zat dan material. Modul ini memudahkan prediksi sifat fisik dan kimia suatu material.

8. Structural Mechanics Module

Modul ini mampu menganalisis tegangan regangan material dengan kopling persamaan fisika lainnya. Modul ini mampu memodelkan material non linear, yang terdeformasi secara besar dengan kopling persamaan fisika lainnya.

Pada penelitian ini akan digunakan modul Chemical Engineering karena Modul ini mampu memodelkan berbagai fenomena transportasi fluida termasuk transport ionic dan difusi multikomponen. Ada beberapa alasan yang mendasari penggunaan COMSOL dalam penelitian ini, yaitu: program ini merupakan program *user friendly* yang membuat penggunaanya mudah dalam memasukkan modelnya sendiri dan parameter-parameter koefisien lainnya, kondisi batas, kondisi awal dan hubungannya dengan fenomena fisika lain. Kedua, program ini dibuat berdasarkan MATLAB, sehingga seluruh kegunaan pemrograman yang diperlukan untuk menyusun model bertingkat kesulitan tinggi tersedia. Ketiga, program ini berdasar pada gambar geometri dan fenomena-fenomena yang terjadi pada model tersebut. Ruang kerja COMSOL Multiphysics dapat dilihat pada Gambar 2.9.



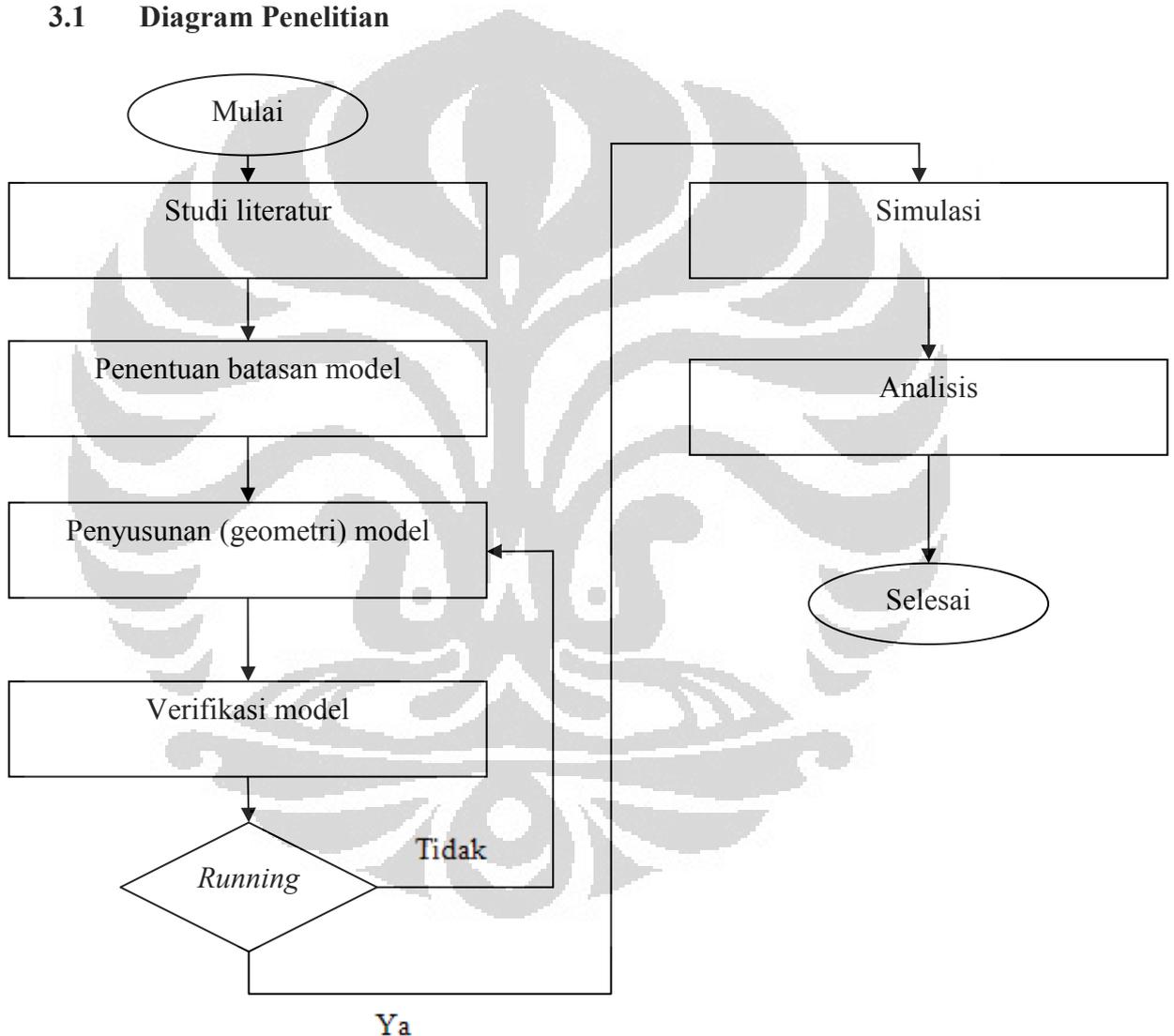
Gambar 2. 9 User Interface COMSOL

BAB 3

METODE PENELITIAN

Pada bab ini berisikan diagram penelitian yang digunakan dalam penelitian ini serta penjelasan-penjelasan terhadap langkah-langkah pada diagram penelitian tersebut.

3.1 Diagram Penelitian



Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian

3.2 Prosedur Penelitian

Seperti terlihat pada Gambar 3.1, untuk mencapai tujuan akhir dalam penelitian ini, yaitu model pertumbuhan CNT, ada beberapa langkah yang dilakukan dalam penelitian ini yang meliputi:

3.2.1 Studi Literatur

Studi literatur mengenai CNT, reaksi dekomposisi metana menjadi CNT, katalis yang digunakan, neraca massa dan energi serta permodelan dengan menggunakan program COMSOL. Hal ini ditujukan untuk memahami permasalahan yang terjadi untuk melakukan penelitian.

3.2.2 Penentuan Batasan Model

Penentuan batasan model untuk pertumbuhan CNT yang terdiri dari neraca massa, neraca energi. Penentuan batasan model ini bertujuan untuk menyederhanakan pemodelan dengan memasukkan asumsi-asumsi yang telah ditetapkan sebelumnya. Misalnya, penghilangan suku-suku konveksi pada neraca massa dan energi dikarenakan tidak terjadinya peristiwa konveksi.

3.2.3 Pembuatan (Geometri) Model

Pembuatan geometri meliputi geometri fasa gas dan geometri inti aktif katalis. Sementara penyusunan model merupakan dari hasil penurunan rumus pada langkah penentuan batasan model. Model ini dimasukkan ke dalam ruang kerja COMSOL Multiphysics sehingga model hasil penurunan tersebut dapat dijalankan pada program COMSOL Multiphysics. Persamaan-persamaan ini dimasukkan dalam beberapa bagian dalam COMSOL Multiphysics, yaitu *subdomain settings* untuk persamaan neraca massa dan energi, *boundary settings* untuk kondisi batas neraca massa dan energi, serta *constants* dan *scalar expressions* untuk persamaan-persamaan lainnya seperti koefisien difusi, kinetika dan lainnya.

3.2.4 Verifikasi Model

Setelah geometri dan model dimasukkan, langkah berikut yang dilakukan adalah verifikasi model, yaitu apakah dengan model yang telah dimasukkan program COMSOL Multiphysics dapat dirunning. Jika ya, maka langkah-langkah dalam metodologi penelitian ini dapat dilanjutkan. Namun jika tidak, maka kembali ke langkah penyusunan model (4) untuk memperbaiki kesalahan dalam pemasukan model ke dalam COMSOL. Kesalahan-kesalahan ini biasanya terjadi karena kesalahan tanda model, adanya variabel yang belum dimasukkan, pemasukan terkaan awal (*initial value*), serta faktor satuan.

Untuk kesalahan dalam pemasukan tanda model dapat dilihat dari hasil output pada COMSOL, contohnya seperti pemasukan laju reaksi, ketika salah pemasukan tanda maka yang terjadi adalah pertumbuhan CNT yang negatif. Ketika adanya kesalahan variabel yang belum dimasukkan, COMSOL Multiphysics akan berhenti melakukan perhitungan dan memberitahukan bahwa suatu variabel tidak ada dalam ruang kerjanya. Ketika terjadi kesalahan terkaan awal, biasanya COMSOL tidak dapat menyelesaikan perhitungan dengan pesan *error* bahwa hasil tidak konvergen. Kesalahan yang juga sering dilakukan adalah kesalahan pada faktor satuan. COMSOL Multiphysics tidak dapat menggunakan satuan ber-pangkat setengah (seperti $\text{bar}^{1/2}$ pada konstanta Arrhenius). Untuk itu penggunaannya harus secara kreatif membuat satuan-satuan tersebut tidak berpangkat setengah tanpa mengubah nilainya.

Selain kesalahan akibat pemasukan model, COMSOL Multiphysics juga terkadang tidak dapat menyelesaikan suatu model oleh karena geometri dari model tersebut yang terlalu sulit dan meshing yang terlalu tinggi. Untuk menanggulangi hal tersebut, pengguna COMSOL dapat mengurangi bentuk geometri tersebut dengan membaginya menjadi beberapa bagian serta menurunkan tingkat meshing yang digunakan dalam model tersebut meskipun hal ini juga berarti kurang dalam ketelitian suatu simulasi.

3.2.5 Simulasi

Setelah melakukan verifikasi model dan geometri, simulasi dapat dilakukan dengan menggunakan data-data masukan seperti tekanan, temperatur,

dan komposisi umpan tertentu. Selain itu juga dilakukan variasi berupa komposisi umpan masukan.

3.2.6 Analisis

Setelah menjalankan simulasi dari berbagai variasi, grafik hubungan antara tinggi CNT, konsentrasi CNT, laju pertumbuhan CNT terhadap waktu di plot untuk kemudian dianalisis dengan menggunakan teori-teori yang telah ada.

3.3 Variabel Penelitian

Variabel dalam penelitian ini terbagi menjadi variabel bebas dan variabel terikat. Berikut ini adalah rincian dari variabel bebas dan terikat yang digunakan dalam penelitian ini.

- Variabel bebas

Variabel ini merupakan variabel yang diatur pada suatu harga tertentu. Variabel bebas pada penelitian ini adalah komposisi umpan masukan, temperatur, dan waktu reaksi.

- Variabel terikat

Variabel ini merupakan variabel yang akan terpengaruh atau berubah akibat adanya perubahan dari variabel bebas. Variabel terikat pada penelitian ini adalah laju pertumbuhan CNT yang terbentuk pada inti aktif katalis.

- Variabel tetap

Variabel tetap dalam penelitian ini adalah bentuk geometri daripada inti aktif katalis yang berbentuk seperempat lingkaran dan fasa gas yang berbentuk persegi panjang.

3.4 Teknik Pengumpulan Data

Dalam penelitian ini tentunya juga membutuhkan data, dan dibutuhkan teknik dalam pengumpulan data-data tersebut baik yang berupa data primer maupun data sekunder. Berikut ini adalah data-data yang dibutuhkan dalam penelitian ini:

3.4.1 Data Sekunder

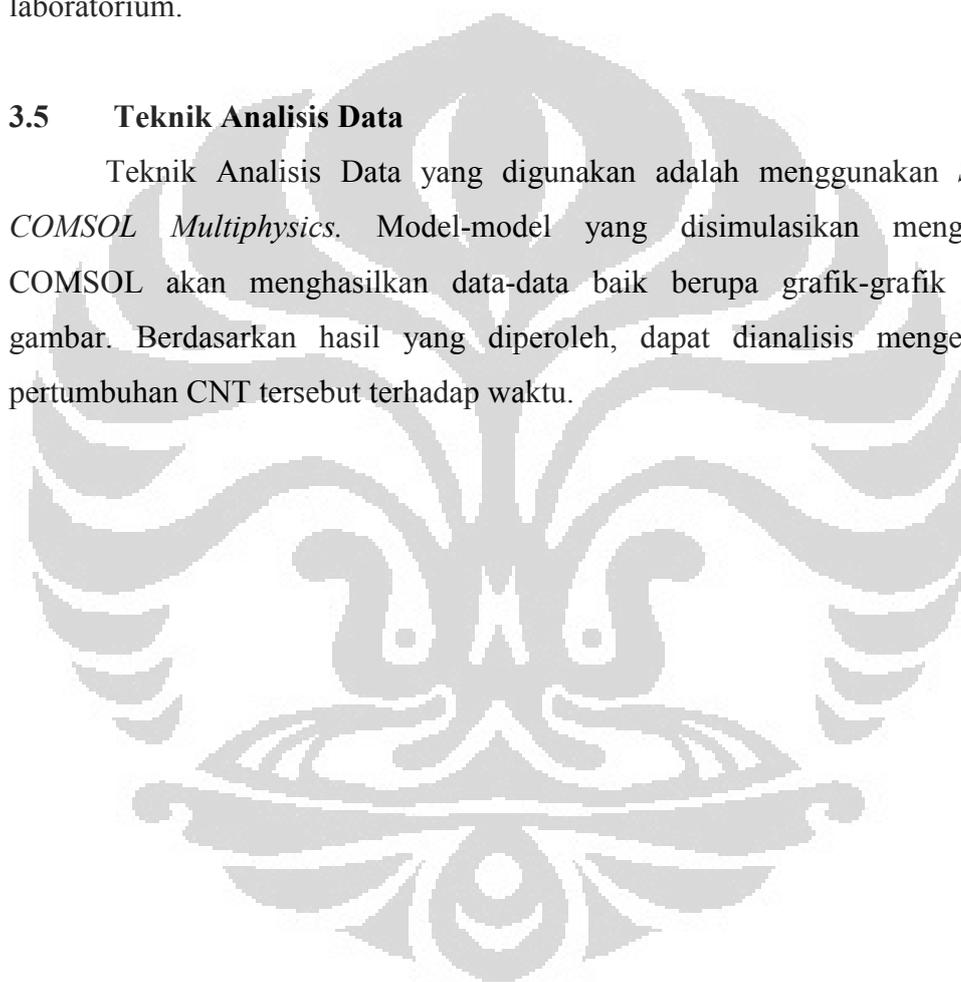
Data penelitian diperoleh dari jurnal, buku, dan internet. Data-data tersebut dapat berupa data kinetika reaksi, parameter-parameter, dan lain-lain.

3.4.2 Data Primer

Penelitian yang dilakukan merupakan simulasi menggunakan piranti lunak sehingga tidak memerlukan data primer yang diperoleh dari eksperimen di laboratorium.

3.5 Teknik Analisis Data

Teknik Analisis Data yang digunakan adalah menggunakan *Software COMSOL Multiphysics*. Model-model yang disimulasikan menggunakan COMSOL akan menghasilkan data-data baik berupa grafik-grafik maupun gambar. Berdasarkan hasil yang diperoleh, dapat dianalisis mengenai laju pertumbuhan CNT tersebut terhadap waktu.



BAB 4

PEMODELAN DAN SIMULASI

4.1 Penyusunan Model Matematis

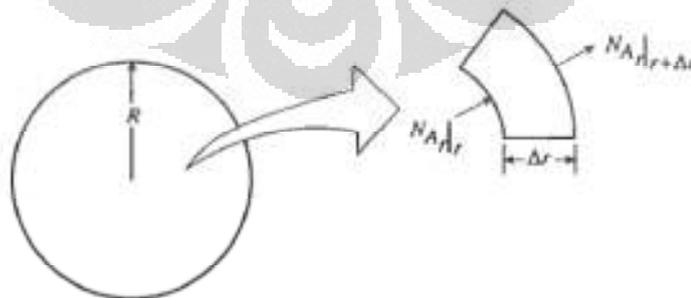
Pemodelan ini dilakukan untuk mensimulasikan fenomena yang terjadi pada inti aktif katalis berkenaan dengan pertumbuhan CNT. Model-model yang digunakan merupakan penurunan dari persamaan umum yang telah dibahas pada bab sebelumnya serta dengan asumsi yang digunakan, pembuatan geometri pada program COMSOL dan mengintegrasikan model-model tersebut dalam COMSOL.

Persamaan model matematis ini terdiri dari neraca massa dan neraca energi yang disederhanakan dengan mengikuti fenomena-fenomena yang terjadi dalam inti aktif katalis. Model inti aktif yang digunakan adalah model dua dimensi dengan geometri berbentuk seperempat lingkaran dengan tujuan menyederhanakan model sehingga memudahkan kerja daripada komputer. Hal ini tidak akan berpengaruh pada hasil simulasi dikarenakan sifat dari lingkaran dimana fenomena yang terjadi pada satu sisi lingkaran dapat mewakili fenomena yang terjadi pada satu lingkaran tersebut.

Sementara itu, untuk model fasa gas, yang digunakan adalah model dua dimensi dengan geometri berbentuk persegi panjang dengan aliran ke arah aksial. Model tersebut dianalisis dalam kondisi tidak tunak atau *transient*

4.1.1 Neraca Massa

4.1.1.1 Skala Katalis



Gambar 4. 1 Ilustrasi Perpindahan Massa pada Lingkaran

Karena $c_A = c_A(t,r)$, komponen fluks molar yang tidak bernilai nol adalah N_{Ar} dan dinyatakan dalam :

$$N_{Ar} = J_{Ar}^* = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial r} \quad (4.1)$$

Seperti yang diketahui, persamaan untuk spesies A dinyatakan sebagai :

$$\begin{aligned} \left(\text{Rate of} \right) & - \left(\text{Rate of} \right) + \left(\text{Rate of} \right) \\ \left(\text{species A in} \right) & - \left(\text{species A out} \right) + \left(\text{species A generation} \right) \\ & = \left(\text{Rate of species A} \right) \\ & = \left(\text{accumulation} \right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Untuk sferikal, differensial element volume pada ketebalan Δr , seperti yang dapat dilihat pada gambar 4.1, persamaan 4.2 diatas dapat dinyatakan dalam bentuk:

$$N_{Ar}|_r 4\pi r^2 - N_{Ar}|_{r+\Delta r} 4\pi(r + \Delta r)^2 - (kc_A)4\pi r^2 \Delta r = \frac{\delta}{\delta t} (4\pi r^2 \Delta r c_A) \quad (4.3)$$

$$\frac{\delta c_A}{\delta t} = \frac{1}{r^2} \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{r^2 N_{Ar}|_r - r^2 N_{Ar}|_{r+\Delta r}}{\Delta r} - kc_A \quad (4.4)$$

$$\frac{\delta c_A}{\delta t} = \frac{D_{AB}}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta c_A}{\delta r} \right) - kc_A \quad (4.5)$$

Suku difusi sudah diwakili oleh suku reaksi, maka persamaan diatas dapat diubah menjadi :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{R_A}{4} \quad (4.6)$$

dimana persamaan laju reaksi merupakan laju reaksi permukaan yang sudah mewakili seluruh fenomena yang terjadi di permukaan katalis yang dinyatakan dalam fungsi berikut :

$$rate = \frac{dmc}{dt} = \left(\frac{j_{c_0} (1 - \exp(-\psi_c \cdot t))}{(1 + K'_s \cdot \exp(-\psi_c \cdot t))} \right) x \exp(-\psi_d \cdot t) \quad (4.7)$$

dimana j_{c_0} dapat didefinisikan sebagai :

$$j_{c_0} = C_{Sm} \cdot K_C \quad (4.8)$$

j_{c_0} memiliki satuan (gC/gcat min) dan dapat dianggap sebagai fluks maksimum dari atom karbon yang dapat melalui partikel katalis. Penjelasan tentang kinetika reaksi tersebut dapat dilihat pada bab tinjauan pustaka.

Persamaan kinetika laju reaksi tersebut digunakan oleh penulis untuk model pertama yaitu variasi komposisi CH_4 dalam umpan saja. Sementara untuk variasi komposisi H_2 dalam umpan dan variasi temperatur operasi, penulis

menggunakan kinetika laju reaksi yang diajukan oleh Monzon, 2003 yang lebih bersifat empiris dengan persamaan sebagai berikut :

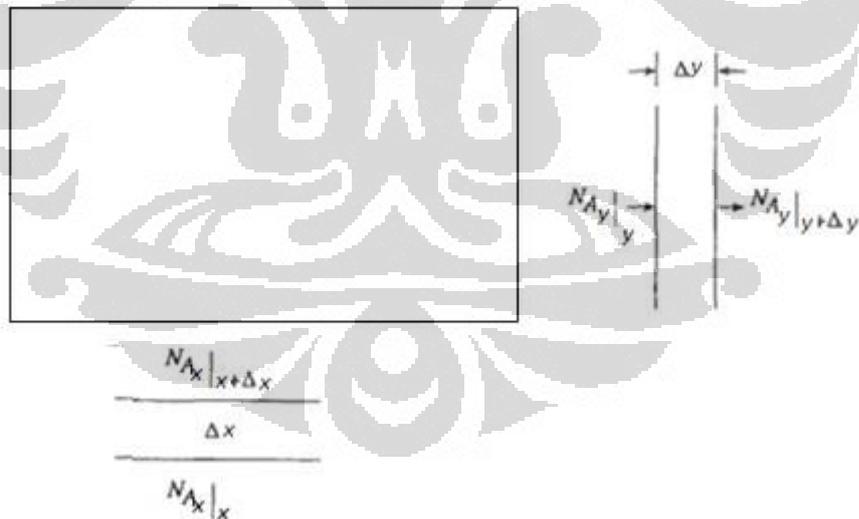
$$rate = \frac{dmc}{dt} = \frac{\psi_{C_1}(\psi_{C_2}C_{C_m})^2 \exp(\psi_{C_2}C_{C_m} t)}{(\psi_{C_1} + (\psi_{C_2} - \psi_{C_1})\exp(\psi_{C_2}C_{C_m} t))^2} + r_{CF} \quad (4.9)$$

4.1.1.2 Skala Fasa Gas

Persamaan neraca massa untuk suatu spesies A tanpa adanya generasi massa dinyatakan sebagai:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{species A in} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{species A out} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Rate of species A} \\ \text{accumulation} \end{array} \right) \quad (4.10)$$

Anggap sebuah plat persegi panjang dengan ketebalan $2L$ seperti pada gambar 4.2 Konsentrasi awal dari spesies A pada plat adalah sama sepanjang plat dengan nilai c_{A0} . Pada $t = 0$, permukaan pada $z = \pm L$ dijaga pada konsentrasi c_{A1} . Untuk menghitung jumlah spesies A yang dipindahkan pada plat, hal pertama yang perlu dilakukan adalah menentukan distribusi konsentrasi dari spesies A sepanjang plat sebagai fungsi posisi dan waktu.



