



UNIVERSITAS INDONESIA

**REAKSI DEKOMPOSISI METANA DENGAN KATALIS
Ni-Cu-Al UNTUK PRODUKSI *CARBON NANOTUBE* :
KINETIKA REAKSI DAN PEMODELAN REAKTOR**

DISERTASI

**PRASWASTI PEMBANGUN DYAH KENCANA WULAN
0806400926**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2011**



UNIVERSITAS INDONESIA

**REAKSI DEKOMPOSISI METANA DENGAN KATALIS
Ni-Cu-Al UNTUK PRODUKSI *CARBON NANOTUBE* :
KINETIKA REAKSI DAN PEMODELAN REAKTOR**

DISERTASI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Doktor Teknik

PRASWASTI PEMBANGUN DYAH KENCANA WULAN

0806400926

FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA

PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA

DEPOK

JULI 2011

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

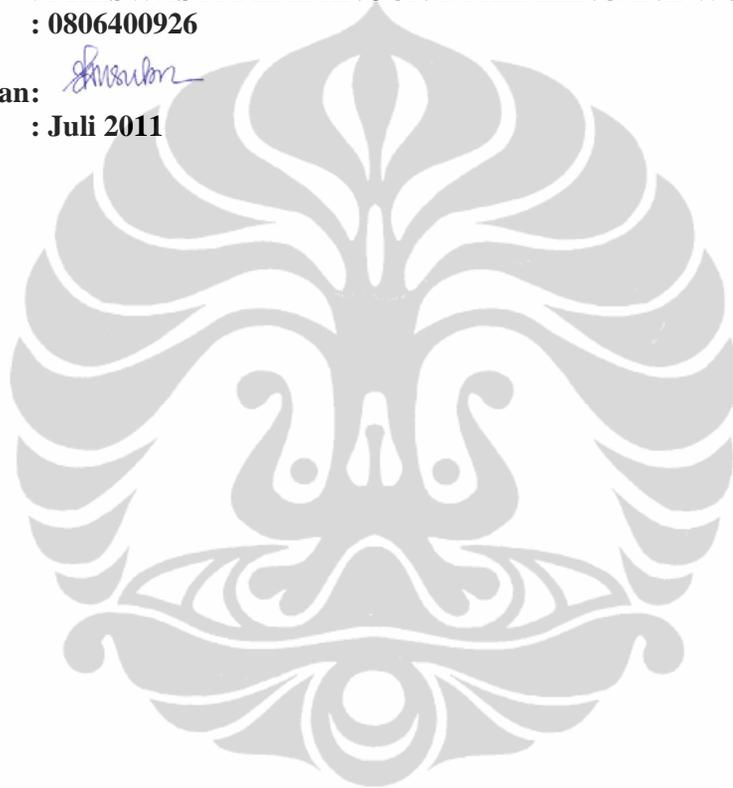
Disertasi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : PRASWASTI PEMBANGUN DYAH KENCANA WULAN

NPM : 0806400926

Tanda tangan: 

Tanggal : Juli 2011



HALAMAN PENGESAHAN

Disertasi ini diajukan oleh :
Nama : Praswasti Pembangun Dyah Kencana Wulan
NPM : 0806400926
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Disertasi : Reaksi Dekomposisi Metana Dengan Katalis Ni-Cu-Al untuk Produksi *Carbon Nanotube* : Kinetika Reaksi dan Pemodelan Reaktor

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

DEWAN PENGUJI

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

Ko-Promotor : Dr. rer-nat. Ir. Yuswan Muharam MT.

Tim Penguji : Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA

: Dr. Eniya Listiani Dewi, BEng. MEng

: Prof. Dr. Ir. Setijo Bismo, DEA

: Prof. Dr. Ir. Slamet, MT

: Ir. Mahmud Sudibandriyo, MSc. PhD

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 13 Juli 2011

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas karunia-Nya, makalah disertasi ini dapat diselesaikan. Disertasi dengan judul “Reaksi Dekomposisi Metana Dengan Katalis Ni-Cu-Al untuk Produksi *Carbon Nanotube* : Kinetika Reaksi dan Pemodelan Reaktor” ini diajukan sebagai salah satu syarat memperoleh gelar Doktor Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Pada kesempatan ini, saya mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada:

1. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku promotor dan Dr. rer. nat. Ir. Yuswan Muharam M.T selaku ko-promotor, yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya sejak awal hingga penyusunan disertasi ini.
2. Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA; Dr. Eniya Listiani Dewi, BEng. MEng; Prof. Dr. Ir. Setijo Bismo; DEA, Prof. Dr. Ir. Slamet, MT; Ir. Mahmud Sudibandriyo, MSc. PhD; selaku tim penguji yang menyediakan waktu untuk memberikan masukan dan pengarahan.
3. Dr. Ir. Verina Warga Dalam, MT serta Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Ketenagalistrikan dan Energi Baru dan Terbarukan Kementerian Energi dan Sumberdaya Mineral (P3TEK-KESDM) atas bantuan *software* COMSOL untuk pemodelan reaktor.
4. Makmur Solahudin, suami tercinta dan Alqiz Lukman, Alkindi Hakim dan Avicenna Inovasanti, anak-anakku tersayang yang setia menemani dan selalu mendukung dalam suka dan duka.
5. Orang tua, mertua, kakak-kakak, adik-adik saya yang tak pernah putus memberikan doa dan semangat.
6. Eva, Nana, Anti, Indar, Ahmad, Yuliusman teman seperjuangan dalam jatuh bangun di masa-masa sulit.
7. Ir. Rita Arbianti, MSi dan Kamarza Mulia, PhD yang selalu siap menyediakan telinga untuk mendengar keluh kesah dan memberi semangat baru.
8. Rekan Dosen dan Karyawan Departemen Teknik Kimia UI yang selalu siap memberikan dukungan tenaga dan moral.
9. Kang Jajat, Mas Turo, Mas Ijal, Estu, Rizka, Anindya, Susalit, Wilda, Peter, Hendro dan tim CNT yang telah banyak membantu saya dalam melaksanakan penelitian.
10. DIKTI Kemdiknas atas Hibah Penelitian Mahasiswa Doktor-2009 dan Hibah Penelitian Pascasarjana-HPTP tahun 2009-2011 atas bantuan finansial untuk kelancaran kegiatan penelitian dan disertasi.
11. Pihak-pihak lain dan mahasiswa yang tak mungkin saya sebutkan satu persatu dalam menebarkan semangat dan iklim yang kondusif.

Akhir kata, penulis berharap semoga disertasi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan ke depannya.

Depok, 13 Juli 2011
Penulis

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

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

Nama : Praswasti Pembangun Dyah Kencana Wulan

NPM : 0806400926

Program Studi : Teknik Kimia

Departemen : Teknik Kimia

Fakultas : Teknik

Jenis Karya : Disertasi

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

**REAKSI DEKOMPOSISI METANA DENGAN KATALIS Ni-Cu-Al
UNTUK PRODUKSI *CARBON NANOTUBE* : KINETIKA REAKSI
DAN PEMODELAN REAKTOR**

beserta 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 mempublikasikan 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 : 13 Juli 2011

Yang menyatakan



(Praswasti Pembangun Dyah Kencana Wulan)

ABSTRAK

Nama : Praswasti Pembangun Dyah Kencana Wulan
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Reaksi Dekomposisi Metana Dengan Katalis Ni-Cu-Al untuk
Produksi *Carbon Nanotube* : Kinetika Reaksi dan Pemodelan
Reaktor

Penelitian ini bertujuan memproduksi hidrogen (H_2) dan *carbon nanotube* (CNT) secara simultan melalui reaksi dekomposisi katalitik metana dengan katalis Ni-Cu-AL. Secara garis besar, penelitian dibagi menjadi dua tujuan besar yaitu studi kinetika intrinsik dan pemodelan reaktor. Studi kinetika didekati dengan tiga cara. Model reaktor yang dibuat adalah reaktor pelat sejajar.

Studi kinetika dengan internal reaktor pelat sejajar menghasilkan kinetika non-intrinsik. Pelapisan katalis pada pelat sebanyak 4 kali tidak mempunyai pengaruh yang signifikan pada *loading* katalis. Hasil eksperimen diverifikasi menggunakan kriteria-kriteria limitasi tahanan massa dan panas (eksternal dan internal). Hasil verifikasi menunjukkan bahwa kinetika pelat sejajar tidak mampu mengatasi limitasi tahanan internal. Studi kinetika diperbaiki dengan internal reaktor berupa katalis serbuk. Studi kinetika serbuk menghasilkan kinetika intrinsik. Tetapi hasil ini tidak akurat karena deposisi karbon dihitung melalui neraca karbon terhadap waktu (pendekatan dinamik) padahal rata-rata 43,45% karbon hilang di akhir reaksi. Studi kinetika dilanjutkan menggunakan reaktor yang dilengkapi dengan *microbalance*. Kinetika model ini dapat mengukur penambahan karbon sebagai fungsi waktu dan suhu pada tekanan atmosfer. Hasil penelitian sebelum deaktivasi menunjukkan bahwa tahap pembatas laju reaksi adalah tahap adsorpsi. Energi aktivasi yang diperoleh sebesar 67,76 kJ/mol dan faktor pre-eksponensial $5,15 \times 10^{18}$. Model persamaan kinetika deaktivasi katalis mempunyai persamaan laju deaktivasi orde satu.

Reaktor katalis terstruktur pelat sejajar dimodelkan tiga dimensi (3D) kondisi stedi. Model 3 dimensi diselesaikan dengan program aplikasi *computational fluid dynamics* (CFD) yaitu COMSOL. Konversi metana dan *yield* hydrogen digunakan sebagai data validasi antara model dan data hasil eksperimen. Hasil simulasi mempunyai persentase kesalahan konversi total metana dan *yield* H_2 berturut-turut 0,77% dan 2,38%. Validasi menunjukkan bahwa hasil model reaktor sesuai dengan data hasil percobaan laboratorium.

Kata kunci:

carbon nanotube; dekomposisi metana; hidrogen; kinetika reaksi; pemodelan reaktor

ABSTRACT

Name : Praswasti Pembangun Dyah Kencana Wulan
Study Program : Chemical Engineering
Title : Methane Decomposition Reaction over a Ni-Cu-Al catalyst to Produce Carbon Nanotubes: Reaction Kinetics and Reactor Modeling

This study aims to produce hydrogen (H₂) and carbon nanotube (CNT) simultaneously through methane decomposition reaction over a Ni-Cu-Al catalyst. The research is divided into two major objectives namely intrinsic kinetics study and reactor modeling. Kinetics studies were approached in three ways. Reactor model is made parallel flat plate reactor.

The result of kinetics study using internal reactor parallel-plate was non-intrinsic kinetics. Coating 4 times on the parallel plate had no significant effect on catalyst loading. The experimental results are verified using the criteria for limitation of mass and heat resistance (external and internal). Verification results show that kinetics of parallel-plate are not able to overcome the internal resistance limitation. Kinetics studies corrected with the reactor's internal form of the catalyst powder. This experiment result is not accurate because of carbon deposition is calculated by carbon balance versus time (dynamic approach) whereas the average 43.45% of carbon lost by the end of the reaction. The last study using the reactor which is equipped with a microbalance. This model can measure carbon growth as a function of time and temperature at atmospheric pressure. The results before deactivation suggests that the limiting step is the adsorption. The activation energy of 67.76 kJ/mol and pre-exponential factor of 5.15×10^{18} . Deactivation kinetics model have first order.

Parallel-plate structured catalyst reactor is modeled three-dimensional (3D) with steady condition. 3-dimensional model solved by the application program computational fluid dynamics (CFD) namely COMSOL. Methane conversion and hydrogen yield used as validation between model and experimental data. The simulation results have an error percentage of the total methane conversion and H₂ yield respectively 0.77% and 2.38%. Validation showed that the model in line with experimental data.

Key words:

Carbon nanotubes; decomposition of methane; hydrogen; reaction kinetics; reactor modeling

DAFTAR ISI

Halaman Sampul		
Halaman Judul		
Halaman Pengesahan		
Kata Pengantar		
Abstrak		
Daftar Isi		
Daftar Tabel		
Daftar Gambar		
Daftar Notasi		
BAB I	PENDAHULUAN	
	1.1 Latar Belakang	1
	1.2 Rumusan Permasalahan	4
	1.3 Tujuan dan Hipotesis Penelitian	4
	1.4 Batasan Masalah	5
BAB II	TINJAUAN PUSTAKA	
	2.1 Hidrogen	9
	2.2 Nanokarbon	11
	2.3 Katalis	15
	2.3.1 Aktivitas Dekomposisi Katalitik Metana pada Sistem Ni-Cu	19
	2.3.2 Mekanisme Deaktivasi Katalis	22
	2.4 Mekanisme Pertumbuhan CNT	23
	2.4.1 Model “Tips Growth” Dan Model “Base Growth”	25
	2.4.2 Model “Base -Tips Growth”	25
	2.5 Kinetika Pertumbuhan CNT	27
	2.6 Pengaruh Tahanan Pada Reaksi Heterogen	30
	2.7 Pemodelan	36
	2.8 Jenis Reaktor yang Digunakan	39
BAB III	METODE PENELITIAN	
	3.1 Studi Kinetika	42
	3.1.1 Alat dan Bahan	52
	3.1.2 Karakterisasi Katalis	52
	3.1.3 Percobaan Kinetika	53
	3.1.4 Hipotesis Mekanisme Reaksi	55
	3.1.5 Pengumpulan Data Kinetika Intrinsik	57
	3.1.6 Prosedur Perhitungan Parameter-Parameter	58
	3.1.7 Pengujian Model Persamaan Kinetika	58
	3.2. Pemodelan Reaktor	59
	3.2.1 Studi Eksperimental Produksi Nanokarbon dengan	59

	Reaktor Pelat	
3.2.2	Pemodelan Reaktor Pelat Sejajar	66
3.2.2.1	Penentuan Batasan Model	67
3.2.2.2	Pembuatan Geometri	67
3.2.2.3	Penyusunan Model	67
3.2.2.4	Alih bahasa ke dalam format COMSOL	68
3.2.2.5	Simulasi model dengan COMSOL	68
3.2.2.6	Validasi Model dengan Data Eksperimen	68
BAB IV	STUDI KINETIKA INTRINSIK REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA	
4.1	Studi Kinetika Pelat Sejajar	76
4.2	Studi Kinetika Reaktor Diferensial Dengan Internal Reaktor Katalis Serbuk	78
4.3	Studi Kinetika Reaktor <i>Microbalance</i>	83
4.3.1	Hasil Preparasi dan Karakterisasi Substrat Katalis Bubuk untuk Reaktor <i>Microbalance</i>	83
4.3.2	Pengukuran Aktivitas	87
4.3.3	Parameter Reaksi	92
4.3.3.1	Pengaruh Suhu Reaksi	92
4.3.3.2	Pengaruh Waktu Reaksi	96
4.3.3.3	Pengaruh Laju Alir	100
4.4	Penentuan Kinetika Reaksi Kimia	102
4.4.1	Kinetika Sebelum deaktivasi	104
4.4.2	Deaktivasi Katalis	111
BAB V	PEMODELAN REAKTOR PELAT SEJAJAR	113
5.1.	Studi Eksperimental	113
5.1.1	Rancang Bangun Internal Dan Eksternal Reaktor	113
5.1.2	Preparasi Dan Karakterisasi Katalis	117
5.1.3	Pelapisan Katalis Pada Substrat	118
5.1.4	Kinerja Katalis Pada Suhu 700 °C Selama 6 Jam Reaksi	120
5.2.	Pemodelan Reaktor	124
5.2.1	Neraca Massa	125
5.2.1.1	Fasa Gas	125
5.2.1.2	Fasa padat (pelat)	125
5.2.1.3	Lapisan Batas	126
5.2.2	Neraca Energi	127
5.2.2.1	Fasa Gas	127
5.2.2.2	Fasa padat (pelat)	128
5.2.2.3	Lapisan Batas	128
5.2.3	Neraca Momentum	129

5.2.4	Kondisi Batas	131
5.2.4.1	Inlet reaktor	131
5.2.4.2	Outlet reaktor	131
5.2.4.3	Dinding reaktor	131
5.2.5	Parameter Transportasi	132
5.2.6	Pemodelan dengan COMSOL <i>Multiphysics</i>	132
5.2.7	Pola Aliran	133
5.2.8	Profil Suhu	140
5.2.9	Profil Konsentrasi	144
5.2.10	Validasi Model	149
5.2.11	Strategi Desain Reaktor Pelat Sejajar	150

BAB VII KESIMPULAN

PUBLIKASI PENELITIAN

Seminar Nasional

- A SNTKI dan Munas Aptekindo, Bandung 2009
- B 1st APTECS, ITS Surabaya 2009
- C Seminar Soehadi Reksowardojo 2010

Seminar Internasional

- A ISSEEP UGM-Jogjakarta 2009
- B ISFACHE ITS-Bali 2010
- C Submit QIR 2011

Jurnal Internasional

- A Journal of Chemical Engineering Research (IJChER) India (published Oktober 2010)
- B Journal of Sustainable Energy and Environment (JSEE) Thailand (published Maret 2011)
- C Submit Journal Natural Gas of Chemistry
- D Draft International Journal of Energy and Science

Jurnal Nasional

- A Review di Jurnal Reaktor
- B Review di Jurnal Purifikasi

DAFTAR ACUAN

LAMPIRAN

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	<i>Textural promoter</i> dan titik leburnya	18
Tabel 2.2	Reaksi Dekomposisi Metana dengan katalis Ni-Cu-Al ₂ O ₃	20
Tabel 2.3	Reaksi Dekomposisi Metana dengan katalis berbasis Ni-Cu	21
Tabel 2.4.	Penelitian kinetika reaksi dekomposisi metana dengan teknik termogravimetri	29
Tabel 2.5	Perbandingan Kinerja Reaktor	44
Tabel 4.1	Ringkasan model persamaan laju reaksi Dekomposisi Metana	75
Tabel 4.2	Variasi pencelupan substrat pada larutan katalis	77
Tabel 4.3	Validasi Hasil Eksperimen Dengan Kriteria Limitasi Tahanan	78
Tabel 4.4	Persentase kesalahan relatif dan nilai R ²	79
Tabel 4.5	Hilangnya karbon di akhir reaksi	82
	Hasil analisis karakterisasi XRF	83
Tabel 4.4	Hasil analisis karakterisasi AAS	84
Tabel 4.5	Hubungan suhu reaksi terhadap produk dekomposisi metana	91
Tabel 4.6	Hasil analisis karakterisasi XRF	86
Tabel 4.7	Hasil analisis karakterisasi AAS	87
Tabel 4.8	Hubungan suhu reaksi terhadap produk dekomposisi metana	94
Tabel 4.9	Pengaruh suhu reaksi terhadap luas permukaan	95
Tabel 4.10	Parameter yang dioptimasi untuk model adsorpsi	109
Tabel 4.11	Energi aktivasi dan perubahan entalpi reaksi	109
Tabel 4.12	Aturan Boudart ketiga untuk model adsorpsi	110
Tabel 5.1	<i>Loading</i> Katalis pada Substrat	119
Tabel 5.2a	Hasil validasi model terhadap data eksperimen dengan model kinetik tanpa deaktivasi	149
Tsbel 5.2b	Hasil validasi model terhadap data eksperimen dengan model kinetik deaktivasi	149

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema Konsep Dekarbonisasi Metana	7
Gambar 2.2.	Rute menuju Ekonomi Hidrogen	10
Gambar 2.3	Struktur molekul <i>buckminsterfullerene</i>	11
Gambar 2.4	Carbon onions	12
Gambar 2.5	Jenis-jenis nano filamen	13
Gambar 2.6	Struktur SWCNT	15
Gambar 2.7	Susunan <i>textural promoter</i> HRO pada struktur matriks NiO	17
Gambar 2.8	Laju Konversi metana sebagai fungsi waktu pada Ni-Cu- Al ₂ O ₃	19
Gambar 2.9.	Jenis Katalis Terstruktur	22
Gambar 2.10.	Skema umum model <i>base growth</i> dan model <i>tips growth</i>	24
Gambar 2.11.	Hasil SEM yang menunjukkan partikel logam yang berlokasi pada bagian ujung, dasar CNT dan ujung-dasar CNT	25
Gambar 2.12a	Skema proses pertumbuhan CNT model <i>base-tips growth</i>	26
Gambar 2.12b	Skema pertumbuhan CNT	26
Gambar 2.13	Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana	28
Gambar 2.14.	Faktor efektivitas untuk difusi internal	37
Gambar 2.15	Skema reaktor untuk model matematik	41
Gambar 3.1	Diagram Alir Penelitian Studi Kinetika Katalis Terstruktur Pelat Sejajar	43
Gambar 3.2.	Rancangan reaktor mikro	44
Gambar 3.3	Rangkaian Peralatan	45
Gambar 3.4	Diagram Alir Penelitian Studi Kinetika Reaktor Diferensial Dengan Internal Reaktor katalis Serbuk	46
Gambar 3.5	Diagram Alir Penelitian Studi Kinetika Reaktor <i>Microbalance</i>	48
Gambar 3.6	Rancangan reaktor dengan <i>microbalance</i>	49
Gambar 3.7	Rangkaian Alat Studi Kinetika menggunakan <i>Microbalance</i>	51
Gambar 3.8	Lintasan Reaksi Yang Memungkinkan Untuk Dekomposisi Metana	56
Gambar 3.9	Diagram alir penelitian produksi CNT dengan reaktor pelat	60
Gambar 3.10	Struktur Konfigurasi Pelat	62
Gambar 3.11	Set-up Rangkaian Reaktor	63
Gambar 3.12	Tahapan Pemodelan dan simulasi reaktor pelat	66
Gambar 4.1	Substrat katalis berbentuk pelat sejajar	76
Gambar 4.2	Hasil pencocokan antara laju pembentukan karbon hasil eksperimen dengan laju pembentukan karbon pada setiap tahap/model	79
Gambar 4.3	Hasil karakterisasi XRD dari katalis 2Ni:1Cu:1Al	84

Gambar 4.4	Struktur mirip <i>hydrotalcite</i> $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$	85
Gambar 4.5	Spektrum energi dispersif XRF	87
Gambar 4.6	Pertambahan berat spesifik karbon dan aktivitas untuk katalis Ni-Cu-Al	88
Gambar 4.7	Konversi metana selama 10,5 jam	89
Gambar 4.8	SEM-EDS untuk waktu reaksi 10,5 jam	89
Gambar 4.9	Wadah sampel (a) sebelum reaksi dengan berat 0,01 g dan (b) setelah 10,5 jam reaksi pada 700 °C	90
Gambar 4.10	Pengaruh suhu reaksi untuk Ni-Cu-Al dengan 0,01 g katalis,	91
Gambar 4.11	Pengaruh suhu reaksi untuk Ni-Cu-Al	93
Gambar 4.12a	Hasil SEM (50 nm) Pengaruh waktu reaksi terhadap pertumbuhan karbon	97
Gambar 4.12b	Mapping waktu reaksi	98
Gambar 4.13	Deaktivasi katalis Ni selama Dekomposisi Metana	100
Gambar 4.14	Pengaruh Laju Reaksi terhadap Pertumbuhan Karbon	100
Gambar 4.15	Hasil SEM pengaruh laju alir	101
Gambar 4.16	Skema wadah sampel untuk isolasi partikel	102
Gambar 4.17	Perubahan berat karbon spesifik pada diameter katalis	103
Gambar 4.18	Variasi Laju alir umpan total pada katalis Ni-Cu-Al	103
Gambar 4.19	Hasil Fitting Laju Pertumbuhan karbon eksperimen terhadap model	105
Gambar 4.20	Plot Arrhenius plot untuk laju pembentukan karbon maksimum	106
Gambar 4.21	Hubungan antara nilai-nilai pertambahan berat karbon spesifik yang dihitung dan data eksperimen dari model 1 (TPL : tahap adsorpsi)	108
Gambar 4.22	Pengaruh waktu terhadap $\ln \ln(C_{C,0}/C_{C,t})$	110
Gambar 5.1	Desain Reaktor	113
Gambar 5.2	Seal Penutup Reaktor	113
Gambar 5.3	Realisasi Desain <i>Furnace</i>	114
Gambar 5.4	Desain Rak Pelat	115
Gambar 5.5	Set-up Rangkaian Reaktor	116
Gambar 5.6	Larutan <i>sol-gel</i> katalis	117
Gambar 5.7	Pengeringan Pelat	118
Gambar 5.8	Profil Suhu pada Reaktor <i>Gauze</i>	120
Gambar 5.9	Konversi Metana Pada Reaksi 6 jam	121
Gambar 5.10	Kemurnian Hidrogen Pada Reaksi 6 jam	122
Gambar 5.11	Yield karbon Setelah 6 jam Reaksi	123
Gambar 5.12	TEM produk CNT hasil studi eksperimen pada pelat sejajar	123
Gambar 5.13	Pemodelan dalam COMSOL	124
Gambar 5.14a	Pola aliran di sekitar inlet reaktor	133
Gambar 5.14b	Penampang dan geometri reaktor	133
Gambar 5.15	Pola aliran radial fluida di dekat inlet reaktor	135

Gambar 5.16	Pola aliran radial fluida pada $z = 0,1$ m dan $0,3$ m	136
Gambar 5.17	Pola aliran fluida di dalam reaktor	137
Gambar 5.18	Profil kecepatan fluida arah aksial	137
Gambar 5.19	Profil kecepatan fluida antara pelat 3 dan 4 di dekat inlet	138
Gambar 5.20	Profil kecepatan tegak lurus pelat pada posisi $r = 0$	138
Gambar 5.21	Bidang kecepatan fluida	139
Gambar 5.22	Profil suhu si dalam reaktor	140
Gambar 5.23	Profil suhu tanpa adanya reaksi	141
Gambar 5.24	Profil suhu pada bidang tegak lurus pelat di $r = 0$	142
Gambar 5.25a	Gradien suhu di dalam reaktor	143
Gambar 5.25b	Profil suhu dengan melibatkan model deaktivasi	143
Gambar 5.26	Profil Konsentrasi Metana di dalam reaktor	144
Gambar 5.27	Profil Konsentrasi Hidrogen di dalam reaktor	145
Gambar 5.28	Profil Konsentrasi Metana pada bidang tegak lurus pelat di $r = 0$	146
Gambar 5.29	Profil Konsentrasi Hidrogen pada bidang tegak lurus pelat di $r = 0$	146
Gambar 5.30	Profil Gradien metana di dalam reaktor	147
Gambar 5.31	(a) Konsentrasi karbon tanpa model deaktivasi (b) Konsentrasi karbon dengan model kinetika deaktivasi	148
Gambar 5.32	Profil suhu pada bidang tegak lurus pelat arah radial	152
Gambar 5.33	Profil suhu sejajar pelat arah radial	153

DAFTAR NOTASI

E_a	:	Energi aktivasi, kJ.mol^{-1}
A	:	Faktor pre-eksponensial, (-)
W	:	Berat katalis, gram
F	:	Laju alir, mL.menit^{-1}
W/F	:	Waktu tinggal, $\text{gram.menit.mL}^{-1}$
$r_{C,M}$:	Laju pembentukan karbon melalui perengkahan metana, $\text{mol.gram katalis}^{-1}.\text{menit}^{-1}$
A_M^+	:	Faktor pre-eksponensial, (mol/gcat.h)
A_M^*	:	Faktor pre-eksponensial, ($\text{mol/gcat. Bar}^{1/2} \text{h}$)
A_r^*	:	Faktor pre-eksponensial, ($\text{Bar}^{3/2}$)
A_r	:	Faktor pre-eksponensial, (Bar^{-2})
A_H	:	Faktor pre-eksponensial, (Bar^{-1})
A_2	:	Faktor pre-eksponensial, ($\text{Bar}^{1/2}$)
$-r_C(t)$:	Laju reaksi pembentukan karbon, $\text{mol.gram katalis}^{-1}.\text{menit}^{-1}$
$-r_{C,max}$:	Laju reaksi maksimum pembentukan karbon, $\text{mol.gram katalis}^{-1}.\text{menit}^{-1}$
β_0	:	Order reaksi, (-)
R	:	Konstanta gas ideal, $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	:	Suhue/suhu, K
X	:	Konversi, %
K	:	Simbol yang digunakan untuk koefisien kesetimbangan
k_M^+, k_M^-	:	Koefisien laju reaksi bolak-balik pada tahap pembatas laju
$C_{Ni,f}$:	Karbon yang terlarut dalam nikel di depan partikel, tepat di bawah tepi tenunan yg dianyam
$C_{Ni,r}$:	Karbon yang terlarut dalam nikel di bagian belakang partikel (sisi support)
$C_{Ni,sat}$:	Karbon jenuh dalam nikel, $\text{molC}.\left(\text{m}_{Ni}^3\right)^{-1}$
$C_{Ni,nuel}$:	Karbon di dalam nikel selama nukleasi, $\text{molC}.\left(\text{m}_{Ni}^3\right)^{-1}$
I	:	Inti aktif katalis
E_a	:	Energi aktivasi, kJ.mol^{-1}
A	:	Faktor pre-eksponensial, (-)
W	:	Berat katalis, gram
F	:	Laju alir, mL.menit^{-1}
W/F	:	Waktu tinggal, $\text{gram.menit.mL}^{-1}$
$r_{C,M}$:	Laju pembentukan karbon melalui perengkahan metana, $\text{mol.gram katalis}^{-1}.\text{menit}^{-1}$
a	:	Faktor aktivitas katalis, (-)
$-r_C(t)$:	Laju reaksi pembentukan karbon, $\text{mol.gram katalis}^{-1}.\text{menit}^{-1}$
$-r_{C,max}$:	Laju reaksi maksimum pembentukan karbon, $\text{mol.gram katalis}^{-1}.\text{menit}^{-1}$
β_0	:	Order reaksi, (-)

R	: Konstanta gas ideal, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
T	: Suhu/suhu, K
X	: Konversi, %
K	: Simbol yang digunakan untuk koefisien kesetimbangan
k_M^+, k_M^-	: Koefisien laju reaksi bolak-balik pada tahap pembatas laju
$C_{Ni,f}$: Karbon yang terlarut dalam nikel di depan partikel, tepat di bawah tepi tenunan yg dianyam
$C_{Ni,r}$: Karbon yang terlarut dalam nikel di bagian belakang partikel (sisi support)
$C_{Ni,sat}$: Karbon jenuh dalam nikel, $\text{molC}\cdot(\text{m}^3)^{-1}$
$C_{Ni,nuel}$: Karbon di dalam nikel selama nukleasi, $\text{molC}\cdot(\text{m}^3)^{-1}$
Ca	: Bilangan Carberry
d_h	: Diameter hidrolis (m)
d_p	: Diameter substrat plate (m)
d_t	: Diameter tabung reaktor (m)
D_{AB}	: Koefisien difusivitas biner antara gas umpan (CH_4) dan produk (H_2) (m^2/detik)
D_{eff}	: Difusivitas efektif (m^2/detik)
F	: Laju alir molar mol/menit
h	: koefisien perpindahan panas konveksi ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$)
k	: Konduktivitas termal fluida (metana) ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
kf	: Koefisien perpindahan massa (m/detik)
l	: Lebar substrat plate (m)
L	: Panjang karakteristik substrat katalis (m)
n	: Orde reaksi
Nu	: Bilangan Nusselt
p	: Panjang substrat plate (m)
P	: Tekanan (atm)
Pr	: Bilangan Prandtl
Q	: Laju alir volumetrik (ml/menit)
R	: Kontanta gas ideal ($\text{kJ}/\text{mol}\cdot\text{K}$)
Re	: Bilangan Reynold
S	: Selektivitas
Sc	: Bilangan Schmidt
Sh	: Bilangan Sherwood
t	: Tinggi substrat plate dan waktu (m dan menit)

T_b	: suhu bulk (K)
T_s	: suhu permukaan katalis (K)
v_{CH_4}	: Kecepatan superficial CH_4 (m/detik)
V_P	: Volume substrat plate (m^3)
W	: Berat substrat plate (kg)
X	: Konversi
y	: Fraksi Mol
β_e	: Bilangan Prater
β_i	: Bilangan Prater
ϵ_b	: Fraksi kekosongan
ρ_{CH_4}	: Densitas CH_4 (kg/m^3)
η	: Faktor koreksi efektivitas katalis
μ_{CH_4}	: Viskositas fluida CH_4 (kg/m.detik)
λ_e	: Konduktivitas termal efektif pada partikel solid (W/m.K)
$-\Delta H$: Entalpi reaksi (kJ/mol)
Φ	: Bilangan Weisz-Prater
I	: Inti aktif katalis
c_A	: konsentrasi A
v	: kecepatan superficial
\mathcal{D}_{AB}	: koefisien difusivitas gas A terhadap B
$x, y, z, r,$: arah
θ, ϕ	
C_v	: kapasitas panas
ρ	: massa jenis campuran
T	: suhu
k	: konduktivitas termal
μ	: viskositas
p	: tekanan
$p_{cA,B}$: tekanan kritis senyawa
$T_{cA,B}$: suhu kritis senyawa
$M_{A,B}$: 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
k	: konduktivitas termal
C_p	: kapasitas panas
M	: massa molekul relatif

ρ_b	:	densitas
R	:	konstanta ksetimbangan gas
Cp_{mix}	:	kapasitas panas campuran
$Cp_{i,j}$:	kapasitas panas komponen
$x_{i,j}$:	fraksi mol komponen
Mr_{mix}	:	massa molekul relatif campuran



BAB I

PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang

Perkembangan teknologi nano membuka jalan bagi industri semikonduktor karena teknologi nano dapat mewujudkan *chip* yang berukuran lebih kecil dengan biaya produksi yang lebih rendah, namun memiliki kemampuan yang lebih tinggi dibandingkan teknologi yang ada [1]. *Carbon nanotube* (CNT) merupakan material yang banyak menjadi obyek penelitian di bidang teknologi nano. CNT memiliki struktur yang unik, sifat mekanik dan sifat elektrik yang unggul serta kekuatan yang tinggi. CNT berpeluang untuk aplikasi baru seperti penyimpanan hidrogen, adsorben, katalis, elemen penguat pada komposit, *field-emission display*, *microscope tip*, *terabit memory*. [2-8]

Salah satu alternatif untuk produksi CNT adalah dekomposisi katalitik metana, (*catalytic decomposition of methane* = CDM), melalui reaksi :



Proses ini berlangsung pada suhu yang lebih rendah dengan kebutuhan energi yang lebih sedikit dibandingkan dengan proses *steam reforming of methane* [2-3, 9-11] dan mengkonversi unsur karbon menjadi material adi, CNT.

Hasil penelitian terdahulu memperlihatkan bahwa katalis multimetal Ni-Cu-Al merupakan katalis CDM yang paling baik ditinjau dari kualitas produk CNT maupun selektivitas hidrogen serta stabilitas. Promotor tekstural alumina berperan sebagai *metal-support interaction* (MSI) untuk mencegah terjadinya *sintering* yang membuat diameter partikel Ni tetap kecil [10]. Promotor struktural Cu mempunyai peran memperbaiki morfologi permukaan katalis Ni-Al, karena partikel Cu akan menyisip diantara partikel Ni dan Al [12]. Penelitian ini akan menggunakan katalis Ni-Cu-Al.

Berdasarkan jumlah cangkang (*shell*) yang dibentuknya, ada dua golongan utama CNT: *single walled carbon nanotubes* (SWCNT) yang hanya membentuk satu cangkang dan *multiwalled nanotubes* (MWCNT) yang membentuk lebih dari satu cangkang berlapis [13-15]. Teknologi produksi SWCNT dan MWCNT akan efektif jika perkembangannya didasarkan pada mekanisme nukleasi dan

pertumbuhan CNT. Namun kinetik dan mekanisme pertumbuhan CNT tidak tersedia untuk katalis Ni-Cu-Al [16]. Metode analisis kinetika mikro dimana penentu laju reaksi bertumpu pada mekanisme reaksi diharapkan dapat berlaku pada kondisi operasi yang lebih lebar. Unjuk kerja reaksi, yaitu konversi dan selektivitas, sangat ditentukan oleh sifat termodinamika reaksi dan kinetika reaksi. Pengetahuan kedua sifat tersebut sangat diperlukan, terutama dalam kegiatan *scale-up*, perancangan reaktor, evaluasi unjuk kerja reaksi, dan pengendalian kondisi reaksi. Metode analisis kinetika yang banyak digunakan adalah metode analisis kinetika mikro yang berdasarkan pada reaksi-reaksi kimia elementer yang terjadi pada permukaan katalitik selama siklus katalitik terjadi [17-20].

Praswasti dkk. [21] melakukan penelitian studi kinetika intrinsik reaksi dekomposisi katalitik metana. Pada awalnya katalis Ni-Cu-Al dipreparasi dengan metode sol-gel yang melapisi katalis pada pelat sejajar, namun katalis ini sulit mengatasi limitasi tahanan internal. Selain itu penggunaan gas kromatografi yang tidak *on-line* dengan komputer membuat dilakukannya pendekatan neraca karbon terhadap waktu (pendekatan dinamik) untuk deposisi karbon. Oleh karena itu, kinetika dengan internal reaktor berupa pelat sejajar yang dilapisi katalis tersebut perlu diverifikasi. Verifikasi dilakukan melalui pendekatan kinetika reaktor diferensial dengan internal reaktor berupa katalis bentuk bola. Namun studi kinetika ini pun tidak mampu mengamati pertumbuhan CNT setiap waktu. Pada akhirnya penelitian studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana ini, menggunakan sebuah unit reaktor yang dilengkapi dengan '*microbalance*'. *Microbalance* merupakan sebuah instrumen yang dapat mengukur banyaknya dan laju perubahan suatu material sebagai fungsi waktu atau suhu pada tekanan atmosfer. *Microbalance* mempunyai kemampuan seperti *thermal gravimetric analysis* (TGA) yang dapat mengukur dan mengetahui komposisi suatu material pada suhu yang mencapai hingga 1000 °C.