Gambar 4. 2 Ilustrasi Plat Perpindahan Massa

Jika $2L/H \ll 1$ dan $2L/W \ll 1$, maka memungkinkan untuk mengasumsikan bahwa difusi yang terjadi adalah satu dimensi dan mengasumsikan $c_A = c_A(t,z)$. Pada kasus ini, komponen fluks molar yang tidak bernilai nol hanya N_{Ax} dan dinyatakan dalam persamaan :

$$N_{A_x} = J_{A_x}^* = -D_{AB} \frac{dc_A}{\delta x} \quad (4.11)$$

Untuk persegi panjang dengan elemen volume diferensial ketebalan Δz , seperti yang ditunjukkan pada gambar 4.2, persamaan 4.7 dapat dinyatakan sebagai berikut.

$$NA_x|_x XY - NA_x|_{x+\Delta x} XY = \frac{\delta}{\delta t} (XY \Delta x c_A) \quad (4.12)$$

Membagi persamaan 4.9 dengan $X Y \Delta x$ dan menganggap $\Delta x \rightarrow 0$ akan menghasilkan:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{NA_x|_x - NA_x|_{x+\Delta x}}{\Delta x} \quad (4.13)$$

Atau

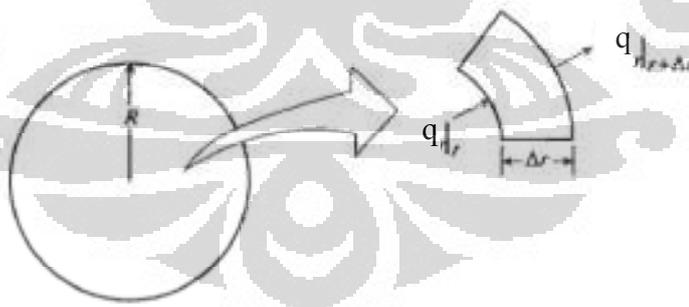
$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = - \frac{\partial N_{A_x}}{\partial x} \quad (4.14)$$

Substitusi persamaan 4.8 ke dalam persamaan 4.11 akan menghasilkan persamaan untuk konsentrasi dari spesies A sebagai :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + u \frac{\partial c_A}{\partial z^2} \quad (4.15)$$

4.1.2 Neraca Energi

4.1.2.1 Skala Katalis



Gambar 4.3 Ilustrasi Perpindahan Energi pada Lingkaran

Karena $T = (t,r)$, komponen fluks molar yang tidak bernilai nol adalah e_r dan dinyatakan dalam :

$$e_r = q_r = -k \frac{\partial T}{\partial r} \quad (4.16)$$

Persamaan neraca energi untuk spesies A dinyatakan sebagai:

$$\begin{aligned} & \left(\text{Rate of} \right) - \left(\text{Rate of} \right) + \left(\text{Rate of} \right) \\ & \left(\text{energy in} \right) - \left(\text{energy out} \right) + \left(\text{energy generation} \right) \\ & = \left(\text{Rate of} \right) \\ & \left(\text{Accumulation} \right) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Untuk sferikal, differensial element volume pada ketebalan Δr , seperti yang dapat dilihat pada gambar 4.3, persamaan 4.17 diatas dapat dinyatakan dalam bentuk:

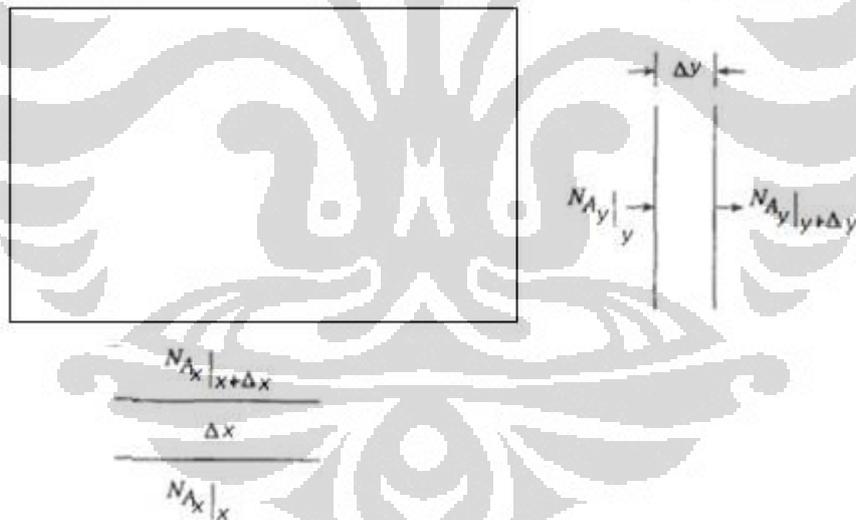
$$\begin{aligned} & q_r|_r 4\pi r^2 - q_r|_{r+\Delta r} 4\pi(r + \Delta r)^2 + (R\Delta H)4\pi r^2 \Delta r \\ & = \frac{\partial}{\partial T} [4\pi r^2 \Delta r \rho \hat{C}_P (T - T_{ref})] \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\rho \hat{C}_P \frac{\partial T}{\partial t} = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{q_r|_r - q_r|_{r+\Delta r}}{\Delta r} + R\Delta H \quad (4.19)$$

$$\rho \hat{C}_P \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial q_r}{\partial r} + R\Delta H \quad (4.20)$$

$$\rho \hat{C}_P \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + R\Delta H \quad (4.21)$$

4.12.2 Skala Fasa Gas



Karena $T = (t,r)$, komponen fluks molar yang tidak bernilai nol adalah e_r dan dinyatakan dalam :

$$e_x = q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4.22)$$

Persamaan neraca energi untuk spesies A dinyatakan sebagai :

$$\begin{aligned} & \left(\begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{energy in} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{energy out} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{energy generation} \end{array} \right) \\ & = \left(\begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{Accumulation} \end{array} \right) \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$q_x|_x XY - q_x|_{x+\Delta x} XY + R\Delta H XY \Delta X = \frac{\partial}{\partial T} [XY \Delta x \rho \hat{C}_P (T - T_{ref})] \quad (4.24)$$

$$\rho \hat{C}_P \frac{\partial T}{\partial t} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{q_x|_x - q_x|_{x+\Delta x}}{\Delta x} + R\Delta H \quad (4.25)$$

$$\rho \hat{C}_P \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial q_x}{\partial x} + R\Delta H \quad (4.26)$$

$$\rho \hat{C}_P \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + R\Delta H \quad (4.27)$$

4.1.3 Parameter Proses

Selain penurunan persamaan serta kondisi batas, ada beberapa parameter proses yang perlu diketahui secara *trial and error*. Variabel-variabel ini bergantung pada suhu, tekanan serta konsentrasi, sehingga agar mencapai hasil yang akurat, variabel-variabel tersebut harus dicantumkan dalam model. Variabel-variabel terikat ini meliputi:

- Koefisien difusi (Bird, 1994)

Difusivitas atau koefisien difusi merupakan konstanta proporsional antara fluks molar karena difusi molekul dan gradien konsentrasi dari suatu campuran. Umumnya koefisien difusi berpasangan, dimana semakin tinggi difusivitasnya (dari suatu bahan terhadap bahan lain), semakin cepat bahan tersebut berdifusi satu sama lain.

$$\frac{p D_{AB}}{(p_{cA} p_{cB})^{\frac{1}{3}} (T_{cA} T_{cB})^{\frac{5}{12}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{cA} T_{cB}}} \right)^b \quad (4.28)$$

dimana,

p = tekanan

$T_{cA,B}$ = temperatur kritis senyawa

D_{AB} = koefisien difusivitas

$M_{A,B}$ = massa molekul relatif

$p_{cA,B}$ = tekanan kritis senyawa

$a = 2,745 \times 10^{-4}$

T = suhu

$b = 1,823$

- Viskositas (Coulson, 2005)

Viskositas adalah pengukuran dari ketahanan fluida yang dapat dideformasi oleh tegangan geser dan tegangan tensil. Semakin besar viskositasnya, suatu bahan akan lebih sulit mengalir dibandingkan dengan bahan yang memiliki viskositas rendah.

$$\mu_m = \frac{\sum \mu_i y_i \sqrt{M_i}}{\sum y_i \sqrt{M_i}} \quad (4.29)$$

dimana,

μ_m = viskositas campuran

μ_i = viskositas komponen i

y_i = fraksi mol komponen i

M_i = massa molekul relatif komponen i

- **Konduktivitas Termal (Coulson, 2005)**

Konduktivitas termal suatu bahan menentukan kemampuan bahan tersebut untuk mengalirkan panas. Konduktivitas panas dapat menentukan daya yang hilang yang melewati suatu bahan.

$$k = \mu_m \left(C_p + \frac{5 * R}{4 * M} \right) \quad (4.30)$$

dimana,

k = konduktivitas termal

μ_m = viskositas campuran

C_p = kapasitas panas

- **Kapasitas Panas (Coulson, 2005)**

Kapasitas panas adalah pengukuran dari suatu energi panas yang dibutuhkan untuk menaikkan temperatur. Semakin besar kapasitas panas suatu bahan, semakin tinggi energi yang dibutuhkan untuk meningkatkan temperatur.

$$Cp_{mix} = \frac{Cp_i * x_i + Cp_j * x_j}{Mr_{mix}} \quad (4.31)$$

dimana,

Cp_{mix} = kapasitas panas campuran

$Cp_{i,j}$ = kapasitas panas komponen

$x_{i,j}$ = fraksi mol komponen

Mr_{mix} = massa molekul relatif campuran

- Densitas (Persamaan Gas Ideal)

Densitas bahan didefinisikan sebagai massa dari bahan tersebut dibagi dengan volumenya. Secara umum, densitas dapat berubah seiring dengan perubahan tekanan dan temperatur. Ketika tekanannya dinaikkan maka densitas suatu bahan akan naik. Ketika temperatur dinaikkan, pada umumnya densitas akan turun kecuali pada kasus tertentu. Perubahan densitas yang dipengaruhi oleh tekanan dan temperatur cukup kecil pada liquid dan solid, tetapi pada wujud gas, densitasnya sangat dipengaruhi oleh tekanan. Densitas dari gas ideal adalah

$$\rho_b = \frac{p * M}{R * T} \quad (4.32)$$

dimana :

ρ_b = densitas

M = massa molekul relatif

R = konstanta kesetimbangan gas

4.2 Proses Pengerjaan dalam COMSOL Multiphysics

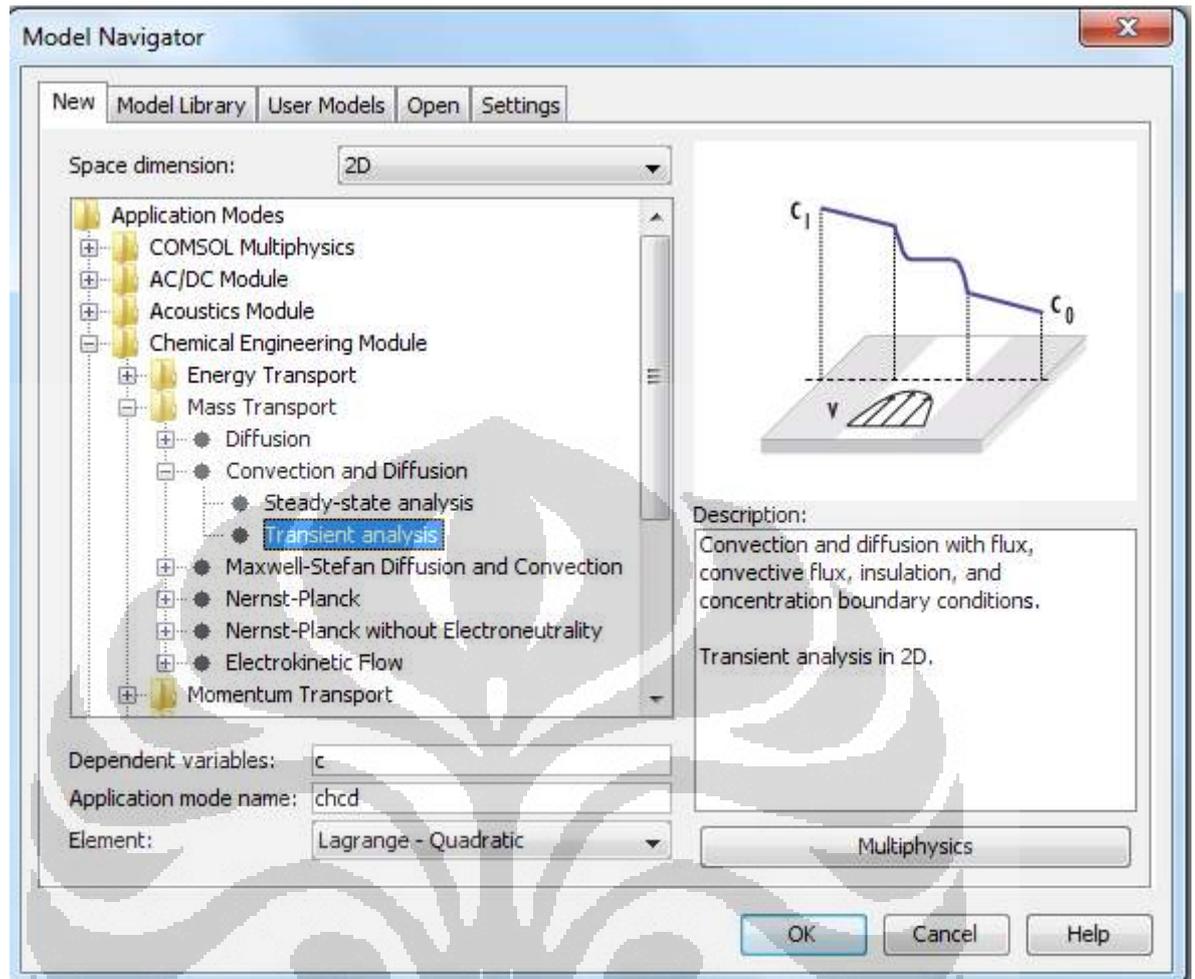
Di dalam pengerjaan dengan COMSOL, terbagi menjadi beberapa tahap seperti pembuatan geometri dari reaktor, pemasukkan persamaan (neraca energi, massa, dan momentum) dan penentuan kondisi batas.

4.2.1 Pembuatan Geometri

COMSOL merupakan suatu program yang digunakan untuk melakukan simulasi sehingga dalam proses pengerjaannya dibutuhkan geometri yang sesuai dengan keadaan sesungguhnya. Dalam membuat geometri, langkah-langkah yang harus dilakukan adalah sebagai berikut.

1. Menentukan dimensi dari geometri dari model yang akan digunakan.

Pemodelan ini menggunakan sistem tiga dimensi dengan tujuan agar model yang dibuat menjadi lebih akurat. Untuk itu dalam *space dimension* pada tampilan awal COMSOL, penulis memilih 2D.



Gambar 4. 4 Tampilan COMSOL

2. Menentukan fenomena-fenomena yang terjadi dalam model tersebut.

Pada model yang akan dibuat, fenomena dominan yang terjadi adalah perpindahan massa. Persamaan neraca massa hasil penurunan model :

$$\frac{\delta c_A}{\delta t} = \frac{D_{AB}}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta c_A}{\delta r} \right) - k c_A \quad (4.33)$$

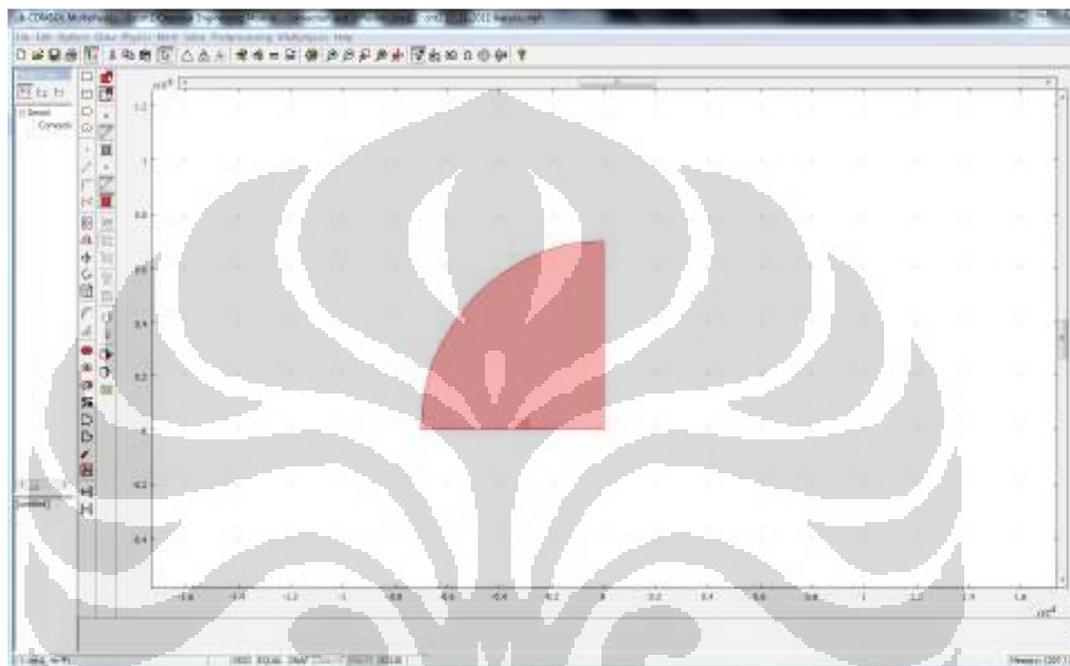
Persamaan tersebut sesuai dengan persamaan yang digunakan pada modul *chemical engineering module* >> *mass transport* >> *convection and diffusion* >> *transient analysis*

$$\delta_{ts} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c) = R - \mathbf{u} \cdot \nabla c \quad (4.34)$$

Dependent variable (variabel terikat) perlu menjadi perhatian karena akan mempengaruhi hasil yang diperoleh. Untuk modul *convection and diffusion* yang menjadi variabel terikat adalah *c*

3. Pembuatan geometri katalis

Pembuatan geometri katalis didasarkan pada ukuran daripada diameter katalis yang banyak digunakan untuk reaksi dekomposisi katalitik metana tersebut. Diameter katalis yang digunakan adalah 7×10^{-9} m. Dalam membuat geometri dari katalis, penulis memasukkan beberapa variabel yang perlu dimasukkan diantaranya radius katalis dan titik basis aksis. Geometri katalis yang dibuat di COMSOL dapat dilihat pada gambar 4.5.

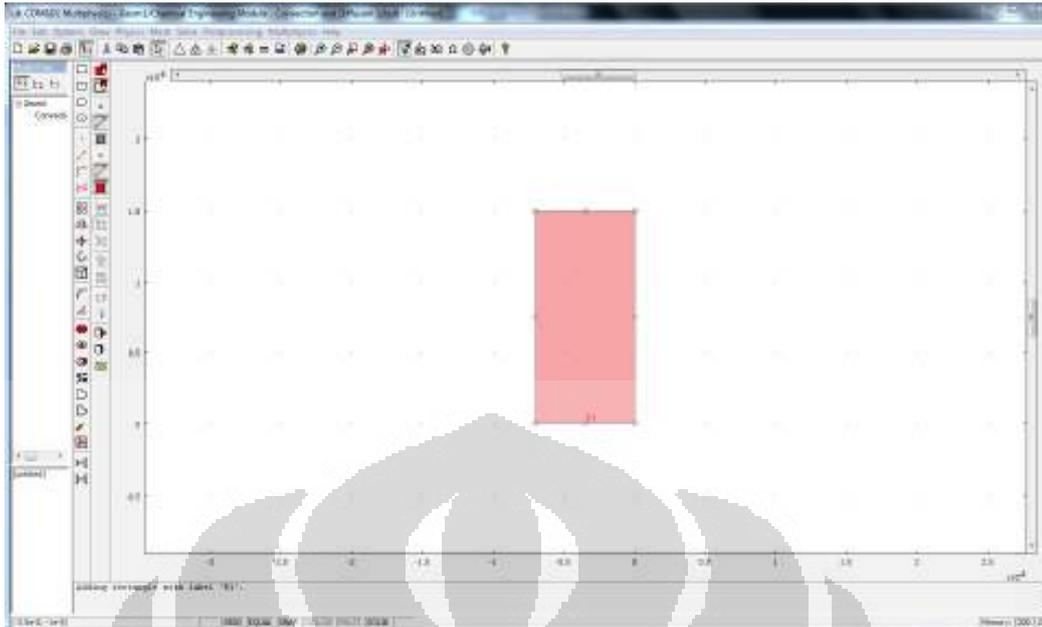


Gambar 4. 5 Geometri Katalis

Perlu diperhatikan bahwa penulis hanya membuat katalis dalam bentuk seperempat lingkaran dengan tujuan untuk menyederhakan model sehingga memudahkan kerja daripada komputer. Hal ini tidak akan berpengaruh pada hasil simulasi dikarenakan sifat dari lingkaran dimana fenomena yang terjadi pada satu sisi lingkaran dapat mewakili fenomena yang terjadi pada satu lingkaran tersebut.

4. Pembuatan geometri fasa gas

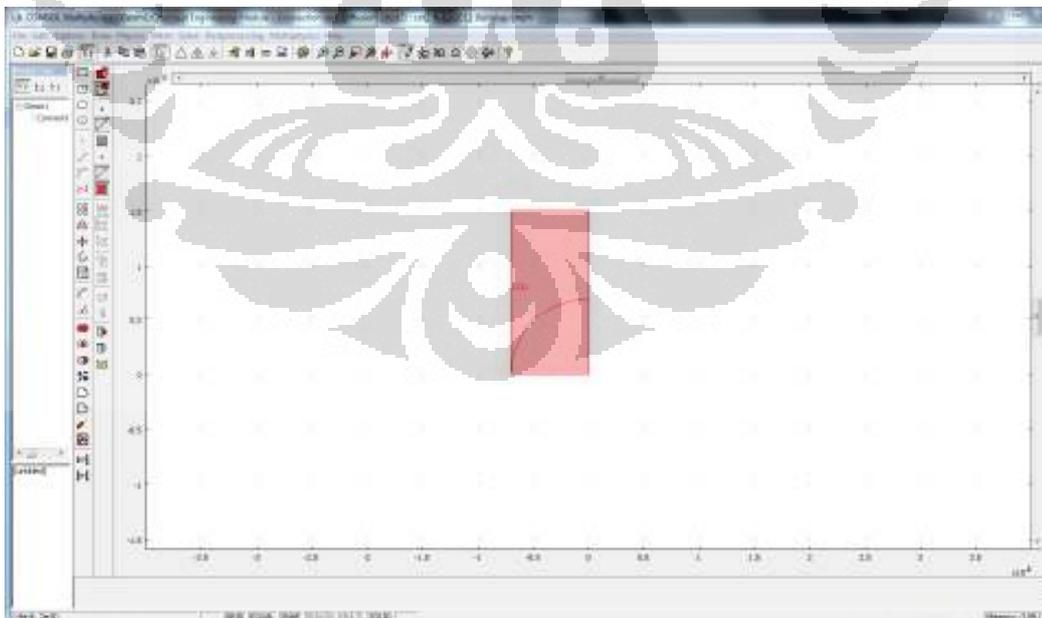
Pembuatan geometri fasa gas dilakukan disekitar katalis. Gemoetri dari fasa gas adalah persegi panjang. Dalam membuat geometri dari fasa gas, penulis memasukkan beberapa variabel yang perlu dimasukkan diantaranya panjang, lebar, titik basis aksis dan koordinat. Geometri fasa gas yang dibuat dalam COMSOL dapat dilihat pada gambar 4.6.