Salah satu faktor yang mempengaruhi pertumbuhan CNT dan kemurnian produk H₂ adalah jenis reaktor. Reaktor unggun diam (*fixed bed reactor*) mengalami penyumbatan akibat deposisi karbon pada katalis yang menyebabkan kenaikan jatuh tekan (*pressure drop*) [11, 22]. *Spouted bed Reactor* digunakan Muradov [23], menghasilkan pencampuran katalis yang tidak merata (homogen)

sehingga menghasilkan konversi metana yang sangat kecil. Muradov [24]; Wang [25]; Qian [26]; Muradov [18]; Dunker, Alan M. [27]; Morancais [28]; Pinilla, J.L. [22], menggunakan reaktor *fluidized bed* (FBR) sebagai alternatif untuk operasi skala besar menggantikan reaktor unggun tetap. FBR sesuai untuk reaksi kontinu dan mampu mengikis partikel karbon dari reaktor sehingga mencegah terjadinya deposit karbon, tetapi laju alir umpan sulit dikontrol karena perubahan ukuran partikel katalis selama reaksi dan aglomerasi serta perekatan (*sticking*) dari partikel-partikel nano. FBR hanya mampu memproduksi CNT skala besar bila menggunakan kandungan hidrogen yang tinggi.

Muharam dan W. Purwanto [29] dalam rangka mengatasi masalah di atas menggunakan reaktor katalitik terstruktur, *gauze* model *wire*, skala kecil (diameter 1 cm) untuk reaksi dekomposisi metana. Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaktor katalis terstruktur *gauze* dengan diameter 4,5 cm dan panjang 30 cm dapat mengatasi permasalahan penyumbatan (*pressure drop*) yang terjadi pada reaktor unggun diam. Katalis Ni-Cu-Al yang melapisi *gauze* mampu bertahan sampai lebih dari 33 jam dengan konversi metana tertinggi, yang diperoleh pada suhu 700°C, adalah 94.87% ; kemurnian hidrogen mencapai 95.14%, dan *yield* karbon 200 gram karbon/gram katalis [30]. Dilihat dari konversi metana dan *yield* karbon, maka hasil yang didapatkan reaktor katalis terstruktur *gauze* ini cukup baik. Akan tetapi, kualitas nanokarbon yang dihasilkan tidak seragam (*well-aligned*). Selain itu, kelemahan reaktor jenis ini adalah *voidage* yang besar sehingga *loading* katalis per satuan volume kecil dan biaya tinggi [31].

Muharam dan W. Purwanto [32] melakukan modifikasi reaktor *gauze* menjadi reaktor terstruktur pelat sejajar yang memiliki permukaan datar dengan tujuan meningkatkan *loading* katalis. Selain itu reaktor bentuk ini akan meningkatkan luas permukaan kontak antara umpan metana dengan katalis yang terdapat pada substrat katalis sehingga konversi metana yang diperoleh menjadi lebih besar dan pertumbuhan nanokarbon pada substrat lebih rapih sehingga kualitas nanokarbon yang dihasilkan lebih baik. Di samping itu, pelapisan katalis pada substrat pelat dilakukan untuk menghindari terbentuknya gumpalan katalis pada substrat seperti yang sering terbentuk pada bagian siku *wire*

Scale up, perancangan, dan optimasi reaktor katalitik dapat berjalan dengan efektif, akurat dan efisien bila dilakukan penggabungan (*coupling*) model kinetika intrinsik dengan persamaan peristiwa perpindahan [33-34]. Penggabungan ini sangat berharga karena aspek-aspek ini saling tergantung (*dependent*). Masing-masing aspek mempengaruhi perilaku reaktor katalitik secara signifikan untuk optimisasi dan peningkatan kinerja reaktor [31, 33]. Reaktor katalis terstruktur pelat sejajar mempunyai katalis yang terdefinisi dengan jelas (*well-defined*). Artinya, laju proses perpindahan massa, panas dan momentum berpengaruh terhadap pola aliran. Reaktor ini dimodelkan tiga dimensi (3D) dengan menggunakan *computational fluid dynamics* (CFD) bernama COMSOL. Pada penelitian ini, fenomena yang terjadi dalam reaktor diekspresikan dalam persamaan matematis yang harus diselesaikan secara simultan untuk mendapatkan informasi mengenai pengaruh variabel proses reaktor terstruktur pelat sejajar melalui reaksi dekomposisi metana. Selanjutnya untuk memperoleh hasil yang akurat, model akan divalidasi dengan hasil eksperimen [32].

I.2. Rumusan Permasalahan

Rumusan masalah penelitian ini berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan di atas adalah :

- Bagaimana model kinetika intrinsik reaksi dekomposisi katalitik metana menggunakan katalis Ni-Cu-Al ?
- Bagaimana model reaktor katalis terstruktur pelat sejajar untuk reaksi dekomposisi katalitik metana yang valid ?
- Bagaimana pengaruh variabel proses terhadap hasil CNT ?

I.3. Tujuan Dan Hipotesis Penelitian

Tujuan umum penelitian ini mendapatkan *multi wall carbon nanotube* (MWCNT) melalui reaksi dekomposisi metana dengan katalis Ni-Cu-Al dan mendapatkan profil kinerja reaktor katalis terstruktur pelat sejajar.

Tujuan khusus yang ingin dicapai ialah :

- Mendapatkan model kinetika dekomposisi metana dengan katalis Ni-Cu-Al menggunakan metode analisis kinetika mikro.
- Mendapatkan model reaktor katalis terstruktur pelat sejajar yang valid untuk reaksi dekomposisi katalitik metana.

Hipotesis penelitian adalah :

- Pendekatan kinetika intrinsik mikro menggunakan *microbalance* menghasilkan persamaan kinetika yang akurat.
- Pemodelan reaktor katalitik terstruktur pelat sejajar 3D dapat digunakan sebagai alat bantu untuk mendesain reaktor katalitik terstruktur pelat sejajar.

I.4. Batasan Masalah

1.4.1. Studi Kinetika :

1. Sumber karbon yang digunakan adalah metana.
2. Studi kinetika intrinsik dilakukan pada rentang suhu reaksi 500 °C sampai dengan 750 °C pada tekanan atmosferik (1 atm).
3. Katalis yang digunakan adalah nikel sebagai inti aktif dengan penambahan tembaga sebagai *structural promoter (second metal)* dan alumina sebagai *textural promoter* dengan komposisi 2 : 1 : 1 (Ni : Cu : Alumina).
4. Preparasi katalis dilakukan dengan metode kopresipitasi .
5. Karakterisasi katalis yang dilakukan adalah XRF, XRD, AAS, SEM dan TEM.
6. Tekanan parsial CH₄ dan H₂ diperoleh dengan menganalisa produk reaksi dengan gas kromatografi.
7. Studi kinetika intrinsik yang dilakukan adalah dengan menggunakan metode analisa kinetika mikro.

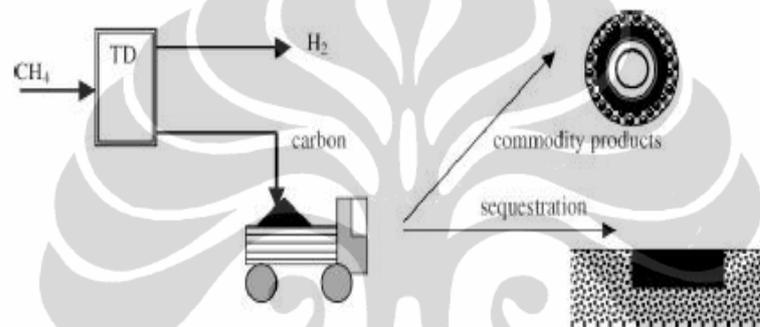
1.4.2. Model Reaktor :

1. Model tiga dimensi (3D).
2. Reaktor yang digunakan adalah reaktor berbentuk tubular.
3. Katalis yang digunakan berbentuk pelat sejajar.
4. Sistem yang digunakan keadaan tunak.
5. Data laju reaksi intrinsik menggunakan kinetika intrinsik yang diperoleh dalam penelitian studi kinetika
6. Koping persamaan neraca massa, neraca energi dan neraca momentum.
7. Aliran di dalam reaktor merupakan aliran laminar.
8. Kinerja reaktor yang dievaluasi adalah profil kecepatan dan temperatur.
9. Sistem ditinjau menjadi dua bagian, yaitu skala reaktor dan skala pelat sejajar.
10. Katalis tidak berpori sehingga reaksi diasumsikan terjadi pada permukaan katalis.
11. Model dan simulasi diselesaikan dengan menggunakan *COMSOL Multiphysics*.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Dekomposisi katalitik metana (CDM) merupakan salah satu cara mengatasi masalah emisi karbondioksida yang termasuk strategi dekarbonisasi langsung (*direct decarbonization strategy* = DD). Strategi ini melibatkan dekomposisi termal (TD) (atau perengkahan, pirolisis) dari metana dan hidrokarbon lain dalam udara dan atau lingkungan bebas air dengan skema konsep DD adalah:



Gambar 2.1 Skema Konsep Dekarbonisasi Metana [24]

Bahan bakar fosil dalam konteks suplai energi dan pengembangan hidrogen jangka pendek dan menengah masih memainkan peranan utama karena pendekatan teknologi proses produksi hidrogen berbasis energi terbarukan seperti solar fotokimia, biomassa, tidak menarik ditinjau dari segi biaya yaitu tidak akan menurunkan biaya hidrogen secara signifikan [35-36]. Di sisi lain ketersediaan cadangan gas skala kecil yang belum dimanfaatkan dan besarnya gas suar hampir 5% dari produksi gas bumi di Indonesia merupakan permasalahan yang perlu segera diatasi dalam rangka memonetisasi cadangan gas bumi dan mengurangi emisi gas suar [11].

Metana dipilih sebagai reaktan karena metana merupakan hidrokarbon dengan perbandingan hidrogen/karbon yang paling tinggi dan bisa langsung didapat dari alam tanpa harus diolah terlebih dahulu sehingga mengurangi biaya produksi. Dekomposisi didefinisikan sebagai salah satu 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. Dekomposisi metana melibatkan pemutusan ikatan rantai H-C dari metana menjadi komponen yang lebih sederhana yaitu hidrogen dan karbon, dengan reaksi seperti pada persamaan (1.1):



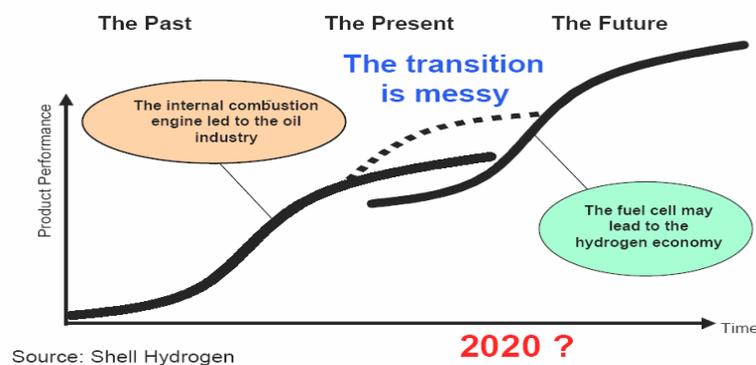
Reaksi dekomposisi metana adalah proses endotermis yang membutuhkan energi per mol hidrogen yang dihasilkan adalah 37,8 kJ/mol H₂ lebih kecil dibandingkan dengan proses reformasi kukus (*steam reforming process*) (63,3 kJ/mol H₂). Akibat proses yang relatif sedikit endotermis ini, maka kebutuhan energinya lebih kecil 10% dari panas pembakaran metana yang diperlukan untuk berlangsungnya proses. Selain itu dekomposisi metana tidak melibatkan reaksi lanjut untuk mengkonversi CO yaitu reaksi *water gas shift* ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) [37] karena dekomposisi metana langsung mengkonversi unsur karbon menjadi material adi, *carbon nanotube* (CNT), yang termasuk jenis *clean carbon*. Karbon ini dapat digunakan sebagai produk komoditi atau disimpan (*sequestration*) untuk masa mendatang.

Dekomposisi metana bukan proses baru, sebelumnya dekomposisi metana secara termal telah dilakukan untuk menghasilkan hidrogen dan karbon hitam (*thermal black process*). Proses ini berlangsung semi-kontinu dengan menggunakan dua reaktor tandem bersuhu tinggi (1400 °C). Dalam perkembangannya dekomposisi berlangsung pada suhu rendah ≥ 900 °C dengan menggunakan katalis logam seperti Sn atau Cu. Tantangan utama proses ini adalah deaktivasi katalis yang disebabkan oleh tertutupnya permukaan katalis oleh karbon. Sehingga pengembangan penelitian dengan bermacam-macam katalis (Ni, Fe, Co, Pd dan lain-lain) lebih dikembangkan dalam rangka menurunkan suhu dekomposisi metana dan pemecahan deaktivasi katalis.

2.1. Hidrogen

Hidrogen telah digunakan bertahun-tahun sebelum akhirnya dinyatakan sebagai unsur yang unik oleh Cavendish di tahun 1776. (Yunani *hydro*=air, dan *genes*=pembentukan). Hidrogen adalah nama yang diberikan oleh Lavoisier dan hidrogen adalah unsur yang terbanyak dari semua unsur di alam semesta. Elemen-elemen yang berat pada awalnya dibentuk dari atom-atom hidrogen atau dari elemen-elemen yang mulanya terbuat dari atom-atom hidrogen. Walau pun demikian, kita sangat jarang menemukan hidrogen di atmosfer bumi. Sebagai gas yang paling ringan, hidrogen berkombinasi dengan elemen-elemen lain — kadang-kadang secara eksplosif — untuk membentuk berbagai senyawa. Di bumi hidrogen banyak ditemukan sebagai senyawa (air) di mana atom-atomnya bertaut dengan atom-atom oksigen. Atom-atom hidrogen juga dapat ditemukan di tumbuhan, *petroleum*, arang, dan lain-lain. Hidrogen paling banyak diproduksi dari gas alam (48%), dan merupakan elemen paling ringan di dunia (berat atom = 1 g/mol), sehingga kemampuan difusinya sangat tinggi.

Hidrogen menawarkan keuntungan sebagai sumber energi yang ramah lingkungan dan tanpa polusi. Seperti terlihat pada Gambar 2.2, hidrogen diharapkan dapat memainkan peranannya menuju ekonomi hidrogen di tahun 2020. Konsep ekonomi hidrogen ini didasarkan pada tiga (3) aspek penggunaan hidrogen sebagai bahan bakar untuk keperluan energi yaitu produksi, penyimpanan dan distribusi [38]. Pada masa transisi, pencapaian ketiga aspek ini belum dapat digunakan dan diaplikasikan untuk masyarakat, teknologi yang ada untuk produksi dan penyimpanan belum ekonomis dan infrastruktur distribusi masih dalam pembangunan [39].



Gambar 2.2. Rute menuju Ekonomi Hidrogen [35]

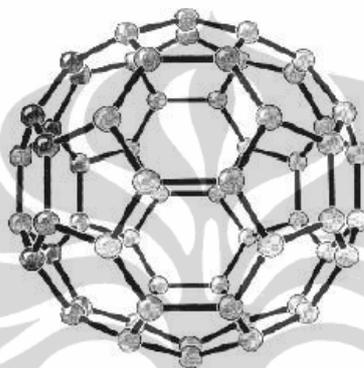
Hidrogen sebagai hasil dekomposisi katalitik dari gas alam (CDNG) banyak digunakan untuk mengikat nitrogen dengan unsur lain dalam proses Haber (memproduksi amonia) dan untuk proses hidrogenasi lemak dan minyak. Hidrogen juga digunakan dalam jumlah yang banyak dalam produksi methanol, di dealkilasi hidrogen (*hydrodealkylation*), katalis *hydrocracking*, dan sulfurisasi hidrogen. Kegunaan-kegunaan lainnya termasuk sebagai bahan bakar roket, memproduksi asam hidroklorida, mereduksi bijih-bijih besi dan sebagai gas pengisi balon.

Hidrogen dapat pula digunakan sebagai bahan bakar reaktor fusi (masih tahap pengembangan), dan sebagai sumber bahan baku pembuatan hidrokarbon (BBM sintetis). Baterai yang berbahan bakar hidrogen (*hydrogen fuel cell*) adalah teknologi baru yang sedang dikembangkan, di mana tenaga listrik dalam jumlah besar dapat dihasilkan dari gas hidrogen.

Kemurnian hidrogen sebagai bahan bakar sangat tergantung pada jenis sel bahan bakarnya. Sel bahan bakar yang bekerja pada suhu tinggi bisa mentolerir kehadiran CO_x (CO dan CO_2), tetapi sel bahan bakar yang bekerja pada suhu rendah sulit mentolerir kehadiran CO. Hal ini terjadi karena CO memiliki kecenderungan teradsorp di permukaan katalis elektrodanya, seperti Pt dan Ru sehingga menutupi daerah tempat hidrogen bereaksi. CO juga menjadi racun yang kuat pada skala 10 ppm [40]. Pemurnian CO ini memerlukan metode yang kompleks dan mahal. Reaksi dekomposisi katalitik metana ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) menghasilkan hidrogen berkualitas tinggi dan mampu mengkonversi unsur karbon menjadi CNT [37].

2.2. Nanokarbon

Pada tahun 1985, Richard E Smalley, Robert F Curl, Jr (keduanya dari Rice University, Houston, Amerika Serikat), dan Sir Harold W Kroto (dari University of Sussex, Brighton, Inggris) menemukan struktur karbon murni yang tersusun atas 60 atom karbon (C₆₀) [13, 41]. Penemuan ini cukup menarik mengingat selama ini hanya ada dua bentuk unsur karbon murni (karbon kristalin) yang dikenal yaitu grafit dan intan [13].



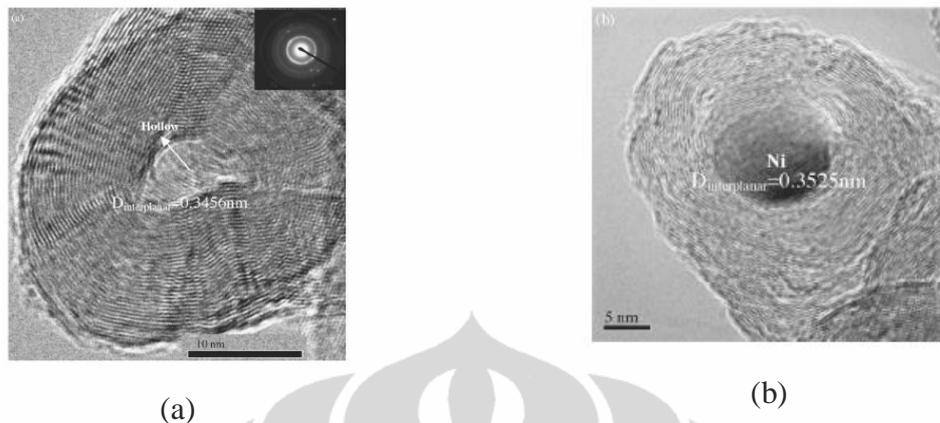
Gambar 2.3. Struktur molekul *buckminsterfullerene* (sebuah *bucky ball*) [13, 41]

Struktur C₆₀ tersebut diberi nama *buckminsterfullerene* atau disebut juga *bucky ball* (Gambar 2.3). Nama ini dipilih karena strukturnya menyerupai bangunan berkubah seperti bola yang dirancang oleh seorang arsitek Amerika Serikat, R Buckminster Fuller untuk World Exhibition 1967 di Montreal, Kanada [41]. Penemuan yang dipublikasikan dalam *Journal Nature* pada tanggal 14 November 1985 ini mengantarkan mereka memperoleh hadiah Nobel Kimia pada tahun 1996. Dalam perkembangan berikutnya, molekul C₆₀ ini lebih dikenal dengan nama *fullerene*. Selanjutnya nama ini digunakan untuk menamai molekul-molekul serupa yang ditemukan sesudahnya, seperti C₇₀, C₇₄, dan C₈₂ [42].

Penemuan *fullerene* ini kemudian memicu ditemukannya material baru seperti :

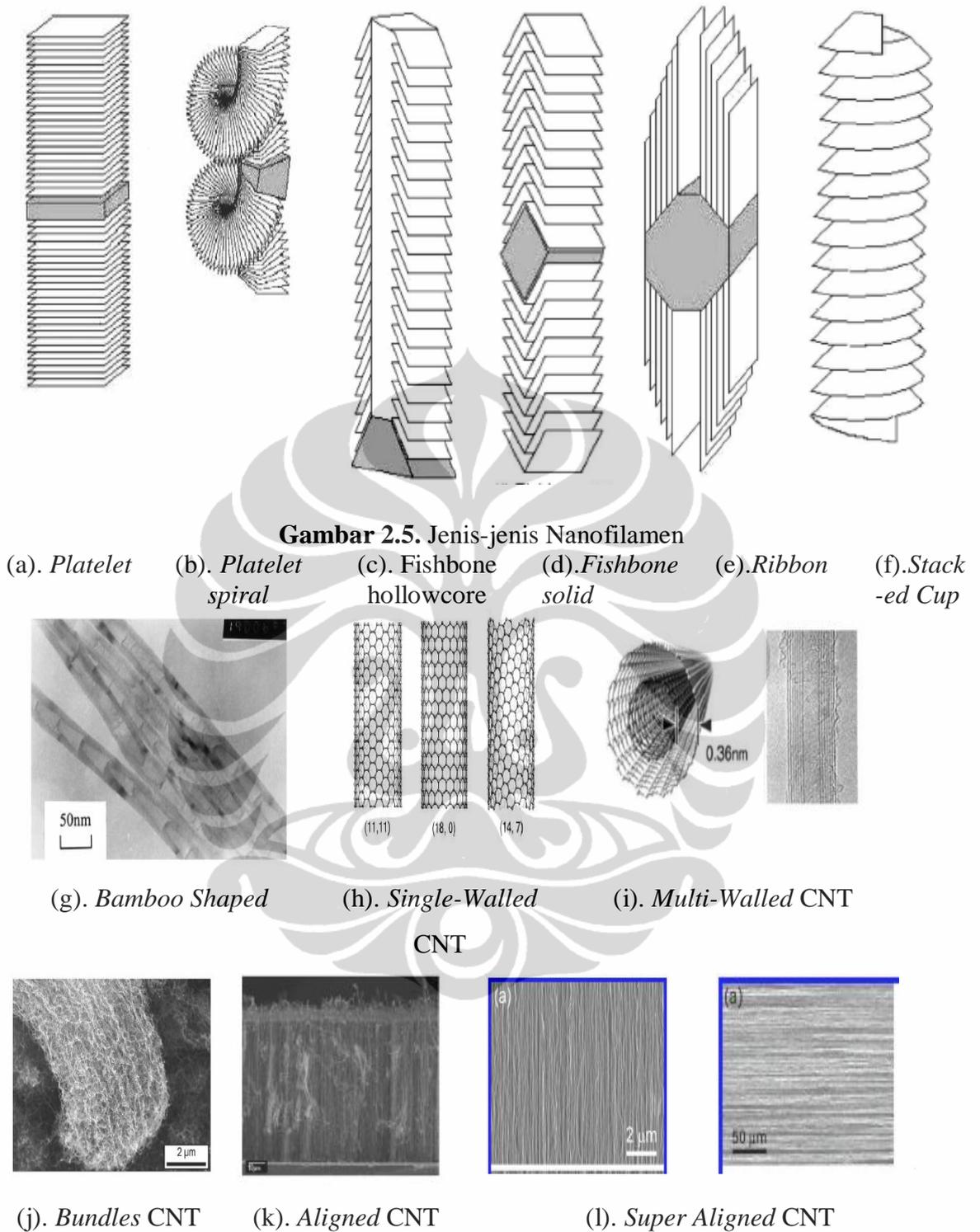
- a. Carbon onions yang terdiri dari beberapa lapisan karbon yang konsentrik di sekeliling inti kosong (*hollow core*). Diameter *hollow core* dari *carbon onions* < 5 nm dan sangat tidak teratur (Gambar 2.4a). Bentuk *carbon onions* sangat bervariasi tergantung bentuk katalis: lapisan grafit yang konsentrik seperti bola (*quasi-spherical*) (Gambar 2.4b) dan lembaran grafit yang

digulung mengelilingi partikel bola dan menunjukkan bulatan yang sama [43-44].



Gambar 2.4. Carbon onions (a). Hollow core (b). quasi-sphere [43]

- b. Karbon nanofilamen adalah nanokarbon berbentuk filamen. Secara umum karbon nanofilamen terdiri dari *carbon nanofiber* (CNF) dan *carbon nanotubes* (CNT). Bentuk-bentuk filamen yang diterima secara umum adalah:
- *Platelet carbon nanofibers* (*Platelet CNF*), berupa lapisan grafit kecil yang tegak lurus dengan arah aksial fiber (Gambar 2.5a). Nanofibers ini harus memiliki hidrogen atau atom lainnya dalam jumlah tak terbatas untuk stabilisasi piringan (*plate*). *Platelet CNF* dapat berbentuk spiral (Gambar 2.5b). Biasanya partikel padatan berada pada bagian tengah [37].
 - Fishbone CNF, lapisan grafit yang memiliki kemiringan dari sumbu aksialnya dan dapat berinti kosong (*hollow core*) (Gambar 2.5c) maupun berinti padatan (*solid core*) (Gambar 2.5d). Seperti *platelet*, juga dibutuhkan hidrogen untuk menstabilkan bagian ujungnya [37].
 - *Ribbon CNF*, berupa lapisan grafit yang lurus dan tidak tergulung yang posisinya sejajar dengan sumbu aksial fiber (Gambar 2.5e) [37].
 - *Stacked cup CNF* berupa lapisan spiral grafit yang kontinu sepanjang sumbu aksial fiber (Gambar 2.5f) [37].
 - *Bamboo-shaped carbon filament*, berbentuk seperti bambu dan banyak terdapat ruang kosong dan sambungan-sambungan (*joint-joint*) (Gambar 2.5g) [45-46].



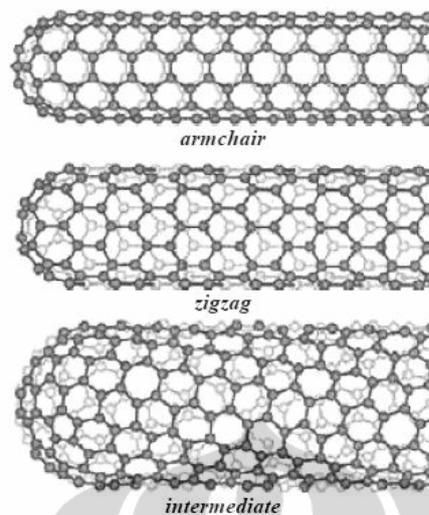
- *Carbon nanotubes* (CNT) , merupakan lapisan grafit yang berbentuk silinder (pipa). CNT dapat berupa *single walled carbon nanotubes* (SWCNT) yang hanya berupa satu lapis lembaran grafit seperti pada Gambar 2.5h maupun *multi-walled carbon nanotubes* (MWCNT) yang

terdiri dari berlapis-lapis lembaran grafit yang konsentrik seperti pada 2.5i.

- *Bundles, Aligned, Super-aligned CNT* (Gambar 2.5j, k, l) adalah material tipe baru. Tanpa tambahan media listrik, CNT tidak akan berbaris (*aligned*) dan tidak membentuk *bundles* maupun *super-aligned*. Pengaruh uap air sangat tinggi dalam pertumbuhan ketiga bentuk material baru ini [47-49]. Gas Argon harus ditambahkan dalam umpan campuran hidrokarbon dan Hidrogen untuk memulai pertumbuhan *super-aligned* CNT. Tahap pemanasan Argon, krusial untuk pertumbuhan ini. Jadi gas ambien mempengaruhi proses nukleasi *super-aligned* CNT secara dominan [49]. Untuk optimisasi faktor operasi, biasanya memerlukan *wafer* silikon atau *sapphire* sebagai substrat untuk pertumbuhan *aligned* dan *super-aligned*. Untuk pertumbuhan *bundles* CNT, selain kedua *wafer* tersebut, dapat pula digunakan *quartz* [47-48]. Ketiga bentuk ini, secara satuannya dapat berbentuk SWCNT maupun MWCNT.

SWCNT terdiri dari dua bagian terpisah dengan sifat fisik dan kimia yang berbeda. Yang pertama adalah bagian dinding tabung dan kedua adalah bagian penutup tabung. Struktur bagian penutup tabung serupa dengan *fullerene* di mana atom karbon membentuk ikatan heksagonal dan pentagonal pada bagian penutup (*end caps*). Kombinasi dari bentuk pentagon dan heksagon ini menghasilkan bentuk penutup tabung setengah bola yang stabil [50].

Diameter CNT bergantung pada *semi-fullerene* yang ada pada bagian penutupnya [14]. Jenis CNT ini memiliki diameter yang bervariasi antara 0,4 nm dan 2,5 nm dan panjang beberapa mikrometer sampai beberapa milimeter. Karena diameternya yang sangat kecil, karbon jenis ini banyak diaplikasikan sebagai *hydrogen storage* untuk *fuel cell*. SWCNT memiliki 3 jenis bentuk struktur yang berbeda antara lain: (11,11) *armchair type*, *zig-zag type*, dan *intermediate/Chiral/helical type* (Gambar 2.6.).



Gambar 2.6. Struktur SWCNT [13-14]

MWCNT merupakan SWCNT yang tersusun secara aksial konsentrik. Panjang dan struktur MWCNT berbeda dengan SWCNT dan karakteristiknya pun berbeda. Jarak antara satu SWCNT dengan yang lainnya adalah sekitar 0,36 nm (Gambar 2.5i). Lapisan grafit pada MWCNT bervariasi jumlahnya dari dua hingga beberapa puluh lapisan, sehingga memungkinkan diameternya mencapai 100 nm [51]. Pada MWCNT, meskipun terjadi interaksi antar cangkang yang mempengaruhi sifat listriknya, biasanya pengaruhnya dapat diabaikan. [14, 50].

MWCNT lebih mudah diproduksi dan biaya produksinya lebih rendah. Biaya produksi SWCNT lebih tinggi karena diperlukan biaya tambahan untuk pemurniannya. SWCNT dan MWCNT akan memiliki kegunaan yang berbeda, sesuai dengan sifat-sifatnya. Di masa yang akan datang, MWCNT mungkin akan menjadi material yang dipilih untuk membangun struktur yang kuat (*structural reinforcement*), karena harganya murah dan kemurniannya tidak menjadi masalah. SWCNT mungkin akan lebih banyak digunakan untuk membangun sirkuit komputer [13].

2.3. Katalis

Masalah yang sering timbul pada reaksi dekomposisi metana adalah deaktivasi katalis yang terjadi akibat pembentukan karbon pada permukaan katalis [24, 52]. Karbon yang dihasilkan dari perengkahan metana akan membentuk deposit karbon yang dapat menutupi inti aktif katalis sehingga terjadi deaktivasi

katalis dan menurunnya *lifetime* katalis [44]. Katalis yang digunakan saat ini sangat mudah terdeaktivasi pada suhu tinggi, untuk menjaga stabilitas katalis maka penelitian yang dilakukan dijaga pada konversi metana rendah atau pun reaksi dilakukan pada suhu rendah (≤ 873 K) [40, 53-54] dengan memperkaya aliran gas metana, CH_4 dan senantiasa mengeluarkan hidrogen dari produk sehingga konversi metana menjadi lebih tinggi dari konversi kesetimbangan. Hal ini menyebabkan reaksi dapat terjadi pada suhu yang lebih rendah [40].

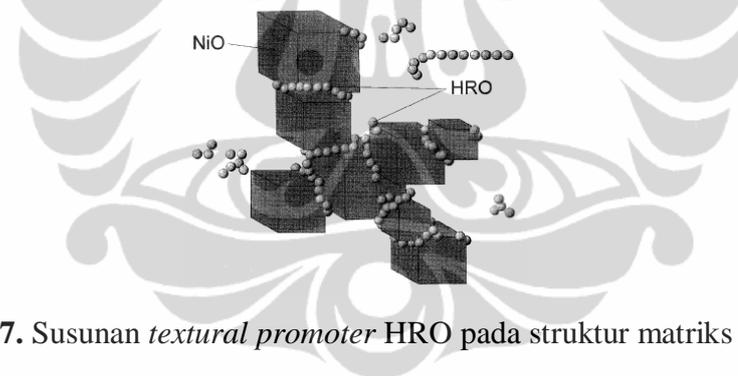
Katalis yang paling banyak digunakan sebagai inti aktif dalam dekomposisi metana berasal dari logam transisi Golongan VIII. Katalis yang digunakan untuk reaksi ini harus mampu memutus ikatan C-H yang terdapat dalam metana sehingga produk yang diinginkan dapat terbentuk. Kekuatan pemutusannya harus tinggi karena metana bersifat stabil dan sulit untuk diputuskan ikatannya. Perengkahan (*cracking*) dapat terjadi melalui mekanisme reaksi radikal bebas pada suhu tinggi dan dapat dipercepat dengan penggunaan katalis yang bersifat non-asam. Tetapi aktivitas terbaik diperoleh dengan penggunaan katalis yang bersifat asam dimana katalis tersebut mampu melakukan transfer proton yang amat berguna dalam penata-ulangan ion karbonium.

Logam Pd dan Rh mempunyai kekuatan dehidrogenasi tertinggi tetapi dari aspek harga, logam tersebut mahal, maka katalis yang digunakan dalam proses dekomposisi metana adalah katalis yang berbasis nikel (Ni). Penggunaan katalis berbasis Ni pada berbagai penelitian dekomposisi metana selain karena katalis yang paling aktif untuk reaksi dekomposisi katalitik metana diantara logam-logam lainnya; Ni sering digunakan sebagai inti aktif, karena memiliki kelebihan dari logam lain (seperti Fe dan Co) sebagai berikut [53]:

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

Namun Ni mudah terdeaktivasi dan sintering sehingga menyebabkan diameter partikel Ni membesar, hal ini akan mempengaruhi kualitas CNT [44, 55-56]. Beberapa penelitian katalis berbasis nikel selanjutnya diarahkan untuk mengatasi deaktivasi dan terjadinya sintering [6, 9-11, 53, 56-57]. Penambahan promotor pada saat preparasi dalam jumlah yang relatif sedikit meningkatkan aktivitas, selektivitas, ataupun stabilitas. Secara umum, promotor dapat diklasifikasikan menjadi dua yaitu *textural promoter* dan *structural promoter*.

Textural promoter lebih bersifat sebagai penstabil (*stabilizer*), yang merupakan bahan *inert* yang mencegah terjadinya *sintering* pada partikel katalis yang berbentuk mikrokristal. *Sintering* ini dapat menyebabkan penurunan luas inti aktif katalis. Gambar 2.7 memperlihatkan material-material sebagai *textural promoter* memisahkan partikel-partikel inti aktif katalis dengan cara berada di antara partikel yang satu dengan yang lain [56]. Hal ini menyebabkan tidak terjadinya kontak antara partikel-partikel tersebut sehingga bergabung menjadi satu [57].



Gambar 2.7. Susunan *textural promoter* H₂O pada struktur matriks NiO [57]

Penggunaan *textural promoter* pada katalis berbasis Ni sangat signifikan. Apabila digunakan *textural promoter*, ukuran rata-rata partikel NiO tidak berubah selama kalsinasi hingga 800 °C. Sebaliknya, apabila tidak digunakan *textural promoter*, ukuran partikel meningkat menjadi lima kali setelah kalsinasi pada suhu yang sama [57].

Agar efektif, ukuran *textural promoter* harus lebih kecil daripada inti aktif [53, 57]. Selain itu, juga harus terdispersi dengan baik, dan tidak bereaksi atau membentuk larutan padat dengan inti aktif katalis, serta memiliki titik lebur yang tinggi karena jumlahnya yang sedikit [53].

Tabel 2.1. *Textural promoter* dan titik leburnya [58]

Oksida Logam	Titik Lebur (°C)	Oksida Logam	Titik Lebur (°C)
Al ₂ O ₃	2027	CeO ₂	2600
SiO ₂	1700	MgO ₂	2802
ZrO ₂	2687	TiO ₂	1855
CrO ₂	2435	-	-

Penambahan *textural promoter* yang banyak digunakan adalah senyawa *hard to reduce oxide* seperti : Al₂O₃ [10-12], SiO₂ [57-58], MgO [47, 57-58], Nb₂O₅ [59]. Penyangga dapat menentukan jenis produk nanokarbon yang dihasilkan. Biasanya penyangga alumina akan menghasilkan CNT sementara silika cenderung menghasilkan CNF [40, 60].

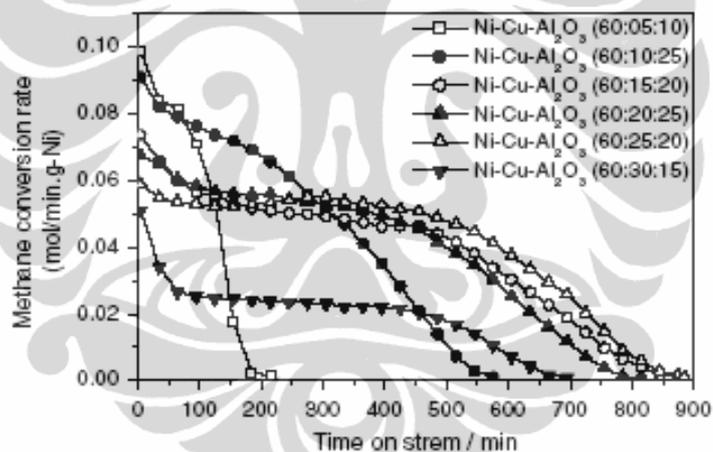
Structural promoter mempengaruhi sifat kimia dari katalis. Hal ini terjadi karena *structural promoter* mengubah komposisi kimia dari katalis. Penambahan *structural promoter* dapat mencegah terjadinya *sintering*. Dibanding logam Mo, pemakaian logam Cu lebih banyak digunakan dalam penelitian reaksi dekomposisi katalitik metana. Hal ini disebabkan sifat logam Cu yang memiliki afinitas yang tinggi terhadap struktur grafit yang dapat menghambat terbentuknya lapisan grafit pada permukaan inti aktif sehingga deaktivasi katalis yang disebabkan pembungkusan katalis akibat akumulasi karbon yang terlalu cepat dapat dihindari [10-12, 45, 59]. Selain itu, logam Cu memiliki titik leleh yang lebih rendah (1084 °C) daripada logam Mo (2623 °C) [12]. Hal ini memungkinkan terbentuknya katalis berfasa *liquid*, yang merupakan syarat terbentuknya karbon nanotube, pada suhu reaksi yang lebih rendah [45, 61]. Di samping itu Cu menambah mobilitas hidrogen dalam reaksi hidrogenasi katalitik sehingga meningkatkan *yield* hidrogen [12].

Dari hasil penelitian tersebut memperlihatkan bahwa katalis multimetall Ni-Cu-Al merupakan katalis yang paling baik ditinjau dari kualitas produk CNT maupun selektifitas hidrogen serta *life time*.

2.3.1. Aktivitas Dekomposisi Katalitik Metana pada Sistem Ni-Cu

Katalis dengan *life time* yang lebih lama dan yang bekerja pada suhu lebih besar dari 550 °C lebih disukai karena konversi metana lebih tinggi, pada suhu rendah konversi dibatasi secara termodinamika. Takenaka dkk. [62] melaporkan

katalis Ni-SiO₂-Al₂O₃ (4:0,5:1,5) menunjukkan *yield* karbon 144, 146, 37 dan 15 gC/gkat dengan konversi metana awal 7,1; 17,2; 42 dan 55,8% pada suhu reaksi 500, 550, 600 dan 650 °C. Berkenaan dengan hal ini, katalis Ni berpenyangga tidak dapat digunakan karena katalis terdeaktivasi dengan cepat dan memberikan *yield* karbon lebih rendah pada suhu lebih tinggi. Aplikasi *alloy* sebagai katalis membuka rute yang menarik untuk meningkatkan *yield* karbon dan stabilitas katalis pada suhu yang lebih tinggi dalam proses Dekomposisi Metana. Takenaka et.al juga melaporkan bahwa penambahan logam kedua pada sistem katalis memberikan perubahan signifikan dalam aktivitas dan stabilitas pada suhu yang lebih tinggi. Chen J. dkk, [12]; Reshetenko TV. dkk, [63]; Li Y dkk, [64]; Suelves dkk, [65]; dan Pinilla JL dkk, [22], menyatakan bahwa doping Cu meningkatkan kinerja katalis Ni secara signifikan pada suhu tinggi. Tetapi Cu berdiri sendiri menunjukkan kinerja katalitik buruk dalam reaksi dekomposisi.



Gambar 2.8. Laju Konversi metana sebagai fungsi waktu pada Ni-Cu-Al₂O₃; berat katalis = 20 mg, laju alir CH₄ = 30 cc/min, laju alir He = 30 cc/min; suhu reaksi 650 °C dan GHSV = 180 L/(jam.g-kat) [66]

Gambar 2.8. menunjukkan sampel Ni-Cu-Al₂O₃ (60:25:20) mempunyai aktivitas yang lebih baik dan berumur lebih lama dibanding sampel lain. Rasio Ni-Cu-Al₂O₃ (60:25:20) merupakan rasio komposisi optimal yang menunjukkan peningkatan aktivitas katalis dengan naiknya kandungan Cu. Rasio Ni-Cu-Al₂O₃ (60:30:15), lebih banyak mengarah pada penurunan aktivitas katalis secara drastis. Ashok dkk. juga mengusulkan bahwa Cu mempunyai afinitas tinggi dengan struktur grafit yang menghambat pembentukan lapisan grafit pada permukaan Ni.

Sehingga Cu menjadi komponen ketiga yang bagus dalam Ni-Al₂O₃ saat menggunakan jumlah yang tepat. Cu berperan sebagai dopan untuk meningkatkan kemisorpsi metana pada permukaan Ni yang bersih dan memfasilitasi pertumbuhan filamen [67-68].

Tabel 2.2. Reaksi Dekomposisi Metana dengan katalis Ni-Cu-Al₂O₃

Komposisi (rasio mol)	Suhu (°C)	Konversi CH ₄ (%)	Yield Karbon	Jenis Karbon*	Ref.
15:3:2	740	65	39	T	[12]
	700	60	280	T, F	[12]
	600	22	380	F	[12]
	500	10	167	F	[12]
	737	68	-	-	[3]
	600	20	585	F	[3]
	700	-	230	T	[45]
	730	-	16,7	T	[45]
	770	-	11	F	[45]
	800	-	6,2	T	[45]
2:1:1	740	55	152	T	[3, 12]
	750	70	191	T	[3]
	830	-	6,1	partikel karbon	[45]
3:2:2	740	48	42	T	[12]
1:1:1	740	50	41	F	[45]

*T = Karbon nanotube, F = Karbon nanofilamen

Dussault [69], melakukan penelitian dengan memvariasikan komposisi katalis Ni-Cu-Mg-Al dan metode preparasi katalis untuk mensintesis nanofilamen. Penelitian tersebut memperoleh hasil bahwa jika terdapat sedikit Cu maka ukuran partikel katalis dan diameter nanofilamen menjadi lebih kecil. Dengan komposisi Cu yang tinggi ternyata tidak dihasilkan produk karbon sama sekali. Aktifitas katalis tinggi diperoleh saat kandungan Cu rendah (< 0,2). Jadi terdapat batasan kandungan Cu dalam katalis.

Li, Yongdan [3]; Chen, Jiuling., [45]; Chen, Jiuling., [12] melakukan penelitian variasi komposisi katalis Ni-Cu-Al₂O₃. Penelitian menunjukkan konversi metana meningkat dengan naiknya suhu reaksi tetapi membuat stabilitasnya menurun. Penambahan Cu pada Ni-Al₂O₃ dapat membuat partikel katalis berada dalam keadaan *quasi liquid*, terlihat pada suhu 600-740 °C di mana konversi awal metana 60% dan konsentrasi hidrogen yang dihasilkan 70% dan *yield* karbon tergantung pada rasio komposisi katalis. Kecenderungan karbon menurun dengan naiknya kandungan Cu. Partikel katalis mudah terpotong

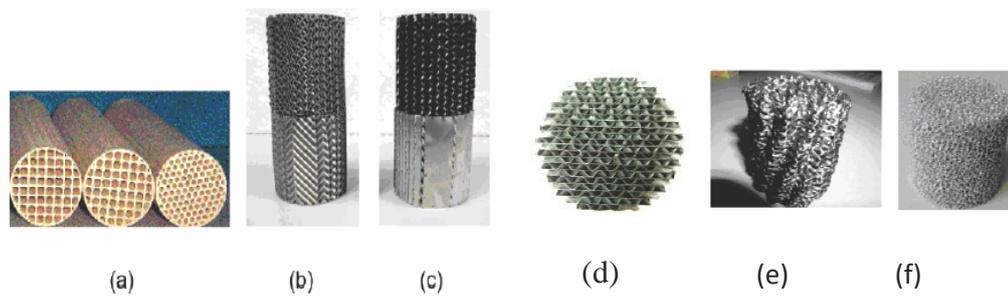
menjadi partikel kecil dan terbungkus dalam lapisan karbon saat katalis berada dalam keadaan *quasi liquid*. Hal inilah yang menjadi alasan katalis terdeaktivasi pada suhu tinggi. Komposisi terbaik penelitian katalis Ni-Cu-Al₂O₃ ini adalah 2:1:1 baik dari jumlah karbon yang didapat maupun dari kualitas karbon yang dihasilkan seperti terlihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.3 menunjukkan hasil penelitian reaksi dekomposisi metana dengan katalis berbasis Ni-Cu dalam berbagai suhu, jumlah katalis awal, laju alir, *space time* dan waktu reaksi. Di samping parameter kondisi operasi terlihat bahwa jenis katalis dan rasio Cu sangat mempengaruhi jumlah karbon yang terdeposisi.

Tabel 2.3. Reaksi Dekomposisi Metana dengan katalis berbasis Ni-Cu

Ref	Katalis	T (°C)	m _{cat} (g)	Laju alir (Ncm ³ min ⁻¹)	W/F (L.g _{cat} ⁻¹)	C _{dep} (gC.g _{cat} ⁻¹)	t (h)	r _C (gC.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)
[70]	75Ni-15Cu-Al ₂ O ₃	675	0,1	150	90	404	27,5	14,69
[70]	82Ni-8Cu-Al ₂ O ₃	675	0,1	150	90	150	9	16,67
[70]	62Ni-25Cu-Al ₂ O ₃	675	0,1	150	90	293	20	14,65
[12]	15Ni-3Cu-2Al	700	0,1	68	40,8	280	32,5	8,62
[71]	NiCuMg (2,4:0,6:1)	700	0,05	60	72	420	33	12,73
[71]	NiCuMg (2,4:0,6:1)	725	0,05	60	72	262,8	19	13,83
[12]	NiCuMg (2,4:0,6:1)	750	0,05	60	72	166,8	11	15,16
[59]	65Ni25Cu10 Nb ₂ O ₅	700	0,05		48	284	32	8,9
[65]	NiCuAl (78:6:16)	700	0,05	100	120	39	2,75	14,18
[65]	NiCuAl (78:6:16)	700	0,01	200	1200	141	1	141

Hasil penelitian ini digunakan untuk mengembangkan katalis Ni-Cu-Al yang dilapisi pada katalis terstruktur jenis monolith berbentuk pelat. Katalis terstruktur adalah katalis yang dibentuk dengan struktur tertentu sebagai alternatif pengganti katalis bentuk konvensional yang masih mempunyai kekurangan dalam aplikasinya. Contoh katalis terstruktur yang umum dipakai adalah sarang tawon (*honeycomb*) yang biasa diaplikasikan pada kendaraan bermotor.



Gambar 2.9. Jenis Katalis Terstruktur [31]

(a) monolit: persegi panjang, sudut-sudut tumpul, saluran heksagonal; *corrugated sheet/gauze packings*: (b) struktur aliran terbuka dan (c dan d) struktur aliran tertutup ; (e) *knitted wire packing*; (f) *aluminium foam*

Penggunaan katalis terstruktur mempunyai keuntungan dibanding dengan katalis bentuk konvensional seperti bubuk, antara lain: aliran yang seragam, *voidage* yang tinggi dan jatuh tekanan yang rendah, distribusi katalis yang teratur, dan tidak sensitif terhadap *fouling* akibat debu. Jenis katalis terstruktur dapat dilihat pada Gambar 2.9. Faktor *voidage* yang tinggi dan jatuh tekan yang rendah membuat katalis terstruktur mudah di-*scale-up* dan memberikan gambaran akurat tentang mekanika fluida.

2.3.2. Mekanisme Deaktivasi Katalis [13, 72]

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 suhu yang terlalu tinggi, aglomerasi katalis, dan tertutupnya permukaan katalis. *Sintering* dapat dihindari dengan mengoperasikan suhu dibawah 40% *melting point* padatan katalis.

b. Deaktivasi karena *coking* atau *fouling*

Terjadi karena terdapatnya *coke* atau material yang menutupi permukaan pori-pori katalis. *Coking* dapat diatasi dengan menaikkan tekanan. *Coking* akan mempengaruhi kecepatan deaktivasi yang disebabkan adanya proses

difusi karbon ke dalam pori-pori katalis Ni dengan ditandai terbentuknya deposit karbon [62].

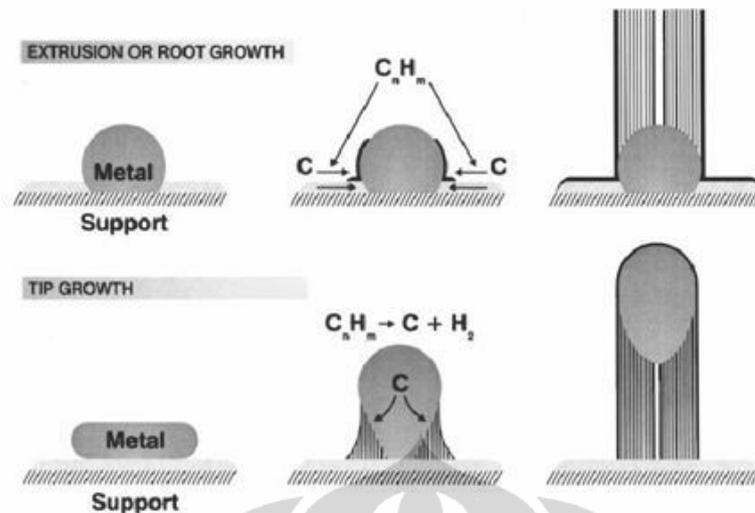
c. Deaktivasi karena *poisoning*.

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

2.4. Mekanisme Pertumbuhan CNT

Studi pertumbuhan CNT dimulai dengan studi pertumbuhan karbon filamen pada tahun 1970 [33]. Pertumbuhan CNT secara signifikan tergantung pada metode sintesis yang digunakan sehingga membedakan lingkungan pertumbuhan. Akibatnya beberapa mekanisme pertumbuhan diusulkan. Pada umumnya mekanisme pertumbuhan yang diusulkan oleh peneliti saat ini berdasarkan penyelidikan mereka di lokasi partikel logam pada CNT adalah model *base growth* atau disebut juga *root growth* diusulkan sebagai hasil penemuan bahwa partikel logam dipadatkan pada bagian dasar CNT [60]. Model *tips growth* diusulkan saat partikel logam ditemukan pada bagian ujung atas CNT [45, 73-74]. Beberapa peneliti menyelidiki bahwa partikel logam memungkinkan tumbuh pada kedua ujung CNT sehingga diusulkan model *base-tips growth* [12, 61]. Tiga (3) mekanisme pertumbuhan ini (Gambar 2.10) disebabkan oleh suhu reaksi, sumber karbon, metode preparasi katalis dan jenis katalis yang digunakan [43, 75].

Mekanisme pertumbuhan CNT ini diusulkan dari pengamatan pada lokasi partikel logam dalam CNT yang belum dapat dibuktikan secara ilmiah. Sehingga perlu penyelidikan lebih lanjut untuk menjelaskan hal ini dari sudut pandang ilmiah [76]. Secara umum difusi karbon masuk fasa ruah partikel logam adalah tahap kritis dalam pertumbuhan CNT .

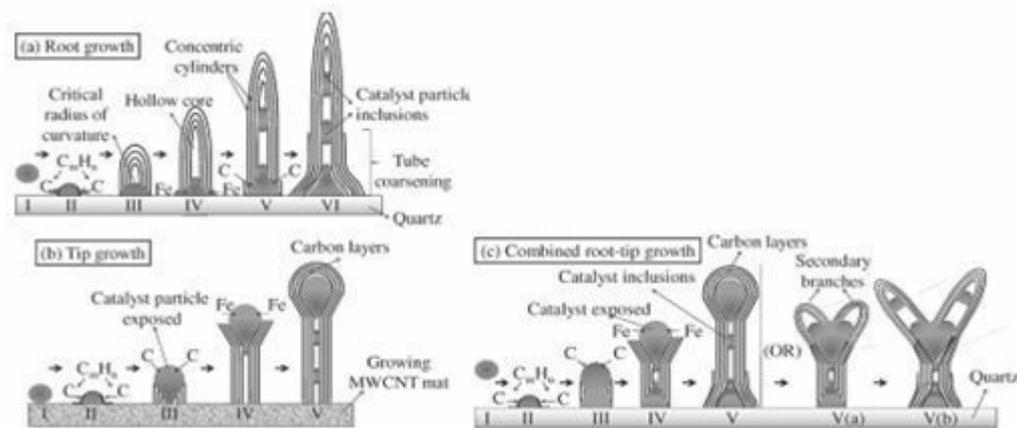


Gambar 2.10. Skema umum model *base growth* dan model *tips growth* [60]

2.4.1. Model *Tips Growth* dan Model *Base Growth*

Tips growth adalah mekanisme yang paling banyak diusulkan. Secara umum reaksi dekomposisi metana terjadi pada permukaan logam dengan persamaan kimia : $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$, membentuk atom karbon dan molekul hidrogen. Atom karbon terdeposit pada permukaan logam akan larut dalam logam dan berdifusi masuk partikel logam. Saat konsentrasi karbon terlarut dalam logam pada fasa ruah di dekat permukaan (sisi gas dari partikel logam) dapat menjenuhkan lapisan antar muka (*interphase*) sisi support dari partikel logam sehingga terjadi gradien konsentrasi yang cukup besar yang akan menyebabkan adanya gaya dorong (*driving force*) difusi karbon melalui partikel logam.

Gambar 2.11 (a) menunjukkan hasil SEM dari CNT di mana partikel logam ditemukan pada bagian ujung. Presipitasi karbon terdifusi sebagai lapisan grafit pada lapisan antar muka di antara partikel logam dan *support*. Lapisan grafit yang terbentuk memisahkan partikel logam dari *support*. Kontinuitas pembentukan atom karbon pada sisi *support* menunjukkan pertumbuhan CNT dengan mengangkat logam pada bagian ujung CNT. Jika karbon terdeposit tidak dibuang dari permukaan partikel logam, karbon akan membentuk permukaan logam terbungkus seperti kapsul (*encapsulate*) dan membuat katalis terdeaktifasi.



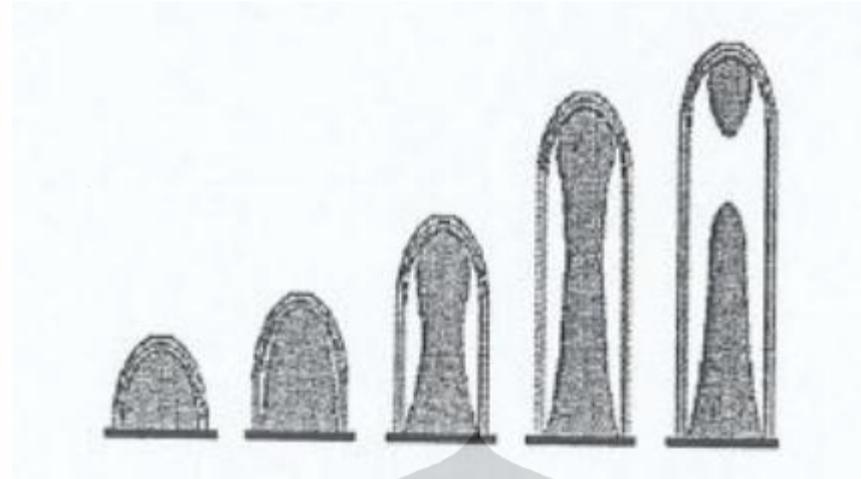
Gambar 2.11 Hasil SEM yang menunjukkan (a) partikel logam yang dibungkus pada bagian dasar CNT [12] ; (b) situasi partikel logam pada bagian ujung CNT (c) partikel logam yang berlokasi pada bagian ujung dan dasar CNT [43, 77]

Model pertumbuhan dasar (*base growth*) mirip dengan model pertumbuhan ujung (*tips growth*) hanya saja partikel logam dilokasikan pada sisi support seperti yang ditunjukkan Gambar 2.11 (b), pertumbuhan CNT berkontribusi oleh partikel logam yang mencapai *support*.

2.4.2. Model *Base-Tips Growth*

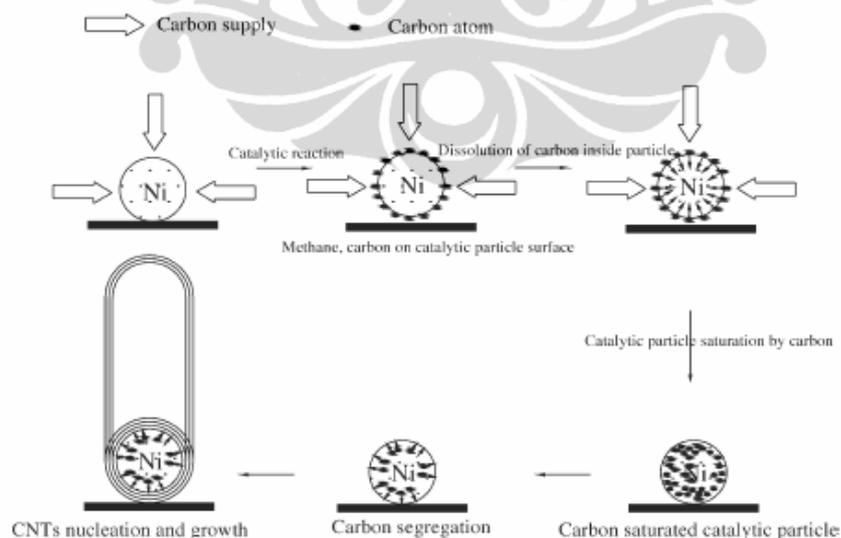
Model *base-tips growth* merupakan kombinasi konsep model *tips growth* dan *base growth*. Gambar 2.11c memperlihatkan metana terdekomposisi pada permukaan bebas dari partikel logam menjadi hidrogen dan karbon. Karbon yang terbentuk pada permukaan akan berdifusi dengan partikel logam. Pada suhu ini, partikel logam akan menjadi cair. Konsentrasi karbon dalam partikel logam meningkat sampai keadaan lewat jenuh tercapai. Situasi ini mengarahkan atom karbon berakumulasi pada permukaan partikel logam dan mulai tumbuh membentuk lapisan grafit pertama.

Partikel cairan memanjang dan meregang sehingga partikel logam cair terbagi menjadi dua bagian [12, 43]. Bagian bawah logam mempunyai adhesi yang kuat dengan support sehingga mereka tetap pada support dan berkontribusi pada pertumbuhan CNT. Partikel logam yang dikondisikan pada ujung CNT tidak aktif selama reaksi karena partikel logam pada bagian ujung sudah terbungkus secara sempurna (*fully encapsulated*) oleh lapisan grafit.



Gambar 2.12a Skema proses pertumbuhan CNT model *base-tips growth* [12]

Terminasi pertumbuhan CNT terjadi saat permukaan aktif dikonsumsi secara sempurna atau saat suplai karbon dihentikan. Gambar 2.12a menunjukkan proses pertumbuhan model *base-tips growth* dan morfologi CNT di mana partikel logam ditemukan pada bagian ujung dan dasar dari CNT. Model *base-tips growth* baik untuk menjelaskan sistem katalis dengan adanya pengaruh MSI yang kuat dan partikel logam akan dicairkan pada suhu tinggi. Hasilnya, partikel logam benar-benar mencapai support dan bagian partikel di ujung atas dalam keadaan cair akan memisah selama pertumbuhan CNT.



Gambar 2.12b Skema Pertumbuhan CNT [44]

He [44] menggambarkan mekanisme pertumbuhan CNT seperti pada Gambar 2.12b Setelah terjadi reaksi katalitik, terjadi penjumlahan karbon pada partikel Ni yang digunakan sebagai katalis. Pada suatu saat, partikel Ni akan jenuh dengan karbon dan pemisahan karbon terjadi. Dengan pemisahan karbon yang terjadi secara berkesinambungan maka pertumbuhan CNT akan terjadi.

2.5. Kinetika Pertumbuhan CNT

Pengembangan teknologi produksi SWCNT dan MWCNT melalui konversi katalitik hidrokarbon akan efisien dan efektif jika didasarkan pada pengetahuan mekanisme nukleasi dan pertumbuhan CNT. Kinetika dan mekanisme pertumbuhan CNT tidak tersedia dengan lengkap termasuk untuk katalis Ni-Cu-Al sehingga model kinetika proses selalu didasarkan pada data kinetika eksperimen [16]. Tabel 2.4 menunjukkan teknik termogravimetri yang dapat mengatasi permasalahan keterbatasan ruang seperti yang ditunjukkan oleh teknik *fixed-bed* untuk mengukur aktivitas katalis dalam dekomposisi katalitik metana [78].

Kebanyakan riset difokuskan pada identifikasi produk utama dekomposisi dan estimasi energi aktivasi dekomposisi metana. Eksperimen kinetika dekomposisi metana dilakukan pada sistem statis dan dalam tabung alir [76, 79]. Holmen, A, [80] menggunakan reaktor tubular tanpa katalis dan Energi aktivasi dekomposisi metana yang ditemukan sebesar 370 kJ/mol untuk daerah suhu 1770-2270 K. Steinberg, [81], melaporkan energi aktivasi 131 kJ/mol untuk dekomposisi metana pada daerah suhu 973-1173 K yang nilainya lebih rendah dari harga dekomposisi metana tanpa katalis.

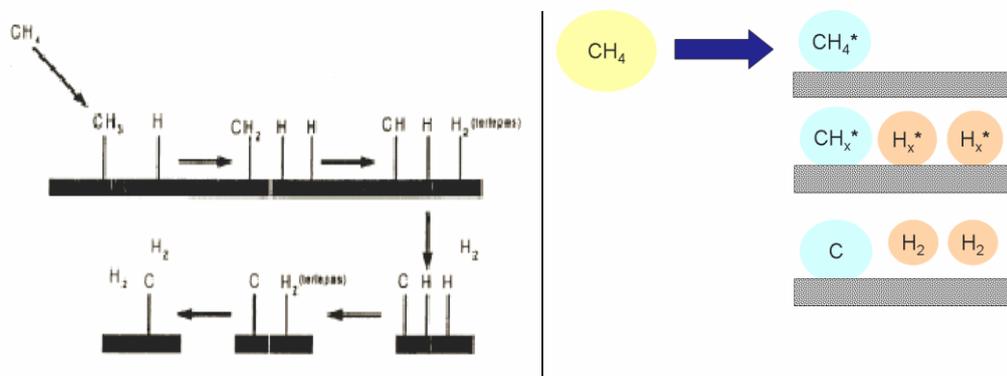
Energi aktivasi dekomposisi metana dengan campuran hidrogen pada katalis nikel ditemukan 90 kJ/mol pada daerah suhu 723-863 K [82] dan 97 kJ/mol pada daerah suhu 803-863 K [83]. Muradov [84], mempelajari dekomposisi metana pada katalis, energi aktivasi yang dilaporkan 236 kJ/mol (valid untuk daerah suhu 1023-1223 K dan 201 kJ/mol (valid untuk suhu 873-893) untuk katalis karbon hitam dan katalis karbon yang diaktivasi.

Kim dkk [85] melaporkan $E_a = 200$ kJ/mol saat melakukan studi kinetik deaktivasi karbon dengan menggunakan karbon lokal (korea) yang diaktivasi,

ukuran partikel di bawah 200 μm dan pengaruh perpindahan massa kecil, order reaksi 0,5. Sharif Zein [60], menggunakan sistem unggun tetap dengan umpan metana dan campuran argon rasio 1:1 (tekanan parsial masing-masing 0,5 dan $100 < v_o < 450$ mL/menit) serta katalis 13% Ni/TiO₂ melaporkan energi aktivasi 60 kJ/mol (valid untuk daerah $823 < T < 1173$ K dan laju order satu). Ia mempelajari sintesis CNT dari metana menggunakan nikel yang disupport pada berbagai material (TiO₂, Al₂O₃, MgO, SiO₂) sebagai katalis dalam reaktor *fixed bed*. Mereka menemukan hubungan yang baik di antara percobaan dan perhitungan konversi metana.

Hazra [68] tidak melaporkan nilai E_a , Penelitian pendahuluan dilakukan untuk mencari daerah kinetik dan gangguan perpindahan massa dan perpindahan panas. Ia menggunakan partikel berukuran kecil dan mempunyai jarak antar partikel agar dalam pemodelan kinetik terjamin tidak ada interaksi di antara partikel sehingga data kinetik yang diperoleh dianggap mewakili reaksi partikel tunggal.

Secara umum kebanyakan peneliti mengusulkan mekanisme reaksi dekomposisi katalitik metana yang terjadi di permukaan katalis adalah seperti pada Gambar 2.13. Reaksi dekomposisi katalitik metana dimulai dari sebuah molekul metana direngkah (*cracking*) menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen. Atom hidrogen terputus satu persatu membentuk ion karbonium dan pada akhirnya didapatkan sebuah molekul atom karbon dan dua molekul hidrogen pada akhir reaksi.



Gambar 2.13. Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana [4]

Tabel 2.4 Penelitian Kinetika Reaksi Dekomposisi Metana dengan Teknik Termogravimetri.

Referensi	Katalis					Kondisi Reaksi				
	Jenis	Komp. (% Wt)	Ukuran partikel	Bentuk Katalis	Massa (gram)	Tipe Reaktor	T (°C)	P (atm)	Umpan	Laju alir (mL/min)
[86]	Ni-Cu/SiO ₂	20% Ni dan Cu bervariasi	-	Pelet	0,06	<i>Microbalance</i> (Electronics MK2B)	577	1	CH ₄ /H ₂ /N ₂	247-329
[78]	Ni/ Al ₂ O ₃	5% Ni (support Al ₂ O ₃)	20-30 mesh	Bubuk	0,1 – 1,0	<i>Thermo gravimetric analyzer</i> (Cahn TG 151, Thermo Cahn)	500-650	1	CH ₄	120
[87]	Ni/ Al ₂ O ₃	10% Ni (support Al ₂ O ₃)	20 nm	Bubuk	0,01	<i>Thermo gravimetric reactor</i> (Rigaku, TAS8110)	800	1	CH ₄	40
[74]	Ni/ Al ₂ O ₃	5%, 10% dan 15% Ni (support Al ₂ O ₃)	30-40 mesh	Bubuk	0,02	<i>Thermo gravimetric analyzer</i> (Cahn TG 151, Thermo Cahn)	500-600	1	CH ₄	120

Kinetika yang diperoleh sesuai dengan hasil eksperimen dan penggunaan kinetika untuk perhitungan pembentukan karbon selama deaktivasi katalis dalam reaktor dapat digunakan untuk pemodelan dan simulasi matematik. Pengembangan hukum kinetik yang dikopling dengan peristiwa perpindahan ataupun hidrodinamika akan menjadi model numeris untuk simulasi perilaku proses produksi CNT. Model yang mampu menggambarkan reaksi dekomposisi CH_4 menjadi H_2 dan karbon digunakan untuk *scale-up* dengan meningkatkan diameter reaktor dan dimensi/*loading* katalis [88-89].

2.6. Pengaruh Tahanan Pada Reaksi Heterogen

Desain reaktor industri hanya dapat diandalkan jika didasarkan pada data kinetika intrinsik. Kinetika nyata (*apparent kinetics*) yaitu kinetika yang didasarkan pada skala pelet, hanya dapat digunakan jika reaktor serupa yang diperbesar ukurannya (*scale-up*) [88]. Untuk mendapatkan persamaan laju reaksi yang berlaku umum (yang tidak dipengaruhi oleh besaran fisik seperti bentuk dan dimensi reaktor, bentuk, dimensi dan sifat fisik katalis, kondisi aliran dan sifat fisik fluida), maka harus diusahakan agar reaksi secara keseluruhan hanya dikendalikan oleh kejadian-kejadian kimia saja (tidak termasuk adsorpsi eksternal dan internal). Oleh karena itu perlu dilakukan studi pendahuluan untuk mendapatkan batasan-batasan yang dapat mengabaikan kejadian-kejadian fisika [90-91]. Jika reaksi dikontrol oleh perpindahan panas (eksternal atau internal) atau perpindahan massa (eksternal atau internal) maka persamaan kinetika efektifnya harus dikoreksi dengan bilangan faktor yang mengontrol tersebut. Validasi ini dilakukan dengan estimasi secara teoritis, sebagai berikut:

A. Limitasi Perpindahan Massa Eksternal

Standar deviasi yang digunakan pada estimasi secara teoritis ini adalah deviasi sebesar 5%.

$$\text{Kriteria} \quad \frac{r_{v,obs}}{r_{v,chem}} = 1 \pm 0,05 \quad (2.20)$$

Limitasi perpindahan massa eksternal dapat diabaikan pada saat perbedaan konsentrasi antara ruang fasa gas dan permukaan luar katalis menghasilkan perbedaan laju reaksi lebih kecil dari 5% [92]. Untuk mengetahui apakah pengaruh laju difusi eksternal berpengaruh atau tidak terhadap persamaan laju reaksi eksperimen dapat digunakan kriteria Carberry (Ca) untuk difusi eksternal. Peristiwa perpindahan massa eksternal (difusi eksternal) dapat diabaikan pengaruhnya jika:

$$Ca = \frac{r_{v,obs}}{a' k_f c_b} < \frac{0,05}{n} \quad (2.21)$$

Nilai $r_{v,obs}$ merupakan laju reaksi yang diperoleh secara eksperimental, mol/detik. Nilai a' merupakan sifat partikel dimana $a' =$ luas permukaan eksternal partikel per unit volume partikel, m^{-1} . Nilai c_b merupakan konsentrasi umpan di bulk, mol/m^3 , dan n merupakan orde reaksi. Nilai k_f merupakan koefisien perpindahan massa, m/detik. Koefisien perpindahan massa untuk partikel tunggal dapat dihitung dengan korelasi Frossling, sebagai berikut:

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_{AB}} = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (2.22)$$

Sehingga,

$$k_f = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{d_p} \quad (2.23)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot d_p \cdot U}{\mu} \quad (2.24)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}} \quad (2.25)$$

pelat berlaku :

$$Sh = 6,0 + 0,0006 \left(\frac{Re}{L/2b} \right)^{1,36} \quad (2.26)$$

di mana:

$$Sh = \frac{8k_f b}{D_{AB}}$$

$$Re = \frac{8bU}{\nu}$$

$$\text{sehingga: } k_f = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{8b} \quad (2.27)$$

Dimana k_f merupakan koefisien perpindahan massa (m/s), Sh merupakan bilangan Sherwood, Re merupakan bilangan Reynold, Sc merupakan bilangan Schmidt, ρ merupakan densitas fluida (kg/m^3), d_p merupakan diameter partikel katalis (m), U kecepatan aliran bebas (m/detik), μ merupakan viskositas fluida ($\text{kg/m}\cdot\text{detik}$), dan D_{AB} (m^2/detik) merupakan koefisien difusivitas biner antara gas umpan (CH_4) dan produk (H_2), L = panjang pelat, m; b = jarak antara pelat, m; ν = viskositas kinematik, m^2/s .

Koefisien perpindahan massa k_f analog dengan koefisien perpindahan panas, h . Flux panas, q dari fluida bulk pada suhu T_0 ke permukaan padatan pada T_s adalah :

$$q_z = h(T_0 - T_s) \quad (2.28)$$

Pada konveksi paksa koefisien perpindahan panas dihubungkan oleh 3 grup tak berdimensi yaitu : bilangan Nusselt, Nu ; Bilangan Reynolds, Re ; dan bilangan Prandtl, Pr . Sebuah pellet bola mempunyai bentuk bilangan Re seperti persamaan (2.24) dan Nu dalam bentuk :

$$Nu = \frac{h \cdot d_p}{k_f} \quad (2.29)$$

Bilangan Prandtl, Pr , tidak tergantung pada geometri sistem :

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{k_t} = \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\rho \cdot C_p}{k_t} \right) = \frac{\nu}{\alpha_t} \quad (2.30)$$

Di mana :

$$\alpha_t = \frac{k_t}{\rho \cdot C_p} = \text{difusivitas termal, } \text{m}^2/\text{s}$$

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} = \text{viskositas kinematik (difusivitas momentum), } \text{m}^2/\text{s}$$

$$k_t = \text{konduktivitas termal, } \text{J/K} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$$

$$h = \text{koefisien perpindahan panas, } \text{J/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K atau Watts/m}^2 \cdot \text{K}$$

Korelasi perpindahan panas menghubungkan bilangan Nusselt dengan bilangan Prandtl dan Reynolds untuk aliran di sekeliling bola :

$$Nu = 2 + 0,6Re^{1/2} Pr^{1/2} \quad (2.31)$$

Persamaan (2.31) dapat digunakan untuk interval bilangan Re yang lebar tetapi jika fluida diam ($Re = 0$) maka $Nu = 2$ dan pada bilangan Re sangat tinggi di mana lapisan batas tetap laminar maka Nusselt menjadi : $Nu = 0,6Re^{1/2}Pr^{1/2}$. Korelasi koefisien perpindahan panas, h , tidak akan membantu menjelaskan koefisien perpindahan massa; tetapi koefisien perpindahan massa tidak gagal seluruhnya karena pada geometri yang sama (*similar geometry*) korelasi perpindahan panas analog dengan perpindahan massa. Jika terdapat korelasi perpindahan panas untuk bilangan Nusselt, Nu , maka koefisien perpindahan massa dapat diestimasi dengan mengganti bilangan Nusselt dan Prandtl dengan bilangan Sherwood dan Schmidt :

$$Sh \rightarrow Nu$$

$$Sc \rightarrow Pr$$

Koefisien perpindahan panas dan massa adalah analog, Hubungan flux :

$$q_z = h(T - T_s) \quad (2.32)$$

$$W_{AZ} = k_f(C_A - C_{AS})$$

Bentuk diferensial 1 D menjadi :

$$W_{AZ} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (2.33)$$

$$q_z = -k_f \frac{dT}{dz}$$

Jika kita mengganti h dengan kc dan kt dengan D_{AB} maka persamaan (2.29) :

$$\left. \begin{array}{l} h \rightarrow k_f \\ k_f \rightarrow D_{AB} \end{array} \right\} Nu \rightarrow Sh$$

sehingga dapat diperoleh bilangan Nusselt perpindahan massa (baca bilangan Sherwood):

$$Sh = \frac{k_f \cdot d_p}{D_{AB}} = \frac{(m/s)(m)}{m^2/s} = \text{tidak berdimensi} \quad (2.34)$$

Hal yang sama terjadi untuk Prandtl dan Schmidt di mana $\alpha_t \rightarrow D_{AB}$ sehingga

diperoleh: $Sc = \frac{v}{D_{AB}} = \frac{(m^2/s)}{(m^2/s)} = \text{tidak berdimensi.} \quad (2.35)$

Analognya korelasi perpindahan massa dengan panas pada aliran yang di sekeliling pellet bola memberikan persamaan (2.22).

B. Limitasi Perpindahan Massa Internal

Untuk mengetahui apakah pengaruh perpindahan massa internal (difusi internal) sangat berpengaruh terhadap gradien konsentrasi dalam partikel maka faktor efektivitas harus dihitung dengan menggunakan kriteria Weisz-Prater ($\phi = \eta_i \phi_G^2$) untuk difusi internal. Peristiwa perpindahan massa internal dapat diabaikan pengaruhnya jika:

$$\eta_i \phi_G^2 = \frac{r_{v,obs} \cdot L^2}{D_{eff} \cdot c_i} \left(\frac{n+1}{2} \right) < 0,15 \quad (2.36)$$

Nilai L dipengaruhi oleh geometri dari substrat katalis, sebagai berikut:

Geometri : $L = \frac{V_p}{A_p} = \frac{1}{a} \quad (2.37)$

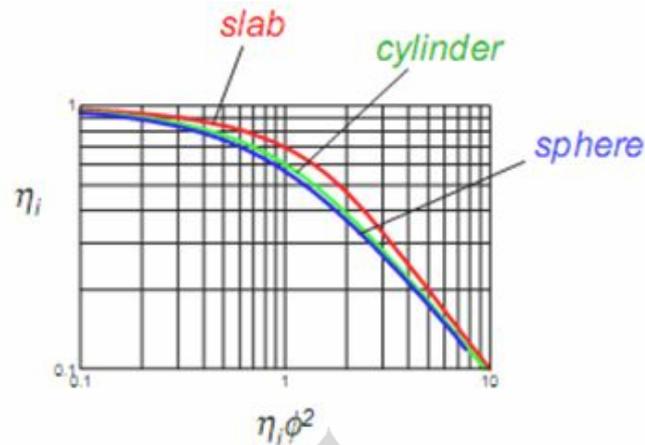
Slab : $L = L$

Silinder : $L = R/2$

Bola : $L = R/3$

Untuk substrat katalis yang berbentuk *plate* maka persamaan yang digunakan untuk menentukan nilai L adalah persamaan untuk bentuk geometri *slab*. Nilai D_{eff} merupakan koefisien difusivitas efektif internal ($m^2/detik$), n merupakan orde reaksi dan c_i merupakan konsentrasi (mol/m^3).