Gambar 4. 6 Geometri Fasa Gas

5. Penggabungan geometri

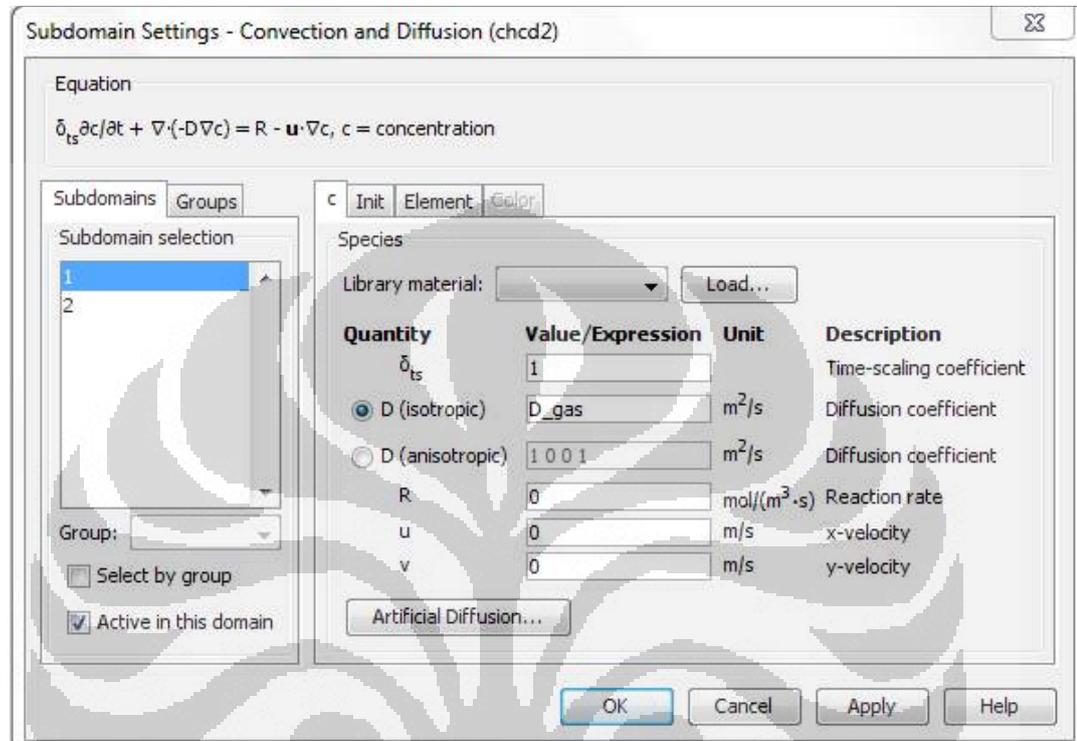
Langkah selanjutnya setelah membuat geometri katalis dan geometri fasa gas adalah menggabungkan kedua geometri tersebut dengan menggunakan perintah *draw --> create composite object* pada COMSOL. Hasil penggabungan kedua geometri tersebut dapat dilihat pada gambar 4.7.



Gambar 4. 7 Geometri setelah *Composite*

4.2.2 Pemasukan Model

Langkah selanjutnya adalah memasukkan variabel-variabel sifat fisik fluida dalam *subdomain settings*. Pada modul *convection and diffusion*, data fisik yang diperlukan adalah koefisien difusi, seperti terlihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Subdomain settings pada COMSOL

Seperti yang telah dibahas sebelumnya, persamaan yang digunakan untuk mencari nilai difusivitas adalah

$$\frac{pD_{AB}}{(p_{CA}p_{CB})^{\frac{1}{3}}(T_{CA}T_{CB})^{\frac{5}{12}}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{\frac{1}{2}}} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{CA}T_{CB}}} \right)^b \quad (4.35)$$

Penulis memasukkan variabel D_{gas} pada *subdomain settings*, kemudian untuk memasukkan persamaan ke dalam COMSOL, penulis menggunakan fasilitas *constant* dan *scalar expression*. Sepintas kedua fasilitas ini serupa, namun berbeda dalam hal penggunaan. *Constant* digunakan untuk memasukkan persamaan-persamaan yang tidak berubah sepanjang simulasi, sedangkan *scalar expression* digunakan untuk memasukkan persamaan-persamaan yang berubah menurut fungsi variabel terikat (dalam hal ini konsentrasi dan temperatur). Untuk variabel pertama, D_{gas} , persamaan-persamaan yang dimasukkan pada *scalar expression* terdapat pada Tabel 4.1.

Tabel 4. 1 *Scalar Expression* untuk Variabel Difusi

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
D_gas	$((a*((T/1[K])/(\text{sqrt}(T_{c_ch4}*T_{c_h2})))^b)*((P_{c_ch4}*P_{c_h2})^{(1/3)})*((T_{c_ch4}*T_{c_h2})^{(5/12)})*(((1/(M_{r_ch4}*1[\text{kmol/kg}]))+(1/(M_{r_h2}*1[\text{kg/mol}])))^{(1/2)}))*1[\text{cm}^2/\text{s}]$	Difusivitas gas

Sedangkan persamaan-persamaan yang dimasukkan dalam *Constants* terdapat pada Tabel 4.2.

Tabel 4. 2 *Constants* untuk Variabel Difusi

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
A	2.75e-4[1]	Konstanta difusivitas
Tc_ch4	190.3[1]	Temperatur kritis metana
Tc_h2	33.3[1]	Temperatur kritis hidrogen
B	1.823[1]	Konstanta difusivitas
Pc_ch4	45.8[1]	Tekanan kritis metana
Pc_h2	12.8[1]	Tekanan kritis hidrogen
Mr_ch4	16.04[kg/kmol]	Berat molekul metana
Mr_h2	2.016[kg/kmol]	Berat molekul hidrogen

Variabel selanjutnya adalah rate yang ditunjukkan oleh persamaan berikut :

$$\text{rate} = \frac{dmc}{dt} = \left(\frac{j_{c_0}(1 - \exp(-\psi_c \cdot t))}{(1 + K'_s \cdot \exp(-\Psi_c \cdot t))} \right) x \exp(-\psi_d \cdot t) \quad (4.36)$$

$$\psi_c = \psi_s \cdot (1 + K'_s) \quad (4.37)$$

Variabel-variabel laju reaksi yang dimasukkan ke dalam scalar expression terdapat pada tabel 4.3.

Tabel 4. 3 *Scalar Expressions* untuk Variabel Laju Reaksi

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
jc	js*(1+(ks))	Fungsi Kinetik Intrinsik Karburisasi
cs	csm*(1-(exp(-jc*t)))/(1+(ks*exp(-jc*t)))	Konsentrasi Karbida Permukaan
rate	(jco*(1-(exp(-jc*t)))/(1+(ks*(exp(-jc*t)))))*at	Laju Pertumbuhan CNT
rate_H2	rate*2	Laju Pembentukan Hidrogen
at	exp(-jd*t)	Deaktivasi Katalis

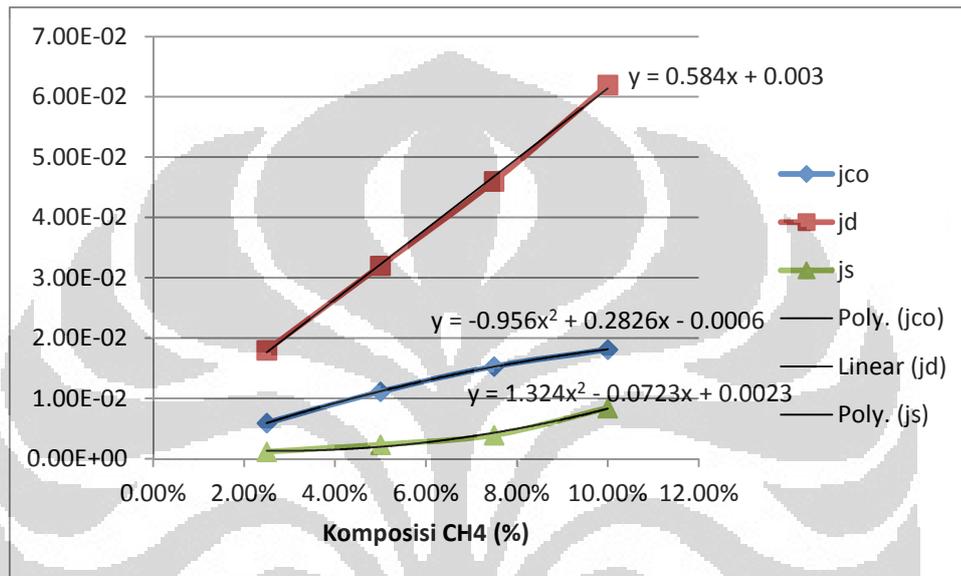
sedangkan variabel laju reaksi dalam constant terdapat pada tabel 4.4.

Tabel 4. 4 *Constants* untuk Variabel Laju Reaksi

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
ks	502.368[gcat/gC]	Efek autokatalitik pada kinetik karburisasi
js	8.4-e3[1/min]	Fungsi kinetik intrinsik karburisasi
jd	0.062[1/min]	Fungsi kinetik intrinsik deaktivasi katalis
jco	1.81e-3[gcat/gC*min]	Fluks maksimum dari atom karbon

		yang dapat melalui partikel katalis
--	--	-------------------------------------

Nilai-nilai konstanta tersebut diperoleh dari penelitian yang dilakukan oleh Monzon, 2010. Nilai-nilai tersebut merupakan variabel bebas yang bergantung pada fraksi mol dari CH₄ pada *feed* atau umpan. Untuk dari itu, penulis menciptakan hubungan yang dinyatakan dalam fungsi linear maupun eksponensial dari fraksi CH₄ terhadap masing-masing variabel tersebut.



Gambar 4. 9 Hubungan jco, jd dan js terhadap Komposisi CH₄

Tabel 4. 5 *Scalar Expressions* untuk Variabel Laju Reaksi

Name	Expression	Description
js	$(1.324 \cdot x_{ch4}^2) - (0,0723 \cdot x_{ch4}) + 0,0023 [1/min]$	Fungsi kinetik intrinsik karburisasi
jd	$(0.584 \cdot x_{ch4}) + 0.003 [1/min]$	Fungsi kinetik intrinsik deaktivasi katalis
jco	$(((-0.9586 \cdot (x_{ch4}^2)) + (0.2826 \cdot x_{ch4}) - 0.0006) [1/min]$	Fluks maksimum dari atom karbon yang dapat melalui partikel katalis

Sementara itu untuk x_{ch4} atau komposisi metana dalam umpan, persamaan-persamaan yang dimasukkan ke dalam *constants* dapat dilihat pada tabel berikut.

Tabel 4. 6 *Constants* untuk Komposisi Metana

c_ch40	$0.025 \cdot c_{feed}$	Konsentrasi Metana dalam Umpan
c_feed	$P_{feed}/R/T_{feed}$	Konsentrasi Umpan
P_feed	1[atm]	Tekanan Reaksi
T_feed	973 [K]	Suhu Reaksi
R	8.314[J/mol/K]	Konstanta gas
x_ch4	c_{ch40}/c_{feed}	Komposisi Metana dalam Umpan

Selain kinetika laju reaksi tersebut, penulis juga menggunakan kinetika laju reaksi lain dikarenakan untuk memvariasikan komposisi H₂ dalam umpan dan temperatur operasi, data-data yang tersedia tidak cukup untuk menggunakan kinetika reaksi yang pertama. Untuk dari itu, penulis menggunakan kinetika yang diajukan oleh Monzon, 2003 yang adalah sebagai berikut :

$$rate = \frac{dmc}{dt} = \frac{\psi_{C_1}(\psi_{C_2}C_{C_m})^2 \exp(\psi_{C_2}C_{C_m} t)}{(\psi_{C_1} + (\psi_{C_2} - \psi_{C_1})\exp(\psi_{C_2}C_{C_m} t))^2} + r_{CF} \quad (4.38)$$

Variabel-variabel laju reaksi yang dimasukkan ke dalam scalar expression terdapat pada tabel 4.7.

Tabel 4. 7 *Scalar Expressions* untuk Variabel Laju Reaksi

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
rate	$((jc_1*((jc_2)^2*(ccm^2))*(exp(-jc_2*ccm*t)))/(jc_1+(jc_2-jc_1)*(exp(-jc_2*ccm*t))^2)+rcf$	Laju Pertumbuhan CNT
rate_H ₂	rate*2	Laju Pembentukan Hidrogen

sedangkan variabel laju reaksi dalam constants dapat dilihat pada tabel 4.8.

Tabel 4. 8 *Constants* untuk Variabel Laju Reaksi

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
jc1	5.183e-2[gcat/gC min]	Fungsi Kinetik Intrinsik Karburisasi
jc2	0.094[gcat/gC min]	Fungsi Kinetik Intrinsik Autokatalitik
ccm	0.33[gC/gcat]	Jumlah Filamen Maksimum yang Dapat Terbentuk
rcf	3.9e-4[gcat/gC min]	Laju pembentukan karbon selama periode <i>steady state</i>

Nilai-nilai konstanta tersebut diperoleh dari penelitian yang dilakukan oleh Monzon, 2003. Nilai-nilai tersebut merupakan variabel bebas yang bergantung pada tekanan parsial dari H₂ pada *feed* atau umpan dan juga temperatur. Untuk dari itu, penulis melakukan regresi non linear untuk menciptakan hubungan antara tekanan parsial dari H₂ pada feed terhadap masing-masing variabel tersebut maupun hubungan antara temperatur operasi terhadap masing-masing variabel tersebut.

Tabel 4. 9 *Scalar Expressions* untuk Variabel Laju Reaksi

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
jc1	$(-622.85*x H_2^3) + (62.317*x H_2^2)-$	Fungsi Kinetik Intrinsik

	$(1.7279 \cdot x_{H2}) + 0.0646$ [gcat/gC min]	Karburisasi
jc2	$\frac{\exp(-1.153 - (58.834 \cdot x_{H2}) + (918.9 \cdot x_{H2}^2))}{(-10.55 + (2.24 \cdot (x_{H2}^{0.5})) + (10.786 \cdot \exp(-x_{H2})) \text{ [gC/gcat]})}$	Fungsi Kinetik Intrinsik Autokatalitik
ccm	$(-10.55 + (2.24 \cdot (x_{H2}^{0.5})) + (10.786 \cdot \exp(-x_{H2})) \text{ [gC/gcat]})$	Jumlah Filamen Maksimum yang Dapat Terbentuk
rcf	$(-13.246 \cdot x_{H2}^3) + (1.5267 \cdot x_{H2}^2) - (0.0386 \cdot x_{H2}) + 0.0006$ [gcat/gC min]	Laju pembentukan karbon selama periode <i>steady state</i>

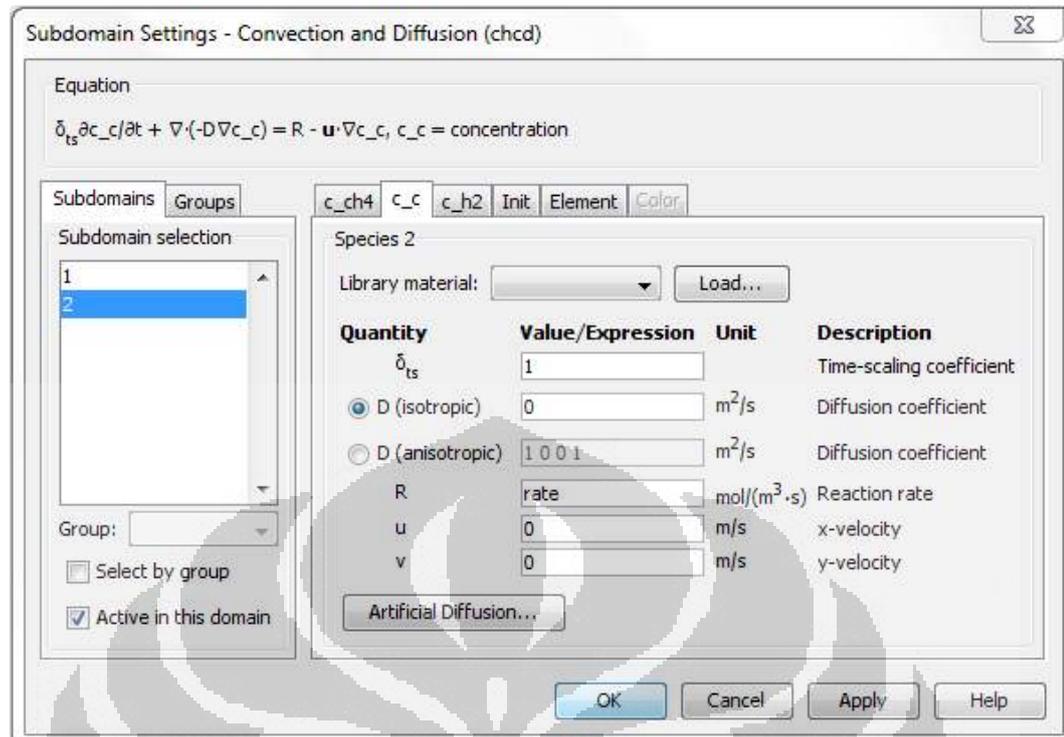
Tabel 4. 10 Scalar Expressions untuk Variabel Laju Reaksi

Name	Expression	Description
jc1	$-2.383e-3 / (1 + (-3.754e-3 \cdot T) + (3.3656e-6 \cdot T^2))$	Fungsi Kinetik Intrinsik Karburisasi
jc2	$-1.04 / (1 - (3.578e-3 \cdot T) + (3.399 \cdot T^2))$ [gcat/gC min]	Fungsi Kinetik Intrinsik Autokatalitik
ccm	$(-4e-7 \cdot T^3) + (0.0006 \cdot T^2) - (0.3758 \cdot T) + 72.464$ [gC/gcat]	Jumlah Filamen Maksimum yang Dapat Terbentuk
rcf	$4.057e-3 - (1.909 \cdot T^{2.5}) + (6.144 \cdot T^3)$ [gcat/gC min]	Laju pembentukan karbon selama periode <i>steady state</i>

Setelah mengisi tabel data *constant* dan *scalar expression*, langkah selanjutnya adalah mengatur sifat fisik fluida yang telah dimasukkan dalam *constant* dan *scalar expression* ke dalam *subdomain settings* seperti pada Tabel 4.11

Tabel 4. 11 Pengaturan *Subdomain* Neraca Massa

Subdomain	Quantity	c _{ch₄}	c _c	c _{h₂}
1 (skala gas)	δ	1	1	1
	D	D _{gas}	0	D _{gas}
	R	0	0	0
	U	0	0	0
	V	0	0	0
2 (skala katalis)	δ	1	1	1
	D	0	0	0
	R	0	rate	Rate h ₂
	U	0	0	0
	V	0	0	0



Gambar 4. 10 *Subdomain Settings* Neraca Massa

Reaksi pertumbuhan CNT hanya terjadi di permukaan katalis sehingga persamaan laju reaksi di fasa gas diisikan angka 0. Sementara itu, seperti yang telah disebutkan sebelumnya, diasumsikan difusi yang terjadi pada katalis bersifat unidirectional atau tidak terarah sehingga koefisien difusi diisikan angka 0.

Selain *subdomain settings*, variabel-variabel yang telah diketahui sebelumnya juga harus dimasukkan ke dalam *boundary settings* sebagai kondisi batas. Pada kondisi batas penelitian ini, terdapat beberapa 6 *boundary* yang dapat dibagi menjadi 4 kelompok (*convection and conduction*), yaitu:

Tabel 4. 12 Boundary Settings untuk Neraca Massa

<i>Boundary</i>	<i>Boundary condition</i>	Nilai
2, 3, 4 (bagian simetris)	<i>Insulation/Symmetry</i>	
1 (masukan)	<i>Concentration</i>	c_ch40
5 (keluaran)	<i>Convective Flux</i>	
6 (katalis)	<i>continuity</i>	

Boundary condition yang digunakan berikut persamaannya adalah:

- *Insulation/Symmetry*

$$n \cdot N = 0; N = -D \nabla C + C \cdot u \quad (4.39)$$

Persamaan ini digunakan ketika tidak ada konsentrasi yang keluar maupun masuk.

- *Concentration*

$$C = C_0 \quad (4.40)$$

dimana C_0 adalah konsentrasi awal

Persamaan ini digunakan ketika pengguna COMSOL menginginkan konsentrasi tertentu pada suatu bagian.

- *Convective Flux*

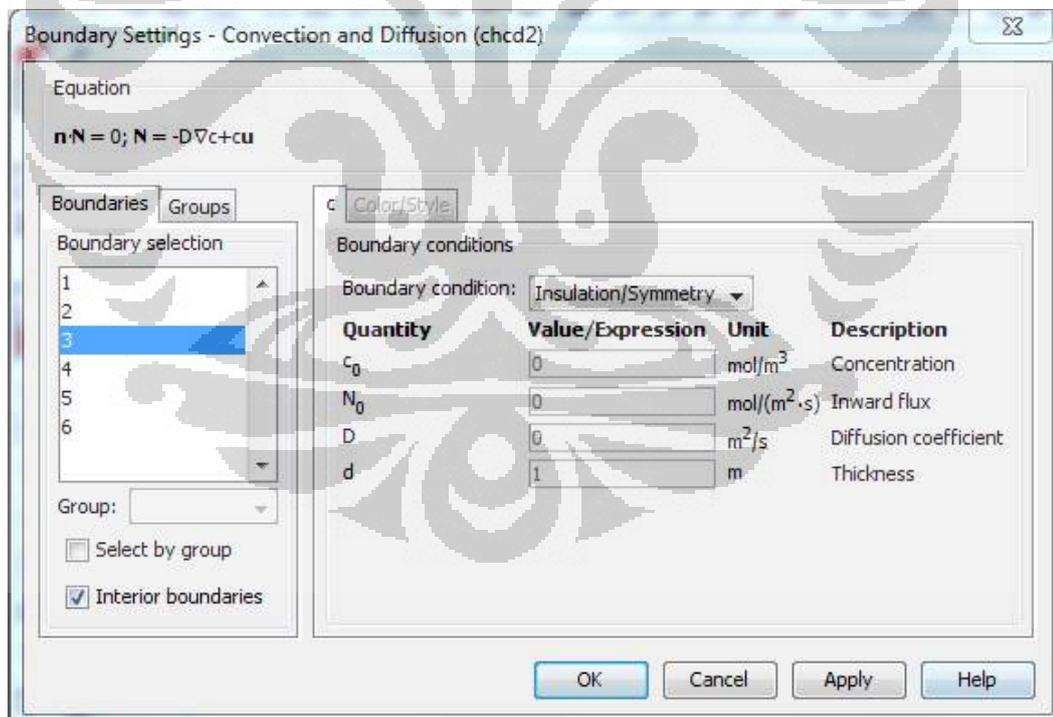
$$n(-D\nabla C) = 0 \quad (4.41)$$

Persamaan ini digunakan sebagai kondisi batas di ujung fasa gas dengan maksud bahwa di ujung fasa gas sudah tidak terjadi perubahan konsentrasi.

- *Continuity*

$$-n \cdot (N_1 - N_2) = 0; N_i = -D_i \nabla C_i + C_i \cdot u_i \quad (4.42)$$

dimana nilai N_0 dimasukkan laju reaksi.



Gambar 4. 11 *Boundary Settings* untuk Neraca Massa

Sementara itu untuk neraca energi, variabel-variabel data fisik neraca energi juga dimasukkan ke dalam *constant* dan *Scalar expression*. Untuk konduktivitas termal, berlaku persamaan

$$k = \mu_m \left(C_p + \frac{5R}{4M} \right) \quad (4.43)$$

Sedangkan untuk persamaan μ_m sendiri berlaku persamaan

$$\mu_m = \frac{\sum \mu_i y_i \sqrt{M_i}}{\sum y_i \sqrt{M_i}} \quad (4.44)$$

Persamaan-persamaan dari variabel konduktivitas panas fasa gas yang dimasukkan ke dalam *scalar expression* terdapat pada tabel sebagai berikut.

Tabel 4. 13 Scalar Expression untuk Variabel Konduktivitas Termal dan Viskositas

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
k	$(C_{p_mix} + (5 * R) / (4 * M_{r_mix})) * \mu_{mix}$	Konduktivitas termal fluida
Mr_mix	$(M_{r_ch4} * x_{ch4}) + (M_{r_h2} * x_{h2})$	Berat molekul campuran
miu_mix	$((\mu_{ch4} * x_{ch4} * \sqrt{M_{r_ch4}}) + (\mu_{h2} * x_{h2} * \sqrt{M_{r_h2}})) / ((x_{ch4} * \sqrt{M_{r_ch4}}) + (x_{h2} * \sqrt{M_{r_h2}}))$	Viskositas campuran
x_ch4	$(c_{ch4} / (c_{ch4} + c_{h2}))$	Fraksi mol metana
x_h2	$(c_{h2} / (c_{ch4} + c_{h2}))$	Fraksi mol hidrogen

Sedangkan persamaan-persamaan variabel konduktivitas panas yang dimasukkan ke dalam *constant* terdapat pada tabel sebagai berikut.

Tabel 4. 14 Constant untuk Variabel Konduktivitas Termal dan Viskositas

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
miu_ch4	0.0000127[Pa*s]	Viskositas metana
miu_h2	0.00000865[Pa*s]	Viskositas hidrogen
sqrt_Mr_ch4	4.004997	Akar dari berat molekul metana
sqrt_Mr_h2	1.419859	Akar dari berat molekul hidrogen
k_ss	21.4[W/m/K]	Konduktivitas termal stainless steel

Variabel ketiga yaitu *rho* memiliki persamaan berikut,

$$\rho_b = \frac{P * M}{R * T} \quad (4.45)$$

Persamaan-persamaan variabel massa jenis yang dimasukkan ke dalam *scalar expression* terdapat pada tabel sebagai berikut.

Tabel 4. 15 Scalar Expression untuk Variabel Massa Jenis

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
rho	$P * M_{r_mix} / R / T$	Massa jenis campuran

Sedangkan variabel massa jenis dalam *constant* terdapat pada Tabel sebagai berikut.

Tabel 4. 16 Constant untuk Variabel Massa Jenis

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
R	8.314[J/mol/K]	Konstanta gas
rho_ss	8.03[g/cm ³]	Massa jenis stainless steel

Variabel keempat yaitu kapasitas panas memiliki bentuk persamaan

$$Cp_{mix} = \frac{Cp_i * x_i + Cp_j * x_j}{Mr_{mix}} \quad (4.46)$$

Variabel-variabel kapasitas panas yang dimasukkan ke dalam *scalar expression* terdapat pada Tabel sebagai berikut.

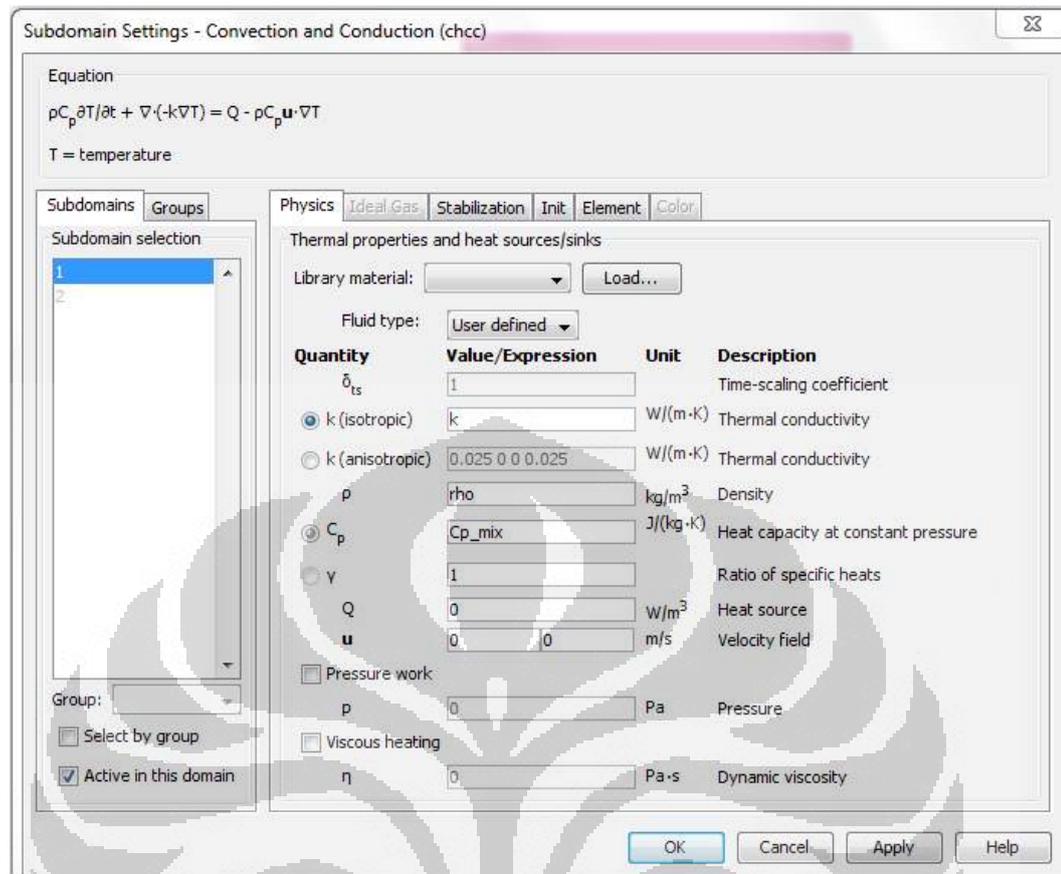
Tabel 4. 17 Scalar Expression untuk Variabel Kapasitas Panas

<i>Name</i>	<i>Expression</i>	<i>Description</i>
Cp_mix	((Cp_ch4*x_ch4)+(Cp_h2*x_h2))/Mr_mix	Kapasitas panas campuran
Cp_ch4	(19.87+5.021e-2*(T/1[K])+1.268e-5*((T/1[K])^2)-11e-9*((T/1[K])^3))*1[J/mol/K]	Kapasitas panas metana
Cp_h2	(28.84+0.00765e-2*((T/1[K])-273.15)+0.3288e-5*(((T/1[K])-273.15)^2)-0.8698e-9*(((T/1[K])-273.15)^3))*1[J/mol/degC]	Kapasitas panas hidrogen

Setelah mengisi tabel data *constant* dan *scalar expression*, langkah selanjutnya adalah mengatur sifat fisik fluida yang telah dimasukkan dalam *constant* dan *scalar expression* ke dalam *subdomain settings* untuk neraca energi seperti pada Tabel berikut.

Tabel 4. 18 Subdomain Settings untuk Neraca Energi

<i>Subdomain</i>	<i>Quantity</i>	<i>Properties</i>
1 (skala reaktor)	K	k
	ρ	rho
	C_p	Cp_mix
	U	0
	V	u
	W	0
2 (skala katalis)	K	0
	ρ	0
	C_p	0
	U	0
	V	0
	W	0



Gambar 4. 12 Subdomain Settings Neraca Energi

Selain *subdomain settings*, variabel-variabel yang telah diketahui sebelumnya juga harus dimasukkan ke dalam *boundary settings* sebagai kondisi batas. Pada kondisi batas penelitian ini, terdapat beberapa 6 *boundary* yang dapat dibagi menjadi 4 kelompok (*convection and conduction*), yaitu:

Tabel 4. 19 Boundary Settings untuk Neraca Energi

<i>Boundary</i>	<i>Boundary condition</i>	Nilai
2, 3, 4 (bagian simetris)	<i>Thermal insulation</i>	
1 (masukan)	<i>Temperature</i>	T _{feed}
5 (keluaran)	<i>Convective flux</i>	
6 (katalis)	<i>Thermal Insulation</i>	

Boundary condition yang digunakan berikut persamaannya adalah:

- *Thermal insulation*

$$-n(-k\nabla T) = 0 \quad (4.46)$$

Persamaan ini digunakan ketika tidak ada panas yang keluar dari sistem.

- *Temperature*

$$T = T_0 \quad (4.47)$$

dimana T_0 adalah variabel yang dapat diisikan.

Persamaan ini digunakan ketika pengguna COMSOL menginginkan temperatur tertentu pada suatu bagian reaktor

- *Convective Flux*

$$n(-k\nabla T) = 0 \quad (4.48)$$

Persamaan ini digunakan sebagai kondisi batas di ujung fasa gas dengan maksud bahwa di ujung fasa gas sudah tidak terjadi perubahan temperatur

4.3 Verifikasi Model dan Geometri

Verifikasi model merupakan langkah yang dibutuhkan agar program COMSOL Multiphysics ini dapat dirunning. Ada banyak hal-hal teknis yang dapat mengganggu program COMSOL untuk dirunning. Hal ini dapat dilihat pada *ebook* bawaan dari program COMSOL 3.5 (C:\COMSOL35\doc\multiphysics) pada bagian *diagnostic*. Disini terlihat beberapa pesan *error* yang ditampilkan oleh COMSOL ketika suatu hal teknis tidak dipenuhi. Secara garis besar, pesan *error* pada COMSOL dikategorikan berdasarkan angka, meliputi:

Tabel 4. 20 Kategori Error menurut COMSOL

<i>Numbers</i>	<i>Category</i>
1000-1999	<i>Importing models</i>
2000-2999	<i>Geometry Modeling</i>
3000-3999	<i>CAD Import</i>
4000-4999	<i>Mesh Generation</i>
5000-5999	<i>Point, Edge, Boundary, and Subdomain Specification</i>
6000-6999	<i>Assembly and Extended Mesh</i>
7000-7999	<i>Solvers</i>
8000-8999	<i>Postprocessing</i>
9000-9999	<i>General</i>

Beberapa *error* yang dihadapi beserta pemecahannya adalah:

- Ketika terjadi pesan *error failed to find a solution*, maka yang harus dilakukan adalah mengganti initial value. Hal ini terjadi karena mungkin *initial value* yang dimasukkan melebihi dari *range* tertentu sehingga program tidak dapat mencari solusi.
- Ketika terjadi pesan *error out of memory during meshing*, maka yang harus dilakukan adalah mengkasarkan *meshing*. Hal ini dapat terjadi karena COMSOL memerlukan memori yang cukup besar dalam

penggunaannya. Dengan mengurangi kehalusan suatu *meshing* serta membagi-baginya dalam hal penyelesaian, maka memori yang akan digunakan COMSOL menjadi berkurang.

- Ketika terjadi *error 4001*, maka dari *mesh*, harus dikecilkan (lebih didetailkan). Hal ini terjadi pada saat menyusun geometri, sebab antara katalis dan reaktor sangat berbeda dalam hal dimensi. *Error* ini bertolak belakang dengan pesan *error out of memory*, sehingga penyusun harus menemukan *meshing* yang pas.
- Ketika terjadi pesan *error undefined value*, maka ganti initial value. Ini terjadi karena *initial value* yang dimasukkan adalah 0. Hal ini disebabkan adanya persamaan yang dibagi dengan 0 sehingga mendapatkan nilai yang tak dapat terdefiniskan.



BAB 5

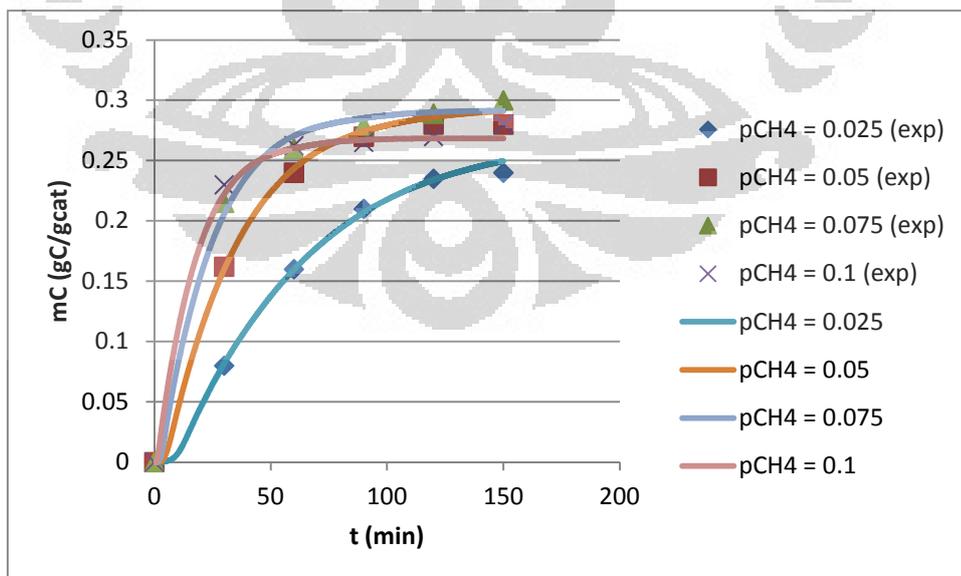
HASIL SIMULASI & ANALISIS

Hasil output COMSOL adalah berupa grafik laju pertumbuhan CNT terhadap waktu berdasarkan dari pemodelan yang telah dibuat sebelumnya. Pemodelan adalah membuat persamaan matematis dari suatu fenomena. Untuk melihat apakah suatu model valid, dilakukan validasi terhadap data eksperimen

5.1 Validasi Model dengan Data Eksperimen

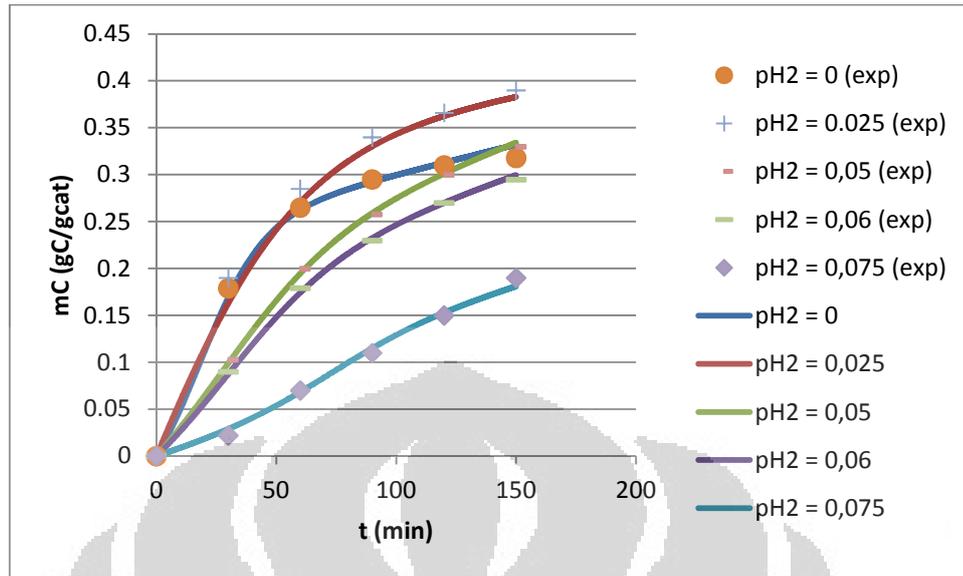
Model yang telah dibuat harus divalidasi dengan data eksperimen dari Monzon, 2003. Validasi model dengan data eksperimen bertujuan untuk memastikan apakah model yang sudah dibuat tersebut valid. Sebuah model dikatakan valid apabila data yang dihasilkan dari simulasi model tersebut memiliki deviasi yang kecil jika dibandingkan dengan data eksperimen. Semakin kecil deviasi atau perbedaan antara data hasil simulasi dengan data eksperimen, maka semakin baik model tersebut. Berikut ini adalah validasi dari variasi tekanan parsial metana dan hidrogen dan juga temperatur reaksi terhadap massa CNT yang dihasilkan yang dibandingkan dengan data eksperimen Monzon, 2003 sebagai acuan.

5.1.1 Validasi Variasi p_{CH_4} terhadap Massa CNT yang Dihasilkan



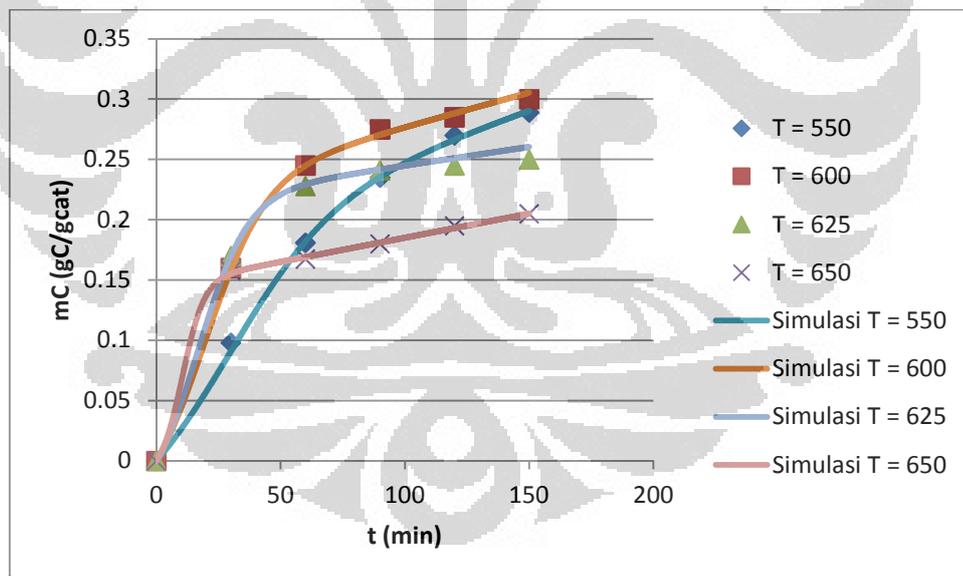
Gambar 5. 1 Validasi Variasi p_{CH_4} terhadap Massa CNT yang Dihasilkan

5.1.2 Validasi Variasi pH_2 terhadap Massa CNT yang Dihasilkan



Gambar 5. 2 Validasi Variasi pH_2 terhadap Massa CNT yang Dihasilkan

5.1.3 Validasi Variasi Temperatur Reaksi Terhadap Massa CNT yang Dihasilkan



Gambar 5. 3 Validasi Variasi Temperatur Reaksi terhadap Massa CNT yang Dihasilkan

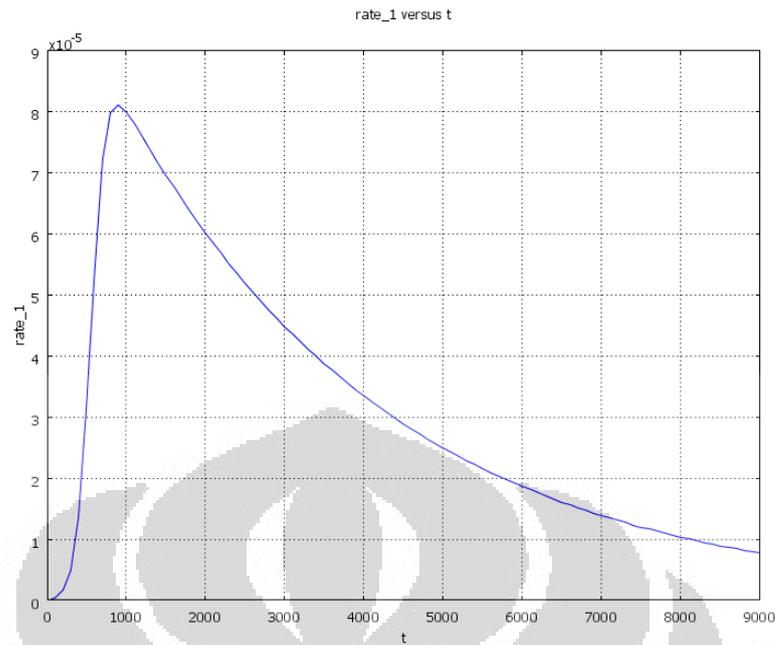
Berdasarkan grafik validasi yang dihasilkan baik validasi pCH_4 , pH_2 maupun Temperatur yang dihasilkan, dapat dilihat bahwa massa CNT yang dihasilkan dari simulasi dapat dibilang sama dengan massa CNT hasil eksperimen (deviasi kecil). Hal ini menandakan bahwa model yang dihasilkan sudah valid. Selanjutnya, setelah memastikan model sudah valid, penulis memvariasikan

variabel-variabel bebas dalam penelitian ini seperti tekanan parsial metana dan tekanan parsial hidrogen dalam umpan dan juga temperatur reaksi untuk melihat hubungan ketiga variabel tersebut terhadap variabel terikat dalam penelitian ini yang adalah laju pembentukan CNT.