Jika kriteria tersebut tidak terpenuhi berarti peristiwa perpindahan massa internal mengontrol reaksi yang terjadi sehingga selanjutnya perlu ditentukan faktor koreksi η (factor efektivitas) yang akan disertakan pada persamaan laju reaksi efektif. Nilai η diperoleh dengan menggunakan Gambar 2.14. berikut ini:



Gambar 2.14. Faktor efektivitas untuk difusi internal [72]

C. Limitasi Perpindahan Panas Eksternal

Limitasi perpindahan panas eksternal dapat diabaikan jika kriteria berikut terpenuhi:

$$|\beta_e| \gamma_b C_a < 0,05 \quad (2.38)$$

Dimana β_e merupakan bilangan Prater yang dapat dihitung dengan persamaan berikut ini:

$$\beta_e = \frac{(-\Delta H)k_f c_b}{hT_b} \quad (2.39)$$

ΔH merupakan entalpi reaksi (J/mol), k_f merupakan koefisien perpindahan massa (m/detik), c_b merupakan konsentrasi umpan di bulk (mol/m^3), T_b merupakan suhu fluida di bulk, dan h merupakan koefisien perpindahan panas konveksi ($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$) yang dapat diperoleh dari persamaan berikut:

$$h = \frac{k}{d} Nu \quad (2.40)$$

Dimana k merupakan konduktivitas termal fluida ($\text{W/m} \cdot \text{K}$) dan Nu merupakan konstanta perpindahan panas Nusselt. Ca merupakan bilangan Carberry dan γ_b merupakan parameter kapasitas panas di bulk yang dapat dihitung dengan persamaan berikut ini:

$$\gamma_b = \frac{E_a}{RT_b} \quad (2.41)$$

D.Limitasi Perpindahan Panas Internal

Limitasi perpindahan panas internal dapat diabaikan jika kriteria berikut terpenuhi:

$$\frac{|\beta_i| \gamma_s (\eta_i \varphi^2)}{2} < 0,05 \quad (2.42)$$

Dimana β_i yang merupakan bilangan Prater dan γ_s dapat dihitung dengan persamaan berikut ini:

$$\beta_i = \frac{D_e (-\Delta H) c_s}{\lambda_e T_s} \quad (2.43)$$

$$\gamma_s = \frac{E_a}{RT_s} \quad (2.44)$$

Dengan D_e merupakan difusivitas efektif ($m^2/detik$), ΔH merupakan entalpi reaksi (J/mol), c_s merupakan konsentrasi umpan di permukaan katalis, λ_e merupakan konduktivitas termal efektif pada partikel solid (W/m.K), dan T_s merupakan suhu fluida di permukaan katalis.

2.7. Pemodelan

Kinetika pertumbuhan CNT melibatkan fenomena kompleks. Sejumlah ratusan artikel yang didedikasikan untuk sintesis CNT, hanya beberapa yang mengembangkan hukum kinetik yang dikopling dengan peristiwa perpindahan ataupun hidrodinamika sehingga menjadi model numeris untuk simulasi perilaku proses produksi CNT [89]. Kinetika intrinsik ataupun kinetika nyata (*apparent*) dalam reaktor packed bed memerlukan diketahuinya hidrodinamika dan terdefinisi dengan baik. Keseragaman aliran kecepatan terkenal dengan aliran plug atau kecepatan aliran parabolik lebih disukai untuk katalis terstruktur.

Model matematika untuk desain reaktor perlu untuk menghitung semua proses ini, tetapi model untuk mengekstrak parameter kinetik dari data eksperimen akan menjadi terlalu rumit dan akan menjadi mahal secara perhitungan komputasi. Selain itu, jika limitasi perpindahan terjadi selama percobaan kinetik, hal ini akan mengarah ketidakpastian yang besar pada parameter kinetik. Jadi untuk mengukur kinetika intrinsik reaktor konfigurasi dan kondisi operasi perlu dipilih sehingga semua limitasi perpindahan dapat diabaikan menyesuaikan laju reaksi kimia. Penilaian pengaruh limitasi perpindahan, kriteria diturunkan pada evaluasi

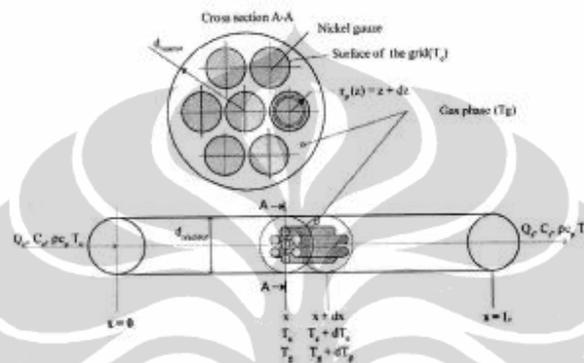
penyimpangan $\pm 5\%$ dari laju intrinsik [88, 91]. Kriteria yang sama digunakan untuk estimasi proses perpindahan yang akan terjadi dalam reaktor industri dan pemilihan model reaktor yang tepat.

Pada reaktor skala laboratorium, bilangan Re baik dibawah 150, meski seringkali nilainya di bawah 10. Keberadaan partikel memuluskan profil kecepatan laminer dan profil seragam dihasilkan pada reaktor unggul tetap jika pengaruh dinding dan dispersi aksial dapat diabaikan. Akibat porositas unggul katalis dinding rata di sekitar dinding reaktor lebih tinggi dari yang ada pada unggul tersisa, memberikan kecepatan lebih tinggi di dekat dinding. Pengaruh ini dapat diabaikan dengan memilih rasio diameter reaktor dengan diameter partikel lebih besar dari 10. Serupa dengan hal itu, dispersi aksial dapat diabaikan dengan memilih rasio panjang reaktor dengan diameter partikel lebih besar dari 50 [88]. Kriteria ini mengandung beberapa parameter perpindahan yang perlu diketahui. Mereka diestimasi dari berbagai korelasi yang valid untuk kondisi operasi tertentu. Penggunaan korelasi berbeda dapat mengarah pada hasil berbeda secara signifikan dan korelasi sebaiknya hati-hati dipilih untuk reaktor lab dan unit industri yang didesain. Kondisi yang digunakan dalam laboratorium masih memerlukan cukup korelasi untuk perpindahan massa dan panas pada bilangan Re rendah [88, 93].

Aliran laminer melalui pipa sirkuler memerlukan model aliran 2 dimensi (2 D) untuk menggambarkan kecepatan dan konsentrasi bidang secara akurat ke arah radial dan aksial. Untuk studi kinetik yang melibatkan parameter estimasi lebih menyukai penyederhanaan model. Couttanye dkk [94], untuk reaksi oksidasi amonia membandingkan persamaan konveksi-difusi 2 D untuk perpindahan dan reaksi dalam saluran silinder dengan order reaksi satu pada dinding untuk model aliran plug pseudohomogeneous dan model 1 D model dispersi. Berger dan Kapteijn [95] untuk reaksi oksidasi parsial telah mengembangkan kriteria melibatkan konversi yang diamati untuk menjustifikasi ketiadaan gradien konsentrasi radial dan dapat menggunakan model aliran plug untuk menggambarkan kinerja reaktor.

Kolb [93], meneliti gambaran kuantitatif kinetika oksidasi Ni yang terintegrasi dengan skema reaksi produksi hidrogen melalui dekomposisi metana

dengan melibatkan deaktivasi dan regenerasi katalis. Model kinetik dikembangkan dari eksperimen oksidasi dengan Ni-gauze, model non-isotermal dikombinasikan dengan difusi oksigen. Neraca massa menambahkan parameter jarak permukaan nikel masuk fasa ruah (z), di mana difusi terjadi. Neraca energi menggunakan asumsi tidak ada panas difusi di fasa gas, tidak ada perpindahan panas radiasi, reaktor adiabatik dan produksi panas disebabkan oleh reaksi permukaan katalitik. Skema reaktor yang digunakan seperti pada Gambar 2.15.



Gambar 2.15. Skema reaktor untuk model matematik

Koefisien perpindahan panas gas-padat dapat diestimasi menggunakan korelasi empiris :

$$Nu = \frac{h_{th} d_p}{\lambda_p} = N_{uo} + \frac{\gamma_1 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{2}}}{\left[1 + (0,4/Pr)^{\frac{2}{3}}\right]^{\frac{1}{4}}} \cdot \left[1 + \left(\frac{Re}{282000}\right)^{\frac{5}{3}}\right]^{\frac{4}{5}} \quad (RePr) > 0,2 \quad (2.43)$$

Model non-isotermal yang dikombinasi dengan difusi oksigen pada subsurface mendapatkan gambaran oksidasi nikel transien. Pengaruh suhu pada konstanta laju, k_{ox} dan karakteristik kebalikan waktu difusi, $1/t_d$ digambarkan oleh hukum Arrhenius. Energi aktivasi dan order reaksi dijelaskan sama seperti karakteristik waktu difusi oksigen. Energi aktivasi difusi yang diperoleh, $E_{diff} = 54$ kJ/mol mendekati harga yang diperoleh Emmenegger dkk [96] (60 kJ/mol) dan R.T Yang dkk [97] (71 kJ/mol) untuk difusi Fe_2O_3 .

Phillipe, R, [89], memodelkan fluidized bed yang dikembangkan untuk mewakili sintesis MWCNT menggunakan CVD dari dekomposisi etilen sebagai

sumber karbon dengan katalis $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pengembangan kinetika yang diperoleh dari penelitian sebelumnya diimplementasikan dalam model Kato dan Wen yang dimodifikasi. Penggunaan model yang divalidasi dengan hasil eksperimen menghasilkan deviasi produksi MWCNT sebesar 20,8% untuk seluruh data dan 17,3% saat hanya mempertimbangkan unggun pada daerah *bubbling*. Hal ini disebabkan oleh keakuratan hasil dibatasi hukum kinetika bukan intrinsik dan tidak melibatkan fenomena deaktivasi. Oleh karena itu untuk hasil yang lebih baik maka digunakan model *slugging bed* atau Eularian modified-MFIX untuk mewakili hidrodinamika fluidized bed yang lebih baik dan interfasa perpindahan massa. Model ini juga menghitung pengaruh parameter operasi utama dan karakteristik unggun vs waktu durasi. Alat numeris dapat menolong pengaturan yang lebih baik. Simulasi menunjukkan produktivitas MWCNT dapat mencapai 8 kg/jam dengan diameter reaktor 45 cm yang beroperasi pada kondisi semi tumpak. Produksi MWCNT dapat ditingkatkan menjadi 74 ton/tahun dengan selektivitas sesuai produksi. Peningkatan diameter reaktor menyediakan kontak interfase lebih baik jika diameter bubble diperkecil sesuai dengan diameter reaktor dan selanjutnya peningkatan proses produksi MWCNT dan selektivitas etana dan metana.

Reaktor industri selalu beroperasi dalam rezim di mana perpindahan massa atau energi mempengaruhi distribusi produk. Jadi memahami kopling di antara proses perpindahan dan reaksi kimia penting untuk desain dan *scale up* dari reaktor industri. Karena dalam sistem nyata tidak tersedia solusi analitis dan teknis numeris berbeda memerlukan simulasi komputasi, maka pada umumnya untuk mengerti kopling antara proses perpindahan dan reaksi kimia menggunakan alat bantu seperti Matlab, Fortran, ataupun paket 3 dimensi seperti *computational fluid dynamic/finite element method: Fluent Package, Chemkin, Comsol* [88-89].

2.8. Jenis Reaktor Yang Digunakan

Jenis reaktor yang umumnya digunakan untuk reaksi dekomposisi metana skala besar adalah reaktor unggun diam (*fixed bed reaktor*). Reaktor unggun diam lebih mudah digunakan bila katalisnya memiliki *lifetime* yang lama [98]. Reaktor ini mengalami penyumbatan akibat deposisi karbon pada katalis

yang menyebabkan kenaikan jatuh tekan (*pressure drop*) [11, 22]. *Spouted bed Reaktor* digunakan Muradov [99] dengan mengalirkan metana dari dasar reaktor dengan kecepatan yang tinggi sehingga menimbulkan *spouting zone* di tengah reaktor. Sebagian katalis akan terbawa aliran metana di sepanjang *spouting zone* dan akan tersembur keluar di bagian atas *spouting zone*. Penetapan kecepatan superfisial gas 2 cm/detik dan rasio tinggi terhadap diameter reaktor sebesar 5-6 dilakukan untuk memperoleh fluidisasi katalis yang homogen. Tetapi penetapan ini masih menghasilkan pencampuran katalis yang tidak merata (homogen) sehingga konversi metana yang dihasilkan sangat kecil yaitu 7% akibat singkatnya kontak antara metana dengan katalis.

Muradov[24]; Wang[25]; Qian[26]; Muradov[18]; Dunker, Alan M[27]; Morancais[28]; Pinilla, J.L.[22], menggunakan jenis reaktor fluidized bed (FBR) sebagai alternatif untuk operasi skala besar menggantikan reaktor unggun diam yang mempunyai jatuh tekanan yang tinggi akibat deposit karbon. Metana dialirkan dari dasar reaktor dengan kecepatan tertentu pada sehingga menyebabkan katalis terjadi fluidisasi sehingga memberikan kenaikan perpindahan panas dan perpindahan massa dari partikel ke gas.

Penelitian Weizhong dan Qian, [26], menggunakan *two-stage fluidized bed reaktor* yang memungkinkan suhu berbeda untuk stage yang berbeda untuk dekomposisi metana dalam menjaga kesetimbangan antara produksi dan difusi karbon saat operasi kontinu memerlukan reaktor bersuhu rendah dan untuk memutus ikatan kuat C-H dari metana yang reaksinya endotermis memerlukan reaktor bersuhu tinggi. FBR 2 tahap dilakukan dengan menggunakan *lower stage* menggunakan suhu rendah yaitu 773 K, sedangkan *upper stage* menggunakan suhu tinggi yaitu dari 773 K sampai 1123 K. Hal ini menyebabkan katalis yang terfluidisasi dapat mendekomposisi metana dengan aktivitas tinggi pada suhu tinggi dan karbon dapat berdifusi secara efektif untuk membentuk CNT pada daerah bersuhu rendah dan tinggi.

Muharam dan Widodo [29] telah melakukan riset menggunakan reaktor katalitik terstruktur (*wire mesh*) skala kecil (1 cm diameter) untuk reaksi dekomposisi metana. Kemudian dengan metode *dip-coating*, Ni, Cu dan Al dilapiskan sebagai katalis. Ni berfungsi sebagai inti aktif, Cu sebagai promotor

dan Al_2O_3 sebagai penyangga. Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis Ni-Cu-Al mampu bertahan sampai 1400 menit (24 jam) untuk reaktor mikro dengan penurunan laju alir yang relatif kecil sekitar 10%. Kualitas CNT yang dihasilkan dari metode ini cukup baik dengan diameter 30-50 nm dan ketebalan dinding 10-20 nm dan kemurnian hidrogen mencapai lebih dari 99%. Untuk reaktor skala lab mampu beroperasi selama 33 jam dengan *yield* CNT sebesar 200 gr C/gr katalis dan kemurnian hidrogen 95%.

Perbandingan kinerja reaktor-reaktor yang digunakan untuk sintesis CNT terangkum pada Tabel 2.5. Berdasarkan keunggulan-keunggulannya, dipilih reaktor katalis terstruktur untuk dekomposisi metana menjadi CNT dan hidrogen. Meskipun penelitian yang dilakukan baru sampai tahap skala *bench*, metode ini sangat berpotensi untuk menghasilkan CNT dan hidrogen. Karena *pressure drop* reaktor rendah dan kualitas CNT yang dihasilkan cukup baik.

Tabel 2.5 Perbandingan kinerja reaktor

Peneliti	Jenis Reaktor	Konversi	<i>Pressure drop</i>	<i>Lifetime</i> katalis	Aglomerasi & penyumbatan
[24, 99]	<i>Spouted bed</i>	7%	Rendah	-	Tidak
	<i>Fluidized bed</i>	20%	Rendah	-	Tidak
[26]	<i>2-stage fluidized bed</i>	20-40%	Rendah	~ 17 jam	Tidak
[75]	<i>Fixed bed</i>	47%	Tinggi	~ 1 jam	Ya
[29]	Reaktor katalis terstruktur	95%	Rendah	~ 24 jam	Ya setelah waktu yang lama

Scale-up untuk reaktor katalis terstruktur dengan modifikasi bentuk *wire gauze* menjadi bentuk *flat parallel plate* untuk meningkatkan loading katalis dan luas permukaan kontak antara gas dengan katalis sehingga dapat meningkatkan nilai konversi. Reaktor mikrostruktur atau reaktor *monolith* dengan dinding yang dilapisi (*coated wall reaktor*) dan sejenisnya mempunyai keuntungan lapisan tipis katalis menurunkan limitasi difusi internal, material terstruktur mempunyai jatuh tekan (ΔP) rendah, dimensi kecil untuk perpindahan cepat dan material pengantar yang baik selama pengaturan suhu baik.

BAB III

METODE PENELITIAN

Penelitian dilakukan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam serta di Laboratorium Sistem Proses Kimia, Departemen Teknik Kimia FTUI, Depok. Berdasarkan latar belakang, secara garis besar, penelitian dibagi menjadi dua tujuan besar yaitu studi kinetika intrinsik dan pemodelan reaktor. Model reaktor yang dibuat adalah reaktor pelat sejajar.

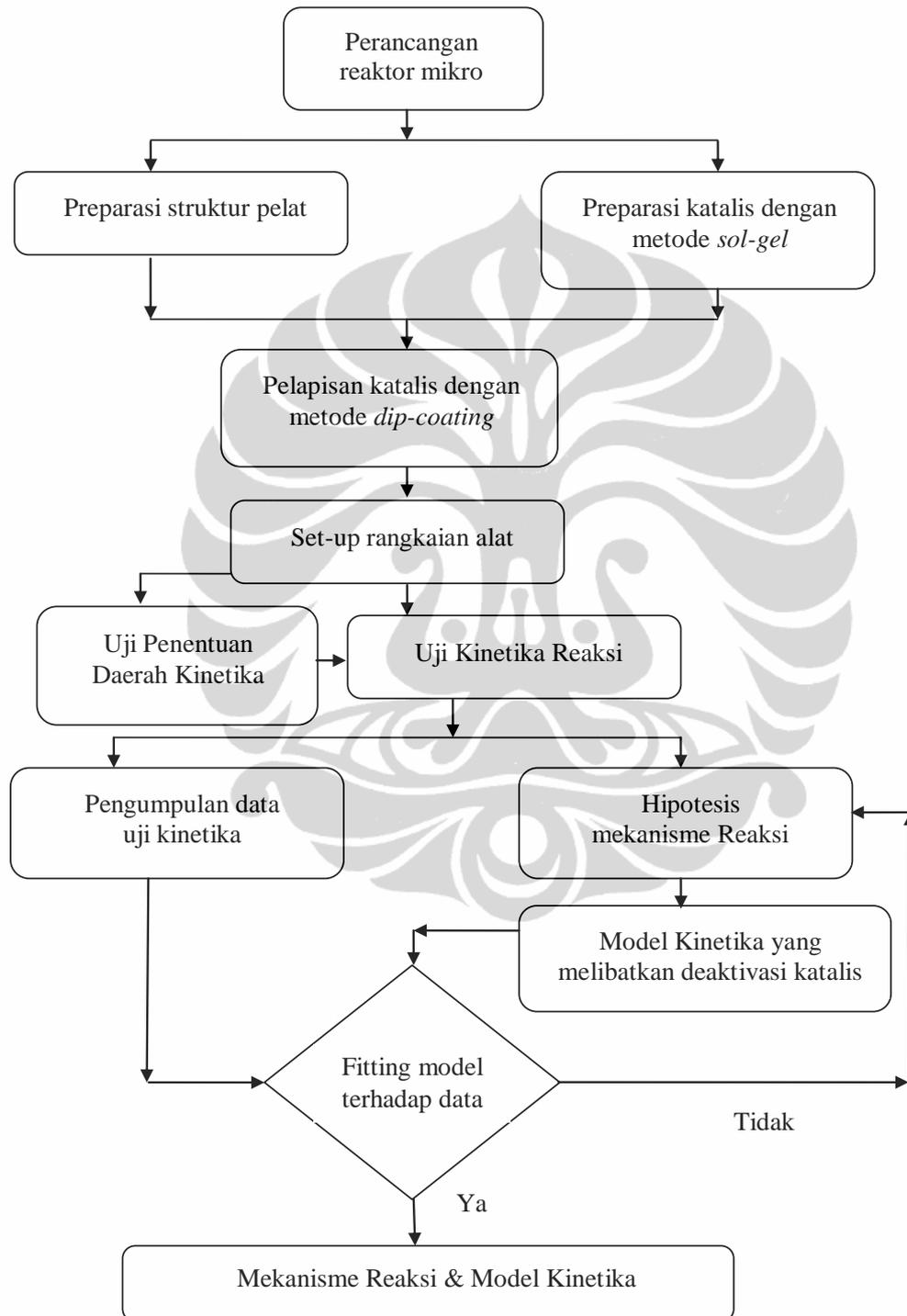
Hasil kinetik intrinsik dari studi kinetika akan digunakan untuk mempelajari pola aliran dan fenomena dalam reaktor pelat sejajar.

3.1. Studi Kinetika

Studi kinetika dilakukan dengan 3 pendekatan. Yang pertama, internal reaktor pelat sejajar, katalis Ni-Cu-Al dipreparasi dengan metode sol-gel dan melapisi pelat sejajar dengan *dip coating*. Pendekatan kedua adalah kinetika reaktor diferensial dengan internal reaktor berupa katalis serbuk. Terakhir adalah penelitian studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana ini, menggunakan sebuah unit reaktor yang dilengkapi dengan *microbalance*. *Microbalance* merupakan sebuah instrumen yang dapat mengukur perubahan suatu material sebagai fungsi waktu dan suhu pada tekanan atmosfer. *Microbalance* mempunyai kemampuan seperti *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) yang dapat mengukur dan mengetahui komposisi suatu material pada suhu yang mencapai hingga 1000 °C.

A. Studi Kinetika Katalis Terstruktur Pelat Sejajar

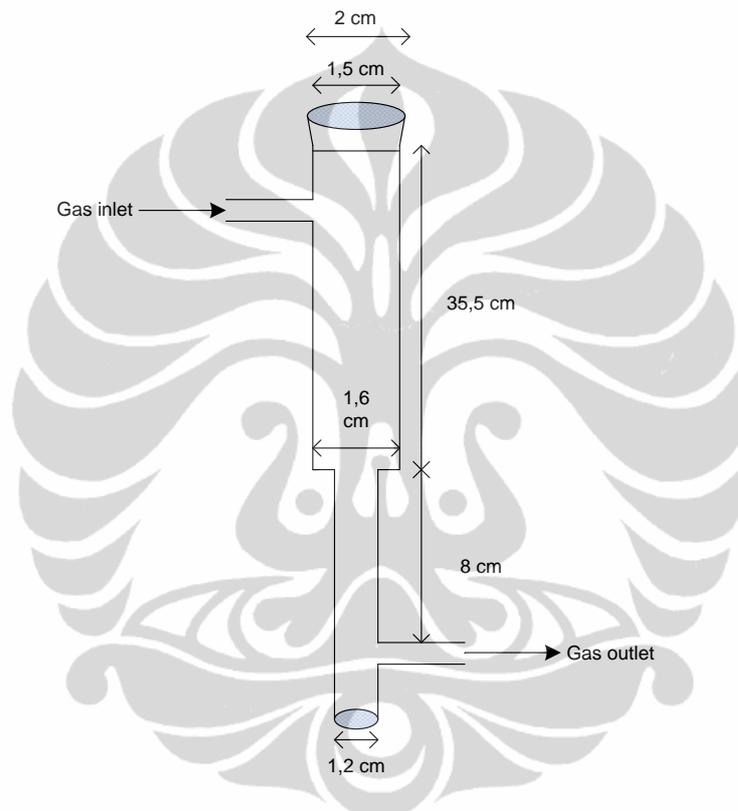
Diagram alir untuk kinetika dengan internal katalis pelat sejajar dapat dilihat pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian Studi Kinetika Katalis Terstruktur Pelat Sejajar

Perancangan Reaktor Mikro

Tabung reaktor mikro terbuat dari kaca kuarsa dengan diameter 16 mm untuk bagian atas dan 12 mm untuk bagian bawah. Tabung reaktor terdiri dari dua bagian dengan dua diameter yang berbeda, hal ini dimaksudkan agar pada bagian ujung reaktor diameter 16 mm dapat menahan/meletakkan katalis terstruktur di dalam tabung reaktor mikro. Kemudian reaktor mikro difabrikasi sesuai dengan rancangan reaktor mikro pada Gambar 3.2 sebagai berikut:



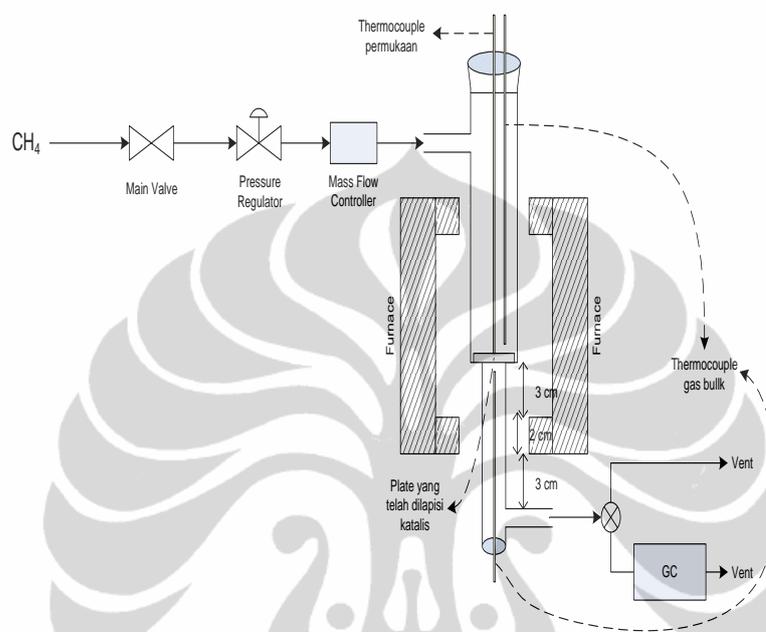
Gambar 3.2 Rancangan reaktor mikro

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah katalis Ni/Cu/Al₂O₃ yang dipreparasi dengan metode sol-gel sebagai berikut [56]:

- Seluruh logam nitrat yang terdiri dari 26,173 gram Ni(NO₃)₂·6H₂O; 7,248 gram Cu(NO₃)₂·6H₂O; dan 11,254 gram Al(NO₃)₃·9H₂O dilarutkan ke dalam *deionized water* 50 mL.
- Asam sitrat sebanyak 31,521 gram ditambahkan ke dalam larutan tersebut.
- Larutan diaduk selama 2 jam pada temperatur 80 °C hingga membentuk larutan berbentuk sol yang sangat *viscous*.

Set-Up Rangkaian Peralatan

Setelah fabrikasi reaktor mikro telah selesai dan semua peralatan telah tersedia, maka selanjutnya akan dilakukan set-up rangkaian peralatan yang akan digunakan dalam penelitian studi kinetika ini. Rangkaian peralatan untuk studi kinetika dapat dilihat seperti pada Gambar 3.3, sebagai berikut:



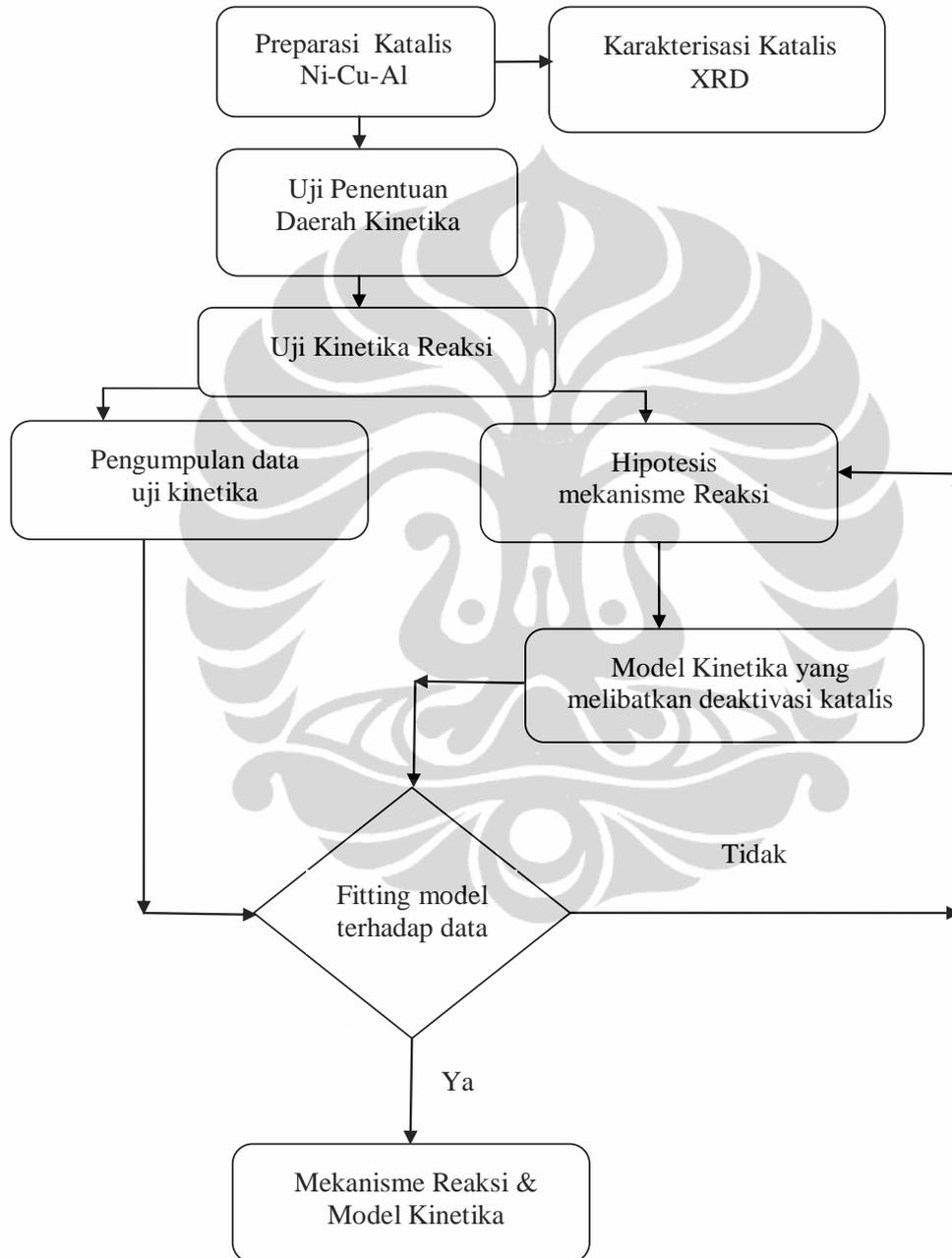
Gambar 3.3 Rangkaian peralatan

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

Kalibrasi kromatografi gas dilakukan untuk menentukan *retention time* dari masing-masing gas baik umpan maupun produk dan juga kuantitas gas yang dihasilkan. Kalibrasi kromatografi gas ini dilakukan dengan menginjeksikan gas secara langsung ke GC dengan menggunakan *syringe*, dan dengan melewati gas melalui reaktor kosong lalu ke GC.

B. Studi Kinetika Reaktor Diferensial Dengan Internal Reaktor Berupa Katalis Serbuk

Secara umum rancangan riset studi kinetika yang akan dilakukan di tampilkan dalam diagram alir penelitian ini seperti pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4 Diagram alir penelitian Studi Kinetika Reaktor Diferensial Dengan Internal Reaktor Berupa Katalis Serbuk

Reaktor yang digunakan sama dengan pada studi kinetika pelat sejajar dan perhitungan deposisi karbon didasarkan pada neraca karbon berbasis hasil analisa gas kromatografi.

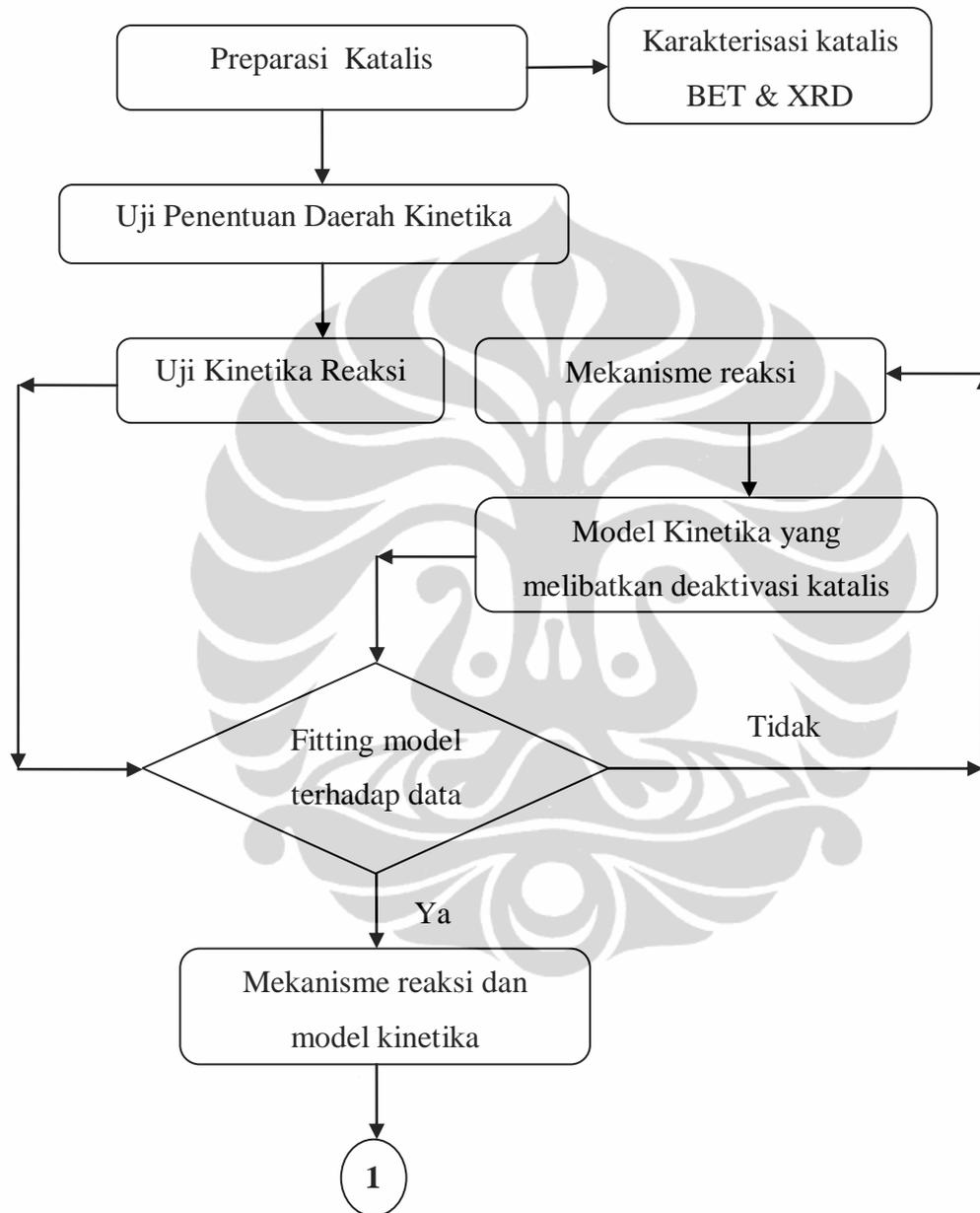
Preparasi Katalis Dengan Metode Kopresipitasi [100]

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah katalis Ni-Cu-Al yang dipreparasi katalis dengan metode kopresipitasi karena akan menghasilkan katalis dengan dispersi yang lebih baik dengan ukuran partikel nikel yang lebih kecil:

- a. Prekursor inti aktif, supporter dan logam kedua, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dengan perbandingan Ni:Cu:Al = 2:1:1 dilarutkan ke dalam deionized water hingga membentuk larutan garamnya. Proses pelarutan dibantu dengan *stirer magnetic* dalam *waterbath* dengan mempertahankan suhu 50°C .
- b. Larutan amonia selaku *precipitating agent* digunakan untuk mengendapkan logam dari larutan tersebut. Larutan amonia dimasukkan tetes demi tetes ke dalam larutan katalis tersebut sambil tetap diaduk sambil diukur keasamannya dengan pHmeter digital.
- c. Larutan tetap diaduk dan dipertahankan pada suhu 50°C selama proses penetasan. Pemberian larutan *precipitating agent* dihentikan setelah larutan mencapai keasaman tertentu sambil larutan tetap diaduk pada suhu 50°C selama kurang lebih 30 menit.
- d. Larutan didiamkan dalam suhu dan tekanan ruang selama semalam. Selama proses ini akan terbentuk endapan; Endapan yang terbentuk disaring dengan buchner funnel.
- e. Wetcake yang didapat selama penyaringan vakum dicuci dengan *deionized water*. Lakukan sebanyak kurang lebih lima kali pencucian ulang. Wetcake yang didapat dikeringkan dalam *vacuum furnace* dengan suhu 120°C selama kurang lebih 5jam.
- f. Katalis dikalsinasi dalam *furnace* atmosferik dengan suhu 800°C selama kurang lebih 5 jam.

C. Studi Kinetika dengan reaktor *Microbalance*

Secara umum rancangan riset studi kinetika yang akan dilakukan di tampilkan dalam diagram alir penelitian ini seperti pada Gambar 3.5.