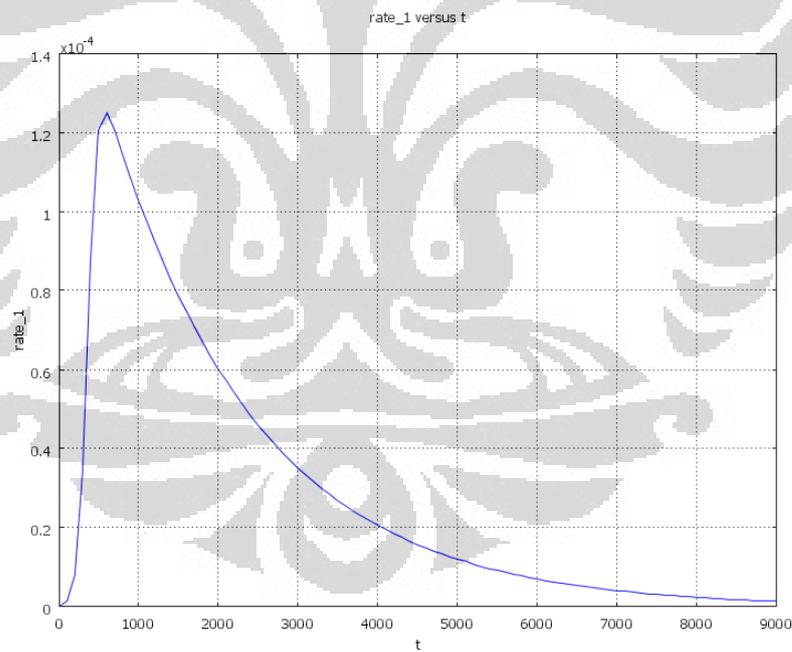
5.2 Variasi Komposisi Metana dalam Umpan

Untuk mengetahui pengaruh komposisi atau tekanan parsial metana dalam umpan terhadap laju pertumbuhan CNT maupun massa CNT yang terbentuk, penulis memvariasikan komposisi metana dalam umpan atau *feed* pada tekanan parsial hidrogen dalam umpan = 0 atm dan temperatur operasi 600°C dikarenakan komposisi metana dalam umpan akan mempengaruhi laju reaksi. Seiring dengan kenaikan tekanan parsial CH₄ (yang diwakili oleh komposisi CH₄), nilai dari j_{CO} , ψ_s dan ψ_d yang merupakan parameter-parameter kinetika reaksi juga akan berubah. Seperti yang telah disebutkan sebelumnya, j_{CO} merupakan hasil perkalian dari k_C yang adalah koefisien perpindahan dari karbon dan C_{Sm} adalah konsentrasi maksimum dari permukaan karbida pada permukaan parikel metal di fasa gas. Sementara itu, ψ_d merupakan fungsi kinetik dari deaktivasi katalis. Maka, dapat disimpulkan bahwa pada akhir dari percobaan, jumlah CNT yang terbentuk adalah sama dikarenakan meskipun peningkatan tekanan parsial dari CH₄ akan mempercepat laju reaksi, peningkatan tekanan parsial dari CH₄ tersebut juga akan meningkatkan peningkatan deaktivasi katalis. Hal ini dapat dijelaskan dengan seiring bertambahnya konsentrasi CH₄, difusi karbon dan presipitasi CNT juga akan meningkat. Tetapi, peningkatan tekanan parsial dari CH₄ tersebut juga akan meningkatkan pembentukan spesies karbon yang akan mengenkapsulasi dan mendeaktivasi permukaan dari partikel metalik (katalis). Meskipun demikian, biasanya didapatkan konsentrasi dari CNT akan meningkat ketika tekanan parsial dari CH₄ ditingkatkan (Monzon, 2007).

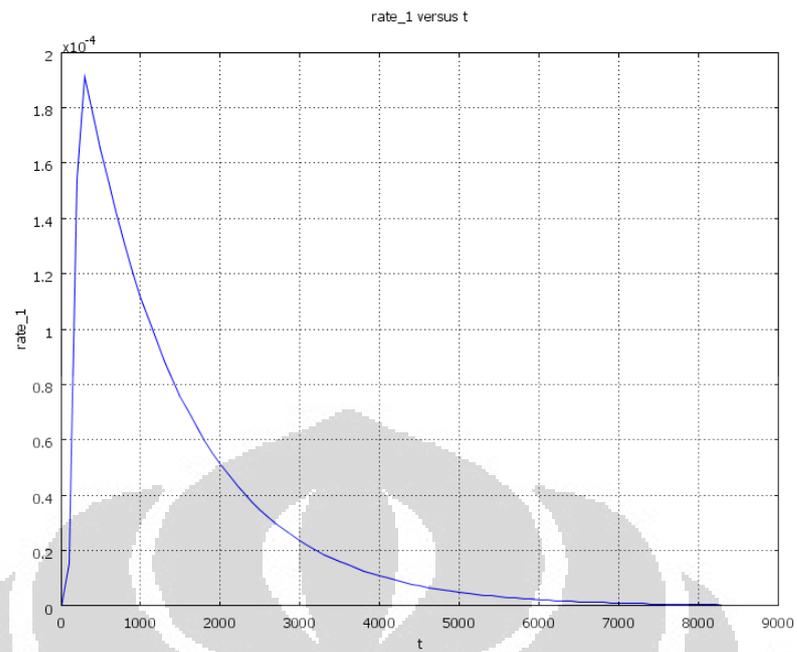
Grafik hubungan komposisi metana atau tekanan parsial metana pada umpan terhadap laju reaksi pertumbuhan CNT yang dihasilkan dari simulasi dapat dilihat pada gambar-gambar berikut.



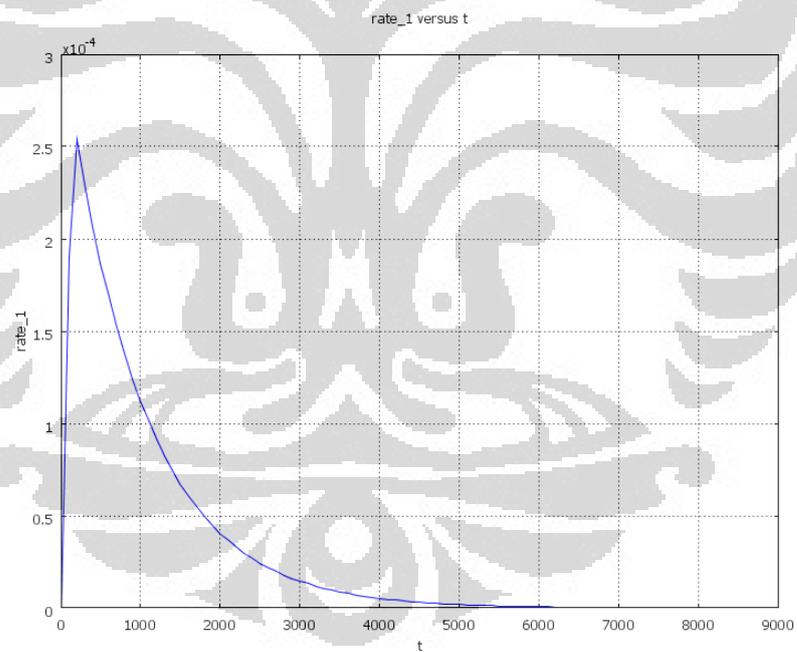
Gambar 5. 4 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu untuk $pCH_4 = 0.025$



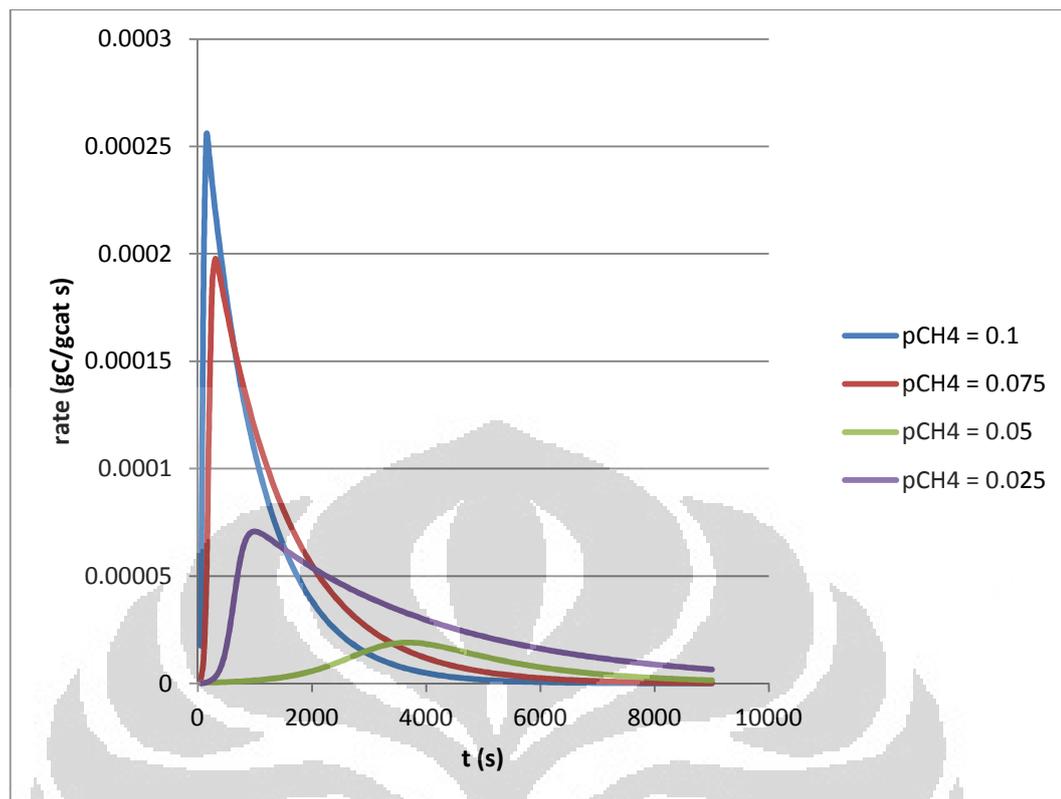
Gambar 5. 5 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu untuk $pCH_4 = 0.05$



Gambar 5. 6 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu untuk $p\text{CH}_4 = 0.075$



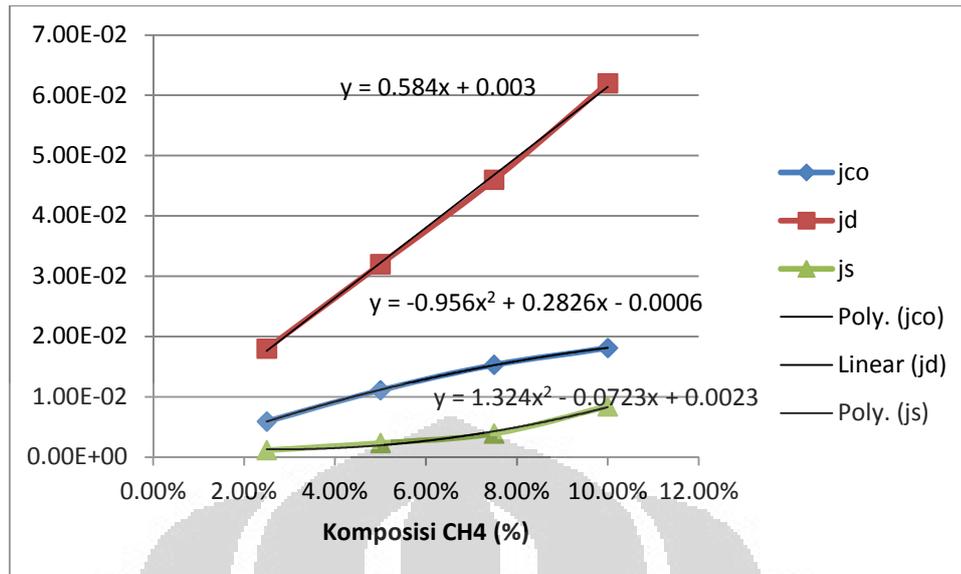
Gambar 5. 7 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu untuk $p\text{CH}_4 = 0.1$



Gambar 5. 8 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu untuk Berbagai p_{CH_4}

Berdasarkan grafik laju pertumbuhan CNT yang dihasilkan dari simulasi tersebut, dapat dilihat bahwa seiring dengan kenaikan komposisi CH_4 , laju pertumbuhan CNT akan semakin cepat pada awalnya hingga mencapai titik puncak laju reaksi. Laju maksimum pertumbuhan CNT hanya dapat dicapai setelah katalis terkarburisasi secara sempurna. Laju maksimum pertumbuhan CNT pun semakin tinggi seiring dengan kenaikan komposisi CH_4 dalam umpan. Namun, hal tersebut dibarengi dengan penurunan waktu induksi awal dan juga penurunan laju reaksi secara signifikan pada bagian akhir reaksi. Penurunan laju reaksi tersebut menandakan fenomena deaktivasi katalis. Hasil simulasi ini sudah sesuai dengan teori yang menyatakan bahwa peningkatan komposisi CH_4 akan meningkatkan laju reaksi dan juga deaktivasi katalis.

Fenomena tersebut dapat dijelaskan dengan membuat hubungan komposisi CH_4 dengan parameter-parameter yang mempengaruhi laju reaksi seperti ψ_a , ψ_s , dan j_{CO} . Hubungan parameter-parameter tersebut dengan komposisi CH_4 dapat dilihat pada grafik berikut.



Gambar 5.9 Hubungan ψ_d , ψ_s , dan j_{c0} terhadap komposisi CH_4

Tahapan pertama yang adalah karburisasi atau nukleasi CNT terjadi selama periode induksi, ditandai dengan laju pembentukan CNT yang sangat rendah. Laju pembentukan CNT pada tahap tersebut dipengaruhi oleh nilai ψ_s yang merupakan fungsi kinetik intrinsik dari karburisasi. Maka, jumlah molekul CH_4 pada fasa gas yang semakin sedikit akan menyebabkan tahapan karburisasi-nukleasi dari CNT akan semakin sulit sehingga waktu yang dibutuhkan untuk menyelesaikan tahapan tersebut akan semakin lama. Jadi, atom karbon yang tersisa pada permukaan katalis akan menghasilkan enkapsulasi *coke* yang menandakan bahwa konsentrasi permukaan yang rendah tersebut tidak cukup besar untuk mengkarburasi partikel Ni.

Tahapan selanjutnya adalah pertumbuhan CNT. Laju pertumbuhan CNT tanpa adanya fenomena deaktivasi katalis dipengaruhi oleh parameter ψ_s dan j_{c0} . Seiring dengan meningkatnya nilai dari kedua parameter tersebut, laju pertumbuhan CNT juga akan semakin meningkat. Hubungan kedua parameter tersebut dapat dilihat dari persamaan laju CNT yang adalah sebagai berikut.

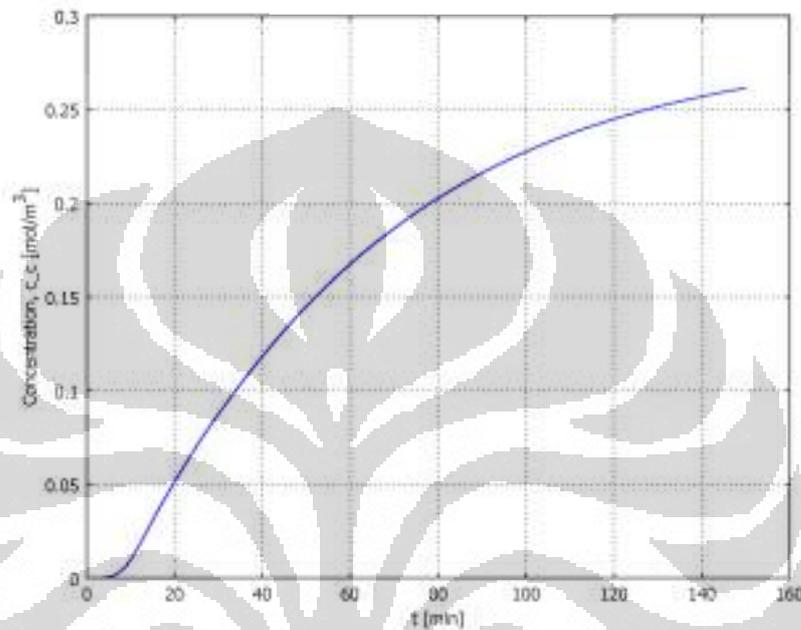
$$\text{rate} = \frac{dmc}{dt} = \left(\frac{j_{c0}(1 - \exp(-\psi_c \cdot t))}{(1 + K'_s \cdot \exp(-\psi_c \cdot t))} \right) \times \exp(-\psi_d \cdot t) \quad (5.1)$$

$$\psi_c = \psi_s \cdot (1 + K'_s) \quad (5.2)$$

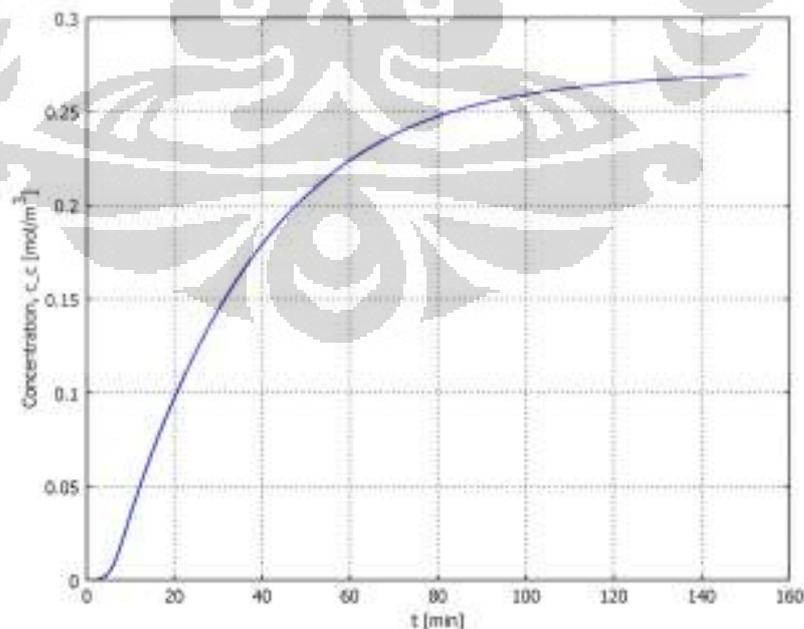
Tahapan selanjutnya adalah deaktivasi katalis. Parameter yang mempengaruhi fenomena deaktivasi katalis tersebut adalah ψ_d . ψ_d merupakan fungsi kinetik intrinsik dari deaktivasi katalis. Nilai ψ_d yang semakin meningkat

dengan bertambahnya komposisi CH_4 menandakan fenomena deaktivasi katalis yang terjadi semakin cepat.

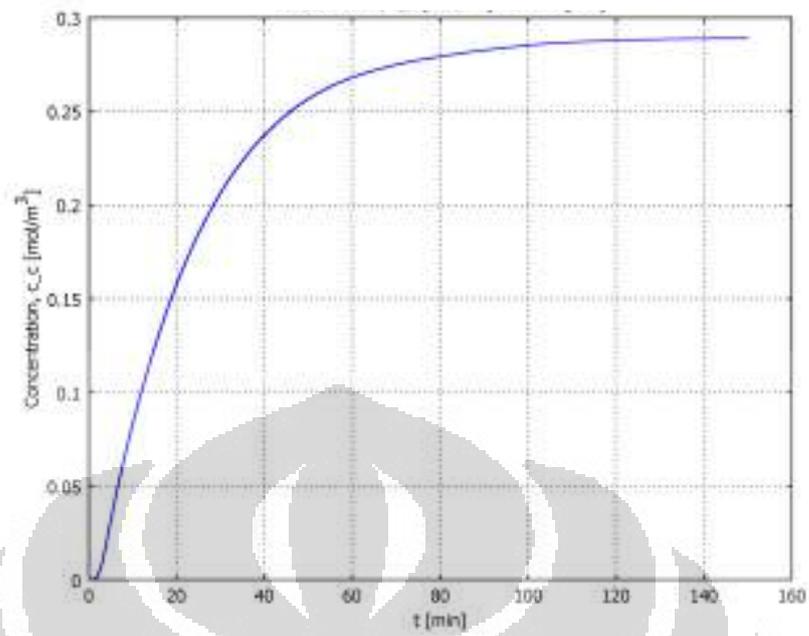
Setelah memodelkan laju pertumbuhan CNT, maka penulis dapat membuat grafik hubungan massa CNT per massa katalis yang terbentuk sebagai fungsi waktu. Grafik hasil simulasi dapat dilihat dalam gambar berikut.