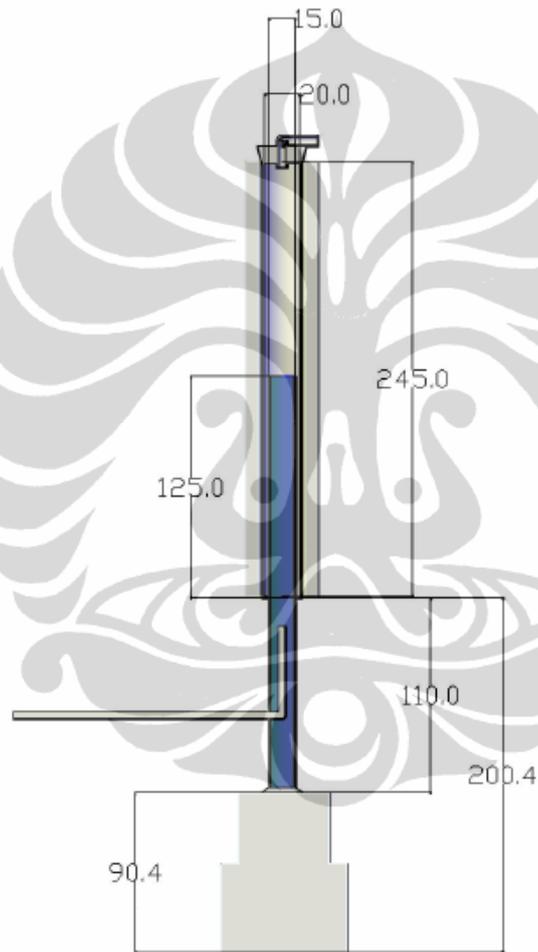


keterangan:

① = model kinetika intrinsik untuk masukan model reaktor pelat

Gambar 3.5. Diagram Alir Penelitian Studi Kinetika Reaktor *Microbalance*

Penelitian kinetika sebuah unit reaktor yang dilengkapi dengan 'microbalance' diawali dengan perancangan tabung reaktor mikro seperti terlihat pada Gambar 3.6. Tabung reaktor mikro terbuat dari kaca kuarsa dengan diameter 20 mm untuk bagian atas dan 15 mm untuk bagian bawah. Tabung reaktor terdiri dari dua bagian dengan dua diameter yang berbeda, hal ini dimaksudkan agar pada bagian ujung reaktor diameter 20 mm dapat menahan/meletakkan katalis terstruktur di dalam tabung reaktor mikro.



Gambar 3.6. Rancangan reaktor dengan *microbalance* (tampak melintang)

Preparasi Katalis Dengan Metode Kopresipitasi [101]

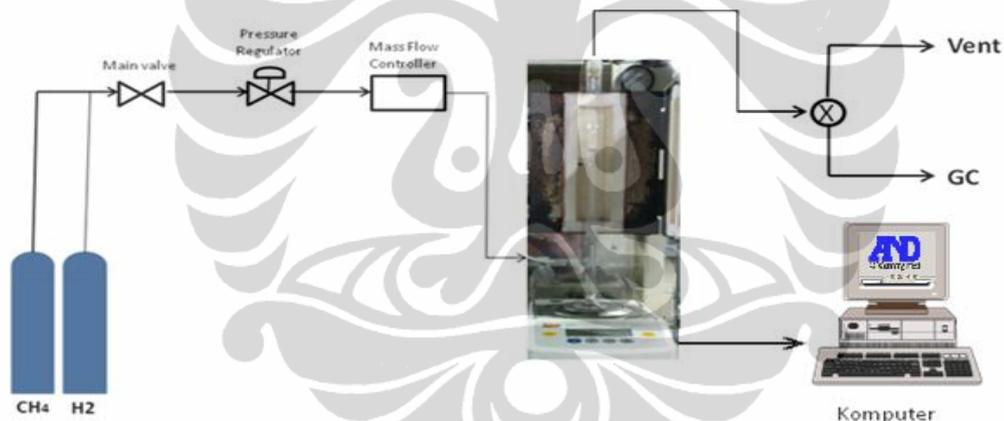
Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah katalis Ni/Cu/Al yang dipreparasi katalis dengan metode kopresipitasi karena akan menghasilkan katalis dengan dispersi yang lebih baik dengan ukuran partikel nikel yang lebih kecil:

1. Timbang padatan nikel-nitrat, perak-nitrat dan aluminium-nitrat dengan *microbalance* masing-masing seberat 145,355 gram, 60,3925 gram, dan 78,2500 gram (sesuai dengan perbandingan Ni:Cu:Al yang diinginkan, yaitu 2:1:1), dan selanjutnya ditempatkan menjadi satu dalam gelas beaker volume 1000 mL.
2. Padatan nikel-nitrat, perak-nitrat dan aluminium-nitrat dalam gelas beaker tersebut selanjutnya dilarutkan dengan *deionized water* sebanyak 500 mL, dan pelarutan dilakukan diatas *hotplate stirrer* dengan kondisi perlakuan pemanasan pada suhu 50°C dan pengadukan dengan *magnetic stirrer* hingga diperoleh larutan sempurna.
3. Larutan yang diperoleh selanjutnya didinginkan hingga suhu kamar, selanjutnya di bawah pengadukan dengan *magnetic stirrer* larutan tersebut dititrasi dengan larutan sodium karbonat 2 M hingga pH larutan menjadi netral (atau pH = 7).
4. Setelah diperoleh pH larutan netral, selanjutnya larutan tersebut tetap diaduk selama kurang lebih 90 menit.
5. Setelah pengadukan selama kurang lebih 90 menit, kemudian larutan dibiarkan semalam dibawah suhu dan tekanan ruang untuk proses pengendapan.
6. Selanjutnya dilakukan pemisahan endapan dari filtratnya dengan penyaringan menggunakan *buchner funnel* hingga diperoleh *wetcake*.
7. *Wetcake* hasil penyaringan tersebut masih mengandung ion-ion bebas (Na^+ dan ion logam lainnya) yang dapat menjadi pengotor katalis yang dihasilkan. Untuk melepaskan ion-ion bebas (Na^+ dan ion logam lainnya) dari endapan yang diperoleh dilakukan dengan pencucian *wetcake* dengan menggunakan campuran *deionized water* dan aseton dengan perbandingan 2:1. Pencucian terhadap *wetcake* dilakukan sebanyak 5 kali.

8. *Wetcake* hasil pencucian selanjutnya dikeringkan dalam *furnace* pada suhu 120°C selama 5 jam untuk melepaskan air yang ada didalamnya.
9. *Wetcake* yang telah dikeringkan selanjutnya dikalsinasi dalam *furnace* atmosferik pada suhu 200 °C selama 1 jam, 250 °C selama 1 jam, 350 °C selama 1 jam, 500 °C selama 1 jam, dan 800 °C selama 1 jam.
10. *Wetcake* yang telah dikalsinasi selanjutnya dihaluskan dan dilakukan analisis untuk mengetahui struktur dan fasa kristal, komposisi, dan luas permukaan inti aktif dengan metode XRD, XRF dan SEM.

Set-Up Rangkaian Peralatan

Setelah fabrikasi reaktor mikro telah selesai dan semua peralatan telah tersedia, maka selanjutnya akan dilakukan set-up rangkaian peralatan yang akan digunakan dalam penelitian studi kinetika ini. Rangkaian peralatan untuk studi kinetika dapat dilihat seperti pada Gambar 3.7, sebagai berikut:



Gambar 3.7 Rangkaian Alat Studi Kinetika menggunakan *Microbalance*

Sebelum dilakukan percobaan, dilakukan kalibrasi alat utama yang digunakan, yaitu kalibrasi timbangan, kalibrasi data akuisisi (temperatur *furnace*), kalibrasi *flowmeter* dan kalibrasi kromatografi gas.

3.1.1. Alat Dan Bahan

i. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian studi kinetika ini dapat dilihat di bawah ini:

No.	Bahan	No.	Bahan
1	Nickel nitrate hexahydrate, Merck	7	Citric Acid, Merck
2	Copper nitrate hexahydrate, Merck	8	Stainless steel (bentuk <i>pelat</i>)
3	Aluminium nitrate nonahydrate, Merck	9	Deionized water
4	Sodium carbonate, Merck	10	Gas metana
5	Aseton	11	Gas argon
6	Amonia	12	Gas hidrogen

ii. Alat

Peralatan yang digunakan selama penelitian studi kinetika ini adalah sebagai berikut:

No.	Alat	No.	Alat
1	<i>Main valve</i>	12	Cawan keramik
2	<i>Pressure regulator</i>	13	Timbangan
3	<i>Mass flow controller</i>	14	<i>Waterbath plus stirrer</i>
4	<i>Tube furnace</i>	15	<i>Magnetic stirrer</i>
5	Termokopel	16	<i>Stopwatch</i>
6	Tabung reaktor (kaca kuarsa)	17	<i>Digital atmospheric furnace</i>
7	Kromatografi gas (GC)	18	Data akuisisi
8	<i>Beaker glass</i>	19	<i>Bubble soap</i>
9	Gelas ukur	20	TGA (<i>microbalance</i>)
10	Spatula	21	<i>Scanning Electron</i>
11	<i>Transmission Electron</i> <i>Microscopy (TEM)</i>		<i>Microscope-Electron</i> <i>Dispersif X Ray</i> <i>Spectrophotometer (SEM)</i>

3.1.2. Karakterisasi Katalis

Setelah katalis dibuat selanjutnya akan dikarakterisasi untuk melihat apakah preparasi tersebut berhasil membuat katalis sesuai dengan karakter katalis yang diinginkan. Beberapa analisis yang akan dilakukan meliputi *X-Ray Fluorescence (XRF)* untuk melihat komposisi katalis, *X-Ray Diffraction (XRD)* untuk indentifikasi komponen dan kristalinitas, SEM/TEM morfologi katalis, Brunauer, Emmett, dan Teller (BET) untuk mengukur luas permukaan katalis.

3.1.3. Percobaan Kinetika

Sebelum pengambilan data kinetika dilakukan, maka perlu diadakan percobaan pendahuluan untuk mendapatkan kondisi operasi yang memenuhi syarat untuk pengambilan data kinetika. Penentuan daerah kinetika dalam penelitian ini dilakukan secara eksperimental. Estimasi secara eksperimental dilakukan untuk menentukan daerah kinetika yang dapat mengabaikan pengaruh limitasi panas dan limitasi massa (difusi eksternal). Penentuan daerah kinetika yang dapat mengabaikan pengaruh limitasi panas dan limitasi massa (difusi eksternal) dilakukan agar studi kinetika yang dilakukan adalah berupa studi kinetika intrinsik. Secara umum ketiga pendekatan kinetika mempunyai percobaan pendahuluan yang sama yaitu :

Uji Tahanan Perpindahan Panas, Untuk mengetahui pengaruh tahanan perpindahan panas terhadap laju reaksi, dilakukan uji tahanan panas (*heat resistance*). Percobaan pendahuluan uji tahanan perpindahan panas ini dilakukan seiring dengan pelaksanaan percobaan pendahuluan uji tahanan perpindahan massa. Pada setiap pengambilan data pada uji tahanan perpindahan massa diambil pula data suhu permukaan katalis dan suhu gas *bulk*. Suhu gas *bulk* adalah suhu rata-rata antara suhu gas inlet sebelum sampai ke permukaan katalis dan suhu gas *outlet* setelah melewati permukaan katalis.

Suhu gas *bulk* dan suhu permukaan katalis diperoleh dengan meletakkan dua buah termokopel, satu buah termokopel menyentuh bagian permukaan wadah katalis dan satu buah termokopel lainnya berada pada jarak 0,3 cm di atas permukaan wadah katalis. Kedua termokopel tersebut dihubungkan dengan peralatan data akuisisi (Adam 4018 *hardware* yang telah di set-up ke PC) sehingga pembacaan data suhu dapat diambil dan tercatat setiap rentang waktu tertentu. Dari data yang diperoleh kemudian dilihat gradien suhu dari kedua jenis suhu tersebut. Jika tidak terdapat gradien suhu yang signifikan maka tahanan panas dapat diabaikan pengaruhnya terhadap penentuan persamaan laju reaksi.

Uji Tahanan Perpindahan Massa (Difusi Eksternal), percobaan ini dilakukan dengan memvariasikan laju alir volumetrik umpan (v) pada rasio berat katalis per laju alir molar (W/F) yang konstan. Pada reaktor *microbalance* tidak terdeteksinya perubahan berat pada *microbalance* juga mengindikasikan bahwa laju reaksi dipengaruhi oleh laju perpindahan massa (difusi eksternal) [68, 78].

Konversi metana menunjukkan seberapa banyak metana yang terkonversi menjadi produk, baik hidrogen, karbon, maupun produk samping lainnya yang terdeteksi oleh *gas chromatography*. Konversi metana (X_{CH_4}) dihitung dari pembagian selisih mol metana masuk dengan mol metana keluar terhadap mol metana masuk.

Konversi metana menunjukkan seberapa banyak metana yang terkonversi menjadi produk, baik hidrogen, karbon, maupun produk samping lainnya yang terdeteksi oleh *gas chromatography*. Konversi metana (X_{CH_4}) dihitung dari pembagian selisih mol metana masuk dengan mol metana keluar terhadap mol metana masuk. Secara matematis, persamaan konversi adalah [60]:

$$X_{CH_4} = \frac{\sum(CH_{4,in} - CH_{4,out})}{\sum CH_{4,in}} \times 100\% \quad (3.1)$$

Kemurnian hidrogen adalah perbandingan mol hidrogen yang terbentuk terhadap mol campuran gas metana dan hidrogen yang keluar reaktor. Kemurnian hidrogen dapat dijadikan sebagai parameter seberapa murninya hidrogen yang dihasilkan melalui reaksi dekomposisi metana. Persamaan kemurnian hidrogen adalah [60]:

$$\text{Kemurnian } H_2 : \quad H_2 = \frac{\sum (H_2)_{\text{produk}}}{\sum (CH_4 + H_2)_{\text{produk}}} \times 100\% \quad (3.2)$$

Perubahan berat spesifik karbon didefinisikan sebagai banyaknya karbon yang dapat terbentuk terhadap gram inti aktif katalis. Perhitungan *yield* karbon dapat menggunakan rumus di bawah ini [78]:

$$Y_C = \frac{\text{massa karbon}}{\text{massa inti aktif katalis}} \frac{g_C}{g_{Ni}} \quad (3.3)$$

Khusus untuk internal reaktor pelat sejajar dan serbuk, perhitungan deposisi karbon dihitung menggunakan neraca karbon. Untuk reaktor *microbalance*, laju spesifik pembentukan karbon (r_c) relatif terhadap jumlah awal Ni dalam katalis Ni-Cu-Al (Machado dkk.[67], Reyyan dkk.[102], Alstrup & Tavares [82], Scheffler dkk.[103], Rahman dkk.[78]). Laju spesifik pembentukan karbon (r_c) dalam dekomposisi termo-katalitik metana dinyatakan oleh Rahman, dkk.[78] dengan suatu formula sebagai berikut:

$$r_c = \frac{\text{laju pembentukan karbon (g}_c\text{/min)}}{\text{massa Ni (g}_{Ni}\text{)}} \quad (3.4)$$

$$r_c = \frac{1}{W_{Ni}} \frac{dm}{dt} \left(\frac{g_c}{g_{Ni} \cdot \text{menit}} \right)$$

dimana W_{Ni} adalah massa Ni dalam katalis (dalam gram Ni), t adalah waktu (dalam min), m adalah massa karbon yang tercatat dalam timbangan (dalam gram karbon).

Sedangkan aktivitas katalis (a) merupakan rasio antara laju reaksi spesifik pada waktu berjalan (r_c)_t dan laju reaksi spesifik maksimum (r_c)_{max}. Secara matematik aktivitas katalis dapat dinyatakan sebagai berikut [78]:

$$a = \frac{r'_c(t)}{r_{c(max)}} \quad (3.5)$$

Persamaan (3.4) dan (3.5) juga berlaku untuk internal pelat sejajar dan serbuk. Namun W tidak dalam massa Ni dalam katalis tetapi langsung massa katalisnya.

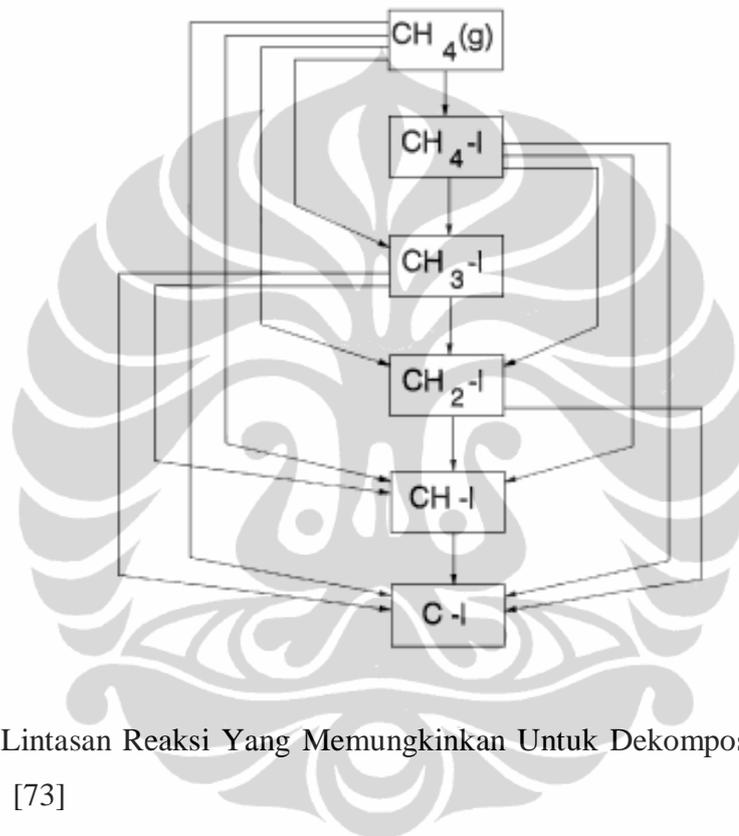
3.1.4. Hipotesis Mekanisme Reaksi

Pemodelan kinetika dimaksudkan untuk merumuskan beberapa model persamaan laju reaksi dekomposisi katalitik metana menjadi hidrogen dan nanotube karbon. Penyusunan persamaan kinetika ini dilakukan berdasarkan metode analisa kinetika yang bertumpu pada metode analisa kinetika mikro yang dijabarkan menurut mekanisme reaksi katalitik yang ada pada Gambar 2.13.

Reaksi dekomposisi katalitik metana keseluruhan:



Studi kinetika mikro diawali dengan memformulasikan mekanisme reaksi berdasarkan reaksi-reaksi elementer yang terjadi pada permukaan katalis. Semua mekanisme reaksi permukaan yang memungkinkan ditunjukkan oleh Gambar 3.8.



Gambar 3.8 Lintasan Reaksi Yang Memungkinkan Untuk Dekomposisi Metana [73]

Terdapat 33 lintasan yang memungkinkan untuk dekomposisi metana yang mengarah pada terbentuknya 80 persamaan laju yang berbeda. Namun secara umum mekanisme reaksi dekomposisi metana dapat digambarkan dalam persamaan reaksi berikut [73]:





Fenomena yang terjadi di permukaan katalis adalah kemisorpsi metana. Kemisorpsi metana merupakan disosiatif yang menghasilkan suatu gugus metil terserab yang terdehidrogenasi secara bertahap diatas permukaan katalis pada suhu yang lebih tinggi. Konsentrasi spesies pada fasa gas dapat digantikan oleh tekanan parsial masing-masing oleh isoterm Langmuir, sehingga: $[\text{CH}_4] = P_{\text{CH}_4}$ dan $[\text{H}_2] = P_{\text{H}_2}$

Untuk formulasi kuantitatif kinetika dekomposisi termo-katalitik metana pada permukaan katalis digunakan persamaan Langmuir-Hinsellwood Hougen Watson. Spesies-spesies kimia yang mengambil bagian dalam interaksi tersebut adalah CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C , H_2 , dan sisi aktif katalis yang diberi simbol I. Pemodelan mempertimbangkan dua aspek yaitu reaksi permukaan dan pembentukan nano karbon, dalam hal ini karbon filamen seperti yang dilakukan Snoeck (1997) dengan skema perengkahan metana seperti yang terlihat pada Gambar 3.8.

Produk utama reaksi, karbon yang teradsorpsi, tidak terdesorpsi masuk fase gas tetapi terlarut dalam nikel, berdifusi melaluinya dan mengendap pada sisi di dekat kristalit nikel dengan pembentukan karbon nanotube/karbon filamen [102, 104].

3.1.5. Pengumpulan Data Kinetika Intrinsik

Prosedur percobaan untuk pengumpulan data kinetika intrinsik adalah sebagai berikut:

- a. Umpan dialirkan dengan laju alirnya yang diatur dengan menggunakan *flowmeter* dan *bubble soap* dialirkan ke dalam reaktor. Reaktor kemudian diset pada tekanan dan suhu tertentu.

- b. Produk gas yang keluar dari reaktor langsung diinjeksikan ke dalam kromatografi gas, sedangkan produk karbon yang berupa solid ditimbang.
- c. Data-data yang diperoleh berupa laju alir umpan, laju alir produk fasa gas, berat produk solid, serta luas area peak GC, kemudian diolah untuk mendapatkan data kinerja reaksi.
- d. Di awal, ambil data kinetika pada kondisi operasi yang memenuhi syarat, yaitu laju reaksi yang tidak dipengaruhi oleh laju perpindahan panas, laju perpindahan massa (laju difusi eksternal), laju antar fasa, dan laju difusi internal. Di samping itu, atur waktu tinggal (W/F) dan dibuat konstan pada masing-masing suhu agar konversi yang diperoleh cukup rendah ($< 15\%$), sehingga pengolahan datanya dapat didekati dengan teknik perhitungan reaktor diferensial dan efek reaksi balik dapat diabaikan.
- e. Untuk memenuhi kondisi kinetika tersebut, berdasarkan percobaan pendahuluan maka dipilih laju alir umpan sesuai dengan percobaan uji tahanan perpindahan massa (difusi eksternal), dan tekanan 1 atm. Peubah yang divariasikan adalah suhu reaksi ($500 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) dengan kenaikan setiap 50°C .

3.1.6. Prosedur Perhitungan Parameter-Parameter Model Kinetika

1. Menyusun persamaan model.
2. Mengumpulkan data konsentrasi reaktan dan produk berupa tekanan parsial.
3. Melakukan pengolahan data dengan menggunakan regresi non linear (dengan bantuan solver pada excel) untuk memperoleh nilai parameter-parameter kinetika yang dibutuhkan.
4. Menghitung laju reaksi pemodelan dengan menggunakan nilai parameter kinetika yang diperoleh.

3.1.7. Pengujian Model Persamaan Kinetika

Untuk menentukan parameter kinetika digunakan *solver* yang ada pada *microsoft excel*. Model-model yang ada diuji keakuratannya dengan data kinetika yang diperoleh dari eksperimental. Model persamaan kinetika yang telah

diturunkan kemudian diuji dengan cara membandingkan laju reaksi pemodelan dengan laju reaksi eksperimen. Pengujian dilakukan terhadap setiap model persamaan kinetika yang telah diturunkan. Laju reaksi pemodelan dianggap akurat bila mendekati nilai laju reaksi eksperimen. Model persamaan kinetika dengan laju reaksi pemodelan yang paling akurat merupakan hasil persamaan kinetika untuk reaksi dekomposisi katalitik metana. Keakuratan data dilihat dari nilai *error* yang terkecil. *Error* didefinisikan sebagai absolut dari $(r_{\text{data}} - r_{\text{kalkulasi}})/r_{\text{data}}$.

3.2. Pemodelan Reaktor

Pemodelan reaktor pelat sejajar dibagi menjadi dua yaitu studi eksperimen di laboratorium dan pemodelan dengan *computational fluid dynamics* (CFD).

3.2.1. Studi Eksperimental Reaktor Pelat Sejajar

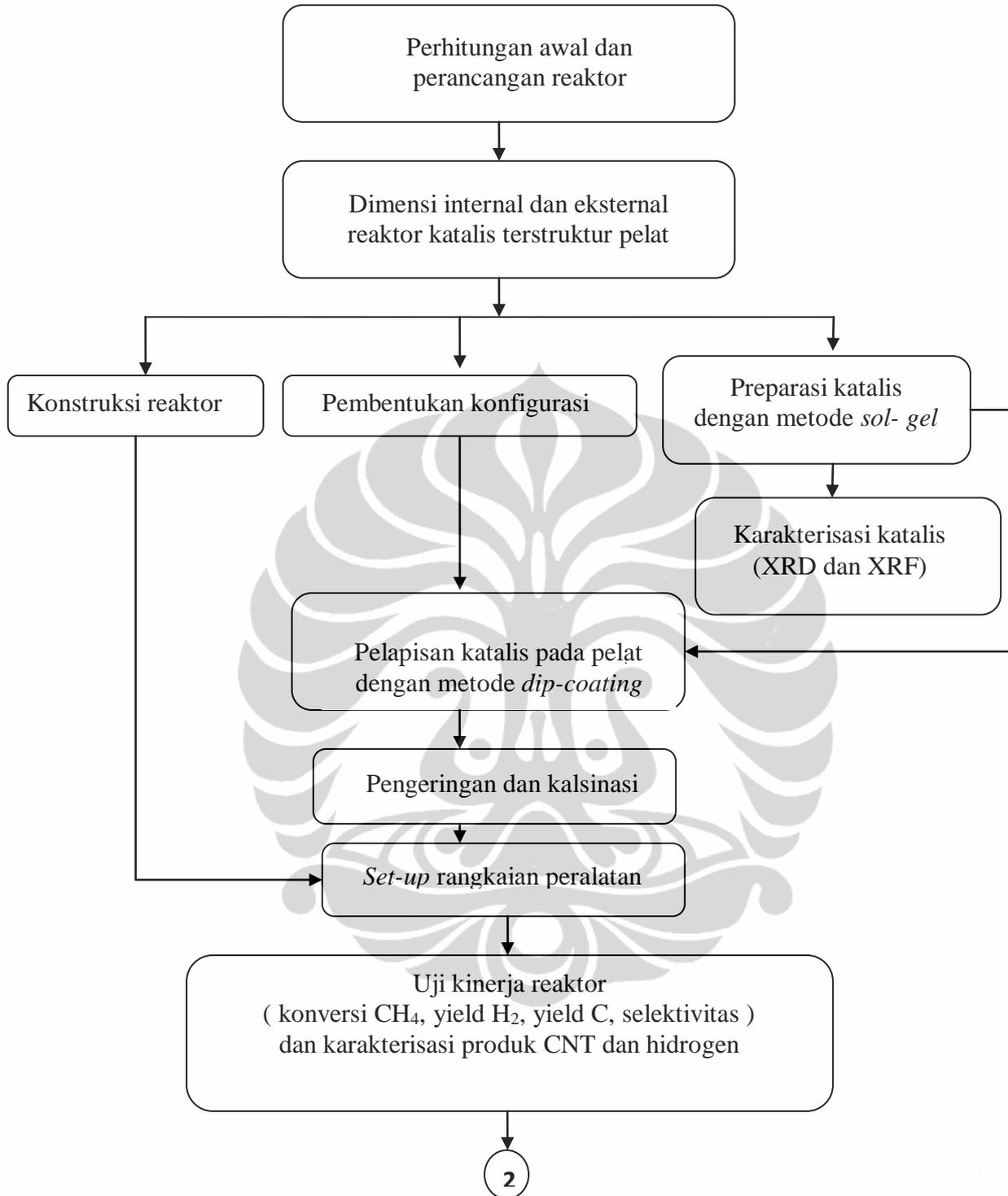
Secara garis besar, penelitian ini terbagi menjadi perancangan reaktor, pembentukan konfigurasi internal reaktor katalis terstruktur pelat, preparasi katalis dengan metode sol-gel serta pelapisan katalis dengan metode dip-coating, dan uji kinerja reaktor. Uji kinerja reaktor ini dilakukan untuk mengetahui aktivitas dan stabilitas katalis terstruktur ini. Diagram alir penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.9.

3.2. 1.1. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan selama penelitian adalah sebagai berikut:

Untuk Preparasi Katalis

- *Beaker Glass*
- Gelas ukur
- Spatula
- *Waterbath*
- Timbangan
- Cawan keramik
- *Integrator*
- *Magnetic Stirrer*
- *Digital Atmospheric Furnace*



keterangan:

(2) = hasil eksperimen produksi CNT untuk masukan model reaktor pelat

Gambar 3.9 Diagram alir penelitian produksi CNT dengan reaktor pelat

Untuk *set-up* reaktor:

- Tabung kuarsa
- *Tube Furnace*
- Lempeng baja *stainless-steel*
- Termokopel
- GC (*Gas Chromathography*)
- *Flowmeter* dengan *mass flow controller*

Bahan-bahan yang digunakan:

- Nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Aluminium nitrate trihydrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Copper nitrate nonahydrate, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Citric Acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, JT Baker
- *Deionized (demineralized) water*
- Gas metana

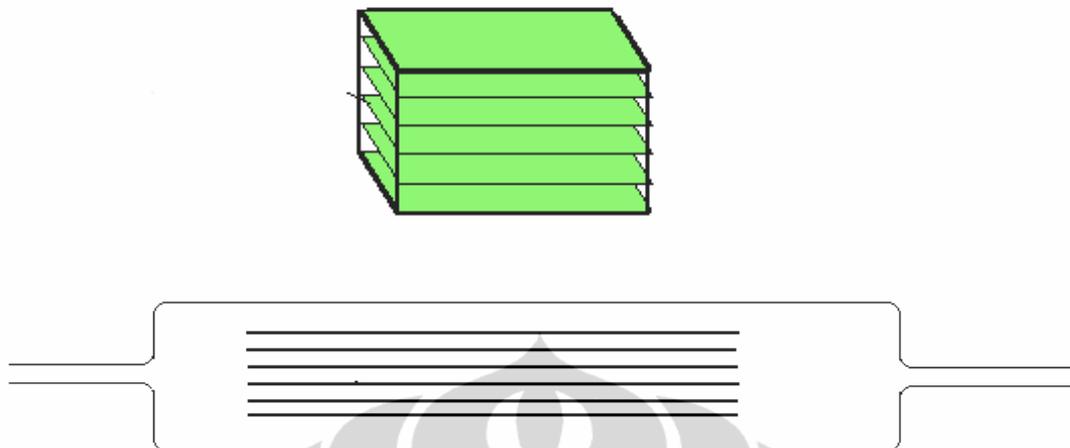
3.2.1.2. Prosedur Penelitian

Tahap 1 : Perhitungan Awal dan Perancangan Reaktor

1. Menentukan dimensi reaktor yaitu diameter dan panjang reaktor.
2. Menghitung jumlah pelat yang dibutuhkan berdasarkan luas permukaan katalis *gauze* dan dengan panjang efektif yang sama dengan *gauze*.
3. Menghitung jarak antar pelat dengan lebar konfigurasi pelat keseluruhan maximal adalah diameter internal reaktor.
4. Mendesain rak pelat sesuai dengan ukuran dan jarak antar pelat
5. Menentukan dimensi dan spesifikasi *furnace* yang akan digunakan untuk reaktor tersebut.

Tahap 2: Perancangan konfigurasi pelat

1. Memotong pelat yang akan digunakan dengan panjang dan lebar sesuai perhitungan pada tahap 1.
2. Membentuk konfigurasi pelat dengan memparalelkan pelat dengan menggunakan konfigurasi rak pelat, dengan struktur seperti pada Gambar 3.10 berikut.



Gambar 3.10 Struktur Konfigurasi Pelat

Tahap 3: Preparasi katalis dengan metode *sol-gel*

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

1. Seluruh logam nitrat yang terdiri dari 477 gram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 198 gram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dan 307,25 gram $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan ke dalam *deionized water* sebanyak 1100 ml.
2. Asam sitrat sebanyak 689 gram ditambahkan ke dalam larutan tersebut.
3. Larutan diaduk selama 1 jam pada temperatur 80°C hingga membentuk larutan sol yang sangat *viscous* (kental).

Tahap 4: Karakterisasi Katalis

1. Melakukan analisa XRF untuk mengkarakterisasi komposisi katalis.
2. Melakukan analisa XRD untuk mengkarakterisasi komponen kristalinitas dan senyawa yang terbentuk.

Tahap 5: Konstruksi reaktor

1. Mengkonstruksi reaktor dengan bahan utama tabung kuarsa dengan ukuran yang telah ditentukan pada tahap 1.

Tahap 6: Pelapisan katalis dengan metode *dip-coating*

1. Pelat yang telah dibentuk direndam di dalam aseton untuk menghilangkan pengotornya, lalu dicuci dengan air untuk membilas aseton yang masih menempel di permukaan pelat, kemudian dikeringkan.
2. Pelat direndam dalam larutan asam nitrat untuk menciptakan lapisan nitrat (seperti nikel nitrat) pada permukaan *mesh* yang lebih cocok dan reaktif dengan prekursor katalis nitrat lalu dikeringkan
3. Menimbang berat awal substrat (W_0)
4. Substrat direndam dalam larutan katalis *sol-gel*.
5. Substrat diangkat dengan kecepatan konstan dengan menggunakan *integrator* lalu dikeringkan di dalam *digital atmospheric furnace* pada temperatur 120 °C selama 1 jam.
6. Menimbang berat substrat (W_1)
7. Mengulang prosedur nomor 2 s/d 5 beberapa kali agar *loading* katalis yang melekat pada kawat lebih besar.
8. Memasukkan konfigurasi pelat ke dalam rak
9. Substrat dikeringkan dan kemudian dikalsinasi pada suhu 700°C
10. Menimbang berat akhir substrat (W_t)



Gambar 3.11 Set-up Rangkaian Reaktor

Tahap 7 : *Set-up* Rangkaian Peralatan

1. Merangkai peralatan yang akan dipakai dan menyambung peralatan tersebut: Tabung gas, mass flow meter, mass flow controller, reaktor, aliran vent, GC dengan reaktor.

2. Mengkalibrasi laju alir *mass flow controller* dan mengkalibrasi GC .

Tahap 8: Kalibrasi Alat

Sebelum dilakukan uji aktivitas katalis, dilakukan kalibrasi gas kromatografi dan *mass flow controller*. Kalibrasi gas kromatografi dilakukan untuk menentukan *retention time* dari gas umpan dan gas produk serta kuantitas gas yang dihasilkan. Kalibrasi gas kromatografi ini dilakukan dengan menginjeksikan gas secara langsung ke GC dengan menggunakan *syringe* dan dengan melewatkan gas melalui reaktor kosong menuju ke GC.

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

Tahap 9: Uji kinerja reaktor dan karakterisasi produk CNT

Uji kinerja produksi dilakukan setelah katalis dibuat dan kalibrasi dilakukan. Uji kinerja reaktor dilakukan pada temperatur 700⁰C dan tekanan atmosferik. Adapun tahapannya sebagai berikut:

1. Menimbang berat pelat yang telah dilapisi katalis.
2. Memasukkan katalis terstruktur dalam reaktor
3. Set temperatur reaksi dalam tube furnace pada temperature 700 °C.
4. Mengalirkan gas hidrogen pada suhu atmosferik, dengan laju alir 15 L/jam selama 20 menit.
5. Mengalirkan umpan metana pada suhu atmosferik, dengan laju alir 42 L/jam.
6. Mengambil data laju alir produk, peak area produk setiap periode tertentu (5 menit) selama 20 menit dengan Gas Chromatography (GC) untuk uji aktifitas katalis. Untuk uji stabilitas katalis, data diambil setiap 5 menit selama 20 menit dan setelah itu data diambil setiap 20 menit .

7. Menimbang berat pelat setelah produksi dan reaksi dihentikan, menghitung berat CNT yang telah terbentuk dan menempel pada katalis terstruktur.
8. Mengolah data untuk menghitung parameter kinerja produksi. Kinerja produksi yang diamati meliputi kemampuan konversi metana, *yield* hidrogen dan karbon.

Konversi metana didefinisikan sebagai persentase metana yang bereaksi terhadap metana yang dimasukkan ke reaktor menggunakan persamaan (3.3)

Sementara itu definisi *yield* dan selektivitas untuk hidrogen dan CNT dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

$$\text{yield } H_2 = \frac{[H_2]_{\text{produk}}}{2 \times [CH_4]_{\text{masuk}}} \times 100\% \quad (3.14)$$

$$\text{yield } C = \frac{\sum C_{\text{produk}}}{\sum \text{katalis awal}} \times 100\% \quad (3.15)$$

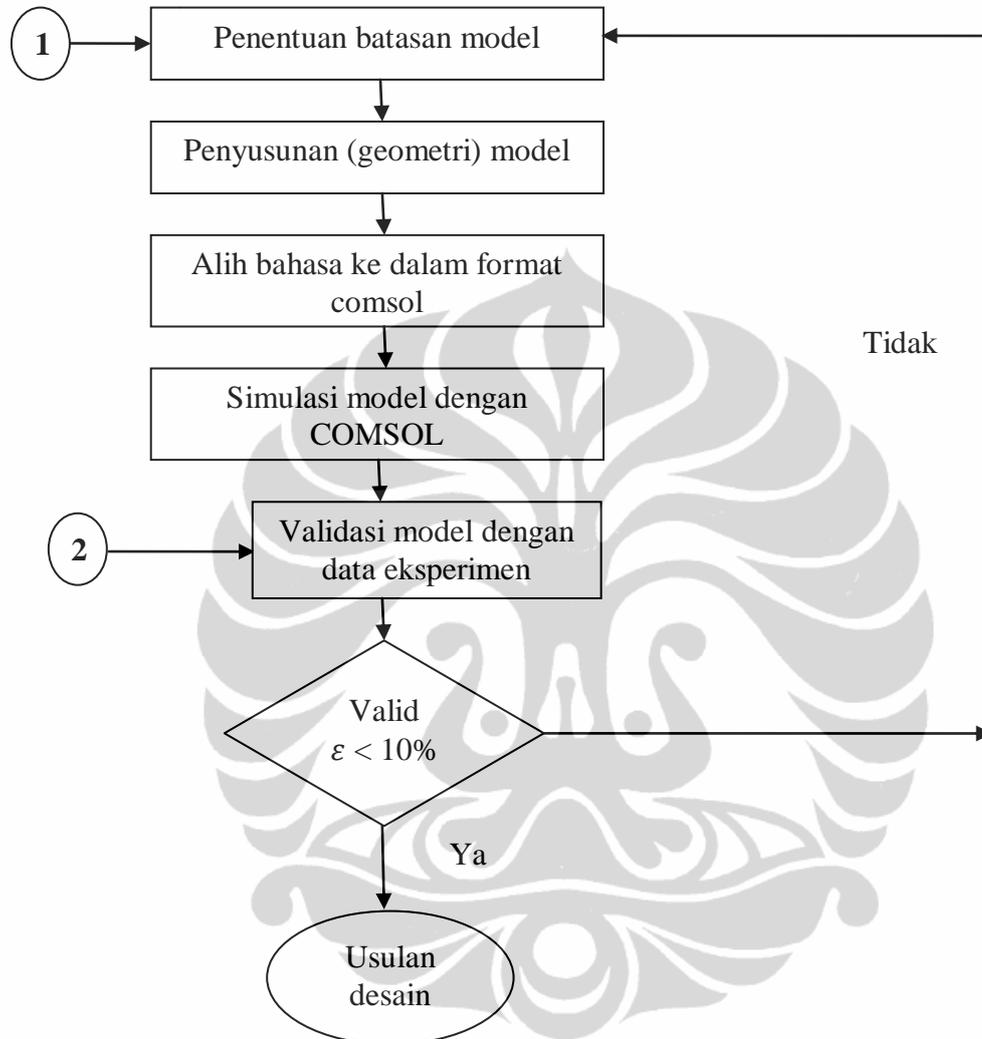
$$\text{selektivitas } H_2 = \frac{[H_2]_{\text{produk}}}{\text{total produk}} \times 100\% \quad (3.16)$$

8. Karakterisasi produk karbon yang dihasilkan. Karakterisasi produk CNT diperlukan untuk mengetahui properti nanokarbon yang dihasilkan seperti diameter nanotube. Karakterisasi yang dilakukan adalah dengan TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Sebelum dikarakterisasi nanokarbon yang dihasilkan dilapisi pada resin Epoxy, dan kemudian dipotong dengan menggunakan Microtome Reichert Ultracut S Leica. Karakterisasi produk juga dilakukan dengan menggunakan SEM yang bertujuan untuk mengetahui morfologi dan distribusi CNT yang dihasilkan pada reaksi tersebut.

3.2.2. Pemodelan Reaktor Pelat Sejajar

Tahapan dimulai dengan menurunkan persamaan-persamaan yang terlibat dalam reaksi dekomposisi metana menjadi hidrogen dan CNT menggunakan katalis terstruktur bentuk pelat sejajar dan memperhitungkan kondisi batas pada

reaksi dalam reaktor. Penyusunan model melibatkan aspek-aspek neraca momentum, neraca massa dan neraca energi atas semua reaksi dan peristiwa perpindahan yang terjadi di dalam reaktor.



Gambar 3.12 Tahapan Pemodelan dan simulasi reaktor pelat

Keterangan:

- ① = model kinetika intrinsik hasil studi kinetika dengan diagram alir di Gambar 3.5
- ② = data eksperimen dari penelitian produksi CNT dengan diagram alir di Gambar 3.9

Kinetik intrinsik mempengaruhi penentuan batas model. Model-model tersebut diubah ke bahasa komputasi yang sesuai dengan program COMSOL

untuk selanjutnya dilakukan simulasi sekaligus verifikasi model. Setelah verifikasi berhasil dilakukan analisa model dengan cara membandingkan data-data yang didapat dari hasil simulasi dengan data-data eksperimen yang telah dilakukan sebelumnya pada produksi nanokarbon dengan reaktor pelat pada kondisi operasi yang sama. Tahap ini sekaligus membuktikan apakah data hasil simulais sudah sesuai dengan data dari percobaan, dengan parameter kesalahan < 10%. Diagram alir penelitian tahapan pemodelan dan simulasi seperti yang disajikan Gambar 3.12.

Langkah-langkah yang harus dilakukan dalam penelitian ini :

3.2.2.1 Penentuan Batasan Model

Penentuan batasan model untuk reaktor katalis terstruktur yang terdiri dari neraca massa, neraca energi dan neraca momentum. Penentuan batasan model ini bertujuan untuk menyederhanakan pemodelan dengan memasukkan asumsi-asumsi yang telah ditetapkan sebelumnya.

3.2.2.2 Pembuatan Geometri

Pembuatan geometri meliputi geometri reaktor dan geometri pelat sejajar. Geometri reaktor terbuat dari silinder sedangkan geometri pelat sejajar terbuat dari susunan balok. Kedua geometri ini dibuat se-ril mungkin seperti pada percobaan produksi CNT dengan menggunakan reaktor pelat sejajar yang memiliki panjang efektif sebesar 32 cm.

3.2.2.3 Penyusunan Model

Penyusunan model 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, energi dan momentum, *boundary settings* untuk kondisi batas neraca massa energi dan momentum, serta *constants* dan *scalar expressions* untuk persamaan-persamaan lainnya seperti koefisien difusi, konduktifitas termal dan lainnya.

3.2.2.4 Alih bahasa ke dalam format COMSOL

Setelah geometri dan model dimasukkan, langkah berikut yang dilakukan adalah verifikasi model, yaitu apakah dengan model yang telah dimasukkan program COMSOL Multiphysics dapat dirunning.

3.2.2.5. Simulasi model dengan COMSOL

Simulasi model memungkinkan COMSOL tidak mampu menjalankan program. Masalah ini terjadi karena kesalahan tanda model, adanya variabel yang belum dimasukkan, pemasukan terkaan awal (*initial value*), serta faktor satuan.

Untuk kesalahan dalam pemasukkan tanda model dapat dilihat dari hasil output pada COMSOL, contohnya seperti pemasukkan laju reaksi, ketika salah pemasukkan tanda maka yang terjadi adalah penambahan konsentrasi metana. 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.

3.2.2.6 Validasi Model dengan Data Eksperimen

Pada tahapan ini dilakukan analisa model dengan cara membandingkan data-data yang didapat dengan dari hasil simulasi dengan data-data percobaan

yang telah dilakukan sebelumnya pada kondisi operasi yang sama. Tahap ini sekaligus membuktikan apakah data hasil simulasi sudah sesuai dengan data dari percobaan, parameter kesalahan yang dapat diterima adalah lebih kecil dari 10 % ($< 10\%$).



BAB IV

STUDI KINETIKA INTRINSIK REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

Model kinetika dekomposisi termo-katalitik metana meliputi 2 (dua) bagian utama, yaitu: reaksi permukaan dan pembentukan karbon [73, 83, 102]. Sesuai dengan Gambar 3.4, produk utama reaksi, karbon teradsorb, tidak terdesorpsi ke fase gas tetapi terlarut dalam partikel nikel, berdifusi melaluinya dan presipitasi di sisi kristalit nikel dengan pembentukan karbon. Tipe persamaan reaksi yang digunakan dalam penurunan model kinetika ini adalah model *non-reversibel* dengan menggambarkan koefisien laju ke arah produk (*forward*) dan koefisien laju ke arah reaktan (*reverse*).

Secara umum mekanisme reaksi dekomposisi metana dapat digambarkan dalam persamaan reaksi yang ditampilkan oleh persamaan (3.7) sampai dengan (3.13). Salah satu contoh penurunan model kinetik adalah reaksi permukaan yang diberikan untuk mekanisme pemutusan hidrogen pertama kali sebagai Tahap Pembatas Laju (TPL).

Reaksi Permukaan $\text{CH}_4I + I \leftrightarrow \text{CH}_3I + HI$ sebagai TPL:



Segregasi

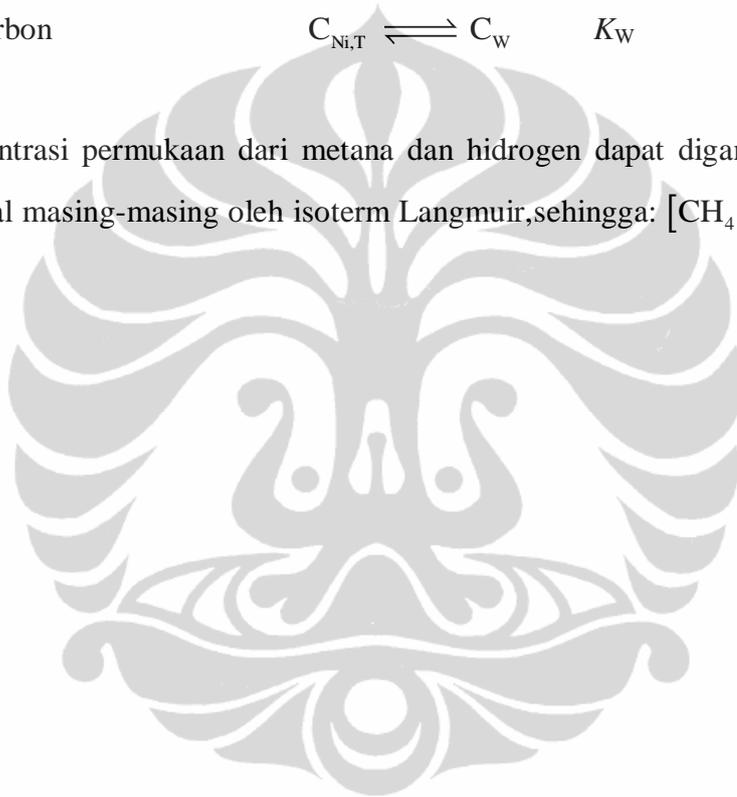


$$K_C = \frac{[CI]}{[C][I]} \quad (4.8)$$

$$[CI] = K_C [C][I]$$



Konsentrasi permukaan dari metana dan hidrogen dapat digantikan oleh tekanan parsial masing-masing oleh isoterm Langmuir, sehingga: $[CH_4] = P_{CH_4}$ dan $[H_2] = P_{H_2}$.



Berdasarkan pendekatan Langmuir-Hinshelwood Hougen Watson, persamaan laju diturunkan untuk permukaan. Mekanisme mengarah pada karbon terlarut di dalam nikel pada sisi gas dari partikel.

$$r_{C,M} = \frac{k_M^+ \cdot K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} - \frac{k_M^- \cdot K_H^2 \cdot K_C}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} \cdot [c_{Ni,T}] \cdot p_{H_2}^2}{\left(1 + K_C \cdot [c_{Ni,T}] + K_H^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{K_C \cdot [c_{Ni,T}]}{K_5} \right) \cdot p_{H_2}^{1/2} + \frac{K_H \cdot K_C \cdot [c_{Ni,T}]}{K_4 \cdot K_5} \cdot p_{H_2} + \frac{K_H^{3/2} \cdot K_C \cdot [c_{Ni,T}]}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} \cdot p_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} \right)^2} \quad (4.11)$$

k_M^+ dan k_M^- adalah koefisien laju reaksi ke arah produk (*forward*) dankebalikannya (*reverse*)

Dalam Pembentukan CNT, intermediate [I], [CI], [CH₃I] dan [CH₄I] teradsorpsi sangat kuat sedangkan komponen yang lain ([H-I], [CH-I] dan [CH₂-I] teradsorpsi sangat lemah pada inti aktif katalis dan persamaan laju (4.11) menjadi:

$$r_{C,M} = \frac{k_M^+ \cdot K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} - \frac{k_M^- \cdot K_H^2 \cdot K_C}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} \cdot [c_{Ni,T}] \cdot p_{H_2}^2}{\left(1 + K_C \cdot [c_{Ni,T}] + \frac{K_H^{3/2} \cdot K_C \cdot [c_{Ni,T}]}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} \cdot p_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} \right)^2} \quad (4.12)$$

dan disusun sedemikian rupa menjadi $r_{C,M} = \frac{k_M^+ K_{CH_4} P_{CH_4} - \frac{k_M^- K_C K_H^{1/2}}{K_3 K_4 K_5 / K_H^{3/2}} \cdot [c_{Ni,T}] \cdot P_{H_2}^2}{\left(1 + K_C \cdot [c_{Ni,T}] + \frac{K_C \cdot [c_{Ni,T}]}{K_3 K_4 K_5 / K_H^{3/2}} P_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$ (4.13)

di mana $k_M^- = k_M \cdot k_H^{1/2}$
 $K_r' = K_r / K_H^{3/2} = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 / K_H^{3/2}$ maka persamaan (4.13) menjadi :

$$r_{C,M} = \frac{k_M^+ \cdot K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r'} \cdot K_C \cdot [c_{Ni,T}] \cdot P_{H_2}^2}{\left(1 + K_C \cdot [c_{Ni,T}] + \frac{1}{K_r'} \cdot K_C \cdot [c_{Ni,T}] \cdot P_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \right)^2}$$
 (4.14)

Diasumsikan bahwa konsentrasi karbon terlarut dalam Nikel hampir seragam (*uniform*) di seluruh partikel Ni dan sama dengan konsentrasi karbon pada sisi support katalis. Hal ini secara tidak langsung menunjukkan bahwa penutupan permukaan oleh karbon terjadi secara konstan [60, 73], sehingga: $[c_{Ni,T}] \approx [c_{Ni,r}] \approx [c_{Ni,sat}]$

Asumsi $K_C \cdot [c_{Ni,T}]$ dapat digabung dalam koefisien K_r'' :

$$K_r'' = K_r' / (K_C \cdot [c_{Ni,T}]) = K_r' / (K_C \cdot [c_{Ni,T}])$$

dan pembagian pembilang dan penyebut dengan $(1 + K_C \cdot [c_{Ni,T}])$ akan mengarah pada persamaan sederhana :

$$\begin{aligned}
 r_{C,M} = r_{CH_4I} &= \frac{k_M^+ \cdot K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r} \cdot K_C \cdot [c_{Ni,T}] \cdot p_{H_2}^2}{\left(1 + K_C \cdot [c_{Ni,T}] + \frac{1}{K_r} \cdot K_C \cdot [c_{Ni,T}] \cdot P_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}\right)^2} \\
 &= \frac{k_M^+ \cdot K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r / K_C \cdot [c_{Ni,T}]} \cdot p_{H_2}^2}{\left(1 + \frac{1}{K_r / K_C \cdot [c_{Ni,T}]} \cdot P_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}\right)^2}
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

Sehingga Laju reaksi dengan reaksi permukaan 1 sebagai TPL:

$$r_{C,M} = r_{CH_4I} = \frac{k_M^+ \cdot K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r} \cdot p_{H_2}^2}{\left(1 + \frac{1}{K_r} \cdot P_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4}\right)^2} \tag{4.16}$$

Penurunan yang sama juga dilakukan untuk model yang lain jika dianggap sebagai TPL.

. Hasil penurunan persamaan model kinetika reaksi dekomposisi metana di permukaan partikel katalis dapat dinyatakan sebagai berikut seperti terlihat pada Tabel 4.1.

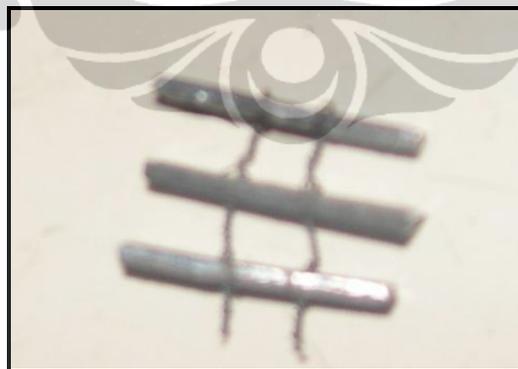
Tabel 4.1 Ringkasan model persamaan laju reaksi Dekomposisi Metana

Tahap Pembatas Laju Reaksi	Model Persamaan Laju Reaksi	Persamaan
MODEL 1 Adsorpsi Metana	$r_{C,M} = r_{CH_4} = \frac{\left(k_M^+ \cdot p_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r \cdot K_2} \cdot p_{H_2}^2 \right)}{\left(1 + \frac{1}{K_r} \cdot p_{H_2}^{3/2} + \frac{1}{K_r \cdot K_H^{1/2} \cdot K_2} \cdot p_{H_2}^2 \right)}$	(4.17)
MODEL 2 Reaksi Permukaan CH ₄ menjadi CH ₃ I dan HI	$r_{C,M} = r_{CH_4I} = \frac{k_M^+ K_{CH_4} p_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r} p_{H_2}^2}{\left(1 + \frac{1}{K_r} p_{H_2}^{3/2} + K_{CH_4} p_{CH_4} \right)^2}$	(4.18)
MODEL 3 Reaksi Permukaan CH ₃ I menjadi CH ₂ I dan HI	$r_{C,M} = r_{CH_3I} = \frac{k_M^+ K_{CH_4} \frac{K_2}{K_H^{1/2}} \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^{1/2}} - \frac{k_M^-}{K_r} \frac{1}{K_H^2 / K_3} p_{H_2}^{3/2}}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4}}{K_H^{1/2}} \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^{1/2}} + K_{CH_4} p_{CH_4} \right)^2}$	(4.19)
MODEL 4 Reaksi Permukaan CH ₂ I menjadi CHI dan HI	$r_{C,M} = r_{CH_2I} = \frac{\left(k_M^+ K_{CH_4} \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}} - \frac{k_M^-}{K_r} p_{H_2} \right)}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4}}{K_H^{1/2}} \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^{1/2}} + K_{CH_4} p_{CH_4} \right)^2}$	(4.20)
MODEL 5 Reaksi Permukaan CHI menjadi CI dan HI	$r_{C,M} = r_{CHI} = \frac{\left(k_M^+ K_{CH_4} K_r \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^{3/2}} - k_M^- p_H^{1/2} \right)}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4}}{K_H^{1/2}} \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^{1/2}} + K_{CH_4} p_{CH_4} \right)^2}$	(4.21)

Tahap Pembatas Laju Reaksi	Model Persamaan Laju Reaksi	Persamaan
MODEL 6 Desorpsi hidrogen	$r_{C,M} = r_{HI} = \frac{k_M^+ K_r^{n/2} K_{CH_4}^{1/2} K_H^{3/4} P_{CH_4}^{1/2} - k_M^- P_{H_2}}{\left(1 + \frac{K_{CH_4}^{3/4} K_2^2}{K_r^{1/4} K_r^{n/4} K_H^{3/8}} P_{CH_4}^{3/4} + K_{CH_4} P_{CH_4}\right)^2}$	(4.22)
MODEL 7 Desorpsi karbon	$r_{C,M} = r_{CI} = \frac{\left(\frac{K_M^+ K_{CH_4} K_r^n P_{CH_4}}{K_M^- K_H^{1/2} K_C P_{H_2}^2} - 1\right)}{\left(1 + \frac{K_2 K_{CH_4} P_{CH_4}}{K_H^{1/2} P_{H_2}^{1/2}} + \frac{K_{CH_4} K_r P_{CH_4}}{K_H^{1/2} P_{H_2}^2} + K_{CH_4} P_{CH_4}\right)^2}$	(4.23)

4.1. Studi Kinetika Pelat Sejajar

Seperti yang disampaikan dalam Bab I, penelitian studi kinetika intrinsik reaksi dekomposisi katalitik metana diawali dengan katalis Ni-Cu-Al yang dipreparasi menggunakan metode sol-gel. Pelapisan katalis pada substrat katalis berbentuk pelat sejajar (Gambar 4.1) dilakukan dengan metode *dip-coating* (pencelupan). Metode *dip coating* ini dipilih karena dapat menghasilkan lapisan yang merata di seluruh permukaan kawat.



Gambar 4.1 Substrat katalis berbentuk pelat sejajar [105]

Tabel 4.2 menyajikan perbedaan massa substrat katalis setelah dilakukan 3 kali pencelupan. Tabel tersebut menunjukkan bahwa penambahan jumlah pencelupan tidak menyebabkan loading katalis semakin meningkat. Sehingga katalis dengan internal pelat sejajar ini tidak mungkin digunakan untuk studi

kinetika intrinsik karena sulit mengatasi limitasi tahanan internal. Selain itu penggunaan gas kromatografi yang tidak *on-line* dengan komputer membuat dilakukannya pendekatan neraca karbon terhadap waktu (pendekatan dinamik) untuk deposisi karbon.

Tabel 4.2 Variasi pencelupan substrat pada larutan katalis [105]

No.	W ₀ , gr	W Substrat + Katalis				W Loading Katalis			
		W ₁ , gr	W ₂ , gr	W ₃ , gr	W _{kal} , gr	W ₁ , gr	W ₂ , gr	W ₃ , gr	W _{kal} , gr
1	1,2200	1,2300	1,2265	1,2239	1,2233	0,0100	0,0065	0,0039	0,0033
2	1,1640	1,1747	1,1717	1,1680	1,1655	0,0107	0,0077	0,0040	0,0015
3	1,2470	1,2577	1,2550	1,2488	1,2481	0,0107	0,0080	0,0018	0,0011
4	1,1717	1,1785	1,1783	1,1770	1,1745	0,0068	0,0066	0,0053	0,0028

Keterangan: W₀ = W substrat sebelum *dip-coating*

W₁ = W untuk 1 kali pencelupan

W₂ = W untuk 2 kali pencelupan

W₃ = W untuk 3 kali pencelupan

W_{kal} = W setelah kalsinasi

Pernyataan di atas perlu divalidasi menggunakan kriteria-kriteria limitasi tahanan massa dan panas (eksternal dan internal). Hasil validasi dapat dilihat pada Tabel 4.3. Tabel 4.3 menunjukkan bahwa kinetika pelat sejajar mempunyai limitasi tahanan internal baik massa maupun energi. Sehingga dapat disimpulkan bahwa model kinetika dengan internal reaktor berupa pelat sejajar yang dilapisi katalis Ni-Cu-Al adalah kinetika non-intrinsik dan mempunyai parameter reaktor yang sulit diatur

Tabel 4.3 Validasi Hasil Eksperimen Dengan Kriteria Limitasi Tahanan

Kriteria	Hasil Perhitungan Kriteria	Evaluasi Kriteria
Limitasi Tahanan Massa Eksternal	$Ca = 1,0428 \times 10^{-7} < 0,025$	Memenuhi
Limitasi Tahanan Massa Internal	$\Phi = 0,328 < 0,15$	Tidak Memenuhi
Limitasi Tahanan Panas Eksternal	$ \beta_e \gamma_b Ca = 8,82 \times 10^{-4} < 0,05$	Memenuhi
Limitasi Tahanan Panas Internal	$\frac{ \beta_e \gamma_s (\eta_i \phi_G^2)}{2} = 0,2002 < 0,05$	Tidak Memenuhi

4.2. Studi Kinetika Reaktor Diferensial Dengan Internal Reaktor Katalis Serbuk

Studi kinetika diperbaiki dengan pendekatan kinetika reaktor diferensial dengan internal reaktor berupa katalis serbuk. Katalis Ni-Cu-Al dipreparasi dengan metode kopresipitasi. Namun studi kinetika ini pun tidak mampu mengamati pertumbuhan CNT setiap waktu. Selain itu dari 7 model yang dibuat ada 5 model yang mempunyai hubungan yang baik antara laju reaksi model dengan laju reaksi eksperimen seperti terlihat pada Gambar 4.2. Hanya model 2 dan model 5 yang tidak memenuhi *fitting curve* ini karena mempunyai kesalahan relatif lebih dari 5% meskipun R^2 seperti terlihat pada Tabel 4.4.

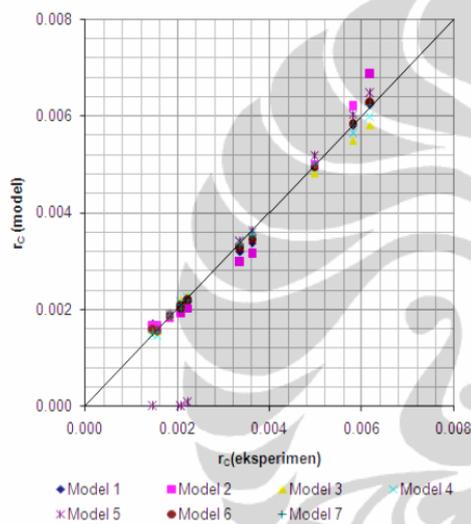
Hasil pencocokan laju percobaan dengan model yang mempunyai error di atas 5 % hanya Model 2 dan Model 5. Untuk memilih model yang tepat di antara ke-5 model lainnya dilakukan pengujian sebagai berikut :

- Menguji ke-5 model tersebut untuk memperoleh energi aktivasi (E_a) dan faktor pre-eksponensial (A) melalui persamaan Arrhenius $k = A \exp^{-E_a/RT}$
- Melakukan analisis termodinamika terhadap parameter kinetika

Hasil pengujian untuk mendapatkan nilai E_a dan A dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan *Arrhenius*, $k = A \exp^{-E_a/RT}$ dimana A adalah faktor pre-

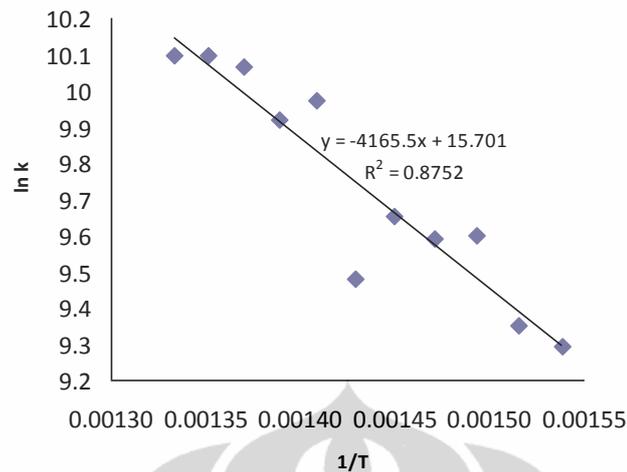
eksponensial, T adalah temperatur reaksi (K), E_a adalah energi aktivasi (kJ/mol), dan R adalah konstanta gas ideal (kJ/mol.atm). Nilai E_a dan A dapat diperoleh dari hasil plot nilai $\ln(k)$ dengan $(1/T)$. Hasil pengujian (a) dari persamaan hasil plot antara $\ln(k)$ dan $(1/T)$, dihasilkan nilai perhitungan energi aktivasi yang memungkinkan adalah pada tahap adsorpsi seperti pada Gambar 4.3 yang menunjukkan hasil plot antara $\ln(k)$ dan $(1/T)$ dengan nilai E_a sebesar 34,6278 kJ/mol dan faktor pre-eksponensial 6.583×10^6 .

Tabel 4.4 Persentase kesalahan relatif dan nilai R^2 [106]



Gambar 4.2 Hasil pencocokan antara laju pembentukan karbon hasil eksperimen dengan laju pembentukan karbon pada setiap tahap/model [106]

MODEL	Error (%)	R^2
1. Model 1 (Adsorpsi)	1.58	0.999
2. Model 2 (Reaksi Permukaan 1)	7.53	0.977
3. Model 3 (Reaksi Permukaan 2)	3.13	0.999
4. Model 4 (Reaksi Permukaan 3)	2.12	0.998
5. Model 5 (Reaksi Permukaan 4)	37.92	0.884
6. Model 6 (Desorpsi H)	2.22	0.998
7. Model 7 (Desorpsi C)	1.75	0.999



Gambar 4.3 Hubungan $\ln(k)$ dan $1/T$

Pengujian (b), pada model LHHW, parameter-parameter kinetika harus konsisten terhadap kriteria-kriteria termodinamika (Xu & Froment, 1989) :

- a) Energi aktivasi sesuai dengan persamaan $\bar{E} > H_R$
- b) $\Delta S_{j,a}^{\circ} < 0$ atau dengan $\exp(\Delta S_{j,a}^{\circ}/R) = A(K_j) < 1$

$\Delta S_{j,a}^{\circ}$ = perubahan entropi komponen j dalam keadaan teradsorpsi, kJ/(kmol.K)

$A(K_j)$ = faktor pre-eksponensial dari konstanta adsorpsi komponen j (K_j)

Kriteria pertama tidak terpenuhi karena semua model memiliki E_a yang lebih kecil dari entalpi reaksi, namun tahap adsorpsi memiliki nilai yang lebih masuk akal. Kriteria 2 yang memenuhi kriteria kedua hanya model adsorpsi karena nilai $A(K_j) = 0,00135$ lebih kecil dari satu, permukaan 3 meskipun mempunyai nilai lebih kecil dari satu tetapi hal ini tidak mungkin karena bernilai negatif. Nilai konstanta laju dan koefisien kesetimbangan yang masuk akal hanya model 1 atau tahap adsorpsi dan model 7 atau tahap desorpsi C karena semua menghasilkan nilai positif

Menurut Snoeck & Froment [73] dan Reyyan dkk [102] harga konstanta kesetimbangan termodinamika untuk estimasi konsentrasi karbon di lapisan

segregasi saat reaksi $CI \rightarrow C_{Ni, f} + I$ adalah $K_M = \left(-\frac{\Delta G_{seg}}{RT} \right)$ di mana $\Delta G_{seg} = -45217 - 14,24T$ (kJ/mol). Melalui persamaan ini diperoleh konstanta kesetimbangan adalah 7,302 kJ/mol [102]. Dari model persamaan yang ada, nilai K_M yang mendekati nilai K_M dekomposisi metana 7,302 J/mol adalah model 1 atau tahap adsorpsi yaitu 4,36964 kJ/mol.

Berdasarkan hasil pengujian (a) dan (b), maka tahap adsorpsi atau model 1 menjadi tahap pembatas laju (TPL). Oleh karena itu model yang paling baik dalam merepresentasikan data dari hasil eksperimen ini adalah model kinetika dari persamaan (2) atau model 1 dengan persamaan laju :

$$r_{C,M} = r_{CH_4} = \left(6,583 \times 10^6 e^{-34,6278/RT} \right) \frac{0,002933 * p_{CH_4} - p_{H_2}^2}{\left(1 + 0,056322 p_{H_2}^{3/2} + 0,149087 p_{H_2}^2 \right)} \quad (4.24)$$

Nilai E_a yang diperoleh pada penelitian ini lebih rendah dibandingkan Zein dkk [60], yang sampai saat ini memperoleh energi aktivasi paling rendah dibandingkan peneliti lain yaitu 60 kJ/mol (valid untuk daerah $823 < T < 1173$ K dan laju orde satu). Tahap pembatas laju untuk kinetika yang dilakukan juga tahap adsorpsi dengan analisa data menggunakan metode integral. Menurutnya reaksi permukaan kurang disukai sebagai pengontrol laju karena reaksi terjadi pada temperatur yang relatif tinggi ($> 650^\circ C$).

Studi kinetika ini tidak akurat karena pendekatan neraca karbon terhadap waktu (pendekatan dinamik) untuk menghitung deposisi karbon. Hal ini disebabkan oleh penggunaan gas kromatografi yang tidak *on-line* dengan komputer sehingga pendekatan dinamik dilakukan padahal rata-rata 43,45% karbon hilang di akhir reaksi seperti terlihat pada Tabel 4.5. Semakin rendah suhu semakin banyak karbon yang hilang. Selain itu pendekatan kinetika ini tidak mampu mengamati pertumbuhan CNT setiap waktu.

Tabel 4.5. Hilangnya karbon di akhir reaksi

Suhu (°C)	karbon teoritis (gram)	karbon eksperimen (gram)	Error (%)
500	0,5991	0,3066	95,40
550	0,6411	0,3566	79,78
600	0,7692	0,5223	47,27
650	0,9096	0,6991	30,11
700	0,9415	0,9048	4,056
750	1,0626	1,0212	4,054

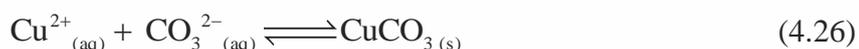
Pada akhirnya penelitian studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana ini, menggunakan sebuah unit reaktor yang dilengkapi dengan 'microbalance'. *Microbalance* merupakan sebuah instrumen yang dapat mengukur banyaknya dan laju perubahan suatu material sebagai fungsi waktu atau suhu pada tekanan atmosfer. *Microbalance* mempunyai kemampuan seperti *thermal gravimetric analysis* (TGA) yang dapat mengukur dan mengetahui komposisi suatu material pada suhu yang mencapai hingga 1000 °C. Preparasi katalis tetap menggunakan ko-presipitasi dengan agen pengendap sodium karbonat. Berdasarkan hasil XRD, penggunaan amonia sebagai agen pengendap tidak mampu membentuk alloy Ni-Cu dan struktur katalis mirip *hydrotalcite*.

4.3. Studi Kinetika Reaktor *Microbalance*

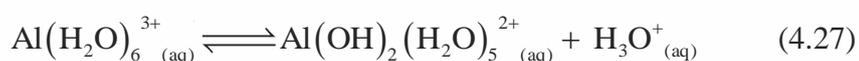
4.3.1. Hasil Preparasi Dan Karakterisasi Substrat Katalis Ni-Cu-Al untuk Reaktor *Microbalance*

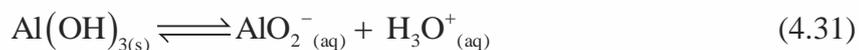
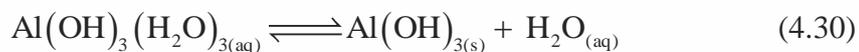
Prekursor yang digunakan untuk pembuatan katalis antara lain adalah $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, serta Na_2CO_3 sebagai presipitan. Garam-logam ini umum digunakan sebagai prekursor untuk preparasi katalis Ni-Cu-Al [12, 63-64, 67, 107-109], sedangkan agen pengendap (*precipitation agent*) yang digunakan adalah larutan sodium karbonat (Na_2CO_3) [12, 63-64, 67, 107-109].

Tahap awal yang dilakukan dalam preparasi katalis Ni-Cu-Al adalah melarutkan secara sempurna seluruh prekursor berupa garam-logam, yaitu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dengan *deionized water* didalam gelas beker yang dipanaskan pada suhu 50°C diatas *hot-plate* dan diaduk dengan *magnetic stirrer*. Pelarutan sempurna ini akan berwarna hijau kebiruan yang mengandung ion-ion seperti Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , dan NO_3^- , dan pH larutan ini adalah asam. Penambahan bertahap agen pengendap berupa larutan sodium karbonat akan mengakibatkan interaksi antara ion Ni^{2+} dan Cu^{2+} dengan ion CO_3^{2-} membentuk endapan berwarna putih kehijauan NiCO_3 (s) dan endapan putih kebiruan CuCO_3 (s) [110], penambahan agen pengendap dilakukan hingga tercapai pH = 7. Reaksi pengendapan ion Ni^{2+} dan Cu^{2+} sebagai berikut:



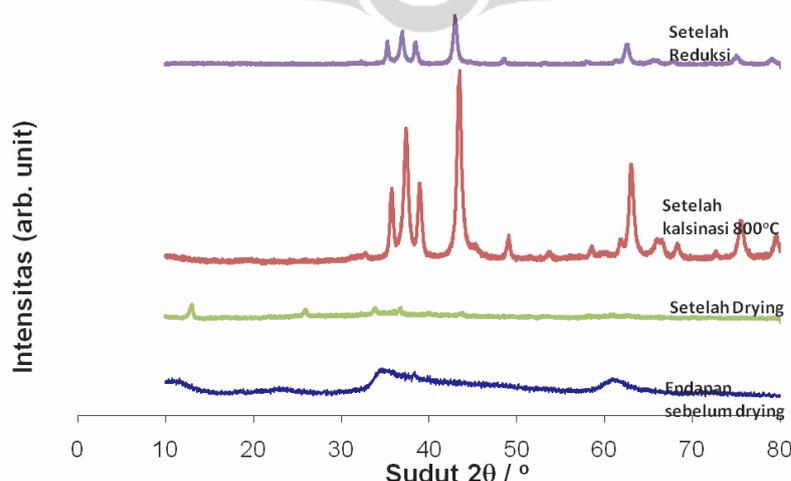
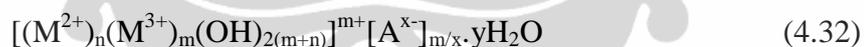
Sedangkan untuk ion Al^{3+} akan terhidrolisis oleh H_2O hingga membentuk suatu endapan putih $\text{Al}(\text{OH})_3$ pada pH netral. Kelakuan dari hidrosida ini adalah amfoterik, bila pH > 8,5 akan membentuk ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dan pada pH < 7 akan membentuk ion $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ dan $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ [110-111]. Hidrolisis garam aluminium dapat dijabarkan sebagai berikut [111]:





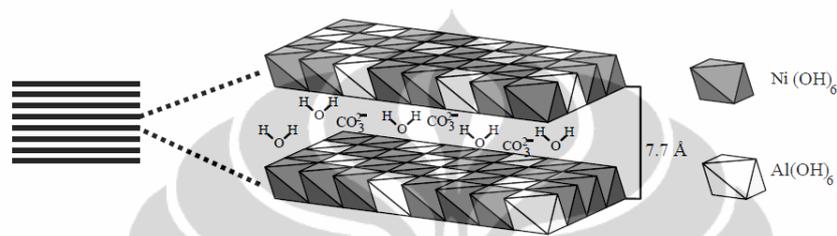
Endapan yang terbentuk selanjutnya didekantasi selama semalam untuk menyempurnakan proses pengendapan. Endapan yang diperoleh selanjutnya disaring menggunakan *buchner funnel* sehingga didapatkan *wetcake* berwarna hijau kebiruan, kemudian dicuci beberapa kali dengan *deionized water* dan aseton untuk menghilangkan ion Na^+ dan residu-residu air [109]. Setelah dicuci, endapan disaring sehingga diperoleh *wetcake* yang bersih dari ion-ion bebas dan residu air lainnya.

Endapan bersih yang diperoleh pada proses pencampuran prekursor katalis dan pengendapan merupakan *Layered Double Hydroxides* (LDHs) yang memiliki suatu struktur mirip *hydrotalcite* yang mengandung unsur Ni, Cu, dan Al. Pada umumnya struktur dasarnya sebagai berikut [109, 112]:



Gambar 4.3 Hasil karakterisasi XRD dari katalis 2Ni:1Cu:1Al

Wetcake yang diperoleh kemudian dikeringkan untuk menghilangkan air, dan dikalsinasi sehingga diperoleh spesies dalam bentuk campuran oksida logamnya [12, 45, 64, 107, 109]. Proses reduksi campuran oksida logam yang diperoleh akan menghasilkan katalis yang komposisinya merupakan spesies atom logam. Hasil karakterisasi XRD (*X-Ray Diffraction*) terhadap *wetcake* sebelum perlakuan termal, setelah dikalsinasi, dan setelah proses reduksi dapat dilihat dalam Gambar 4.3.