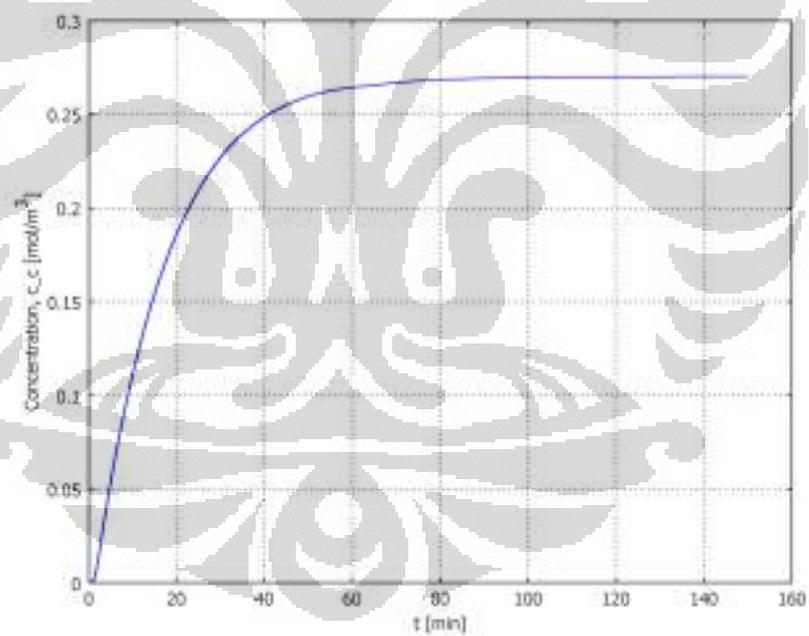
Gambar 5. 10 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{CH}_4 = 0.025$



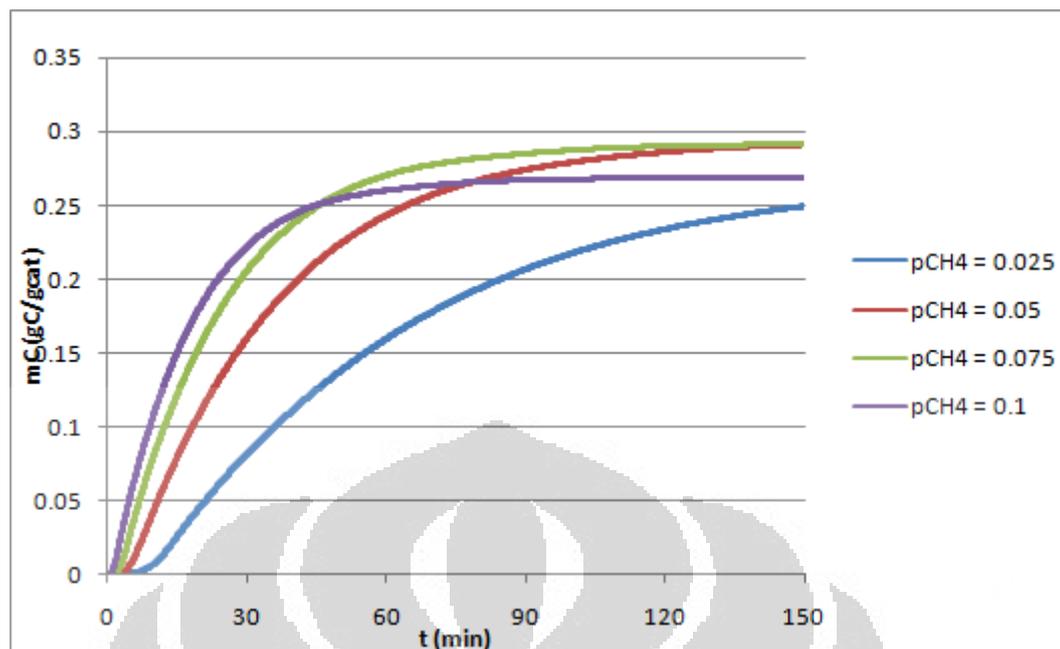
Gambar 5. 11 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{CH}_4 = 0.05$



Gambar 5. 12 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{CH}_4 = 0.075$



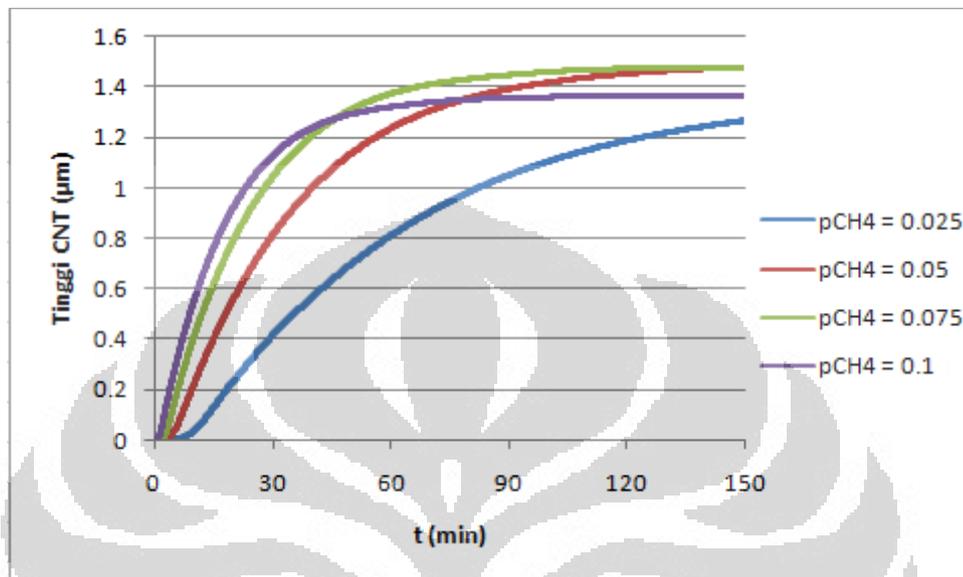
Gambar 5. 13 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $p\text{CH}_4 = 0.1$



Gambar 5.14 Grafik Massa CNT per Massa Katalis untuk Berbagai pCH₄

Penjelasan terhadap grafik hubungan massa CNT per massa katalis yang terbentuk terhadap komposisi CH₄ dalam umpan dapat ditinjau balik dari hubungan laju pertumbuhan CNT terhadap komposisi CH₄ dalam umpan. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, kenaikan komposisi CH₄ akan meningkatkan laju reaksi pembentukan CNT, tetapi juga mempercepat terjadinya deaktivasi katalis. Dari grafik hubungan massa CNT per massa katalis yang terbentuk, dapat ditarik kesimpulan bahwa grafik tersebut sudah sesuai dengan teori. Dapat dilihat, pada grafik tersebut, misalkan kita ambil satu titik di waktu awal reaksi atau menit ke 20 ($T = 20$ min), semakin tinggi konsentrasi CH₄, makin besar massa CNT per massa katalis yang dihasilkan. Hal ini juga dapat kita tinjau dari kemiringan atau gradien dari grafik yang dihasilkan tersebut. Semakin curam kemiringan atau gradien dari grafik yang dihasilkan, maka semakin cepat laju reaksi pembentukan CNT. Namun, perlu diperhatikan bahwa pada menit ke 150 atau dapat dibilang akhir reaksi, jumlah massa CNT per massa katalis yang dihasilkan hampir sama. Hal ini menunjukkan bahwa meskipun semakin tinggi konsentrasi CH₄ pada umpan akan meningkatkan laju reaksi, tetapi pada akhir reaksi jumlah massa CNT per massa katalis yang dihasilkan hampir sama. Hal ini menunjukkan terjadinya fenomena deaktivasi katalis yang semakin cepat seiring dengan kenaikan komposisi metana dalam umpan seperti yang telah dijelaskan sebelumnya.

Setelah mendapatkan hubungan massa CNT per massa katalis terhadap waktu, maka penulis dapat mengkonversi grafik tersebut menjadi grafik tinggi CNT yang tumbuh pada inti aktif katalis versus waktu. Berikut ini adalah grafik tinggi CNT yang tumbuh pada inti aktif katalis versus waktu.



Gambar 5.15 Grafik Tinggi CNT untuk Berbagai pCH₄

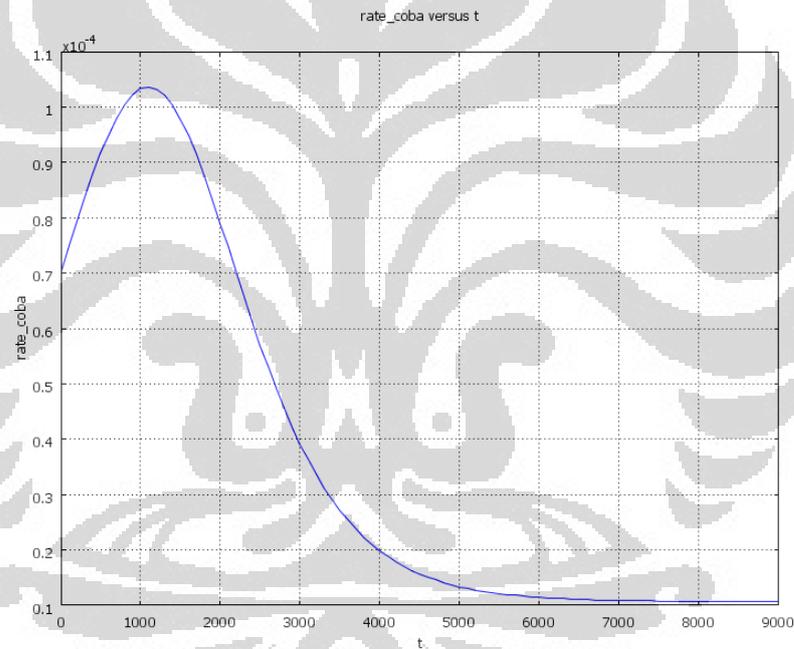
Dapat dilihat, dari hasil simulasi, bahwa tinggi maksimum CNT yang dihasilkan adalah 1.479 µm.

5.3 Variasi Komposisi H₂ dalam Umpam

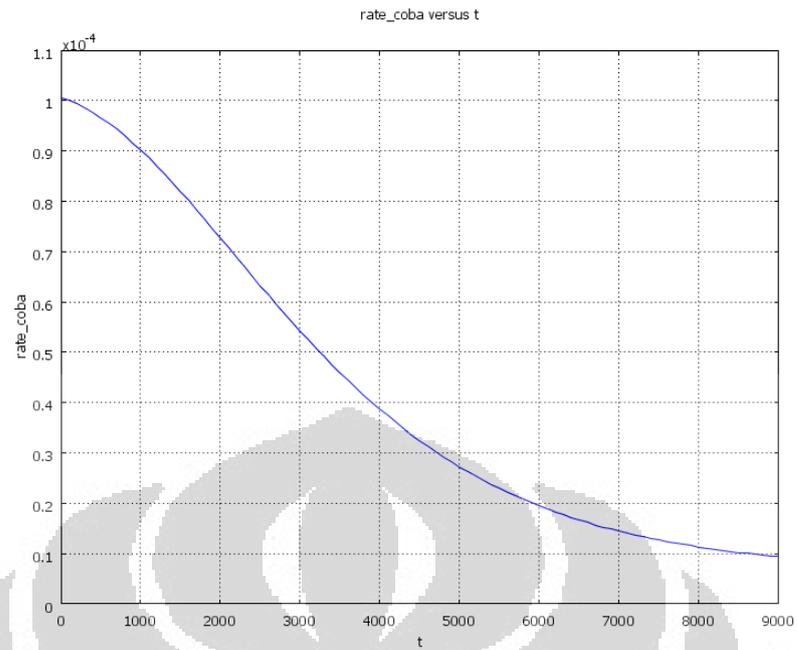
Untuk mengetahui pengaruh komposisi atau tekanan parsial hidrogen dalam umpam terhadap laju pertumbuhan CNT maupun massa CNT yang terbentuk, penulis memvariasikan komposisi hidrogen dalam umpam atau *feed* pada tekanan parsial metana dalam umpam = 0.05 atm dan temperatur operasi 600°C dikarenakan komposisi hidrogen dalam umpam akan mempengaruhi laju reaksi. Seiring dengan kenaikan tekanan parsial H₂ (yang diwakili oleh komposisi H₂), parameter-parameter yang akan mempengaruhi laju reaksi juga akan berubah. Seperti yang telah dijelaskan pada bab sebelumnya, kinetika yang digunakan untuk mencari hubungan laju reaksi pembentukan CNT dengan pH₂ berbeda dengan kinetika yang digunakan untuk mencari hubungan laju reaksi dengan pembentukan CNT dengan pCH₄. Maka, parameter-parameter laju reaksi yang akan berubah adalah C_{Cm} , ψ_{C1} , ψ_{C2} , dan r_{CF}

Nilai C_{C_m} akan semakin besar dengan adanya pH_2 . Ketika pH_2 bernilai nol, laju pembentukan karbon sangat tinggi tetapi laju deaktivasi katalis juga sangat tinggi. Di sisi lain, seiring dengan kenaikan pH_2 , laju reaksi awal akan berkurang tetapi laju deaktivasi katalis juga akan berkurang karena keberadaan hidrogen akan menghindari pembentukan dari enkapsulasi Ni. Namun, jika konsentrasi dari H_2 terlalu tinggi, laju reaksi total akan berkurang dikarenakan CH_4 harus bersaing dengan H_2 untuk menempel pada permukaan metal atau katalis.

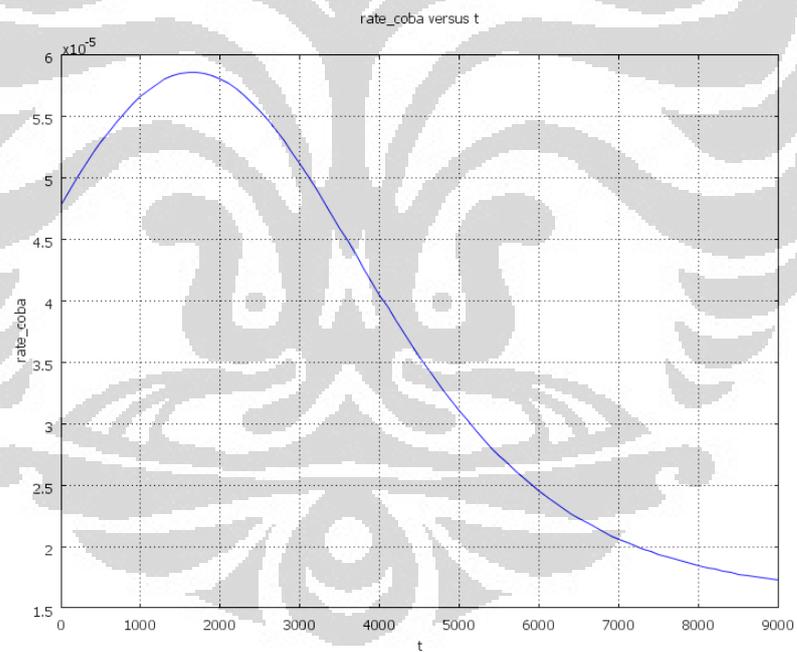
Grafik hubungan komposisi hidrogen atau tekanan parsial hidrogen pada umpan terhadap laju reaksi pertumbuhan CNT yang dihasilkan dari simulasi dapat dilihat pada gambar-gambar berikut.



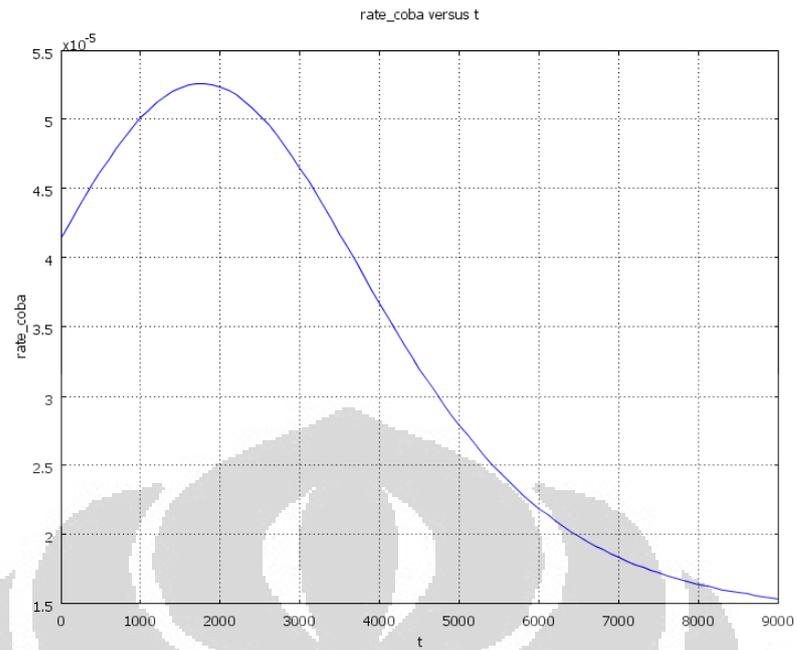
Gambar 5.16 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu pada $pH_2 = 0$



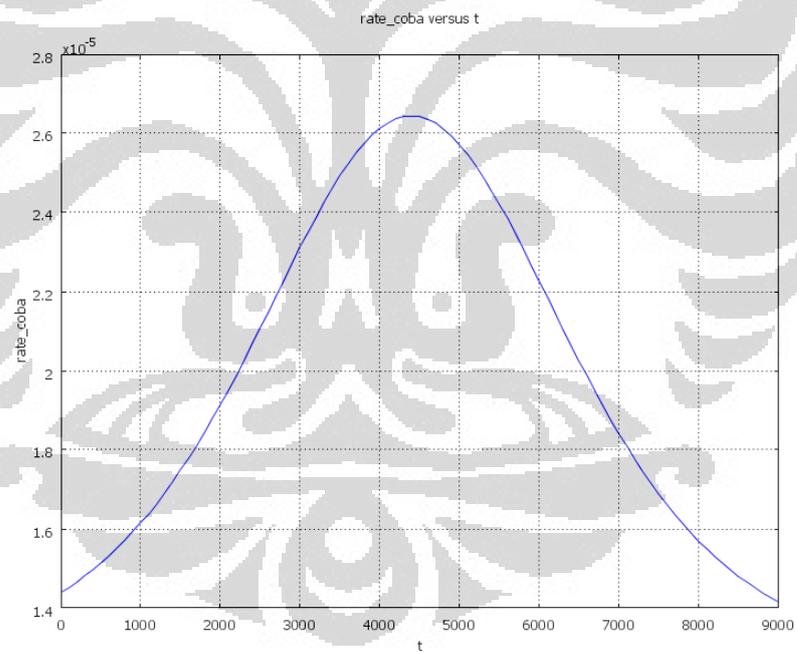
Gambar 5. 17 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu pada $\text{pH}_2 = 0.025$



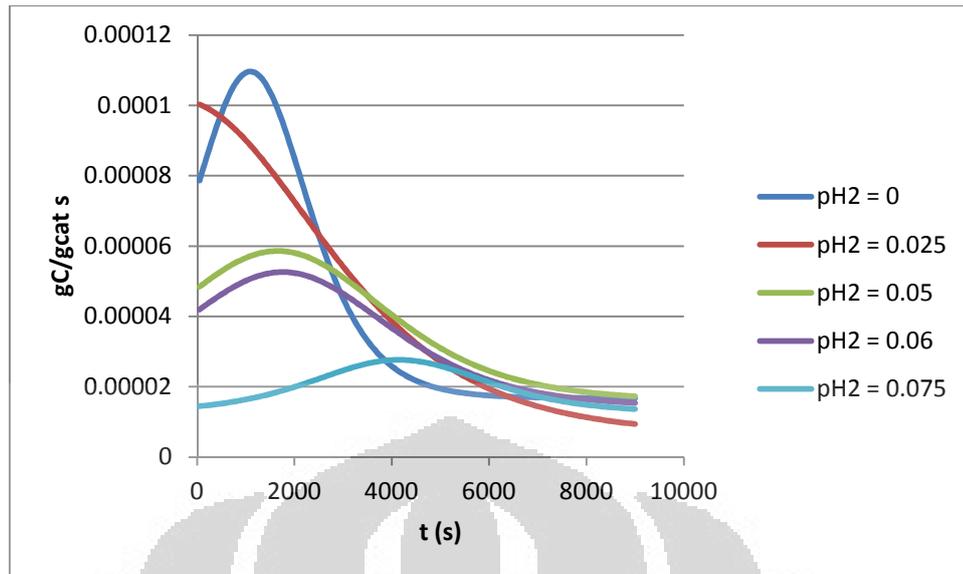
Gambar 5. 18 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu pada $\text{pH}_2 = 0.05$



Gambar 5. 19 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu pada $\text{pH}_2 = 0.06$



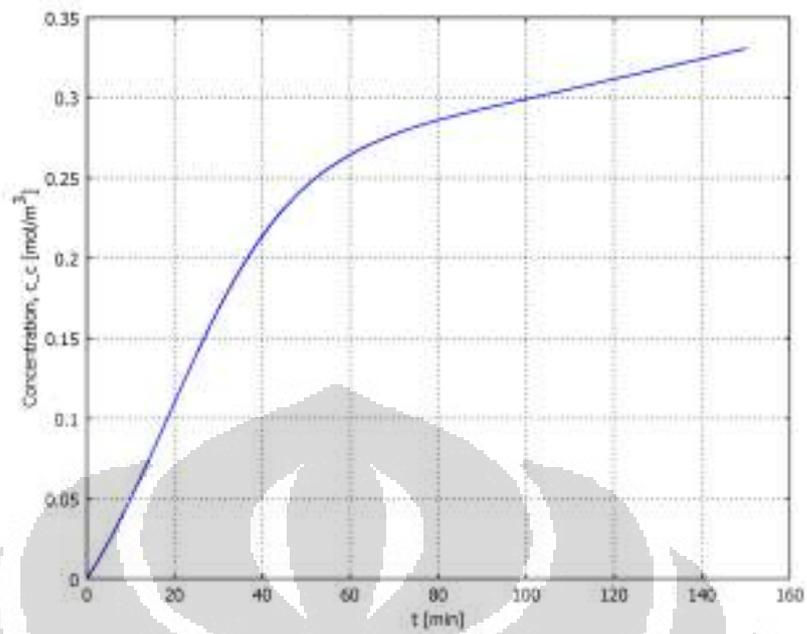
Gambar 5. 20 Grafik Laju Pertumbuhan CNT terhadap Waktu pada $\text{pH}_2 = 0.075$



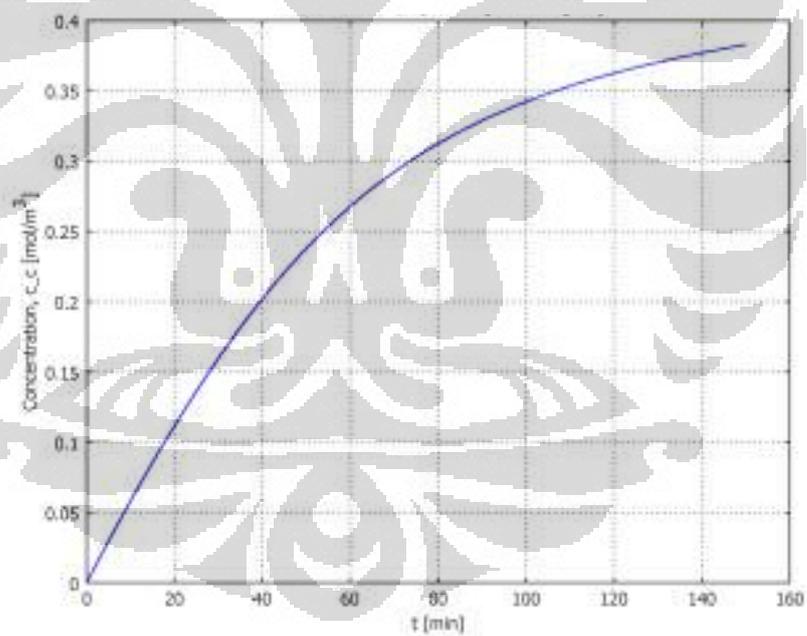
Gambar 5. 21 Grafik Laju Pertumbuhan CNT untuk Berbagai p_{H_2}

Dari grafik laju pertumbuhan CNT yang dihasilkan dari simulasi, dapat disimpulkan bahwa grafik laju pertumbuhan CNT tersebut sudah sesuai dengan teori yang telah dijelaskan sebelumnya. Seiring dengan kenaikan komposisi atau tekanan parsial hidrogen dalam umpan, laju deaktivasi katalis akan berkurang. Hal itu dapat dilihat pada kemiringan dan nilai daripada laju pertumbuhan CNT yang dihasilkan pada grafik hasil simulasi tersebut.