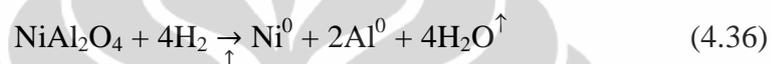
Gambar 4.4 Struktur mirip *hydrotalcite* $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$ [113]

Dengan menggunakan standar XRD terlihat bahwa karakterisasi *wetcake* yang diperoleh hasil pengendapan prekursor terbentuk suatu senyawa yang memiliki struktur mirip *hydrotalcite* (lihat Gambar 4.4) dengan rumus kimia $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$ [45]; *Hydrotalcite* dan material berstruktur mirip *hydrotalcite* sangat atraktif sebagai suatu material dasar bagi pembuatan katalis. Dalam banyak literatur dinyatakan bahwa katalis Ni-Cu-Al merupakan senyawa yang memiliki struktur mirip *hydrotalcite* yang diperoleh dengan metode kopresipitasi [109, 112].

Struktur mirip *hydrotalcite* $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$ hasil preparasi dengan metode ko-presipitasi dapat digunakan sebagai bahan dasar untuk pembuatan katalis Ni-Cu-Al. Katalis Ni-Cu-Al merupakan katalis tanpa penyangga (*support*), dan secara fisik berbentuk sebagai paduan logam. Pepaduan logam pada katalis merupakan suatu alternatif meningkatkan kinerja katalitik dengan secara progresif mengubah struktur elektronik logam-logam pada katalis tersebut [109]. Di sisi lain senyawa tipe hidroksida berlapis ganda (*the layered double hydroxides = LDHs*), *anionic clays* atau *hydrotalcite* (HT) adalah keluarga material yang mendapat perhatian lebih belakangan ini [114]. Struktur senyawa HT sangat tergantung pada ratio molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}$, yang bervariasi dari 0.17 – 0.33.

Setelah kalsinasi (pada suhu antara 270 °C – 450 °C) diperoleh campuran spesies oksida NiO-CuO-Al₂O₃ [45]. Dalam penelitian lain diidentifikasi juga keberadaan Ni²⁺ dalam bentuk NiAl₂O₄ [110].

Setelah reduksi (dengan gas H₂ pada suhu 700 °C selama 1,5 jam) diperoleh ditemukan beberapa spesies seperti NiAl₂O₄ atau Cu_{0,25}Ni_{0,75}Al₂O₄, NiO dan paduan logam Ni-Cu. CuO dan NiO dapat direduksi dengan H₂ menjadi Cu⁰ dan Ni⁰ yang reaksinya sebagai berikut [12, 110]:

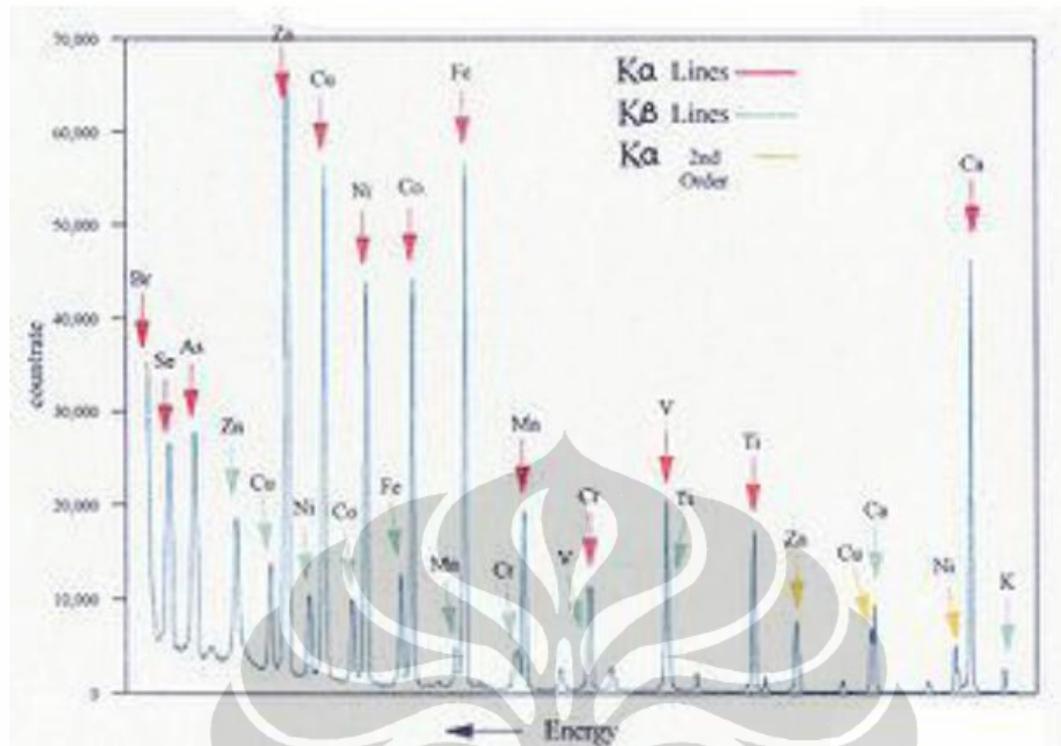


Karakterisasi XRF (*X-Ray Fluorescence*) untuk mengetahui komposisi fraksi Ni:Cu:Al, menggunakan alat JEOL Element Analyzer JSX-3211. Data yang diperoleh berupa unsur yang terdeteksi, persen berat, persen atom/mol, rasio-K, integral int, serta deviasi standar. Hasil karakterisasi XRF dapat dilihat pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Hasil analisis karakterisasi XRF

Atom	% mol yang diperoleh	Rasio yang diinginkan
Ni	52.1951	2
Cu	35.0823	1
Al	12.7226	1

Rasio Ni, Cu, dan Al diharapkan 2:1:1 ; tetapi hasil karakterisasi menunjukkan angka yang berbeda. XRF secara esensi merupakan suatu teknik analisis permukaan, sehingga berdasarkan *spectrum energy* pada Gambar 4.5 terlihat bahwa penetrasi berkas sinar utama dengan kedalaman beberapa mikrometer untuk unsur-unsur berat (*heavy elements*) seperti unsur nikel (Ni) dan tembaga (Cu) dan mencapai kedalaman setengah milimeter untuk unsur-unsur lebih ringan (*lighter elements*) seperti aluminium (Al) [115].



Gambar 4.5 Spektrum energi dispersif XRF [116]

Oleh karena itu untuk memperkuat perbandingan Ni-Cu-Al dilakukan karakterisasi AAS dan terlihat bahwa perbandingan Ni-Cu-Al mendekati rasio yang diinginkan seperti terlihat pada Tabel 4.7.

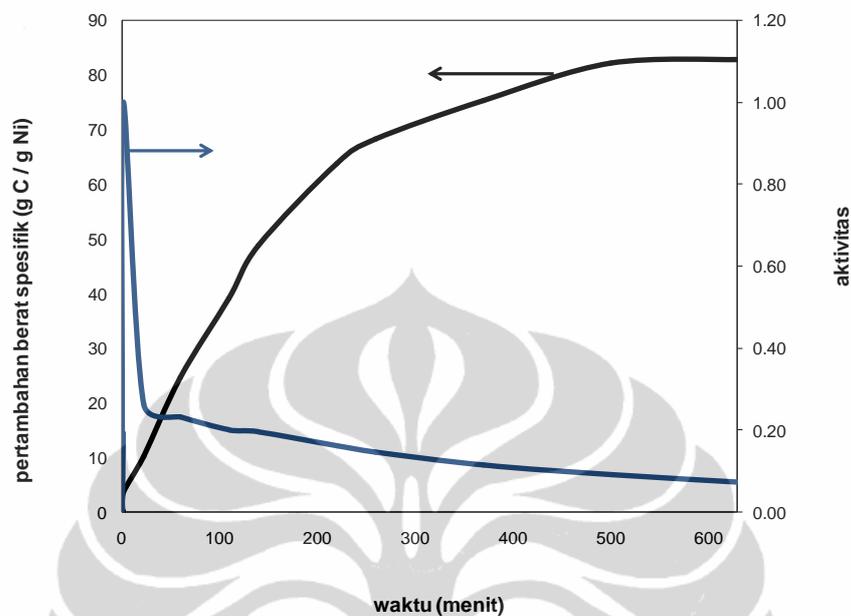
Tabel 4.7. Hasil analisis karakterisasi AAS

Atom	% mol yang diperoleh	Rasio yang diinginkan
Ni	30.62	2
Cu	13.29	1
Al	13.00	1

4.3.2. Pengukuran Aktivitas

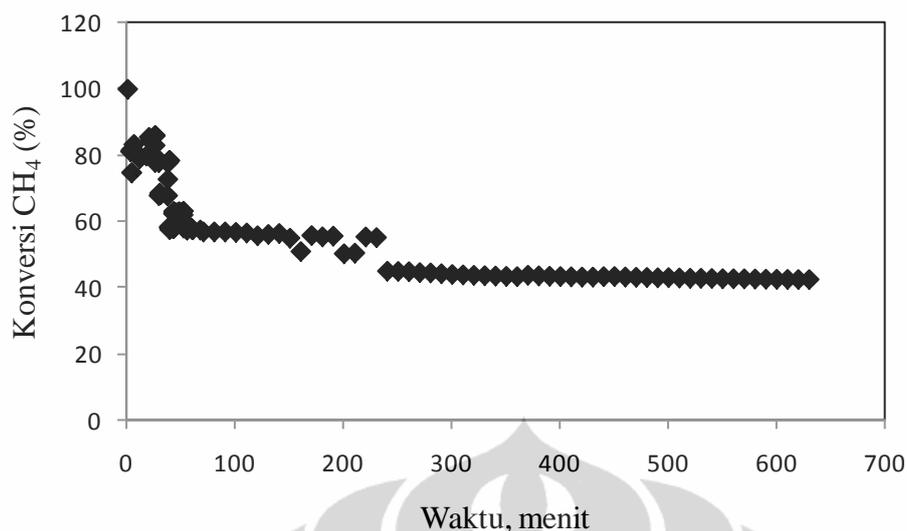
Dengan menggunakan persamaan empiris (3.1) untuk memperoleh laju spesifik pembentukan karbon, r'_C , relatif ke nilai awal nikel dalam katalis dan aktivitas katalis yang didefinisikan sebagai rasio laju spesifik pembentukan karbon pada waktu tertentu terhadap laju spesifik maksimum yang biasanya terjadi pada tahap awal reaksi retak. Pada Gambar 4.6 menunjukkan hasil untuk dekomposisi metana pada 700 °C menggunakan 0,01 g katalis Ni-Cu-Al.

Pertambahan berat spesifik karbon (sumbu kiri) dan aktivitas (sumbu kanan) ditunjukkan terhadap waktu.



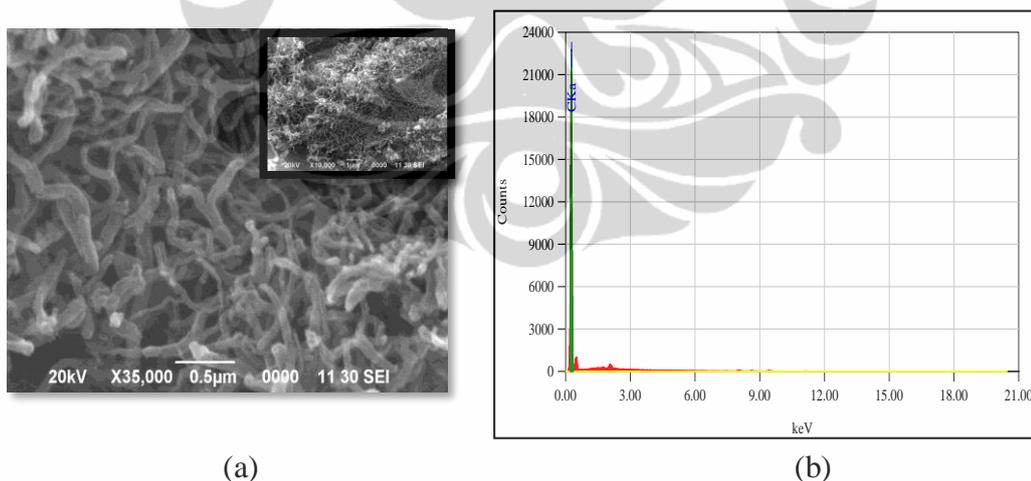
Gambar 4.6 Pertambahan berat spesifik karbon dan aktivitas untuk katalis Ni-Cu-Al. Berat sampel = 0,01 g. Suhu reaksi 700 °C dan suhu kalsinasi adalah 800 °C (3 jam), laju= 120 mL / menit, katalis diameter 0,125 mm

Aktivitas dengan cepat mencapai maksimum pada 5 menit pertama dan kemudian menurun secara drastis dan perlahan-lahan turun dengan lambat seiring berjalannya waktu. Katalis memiliki aktivitas dan stabilitas yang cukup baik selama 10,5 jam. Stabilitas katalis dapat dilihat pada profil perubahan berat spesifik terhadap waktu. Semakin bertambahnya waktu maka semakin besar pula perubahan massa spesifik berarti semakin banyak karbon yang terbentuk. Faktor inilah yang mengakibatkan permukaan katalis tertutupi oleh karbon yang semakin lama akan mengarah pada deaktivasi.



Gambar 4.7 Konversi metana selama 10,5 jam, suhu reaksi = 700°C, tekanan = 1 Atm

Dari Gambar 4.7 terlihat bahwa sampai 10,5 jam konversi metana masih 42,4%. Konversi mulai stabil pada menit ke-235. Sehingga terlihat meskipun aktivitas turun drastis di menit-menit awal, katalis masih mampu menghasilkan karbon seperti terlihat pada Gambar 4.6.

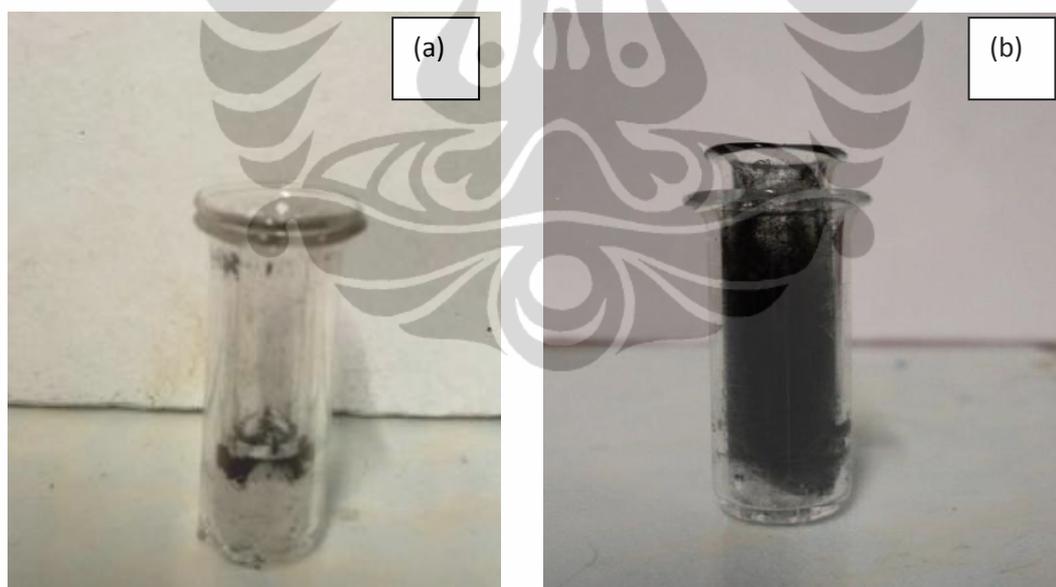


Gambar 4.8 (a) SEM (b) EDS untuk waktu reaksi 10,5 jam

Gambar 4.8 menunjukkan morfologi CNT mulai terdapat percabangan atau berimpitnya produk CNT. Ukuran diameter CNT tidak seragam. Sebagian besar mengarah pada pembentukan diameter produk yang lebih besar. Terjadi peningkatan yang signifikan dalam kerapatan massa (terlihat pada *insert* Gambar

4.8(a)). Hasil EDS (*energy dispersive spectroscopy*) pada Gambar 4.8b menghasilkan persentase massa 100% didominasi oleh karbon yang berarti produk karbon terbentuk. Berdasarkan morfologinya dapat dikatakan bahwa katalis dengan waktu reaksi 10 jam masih memiliki aktivitas dan stabilitas untuk menghasilkan produk CNT.

Pengaruh penambahan massa spesifik pun berefek pada wadah katalis dalam reaktor (*holder*) yg digunakan karena produk yang dihasilkan dapat melebihi kapasitas volume wadah katalis (*overflow*) di dalam reaktor (Gambar 4.9). Gambar 4.9 diperoleh dengan menggunakan 0,01 g katalis untuk 10,5 jam pada 700 °C. Percobaan dihentikan sebelum *overflow* terjadi karena kemungkinan hilangnya karbon akibat meluapnya produk dari wadah sampel. Sifat pembatasan ini cukup berbeda dari *fixed-bed*, untuk *microbalance*, durasi percobaan sangat membatasi sedangkan pada metode *fixed-bed*, batasan ruang dapat mempengaruhi laju dekomposisi metana [78]. Untuk menghindari keterbatasan ruang, eksperimen dilakukan dengan massa katalis awal kurang dari atau sama dengan 0,01 g.

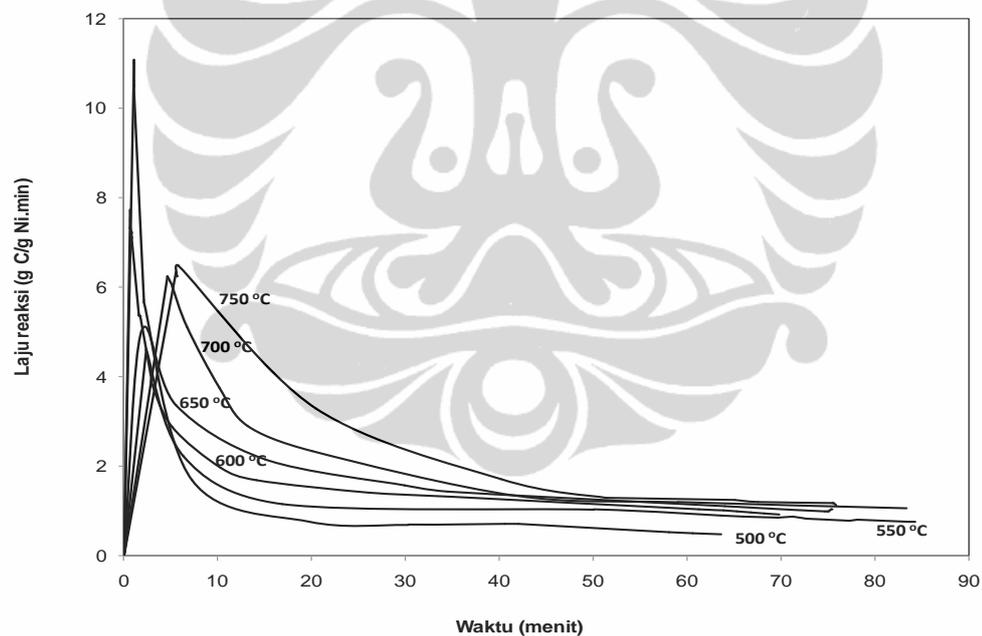


Gambar 4.9 Wadah sampel (a) sebelum reaksi dengan berat 0,01 g dan (b) setelah 10,5 jam reaksi pada 700 °C

Gambar 4.10 menunjukkan bahwa laju pertumbuhan karbon akan mencapai maksimum pada saat awal pengumpulan data dan kemudian langsung turun dengan cepat pada pengumpulan data berikutnya, hingga mencapai konversi

metana konstan dan relatif rendah ($< 6\%$). Laju awal tertinggi diamati pada $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($11,082\text{ g}_C / \text{g}_{\text{Ni}}$) tetapi kecepatan pembentukan karbon akibat nukleasi seperti deaktivasi juga akan lebih cepat (sekitar 1 menit) dan menjadi kecil sampai dapat diabaikan.

Pada $500\text{-}650\text{ }^{\circ}\text{C}$, penurunan tiba-tiba terjadi sebelum 2 menit. Pada $700\text{-}750\text{ }^{\circ}\text{C}$, dengan laju awal pertumbuhan lebih rendah membuat penurunan tiba-tiba dalam laju belum terjadi bahkan setelah 5 menit. Total kehilangan aktivitas akan meningkat jika atom-atom logam aktif katalis menjadi terenkapsulasi oleh karbon. Menurut literatur, pertumbuhan CNT terjadi melalui urutan langkah-langkah perengkahan pada permukaan logam Ni, disolusi karbon dalam logam, difusi melalui fase logam, dan rekristalisasi karbon pada antarmuka logam-karbon dari pertumbuhan CNT [73, 78, 117].



Gambar 4.10. Pengaruh suhu reaksi untuk Ni-Cu-Al dengan 0,01 g katalis, dikalsinasi pada suhu lebih tinggi daripada suhu reaksi selama 5 jam dan direduksi pada suhu reaksi selama 30 menit pada laju spesifik pembentukan karbon

Fenomena ini mirip dengan percobaan yang dilakukan Rahman, 2006. Menurut Rahman, meskipun telah diusahakan mengabaikan limitasi perpindahan panas dan perpindahan massa selama reaksi perengkahan, tetapi masih mungkin bahwa limitasi dapat terjadi pada tahap awal reaksi (yaitu, tahap nukleasi). Secara keseluruhan, CNT terbentuk di atas bidang nukleasi dan mencapai pertumbuhan yang cepat pada akhir pertumbuhan, sementara itu pertumbuhan CNT membutuhkan waktu lebih lama untuk partikel di bagian dalam bidang untuk memulai nukleasi tersebut. Meskipun pelepasan partikel logam dari permukaan logam cepat, pelepasan ini tidak mungkin terjadi pada semua partikel pada saat yang bersamaan, dalam kasus tersebut, tingkat pembentukan karbon akibat nukleasi dan deaktivasi juga akan lebih lambat. Hal ini terjadi karena peningkatan kecepatan untuk merengkahkan dan akumulasi karbon di nikel / antarmuka, maka pelepasan partikel dari logam akan lebih cepat sehingga deformasi partikel nikel pada gilirannya akan mengakibatkan deaktivasi lebih cepat.

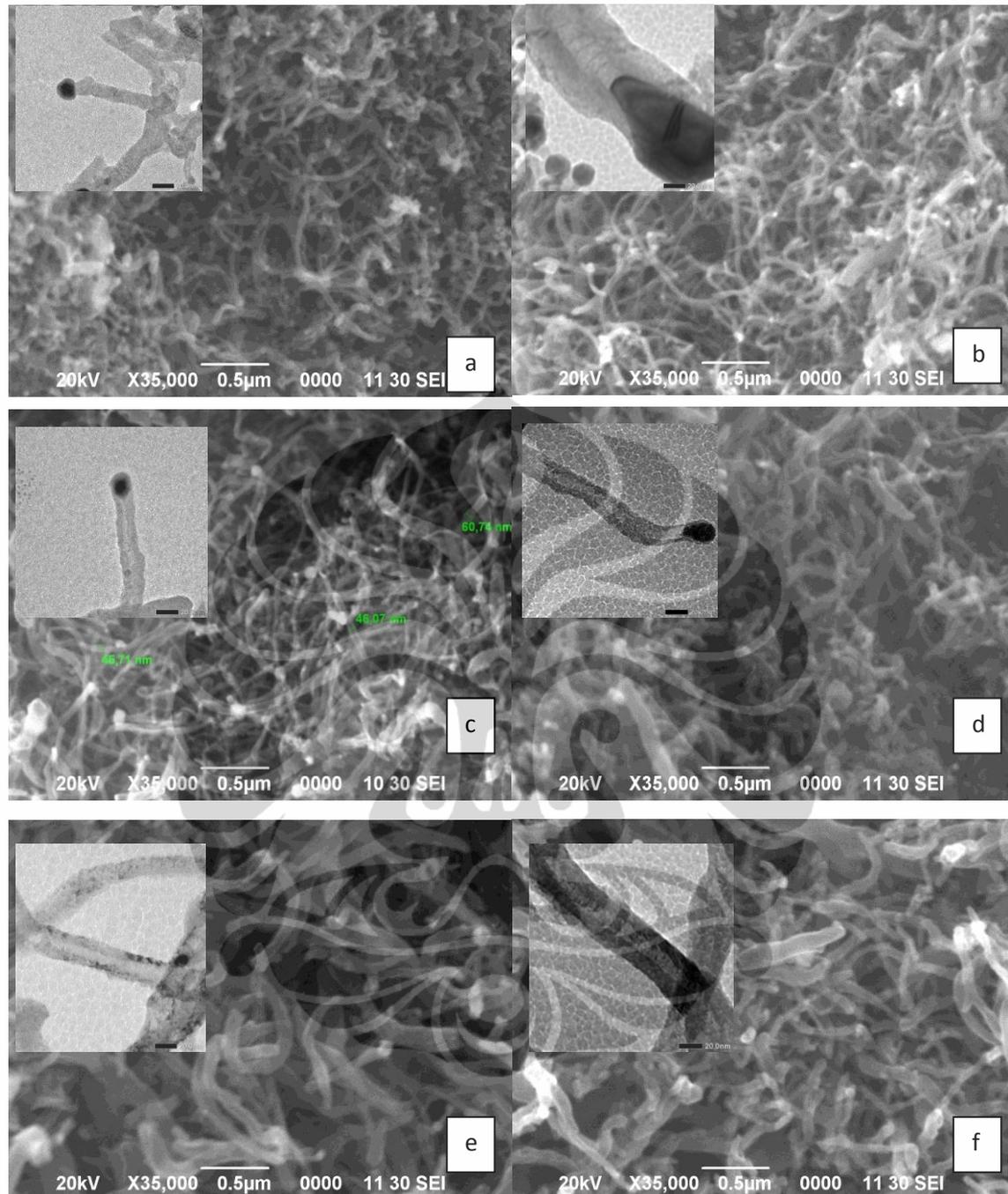
4.3.3. Parameter Reaksi

Pengaruh parameter reaksi seperti suhu reaksi, waktu reaksi dan laju alir reaktan mempunyai peranan penting dalam tipe CNT yang terbentuk berikut *yield*-nya [118].

4.3.3.1. Pengaruh Suhu Reaksi

Pengaruh suhu terhadap pembentukan karbon ditunjukkan oleh SEM pada Gambar 4.11, untuk suhu 500, 550, 600, 650, 700 dan 750 °C dan *insert* di (a), (c), (e) dan (f) adalah TEM untuk suhu 500, 600, 700 dan 750 °C.

Mikrograf SEM sampel (Gambar 4.11) menunjukkan perbedaan yang signifikan dari pertumbuhan karbon terhadap perubahan suhu reaksi. Pada 500-550 °C, tingkat perengkahan lebih tinggi melebihi tingkat di mana karbon dapat larut dalam fase logam dan diangkat ke pertumbuhan CNT [12, 78]. Kelebihan produksi karbon ini, menyebabkan enkapsulasi dari permukaan Ni dan menyebabkan deaktivasi seperti yang terlihat pada Gambar 4.10. CNT yang terbentuk pada suhu yang lebih rendah berliku-liku, menunjukkan bahwa CNT ini berisi sejumlah besar cacat struktural.



Gambar 4.11 Pengaruh Suhu Reaksi Terhadap Pertumbuhan Karbon (a) 500°C, (b) 550 °C, (c) 600 °C, (d) 650 °C, (e) 700 °C, (f) 750 °C

Pada suhu yang lebih tinggi, terlihat bahwa deposisi karbon relatif meningkat sehingga deaktivasi relatif melambat untuk suhu di atas 600 °C. Hal ini diperkuat dengan Gambar 4.10. Peningkatan suhu dari 600 °C menyebabkan massa karbon nanotube memiliki panjang dengan diameter relatif seragam dari sekitar 40-70 nm (Gambar 4.11 c).

Kenaikan lebih lanjut untuk 750 °C menunjukkan peningkatan besar dalam kepadatan massa karbon. Selanjutnya, karbon lebih memutar dan menunjukkan yang lebih luas diameter dengan diameter mendekati 100 nm pada Gambar 4.11 f. Diduga pengaruh suhu reaksi menyebabkan pergeseran dalam tingkat perengkahan, difusi, disolusi, dan kristalisasi.

Hasil TEM menunjukkan morfologi karbon yang terbentuk pada suhu 500 °C (insert 4.11a), 600 °C (insert 4.11c), 700 °C (insert suhu 4.11e) dan 750 °C (insert 4.11f). Insert 4.11 a-c terlihat suhu 500 °C-550°C terbentuk CNT mirip bambu (*CNT like bamboo shaped*) yang biasa terbentuk pada katalis yang memiliki promoter Cu [45]. Pada suhu 600 °C, sebagian kecil karbon mulai membentuk MWCNT secara utuh dengan ukuran CNT yang relatif pendek dan diameter luar 45,71-60,74 nm.

Pada suhu yang lebih tinggi, metana diuraikan pada dinding CNT [74, 119]. Presipitasi karbon terdifusi sebagai lapisan grafit pada lapisan antar muka di antara partikel logam dan support. Lapisan grafit yang terbentuk memisahkan partikel logam dari support. Kontinuitas pembentukan atom karbon pada sisi support menunjukkan pertumbuhan CNT dengan mengangkat logam pada bagian ujung CNT [4, 119]. Sesuai dengan mekanisme ini, partikel logam Ni diamati di ujung CNT dan seperti yang terjadi pada katalis yang memiliki MSI yang kuat seperti pada Ni-Al₂O₃, mekanisme pertumbuhan CNT ini mengikuti mekanisme *tips-growth* [72, 120].

Tabel 4.8 Hubungan suhu reaksi terhadap produk dekomposisi metana

Suhu Reaksi (°C)	Deposisi Karbon (g _C /g _{Ni})	Laju Pembentukan Karbon (g _C /g _{Ni} .menit)	Waktu Terdeaktivasi (menit)	Kemurnian H ₂ (%)	Konversi CH ₄ (%)
500	0,1521	11,082	1,05	3,727	11,737
550	0,3066	7,7220	0,70	15,683	13,818
600	0,3223	4,6101	2,38	21,729	15,737
700	0,4345	6,2377	4,66	44,057	34,744
750	0,4235	6,4706	5,77	31,646	22,243

Bertambahnya suhu akan memperbesar diameter dalam MWCNT dan menipiskan dinding CNT. Rata-rata diameter bagian dalam MWCNT pada suhu 650-750 °C meningkat dari 17,91 nm menjadi 49,16 nm pada suhu 700 °C dan 54,63 nm pada suhu 750 °C. Namun pada suhu 750 °C, sebagian CNT sudah mempunyai kualitas yang rendah.

Katalis dengan MSI yang lemah lebih efisien dalam proses sintesa CNT di mana adanya MSI yang kuat membuat partikel logam tidak mudah terlepas dari permukaan support sehingga mencegah pertumbuhan CNT. Hal ini disebabkan oleh meningkatnya akumulasi karbon pada permukaan dan mengakibatkan katalis terdeaktivasi.

CNT yang terbentuk di atas 600 °C berukuran panjang dan lurus seperti terlihat pada Gambar 4.11 d-f. Pada suhu 650 °C – 750 °C terlihat CNT yang terbentuk adalah *multi wall* dan berukuran relatif lebih seragam. Oleh karena itu, struktur grafit dikembangkan dengan baik pada suhu reaksi yang lebih tinggi. Namun pertambahan suhu reaksi setelah 700 °C akan menurunkan kualitas karbon yang terbentuk. Hal ini dikuatkan dengan Tabel 4.8, meningkatnya suhu reaksi meningkatkan deposisi karbon dan relatif konstan mulai suhu 700 °C. Kemurnian H₂ dan konversi CH₄ mencapai nilai maksimal pada suhu 700 °C yaitu 44,057 % dan 34,744 %. Tabel 4.9 menyajikan pengaruh suhu reaksi terhadap luas permukaan (SA = *surface area*) katalis dan CNT dengan waktu reaksi 3 menit.

Tabel 4. 9 Pengaruh suhu reaksi terhadap luas permukaan

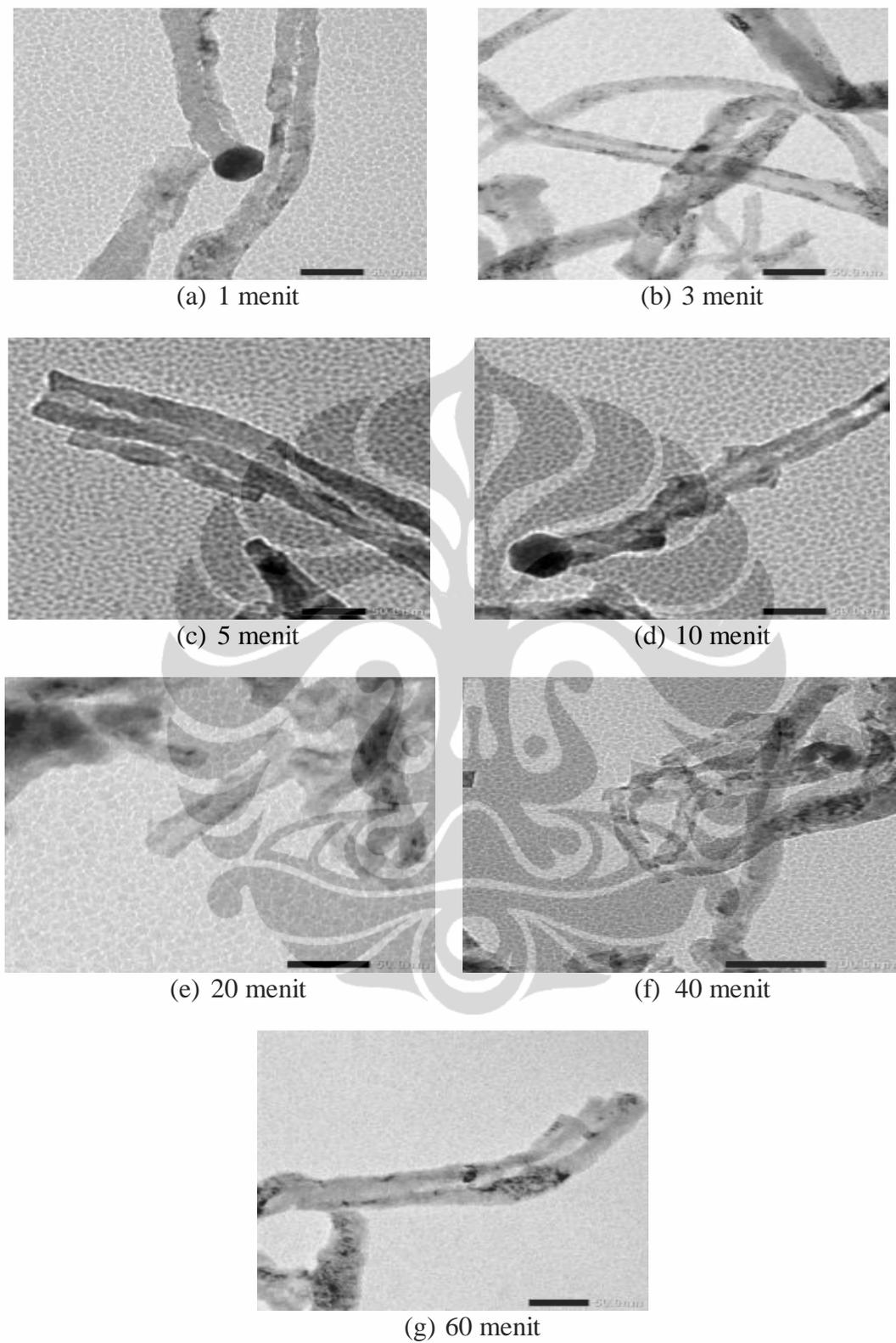
No.	suhu (°C)	SA (m ² /g)
1	katalis	32,32
2	500	43,98
3	550	54,65
4	600	67,76
5	650	52,62
6	700	48,72
7	750	33,46

Dari suhu 500 – 600 °C terjadi peningkatan luas permukaan, dan suhu 600 °C mencapai luas permukaan tertinggi sebesar 67,67 m²/g. Gambar 4.11 menunjukkan bahwa pada suhu 600 °C, sebagian kecil karbon mulai membentuk MWCNT secara utuh dengan ukuran CNT yang relatif pendek. Penurunan luas permukaan terjadi pada area terbentuknya CNT yang berukuran seragam dengan membesarnya diameter dalam dan menipisnya dinding MWCNT. Kumar dkk [121], menghasilkan CNT dengan luas permukaan berada pada rentang 122,8-286,5 m²/g. Luas permukaan filamen yang belum seutuhnya CNT lebih besar dari pada saat filamen sudah menjadi CNT. Kim [122] menghasilkan CNF dengan luas permukaan diatas 300 m²/g. Sesuai literatur dapat dikatakan bahwa luas permukaan CNF lebih besar daripada luas permukaan CNT.