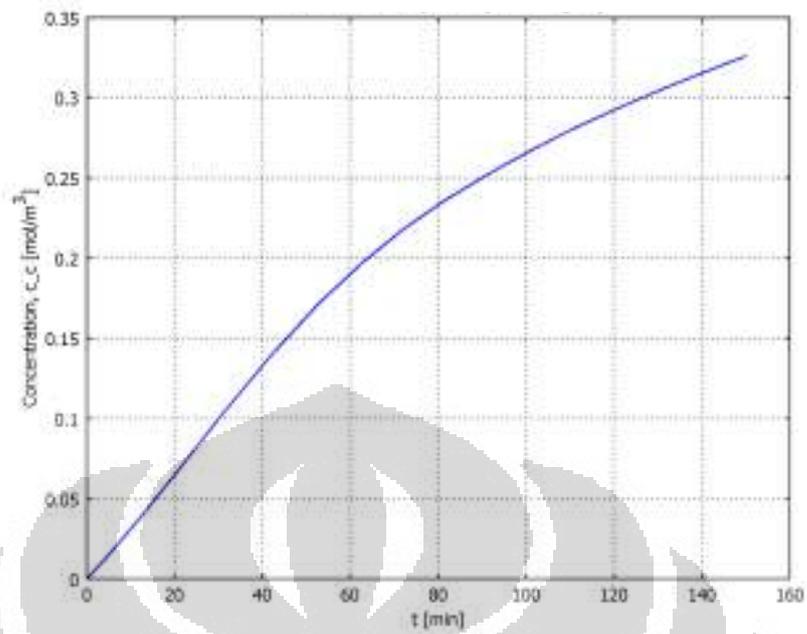
Setelah memodelkan laju pertumbuhan CNT, maka penulis dapat membuat grafik hubungan massa CNT per massa katalis yang terbentuk sebagai fungsi waktu. Grafik hasil simulasi dapat dilihat dalam gambar-gambar berikut.



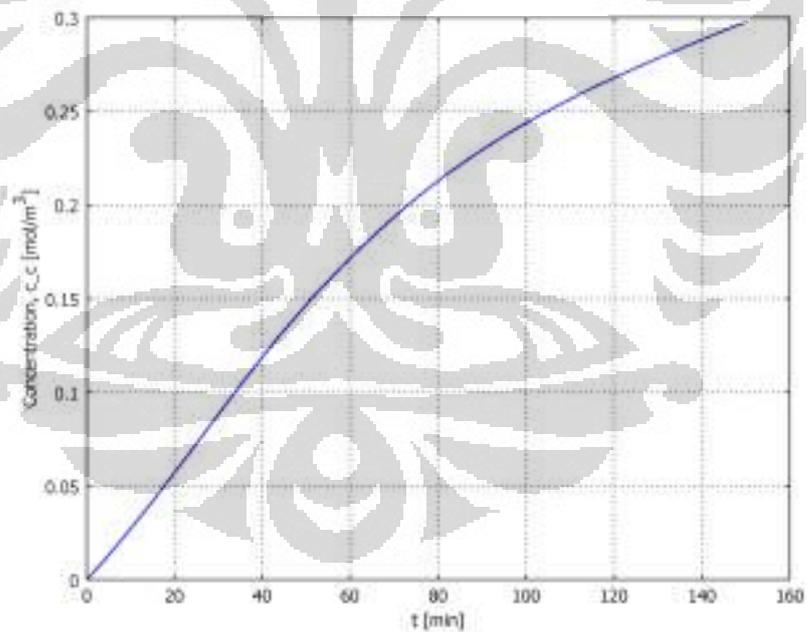
Gambar 5. 22 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $\text{pH}_2 = 0$



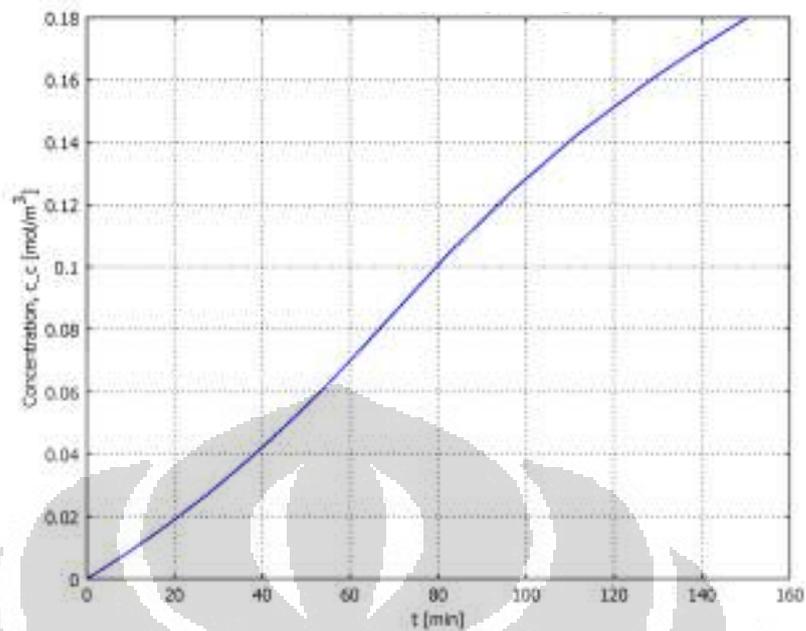
Gambar 5. 23 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $\text{pH}_2 = 0.025$



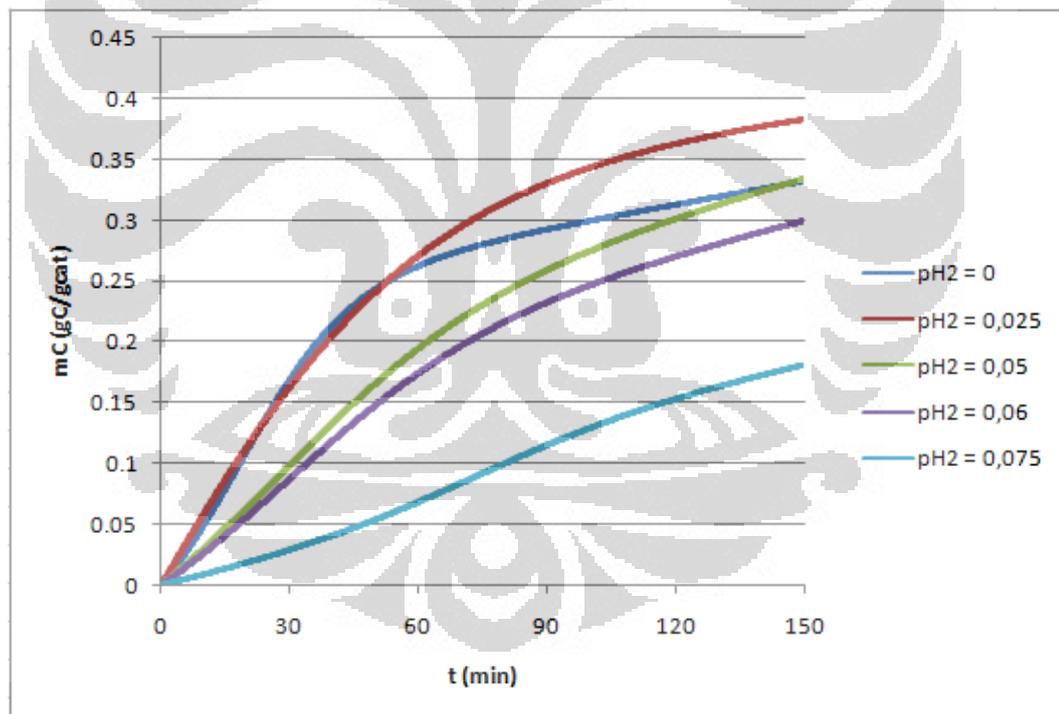
Gambar 5. 24 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $\text{pH}_2 = 0.05$



Gambar 5. 25 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $\text{pH}_2 = 0.06$



Gambar 5. 26 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada $pH_2 = 0.075$

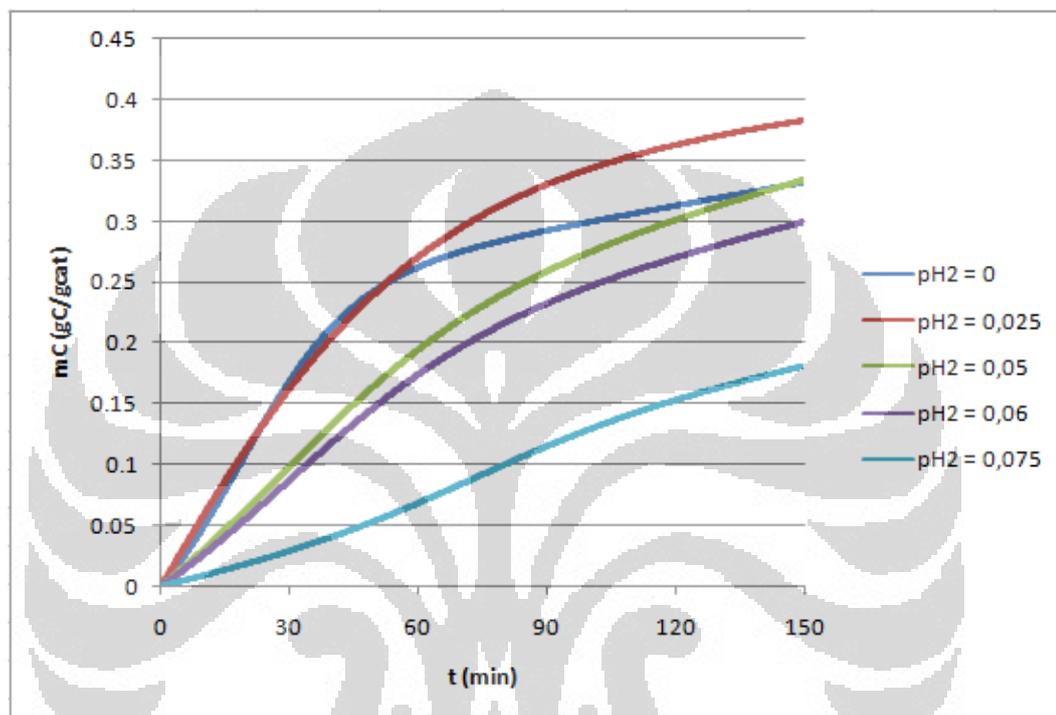


Gambar 5. 27 Grafik Massa CNT per Massa katalis pada Berbagai pH_2

Penjelasan terhadap grafik hubungan massa CNT per massa katalis yang terbentuk terhadap komposisi H_2 dalam umpan dapat ditinjau balik dari hubungan laju pertumbuhan CNT terhadap komposisi H_2 dalam umpan. Seiring dengan enaikan komposisi H_2 dalam umpan, massa CNT per massa katalis yang dihasilkan juga akan menurun. Hal ini disebabkan karena kenaikan massa

komposisi H_2 dalam umpan bukan hanya menurunkan laju deaktivasi katalis saja tetapi juga menurunkan laju pertumbuhan CNT awal.

Setelah mendapatkan hubungan massa CNT per massa katalis terhadap waktu, maka penulis dapat mengkonversi grafik tersebut menjadi grafik tinggi CNT yang tumbuh pada inti aktif katalis versus waktu. Berikut ini adalah grafik tinggi CNT yang tumbuh pada inti aktif katalis versus waktu.



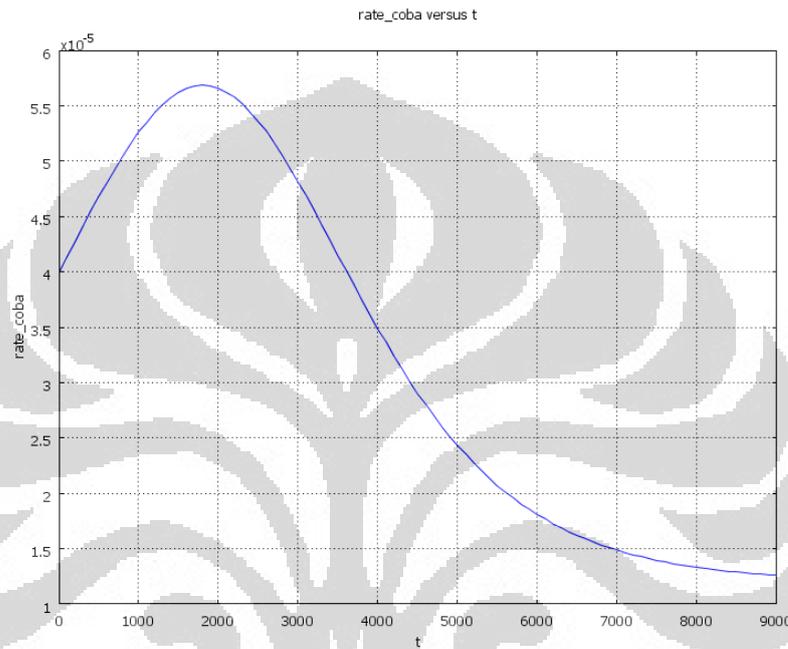
Gambar 5. 28 Grafik Tinggi CNT untuk Berbagai pH_2

Dapat dilihat, dari hasil simulasi, bahwa tinggi maksimum CNT yang dihasilkan adalah $1.944 \mu m$.

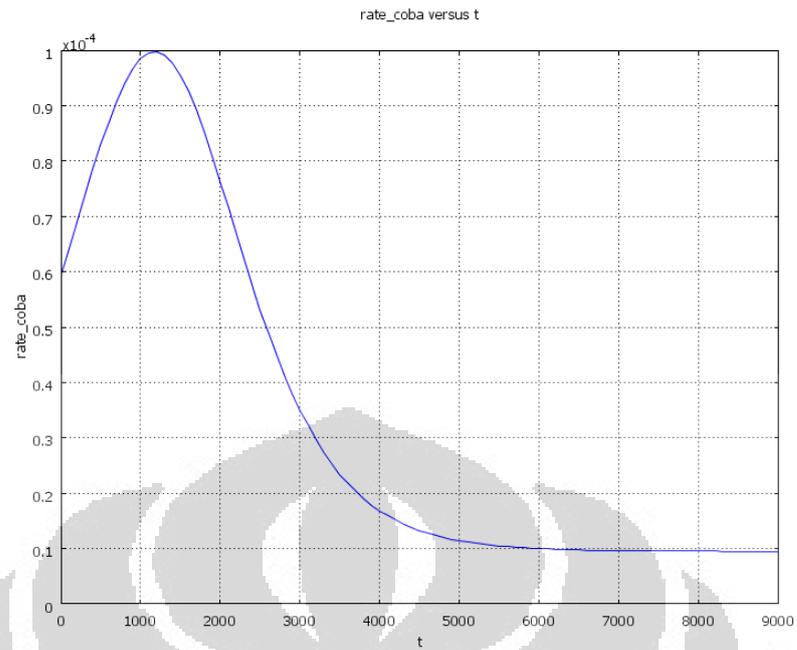
5.4 Variasi Temperatur Reaksi

Untuk mengetahui pengaruh temperatur operasi terhadap laju pertumbuhan CNT Kondisi operasi seperti temperatur juga mempengaruhi perilaku dari katalis. Kenaikan dari temperatur operasi akan memperbesar luas permukaan dari inti aktif. Kenaikan dari temperatur operasi akan menyokong pembentukan dari CNT dan *coke* yang terenkapsulasi. Pada temperatur reaksi yang tinggi, efek dari deaktivasi katalis menjadi lebih penting untuk diperhatikan dibandingkan nukleasi dan pertumbuhan dari CNT karena pada temperatur reaksi yang tinggi, fenomena deaktivasi katalis akan semakin cepat sebagai akibat dari

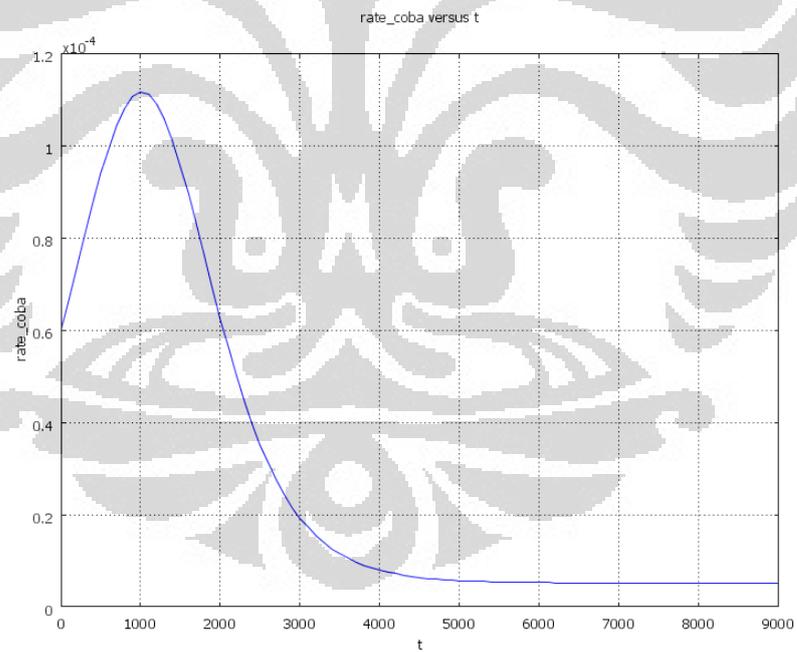
pembentukan *coke* sehingga pada temperatur yang tinggi, CNT yang terbentuk akan lebih sedikit jika dibandingkan temperatur optimal. Maka dari itu, pada penelitian ini, penulis memvariasikan temperatur reaksi untk melihat hubungan antara temperatur reaksi terhadap laju pembentukan CNT. Hasil simulasi untuk laju pertumbuhan CNT untuk berbagai variasi temperatur dapat dilihat pada grafik berikut.



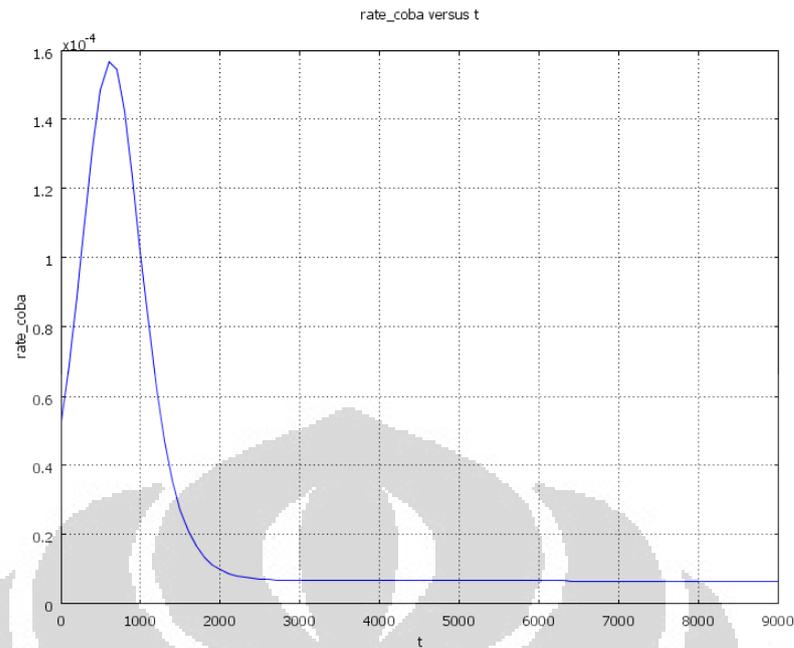
Gambar 5. 29 Grafik Laju Pertumbuhan CNT pada Temperatur reaksi 550°C



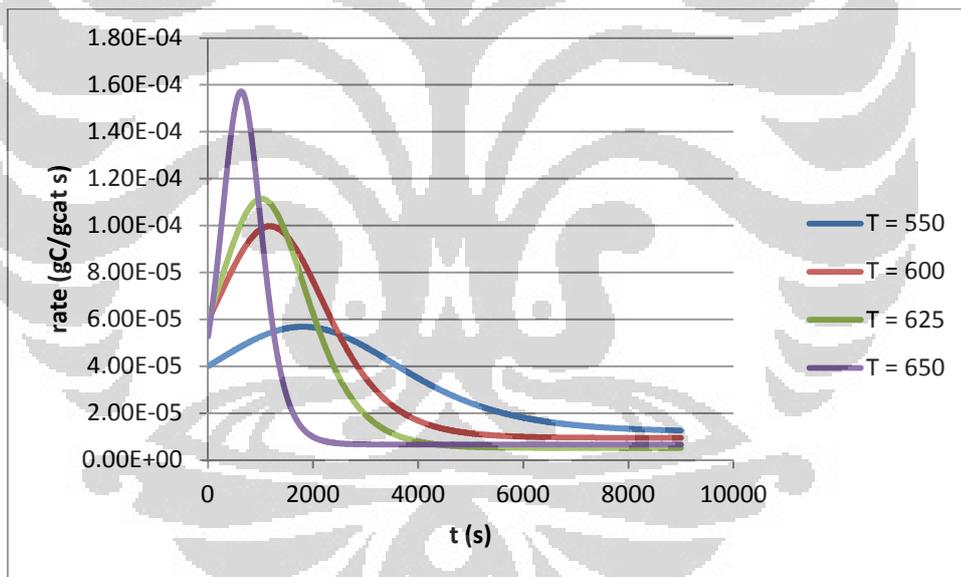
Gambar 5. 30 Grafik Laju Pertumbuhan CNT pada Temperatur Reaksi 600°C



Gambar 5. 31 Grafik Laju Pertumbuhan CNT pada Temperatur Reaksi 625°C



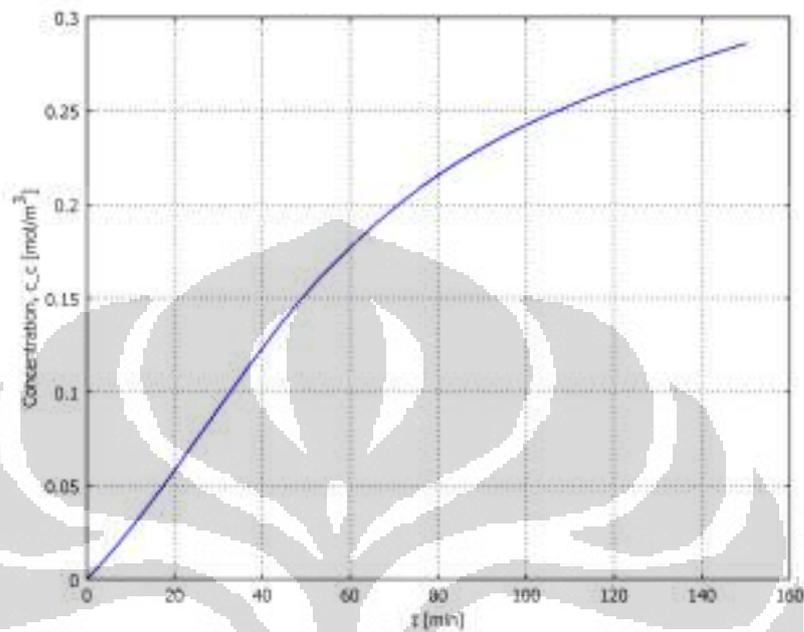
Gambar 5. 32 Grafik Laju Pertumbuhan CNT pada Temperatur Reaksi 650°C



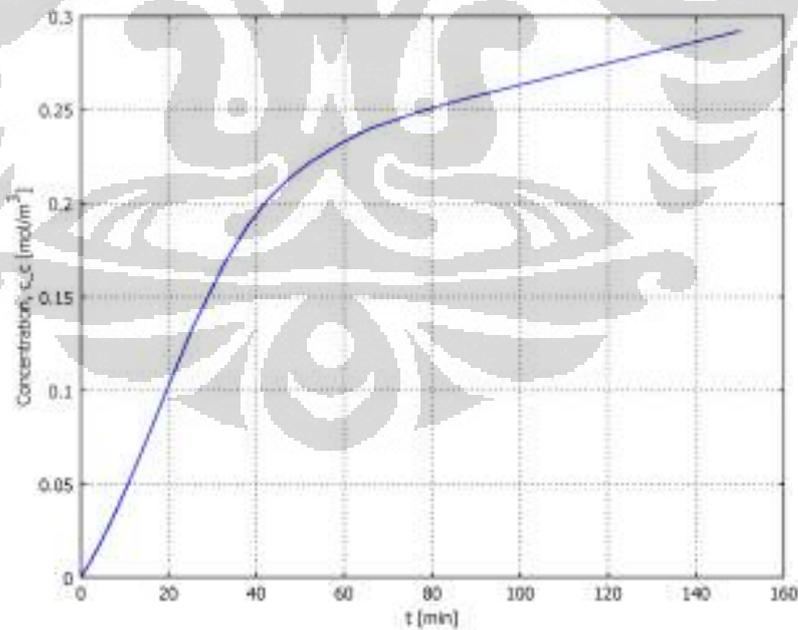
Gambar 5. 33 Grafik Laju Pertumbuhan CNT untuk Berbagai Temperatur Reaksi

Dari grafik tersebut dapat dilihat bahwa ketika temperatur operasi dinaikkan, laju reaksi pembentukan CNT semakin cepat. Namun, kenaikan temperatur tersebut juga akan mempercepat terjadinya fenomena deaktivasi katalis. Sebagai konsekuensinya, durasi atau waktu dari periode induksi akan berkurang, namun laju maksimum yang dicapai akan meningkat. Maka, dapat disimpulkan bahwa grafik hasil simulasi tersebut sudah sesuai dengan teori tentang pengaruh suhu pada laju pembentukan CNT seperti yang telah dijelaskan sebelumnya.

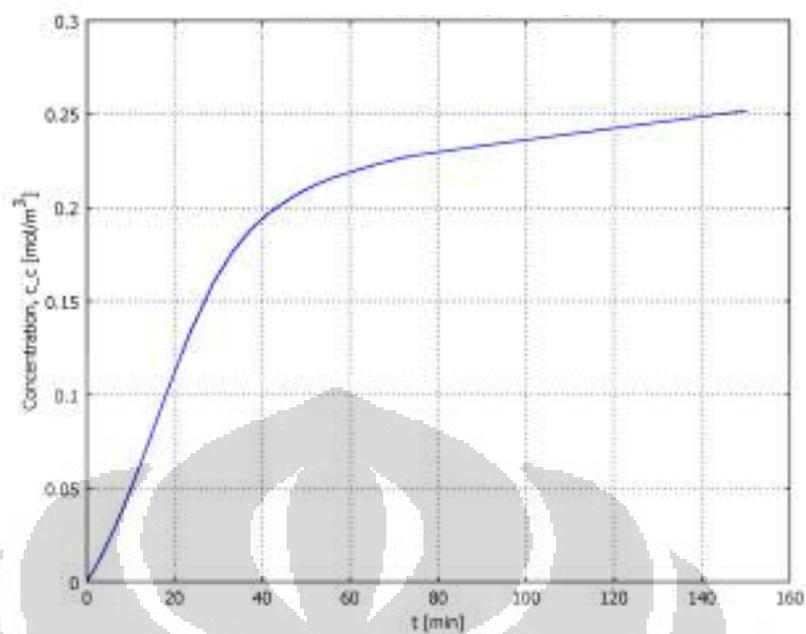
Setelah memodelkan laju pertumbuhan CNT, maka penulis dapat membuat grafik hubungan massa CNT per massa katalis yang terbentuk sebagai fungsi waktu. Grafik hasil simulasi dapat dilihat dalam gambar-gambar berikut.



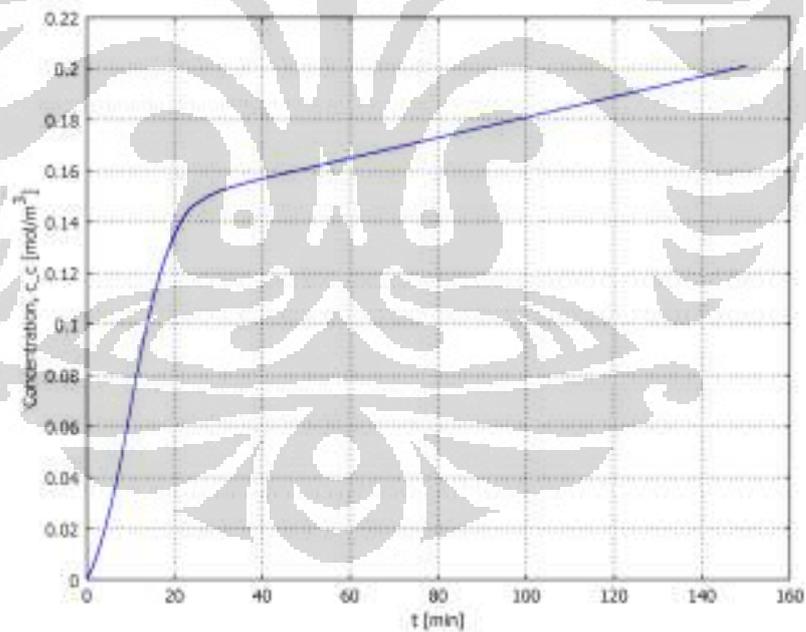
Gambar 5. 34 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada Temperatur Reaksi 550°C



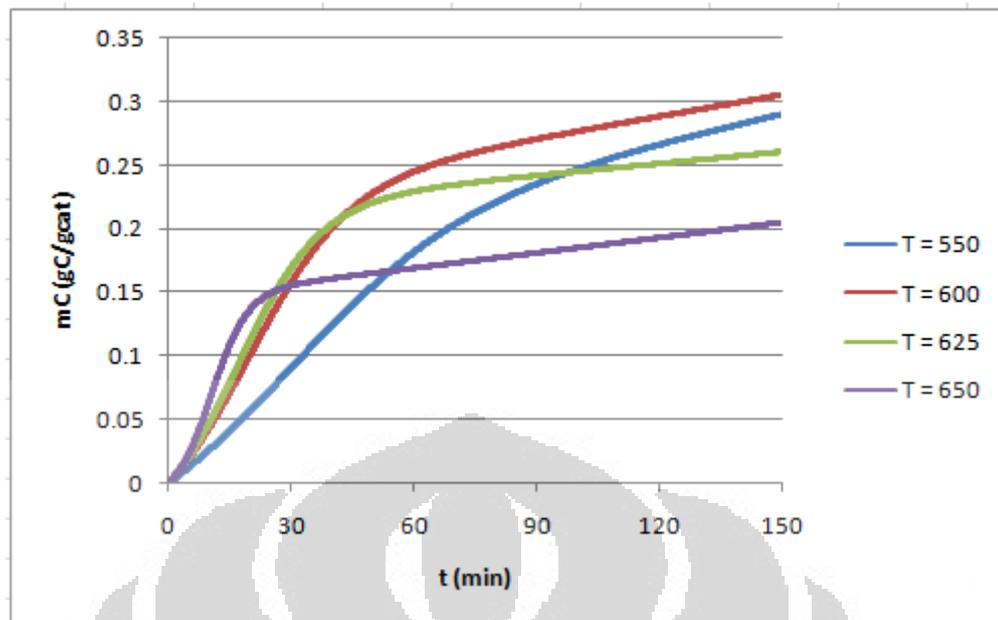
Gambar 5. 35 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada Temperatur Reaksi 600°C



Gambar 5. 36 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada Temperatur Reaksi 625°C



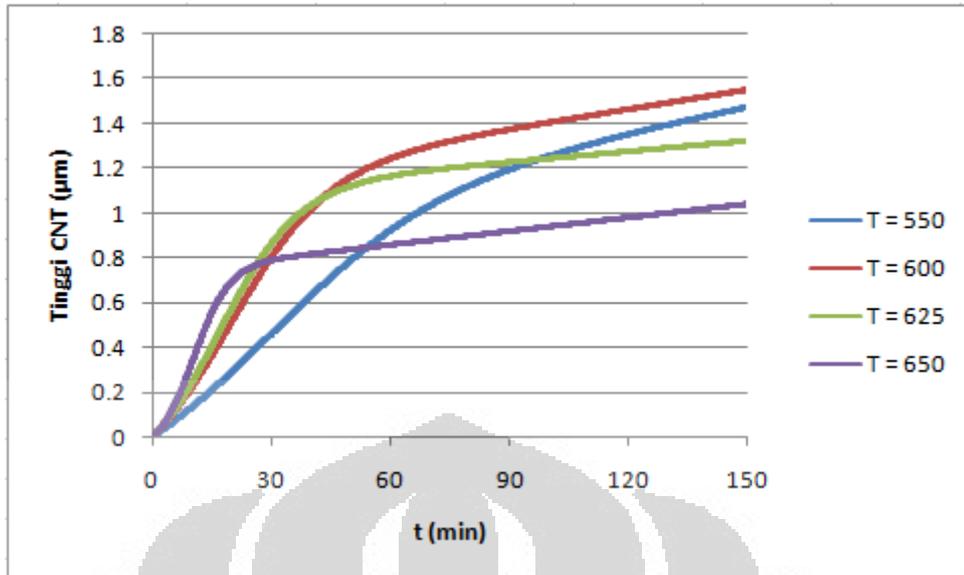
Gambar 5. 37 Grafik Massa CNT per Massa Katalis pada Temperatur Reaksi 650°C



Gambar 5. 38 Grafik Massa CNT per Massa Katalis untuk Berbagai Temperatur Reaksi

Dari hasil simulasi kenaikan temperatur reaksi akan berpengaruh pada laju pertumbuhan CNT dan massa CNT yang dihasilkan. Seiring dengan kenaikan temperatur reaksi, massa CNT yang dihasilkan akan menurun dikarenakan terjadinya peningkatan laju reaksi deaktivasi katalis seperti yang telah dijelaskan sebelumnya.

Setelah mendapatkan hubungan massa CNT per massa katalis terhadap waktu, maka penulis dapat mengkonversi grafik tersebut menjadi grafik tinggi CNT yang tumbuh pada inti aktif katalis versus waktu. Berikut ini adalah grafik tinggi CNT yang tumbuh pada inti aktif katalis versus waktu.



Gambar 5. 39 Grafik Tinggi CNT untuk Berbagai Temperatur Reaksi

Dapat dilihat, dari hasil simulasi, bahwa tinggi maksimum CNT yang dihasilkan adalah 1.55 µm

BAB 6

KESIMPULAN

6.1 Kesimpulan

Setelah melakukan penelitian ini, peneliti dapat menyimpulkan beberapa hal sebagai berikut :

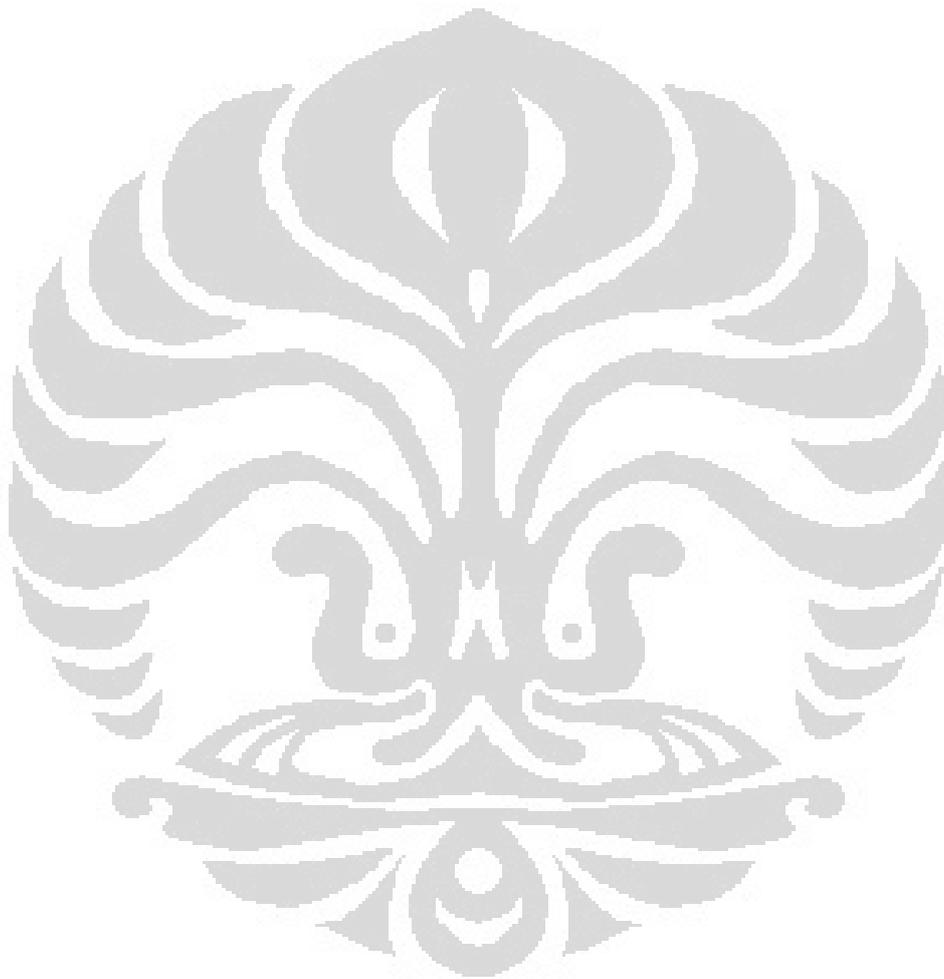
1. Model pertumbuhan CNT yang dibuat sudah valid

$$\frac{\delta c_A}{\delta t} = \frac{D_{AB}}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta c_A}{\delta r} \right) - k c_A$$

2. Berdasarkan simulasi variasi komposisi metana dalam umpan, massa CNT per massa katalis pada akhir reaksi maksimum yang adalah 0,291 gC/gcat diperoleh pada komposisi metana dalam umpan 5%
3. Laju pertumbuhan CNT maksimum yang adalah $2,55 \times 10^{-4}$ gC/gcat s diperoleh pada komposisi metana dalam umpan 10%
4. Berdasarkan simulasi variasi komposisi hidrogen dalam umpan, massa CNT per massa katalis pada akhir reaksi maksimum yang adalah 0,383 gC/gcat diperoleh pada komposisi hidrogen dalam umpan 2.5%
5. Laju pertumbuhan CNT maksimum yang adalah $1,096 \times 10^{-4}$ gC/gcat s diperoleh pada komposisi hidrogen dalam umpan 0%
6. Berdasarkan simulasi variasi temperatur reaksi, massa CNT per massa katalis pada akhir reaksi maksimum yang adalah 0,305 gC/gcat diperoleh pada temperatur reaksi 600°C
7. Laju pertumbuhan CNT maksimum yang adalah $1,58 \times 10^{-4}$ gC/gcat s diperoleh pada komposisi temperatur reaksi 550°C
8. Komposisi feed (%CH₄:%H₂:%N₂) yang paling optimal untuk pembentukan CNT adalah 5/2.5/92.5.
9. Temperatur operasi yang paling optimal untuk pembentukan CNT adalah 600°C.
10. Tinggi maksimum CNT yang diperoleh dari simulasi ini adalah 1.944 μm.

6.2 Saran

Untuk melanjutkan penelitian ini, disarankan untuk membuat model reaktor untuk produksi CNT dengan model kinetika pada penelitian ini. Selain itu, disarankan untuk menggunakan komputer dengan spesifikasi lebih tinggi sehingga waktu *running* di COMSOL dapat diminimalisir.



DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. (2003). "Nanotechnology and Government Strategies Worldwide."
Retrieved 10 March 2011, from
<http://www.researchandmarkets.com/report/37902>.
- Chen, Jiuling, Li, Yongdan, Zongquan, Li, Zhang, Xixiang. Production of Cox-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni-Cu-alumina catalysts. Elsevier: General 269 (2004) 179-186.
- Coker, Kayode. 2001. *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*. Texas: Gulf Publishing Company
- Burnett, D. S. (1987). Finite Element Analysis. New Jersey, Addison-Wesley Publishing Company.
- Byron R. Bird, W. R. S., Edwin N. Lighthfoot (1994). Transport Phenomena. Singapore, John Wiley & Sons.
- Daenan M, de Fouw RD, Hamers B, Janssen PGA, Schouteden K, Veld MAJ. (2003). Wondrous World of Carbon Nanotubes. Eindhoven University of Technology.
- Francy. *Scale-up reaktor katalis terstruktur gauze skala pilot untuk produksi hidrogen dan nanokarbon melalui reaksi dekomposisi katalitik metana*. Skripsi. 2009
- Fristian, P. (2010). *Pemodelan dan simulasi reaksi dekomposisi metana di dalam reaktor berkatalis pelat sejajar dengan menggunakan computational fluid dynamics*. Skripsi

Grujicic M, Cao G, Gersten B. *An atomic-scale analysis of catalytically assisted chemical vapor deposition of carbon nanotubes*. Materials Science and Engineering 2002; B94:247-259.

Iijima, S. (1991). Nature **354**: 56-58.

Latorre, Romeo, Villacampa, Cazana, Royo, Monzon. Kinetics of carbon nanotubes growth on a Ni-Mg-Al catalyst by CCVD of methane : Influence of catalyst deactivation. Elsevier : Catalyst Today (2010)

Latorre, Romeo, Cazana Ubieto, Royo, Villacampa, Monzon. Carbon Nanotube Growth by Catalytic Chemical Vapor Deposition : A Phenomenological Kinetic Model. Phys. Chem 114 (2010), 4773-4782

Lysaght, A. C. (2009). "The role of surface species in chemical vapor deposited carbon nanotubes."

Meyyappan, M. (2003). "Carbon nanotube growth by PEVCD : a review."

Monzon, Vilacampa, Royo, Romeo, Montoya, Del Angel. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts Reaction and regeneration studies. Elsevier: Appl. Catal. 252 (2003) 363-383

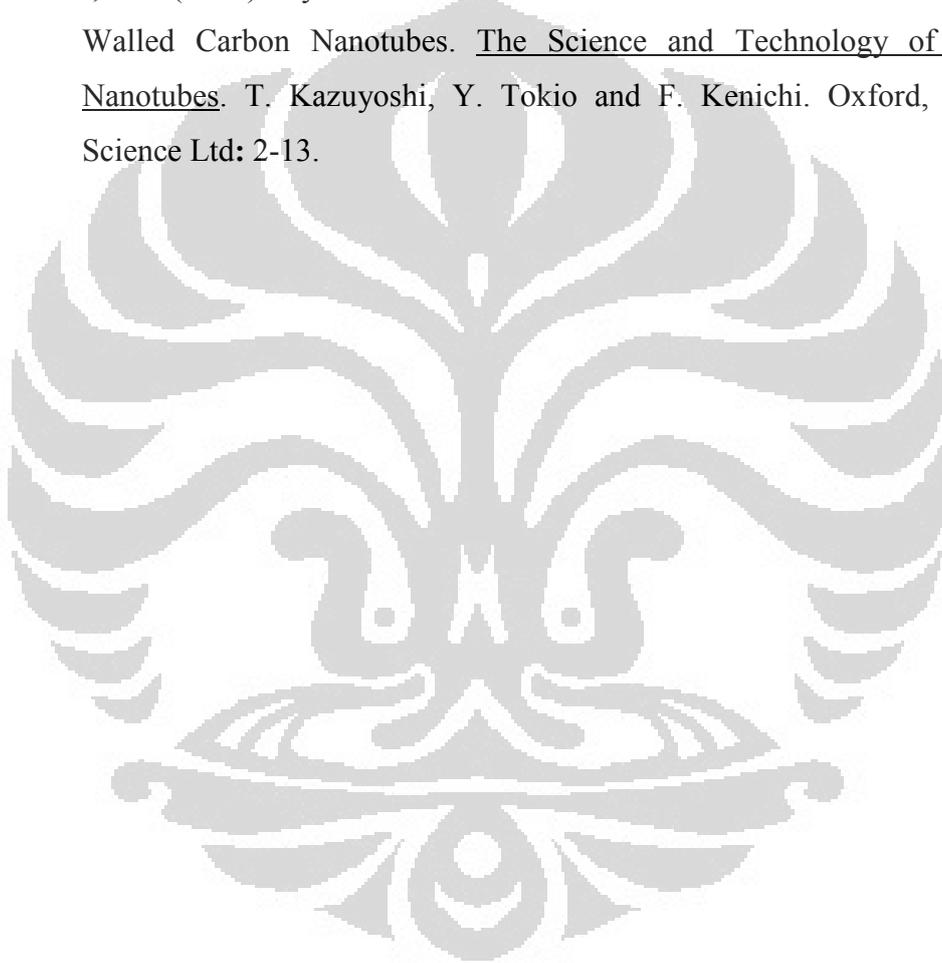
Muharam Y., Purwanto W.W., Afianty A. (2007). *Uji kinerja reaktor katalitik terstruktur untuk reaksi dekomposisi katalitik metana*. Laporan Riset Departemen Teknik Kimia UI

Wang, Y. (2002). The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor. Chemical Physics Letters. **364**: 568-572.

Wulan, P., Muharam, Y., Purwanto, W.W. (2011). The Effect of Reaction Time on The Quality of Hydrogen and Carbon Nanotubes Produced Through Catalytic Decomposition of Methane.

Xu, H. F. (2003). Effect of catalyst composition on carbon nanotube growth. Applied Physics Letters.

Yumura, M. (1999). Synthesis and Purification of Multi-Walled and Single-Walled Carbon Nanotubes. The Science and Technology of Carbon Nanotubes. T. Kazuyoshi, Y. Tokio and F. Kenichi. Oxford, Elsevier Science Ltd: 2-13.



ACKNOWLEDGMENT

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. Ir. Verina J.W, M.T. dari Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Energi dan Ketenagalistrikan (P3-TEK) atas izinnya dalam menggunakan software COMSOL Multiphysics.