4.3.3.2. Pengaruh Waktu Reaksi

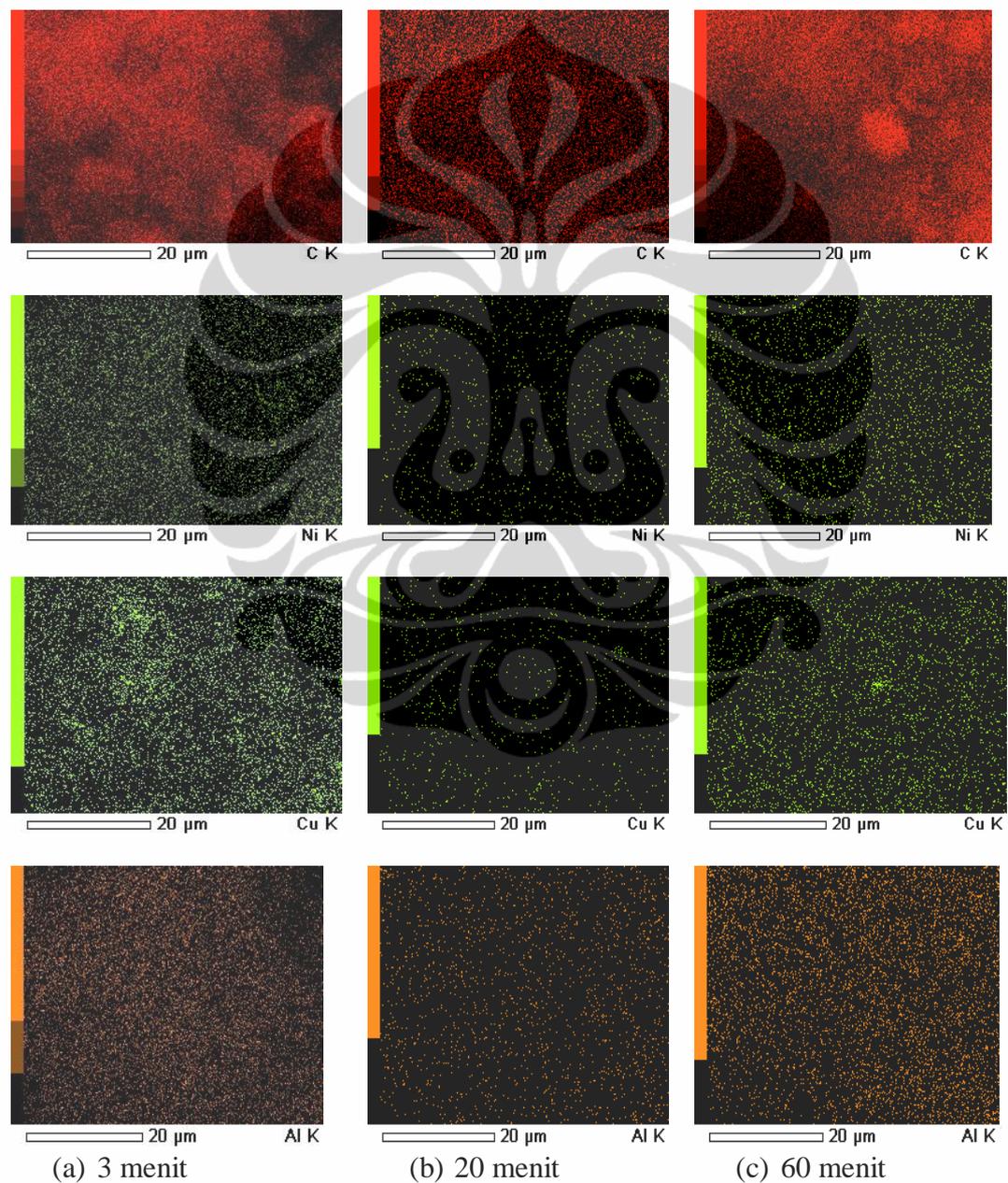
Berdasarkan hasil pengukuran aktivitas dan Tabel 4.8, terlihat bahwa pada 500-650 °C, penurunan tiba-tiba terjadi sebelum 2 menit. Pada 700-750 °C, dengan laju awal pertumbuhan lebih rendah membuat penurunan tiba-tiba dalam laju belum terjadi bahkan setelah 5 menit. Sehingga sintesa pengaruh waktu reaksi dilakukan pada suhu 1 menit sampai 60 menit pada suhu 700 °C.

Eksplorasi pengaruh waktu reaksi terjadi pada struktur CNT. Peningkatan waktu reaksi sampai dengan 40 menit memperlihatkan bertambah besarnya diameter bagian dalam dari CNT. Diameter terbesar dicapai saat 60 menit yaitu 69,78 nm.



Gambar 4.12a Hasil SEM (50 nm) Pengaruh waktu reaksi terhadap pertumbuhan karbon

Gambar 4.12a menunjukkan pengaruh waktu reaksi yang dilakukan pada suhu 700 °C. Pada menit ke-20 terlihat kualitas CNT yang lebih baik daripada menit yang lainnya. Hal ini diperkuat dengan ‘mapping’ waktu reaksi seperti Gambar 4.12b. Jumlah karbon yang terdeposisi lebih banyak pada waktu 20 menit sekitar 86% dengan katalis hampir seluruhnya digunakan untuk produksi karbon. Pada menit ke-3, jumlah karbon yang terdeposisi belum mencapai 80% dan kondisi katalis yang masih sangat aktif.



Gambar 4.12b Mapping waktu reaksi

Pada menit ke-40 terlihat bahwa CNT mulai dipengaruhi oleh karbon berkualitas rendah. Saat mencapai 60 menit, ada struktur CNT yang memiliki joint yang sangat jelas dan regular selain itu terbentuk pula CNT *vertex angle* seperti yang terjadi pada percobaan Chen [45]. Ketebalan dinding CNT semakin memudar dan menunjukkan bahwa perkembangan CNT sudah menuju pada deaktivasi sempurna. Dari *mapping* Gambar 4.12 terlihat jumlah karbon yang terdeposisi kurang lebih 80% dengan kondisi katalis yang terenkapsulasi karbon.

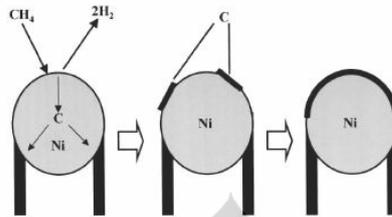
Bertambahnya waktu reaksi akan meningkatkan yield karbon. Peningkatan ini tidak dapat dihentikan dan menunjukkan bahwa katalis tetap aktif untuk waktu yang lama seperti aktivitas yang ditunjukkan oleh Gambar 4.6. pada suhu 700 °C. Kecenderungan laju pertumbuhan rata-rata menunjukkan penurunan produktivitas sesudah 40 menit karena hilangnya aktivitas katalis selama reaksi dan berimplikasi pada cacatnya struktur CNT.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu reaksi yang cocok sangat diperlukan untuk memperoleh produksi CNT yang sangat berkualitas. Emmenegger dkk [96] melaporkan bahwa munculnya karbon amorph akibat pirolisis hidrokarbon pada tahap pendinginan sesudah reaksi selesai. Tetapi pengaruh pendinginan pada semua reaksi dalam penelitian ini tidak tergantung pada waktu reaksi. Hasil percobaan menunjukkan bahwa produksi karbon amorph bukan akibat tahap pendinginan pada pirolisis hidrokarbon tetapi lebih kepada deaktivasi katalis.

Mekanisme deaktivasi katalis secara umum adalah karbon terbentuk pada permukaan katalis oleh dekomposisi metana, melarut masuk partikel nikel dan berdifusi ke fasa ruah (*bulk*) nikel diikuti oleh deposisi lembaran grafit di bagian tepi partikel nikel. Sebagian atom karbon tetap berada pada permukaan katalis, secara berangsur mengembangkan lembaran grafit pada tepi depan permukaan nikel. Akhirnya reaksi dihentikan oleh spesi karbon ini. Skema ini dapat dilihat di Gambar 4.13.

Dalam kasus gas umpan terdiri dari metana murni, laju pembentukan karbon diturunkan oleh perkembangan grafit secara berangsur di atas partikel nikel. Penurunan tekanan parsial hidrogen dalam unggun katalis menurunkan laju reaksi permukaan spesi karbon dengan molekul hidrogen fase gas; hal ini

memudahkan perkembangan lapisan grafit di atas permukaan nikel. Oleh karena itu, mekanisme ini menutupi permukaan nikel dengan spesi karbon dan katalis terdeaktivasi secara cepat.

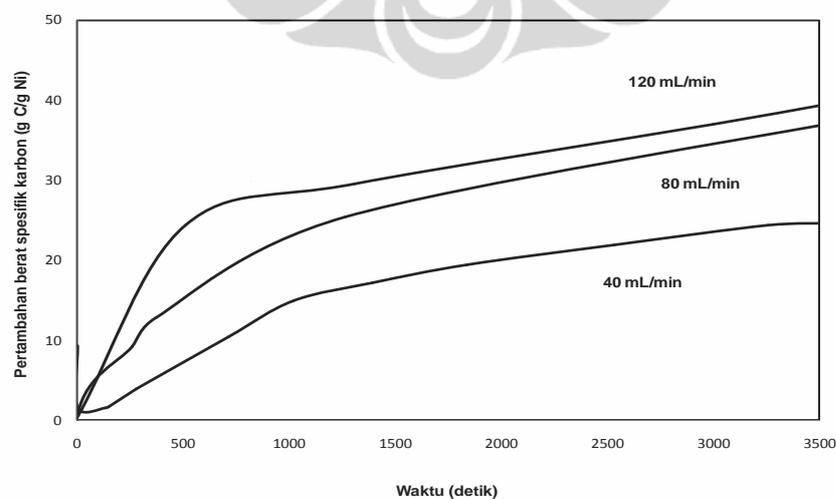


Gambar 4.13 Deaktivasi katalis Ni selama Dekomposisi Metana [101]

Di sisi lain, gas umpan yang terdiri dari metana dan hidrogen meningkatkan jumlah hidrogen yang teradsorpsi pada partikel nikel yang mengembangkan gasifikasi karbon pada permukaan nikel. Saat partikel nikel tidak ditutupi spesi karbon, deaktivasi katalis terjadi secara lambat.

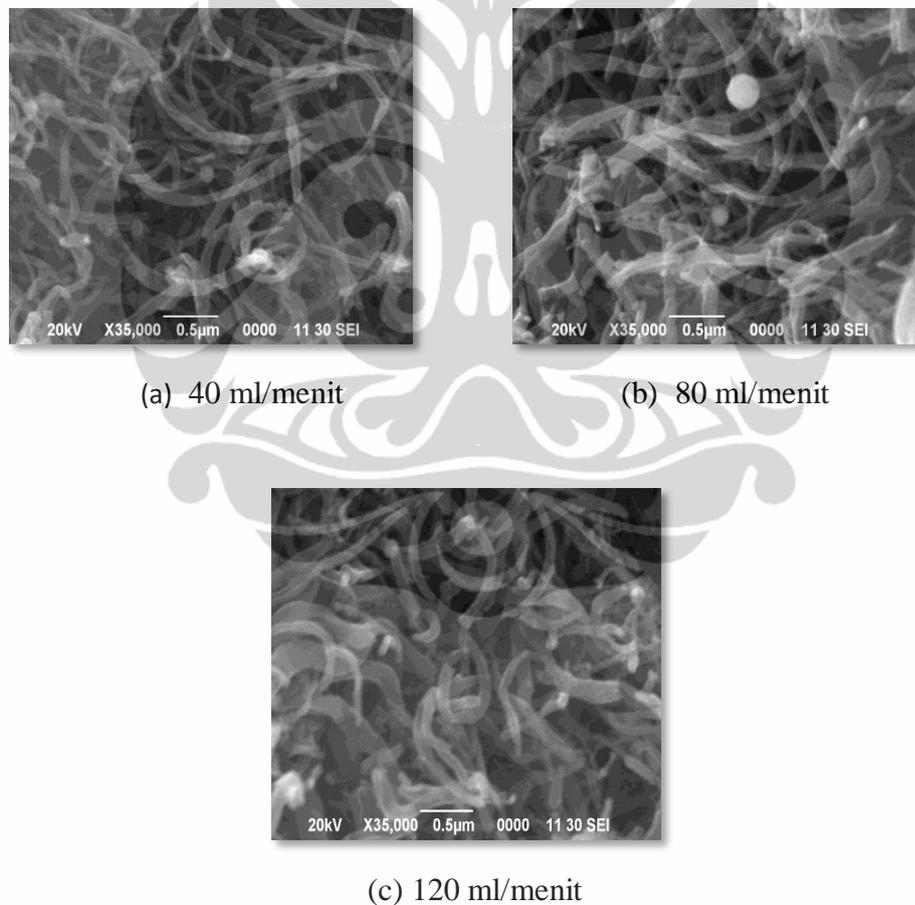
4.3.3.3. Pengaruh Laju Alir

Peningkatan laju alir metana (F) dari 40, 80 dan 120 ml/menit dengan berat katalis (W) 0,01 gram menunjukkan bahwa semakin pendeknya waktu kontak (W/F) akan meningkatkan *yield* karbon seperti terlihat pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Pengaruh Laju Reaksi terhadap Pertumbuhan Karbon

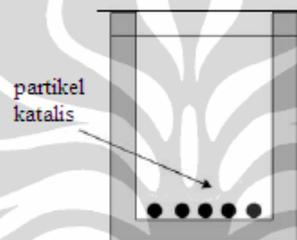
Sejumlah MWCNT terbentuk pada laju alir yang dilakukan seperti terlihat pada Gambar 4.15 (a) – (c). Hasil SEM menunjukkan bahwa pengaruh laju alir pada ketebalan dinding CNT maupun diameter bagian dalam CNT mempunyai efek yang tidak signifikan pada kondisi yang diamati. Zhang dkk [71] mengatakan bahwa laju alir akan mengubah karakteristik dari puncak grafit dan pada laju alir tertentu akan mempersingkat waktu kontak metana pada permukaan katalis yang membawa keuntungan untuk mensintesa grafit CNT berkualitas baik. Sesuai analisa tersebut, terlihat bahwa dari Gambar 4.14 dan 4.15, peningkatan laju alir di antara 40 - 120 ml/menit akan mendorong ke arah reaksi dekomposisi sehingga diperoleh CNT lebih banyak.



Gambar 4.15 Hasil SEM pengaruh laju alir

4.4. Penentuan Kinetika Reaksi Kimia

Wadah sampel diletakkan pada bagian reaktor yang memiliki suhu furnace uniform dan konstan. Karena desain timbangan berada pada posisi nol ($= 0$), maka kenaikan berat tidak akan mengubah lokasi wadah. Untuk mencegah distorsi data, penelitian ini menggunakan jumlah sampel yang sedikit. Studi pendahuluan menunjukkan bahwa sampel di atas 0,01 gram akan mengarah pada noisy data. Selain itu jumlah yang sedikit akan mengurangi pengaruh perpindahan massa dan panas [68]. Skema sampel diletakkan dalam wadah, seperti terlihat pada Gambar 4.16.

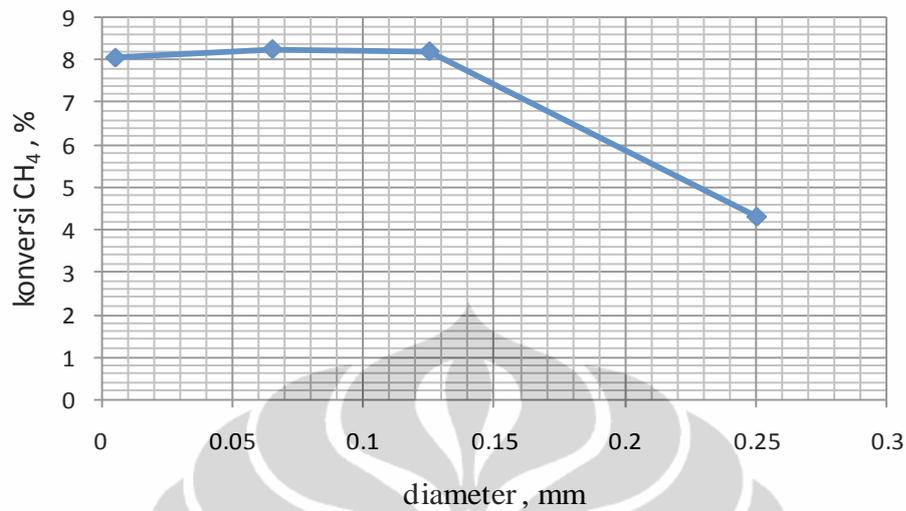


Gambar 4.16 Skema wadah sampel untuk isolasi partikel

Untuk mendapatkan persamaan laju reaksi yang berlaku umum perlu dilakukan percobaan pendahuluan agar diperoleh kondisi operasi percobaan yang memenuhi syarat untuk pengambilan data kinetika intrinsik. Tujuan percobaan ini hanya untuk mengetahui batasan di mana reaksi secara keseluruhan hanya dipengaruhi oleh kejadian kimia saja dan tidak dipengaruhi oleh besaran fisika. Percobaan pendahuluan meliputi variasi diameter partikel katalis (d_p), variasi laju alir umpan (F). Menurut Dekker [92] kriteria ini dapat berlaku untuk percobaan transien.

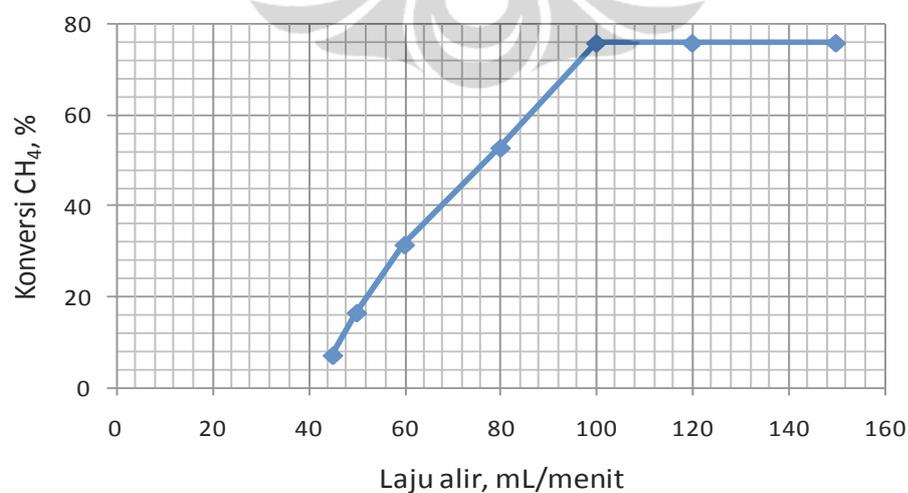
Variasi diameter partikel katalis dilakukan untuk mengetahui batasan daerah yang dikontrol oleh reaksi kimia dan daerah yang dikontrol oleh difusi internal. Sebelumnya dilakukan variasi berat katalis terlebih dahulu dan diperoleh berat katalis yang tidak dipengaruhi difusi eksternal dan internal adalah 0,01 gram. Pengambilan data kinetika harus dilakukan pada daerah yang dikontrol oleh reaksi kimia, sehingga besaran kinetika yang diperoleh tidak dipengaruhi oleh difusi internal/difusi pori. Dengan menggunakan *microbalance*, ukuran

diameter yang dapat menghasilkan nilai pertumbuhan karbon adalah 0,125 mm dengan berat nikel 0,0046 gram seperti terlihat pada Gambar 4.17.



Gambar 4.17 Perubahan berat karbon spesifik pada diameter katalis (berat katalis = 0,01 gram dan laju alir = 120 mL/menit)

Variasi Laju Alir Umpan Total dilakukan untuk mengetahui batasan daerah yang dikontrol oleh reaksi kimia dan daerah yang dikontrol oleh difusi eksternal. Laju alir yang dapat menghasilkan pertumbuhan karbon terlihat pada Gambar 4.18 adalah semakin besar laju alir umpan maka semakin besar pula perubahan berat karbon spesifiknya.



Gambar 4.18 Variasi Laju alir umpan total pada katalis Ni-Cu-Al, ukuran partikel = 0.125 mm; W/F = 0,005 gram.menit/mL; suhu = 700 °C

Hal ini disebabkan selama kenaikan laju alir umpan mengakibatkan perubahan berat karbon spesifik, maka daerah tersebut dikontrol oleh reaksi kimia. Sebaliknya jika kenaikan laju alir umpan tidak mendeteksi besarnya perubahan berat karbon spesifik maka daerah tersebut dikontrol oleh difusi eksternal. Pengambilan data kinetika harus dapat menghindari daerah yang dikontrol oleh difusi eksternal.

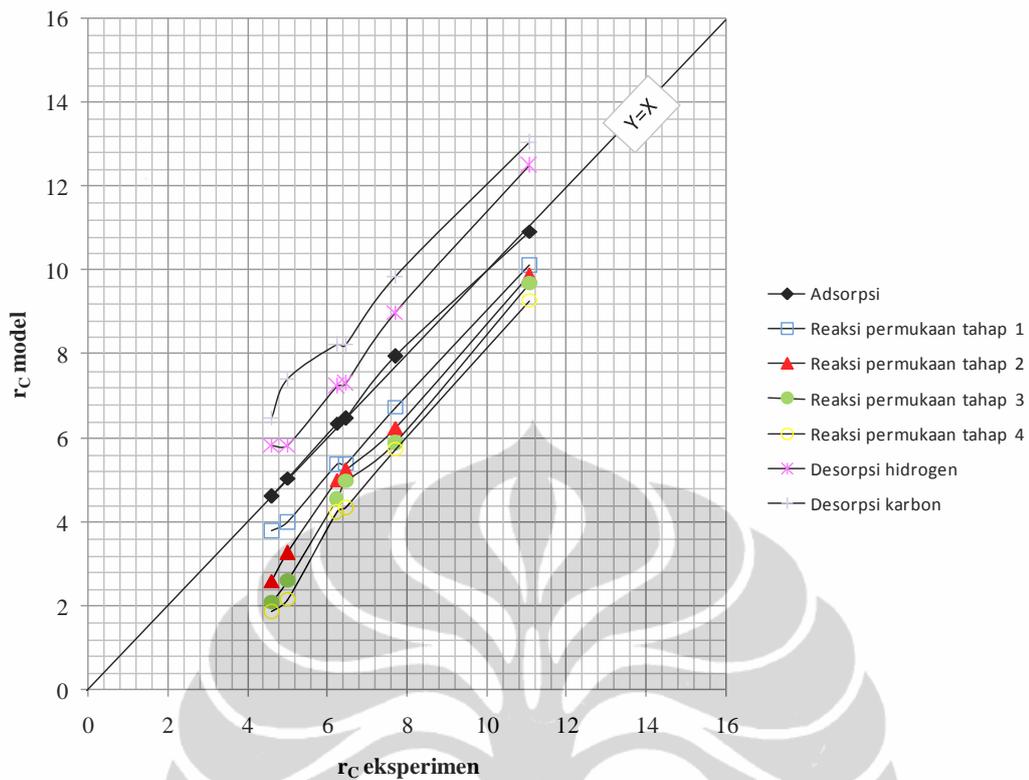
Gambar 4.18 menunjukkan bahwa konversi CH_4 relatif konstan pada laju alir total 40-120 mL/menit, yang merupakan daerah yang tidak dipengaruhi difusi eksternal. Laju alir total yang digunakan untuk percobaan uji kinetika adalah 120 mL/menit.

Berdasarkan hasil percobaan pendahuluan, maka pengambilan data kinetika dilakukan pada kondisi percobaan sebagai berikut :

- Diameter Partikel : 0.125 mm
- Laju Alir Umpan Total : 120 mL/menit
- Tekanan reaksi (P) : 1 Atmosfir
- Suhu Reaksi ($^{\circ}\text{C}$) : 500 – 750 $^{\circ}\text{C}$
- Berat Katalis : 0.01 gram

4.4.1 Kinetika Sebelum Deaktivasi

Untuk menentukan parameter-parameter kinetika yang ada, model-model tersebut kemudian diuji keakuratannya dengan data kinetika yang diperoleh dari hasil eksperimental. Pengujian model dilakukan dengan regresi non linear menggunakan analisis *solver* yang ada pada *Microsoft Excel*.

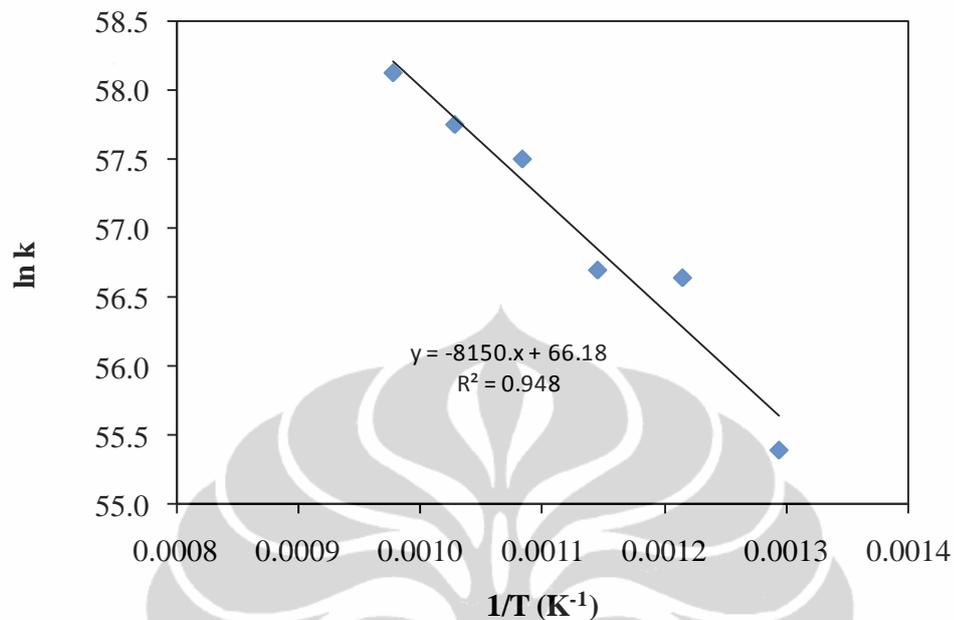


Gambar 4.19 Hasil Fitting Laju Pertumbuhan karbon eksperimen terhadap model

Dalam penelitian ini penurunan model kinetika intrinsik didasarkan pada model Langmuir-Hinshelwood Hougen Watson. Di dalam model ini, model diturunkan berdasarkan asumsi bahwa setiap tahap reaksi pada mekanisme untuk setiap kasus sebagai Tahap Pembatas Laju (TPL). Dengan demikian diperoleh tujuh model kinetika seperti tercantum pada Tabel 4.1 yang mewakili TPL mekanisme reaksi ini. Model 1 untuk model adsorpsi, model 2 untuk dehidrogenasi tahap pertama dalam reaksi permukaan, model 3 untuk dehidrogenasi tahap kedua dalam reaksi permukaan, model 4 untuk dehidrogenasi tahap ketiga dalam reaksi permukaan, model 5 untuk dehidrogenasi tahap keempat dalam reaksi permukaan, model 6 untuk desorpsi hidrogen dan model 7 untuk desorpsi karbon.

Gambar 4.19 menunjukkan bahwa model kinetika terbaik adalah model kinetik yang mendekati persamaan garis $Y = X$. Selain itu, model kinetika yang mendekati persamaan garis $Y = X$ tersebut akan menjadi TPL reaksi. Dari ketujuh model yang ada pada terlihat bahwa model 1 atau model adsorpsi adalah model yang paling mendekati persamaan garis $Y = X$. Dengan demikian secara statistik,

model 1 adalah model yang paling representatif sebagai persamaan laju reaksi pertumbuhan karbon melalui dekomposisi katalitik metana pada penelitian ini.



Gambar 4.20 Plot Arhenius plot untuk laju pembentukan karbon maksimum

Nilai energi aktivasi (E_a) dan faktor pre-eksponensial dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan *Arrhenius*, $k = A \exp^{-E_a/RT}$ dimana A adalah konstanta suhu-independent yang setara dengan faktor pre-eksponensial, T adalah suhu reaksi (K), E_a adalah energi aktivasi (kJ/mol), dan R adalah konstanta gas ideal (kJ/mol.atm). Nilai E_a dan A dapat diperoleh dari hasil plot nilai $\ln(k)$ dengan $(1/T)$. Gambar 4.20 menunjukkan hasil plot antara $\ln(k)$ dan $(1/T)$.

Dari persamaan hasil plot antara $\ln(k)$ dan $(1/T)$, dihasilkan nilai perhitungan energi aktivasi yakni sebesar 67,76 kJ / mol dan faktor pre-eksponensial yakni sebesar $5,15 \times 10^{18}$. Nilai ini dekat dengan nilai 60 kJ / mol dengan tahap pembatas laju adalah tahap adsorpsi ($\text{CH}_4 + \text{I} \leftrightarrow \text{CH}_4\text{I}$) [60]. Hal ini mendukung pandangan bahwa langkah model adsorpsi memungkinkan sebagai TPL reaksi pada proses dekomposisi yang berlangsung sangat cepat. Nilai energi aktivasi yang diperoleh ini dapat berlaku untuk rentang suhu percobaan yakni 500-750°C (823 – 1023 K). Model kinetika untuk dekomposisi katalitik metana dengan adsorpsi sebagai pembatas laju reaksi langkah adalah sebagai berikut:

$$r_{C,M} = r_{CH_4} = \frac{\left(k_M^+ \cdot p_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r' \cdot K_2} \cdot p_{H_2}^2 \right)}{\left(1 + \frac{1}{K_r'} \cdot p_{H_2}^{3/2} + \frac{1}{K_r' \cdot K_{H_2}^{1/2} \cdot K_2} \cdot p_{H_2}^2 \right)} \quad (4.17)$$

dimana

$$\begin{aligned} k_M^+ &= 25533 \exp\left(-\frac{47531}{RT}\right) & K_r' &= \exp\left(\frac{0,1019}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{194018}{RT}\right) \\ k_M^- &= 4856 \exp\left(-\frac{62774}{RT}\right) & K_H &= \exp\left(\frac{0,1272}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-171}{RT}\right) \\ K_r'' &= \exp\left(\frac{0,1217}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{113234}{RT}\right) & K_2 &= \exp\left(\frac{0,7767}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-117630}{RT}\right) \end{aligned} \quad (4.37)$$

Nilai K (K_r' , K_r'' , K_2 dan K_H) diperoleh berdasarkan Persamaan Van't Hoff. sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T \Delta S \\ \Delta G &= -RT \ln K \\ \ln K &= \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \\ K &= e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} \end{aligned}$$

dengan ΔH merupakan nilai entalpi standar, ΔG adalah energi Gibbs dan ΔS adalah nilai entropi.

Analisis Parameter Kinetika TPL Adsorpsi

Parameter kinetika yang dihasilkan diuji menggunakan analisis statistik model kinetika intrinsik tipe L-H [119-120]. Biasanya, model ini cocok ketika $\rho^2 > 0.9$, $F > 10F_T$ [120]. ρ^2 adalah parameter kunci, dihitung dengan:

$$\rho^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^M (y_{i,e} - y_{i,c})^2}{\sum_{i=1}^M y_{i,e}^2} \quad (4.38)$$

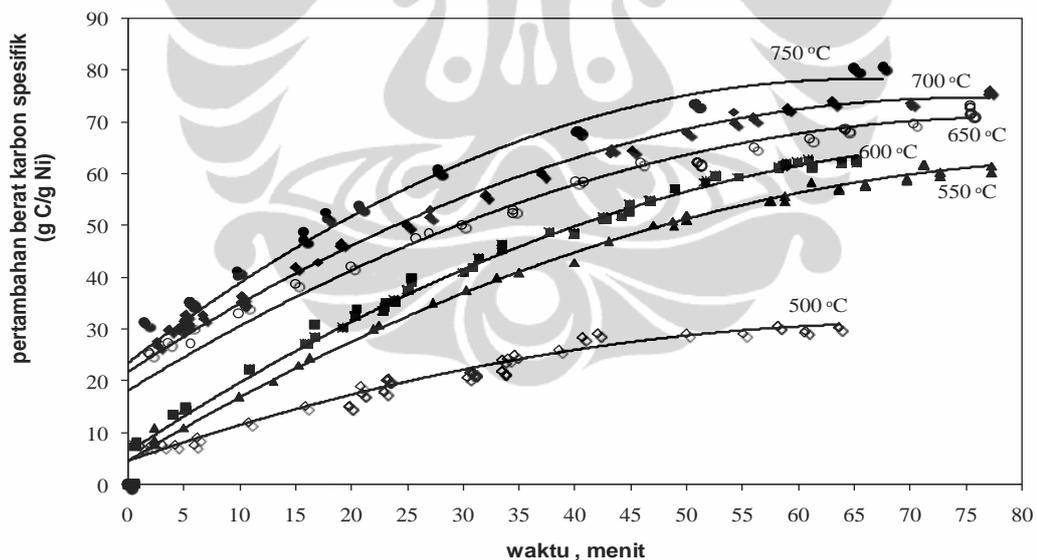
Di mana M adalah jumlah percobaan, $y_{i,e}$ adalah pertambahan berat spesifik dari data percobaan dan $y_{i,c}$ adalah pertambahan massa spesifik dari nilai simulasi.

$$F = \frac{\left[\sum_i^M y_{i,e}^2 - \frac{\sum_i^M (y_{i,e} - y_{i,c})^2}{M} \right] / M_p}{\sum_i^M (y_{i,e} - y_{i,c})^2 / (M - M_p)} \quad (4.39)$$

F adalah proporsional dari jumlah regresi rata-rata kuadrat (*mean square*) terhadap jumlah sisa *mean square* dan F_T adalah suatu harga dari Tabel F untuk tingkat signifikansi 5% dan M_p adalah jumlah parameter dalam persamaan model.

Kedua prasyarat ($\rho^2 > 0.9, F > 10F_T$) terpenuhi, nilai laju pertumbuhan karbon yang dihitung dengan tipe model kinetik intrinsik Langmuir-Hinshelwood mempunyai hubungan yang baik dengan hasil eksperimen untuk model 1.

Hubungan yang lain juga dapat direpresentasikan antara nilai-nilai pertambahan berat spesifik karbon yang dihitung dan data eksperimen dari model 1 seperti yang ditunjukkan Gambar 4.21.



Gambar 4.21 Hubungan antara nilai-nilai pertambahan berat karbon spesifik yang dihitung dan data eksperimen dari model 1 (TPL : tahap adsorpsi)

Hasil uji statistik menunjukkan bahwa: pertambahan berat spesifik karbon juga dapat dihitung melalui model kinetika intrinsik Langmuir Hinshelwood pada tekanan 1 atmosfer dengan suhu berkisar antara 500 sampai 750°C. Kesalahan

relatif rata-rata dari penambahan berat karbon spesifik model 1 adalah 0,13% dan 5,96%.

Tabel 4.10. Parameter yang dioptimasi untuk model adsorpsi

energi aktivasi (kJ/mol)	$E_a = 67,76$
perubahan entalpi reaksi (kJ/mol)	
298 K	$\Delta H^0 = 75,6$
973 K	$\Delta H^0 = 88,19$

Tabel 4.11. Energi aktivasi dan perubahan entalpi reaksi

Parameter	Nilai	
k_M^+	A_M^+ (mol/gcat.h)	25533
	E_M^+ (J/mol)	47531
k_M'	A_M^- (mol/gcat. Bar ^{1/2} h)	4856
	E_M^- (J/mol)	62774
K_r''	A_r'' (Bar ^{3/2})	$1,217 \times 10^8$
	$\Delta H_r''$ (J/mol)	113234
K_r'	A_r' (Bar ⁻²)	$1,091 \times 10^8$
	$\Delta H_r'$ (J/mol)	194018
K_{CH_4}	A_H (Bar ⁻¹)	0,127
	ΔH_H (J/mol)	171
K_2	A_2 (Bar ^{1/2})	$1,856 \times 10^6$
	ΔH_2 (J/mol)	117630

Konsistensi termodinamika dari parameter kinetik dapat ditinjau dari:

$$E > \Delta H \quad (4.40)$$

Tabel 4.10 menunjukkan bahwa nilai $E_a < \Delta H$. Oleh karena itu perlu diselidiki kriteria termodinamika sesuai Boudart dkk [123] dengan bantuan Tabel 4.11. :

$$(1) \Delta S_{CH_4,a}^0 < 0 \quad (4.41)$$

$$\Delta S_{CH_4,a}^0 = R \ln[A(K_{CH_4})] = -17,16 \text{ J/(mol.K)} \quad (4.42)$$

$$(2) |\Delta S_{j,a}^0| < \Delta S_{j,g}^0 \quad (4.43)$$

Dari literatur diketahui nilai $\Delta S_{j,g}^0$ pada $T = 298,15 \text{ K}$ untuk CH_4 adalah $27,88 \text{ kJ/(kmol.K)}$ sehingga dari Persamaan (4.43) diperoleh :

$$|\Delta S_{CH_4,a}^{\circ}| < \Delta S_{CH_4,g}^{\circ} \quad (4.44)$$

$$17,16 < 27,88$$

$$(3) \text{ Kriteria ketiga, } -\Delta S_{j,a}^{\circ} < 12,2 - 0,0014 \Delta H_{j,a}^{\circ} \quad (4.45)$$

Tabel 4.12 Aturan Boudart ketiga untuk model adsorpsi

Komponen	$-\Delta S_{j,a}^{\circ}$ (J/(mol.K))	$12,2 - 0,0014 \Delta H_{j,a}^{\circ}$ (J/(mol.K))
CH ₄	17,16	76,62

Berdasarkan Tabel 4.12 model adsorpsi memenuhi aturan ketiga ini. Oleh karena itu secara termodinamika, parameter kinetika untuk TPL adsorpsi memenuhi persyaratan Boudart. Sehingga Tahap pembatas laju adalah model 1 atau adsorpsi dapat diterima.

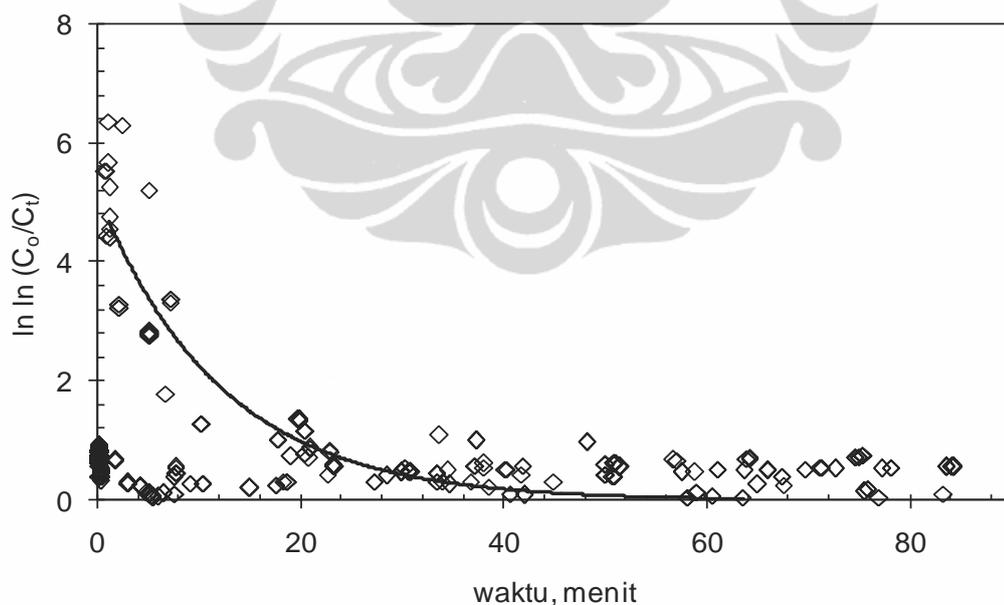
Nilai energi aktivasi yang diperoleh pada penelitian ini memperoleh hasil yang lebih tinggi dibandingkan Zein dkk [60], yang sampai saat ini memperoleh energi aktivasi paling rendah dibandingkan peneliti lain yaitu 60 kJ/mol (valid untuk daerah $823 < T < 1173$ K dan laju orde satu). Tahap pembatas laju untuk kinetika yang dilakukan juga tahap adsorpsi dengan analisa data menggunakan metode integral. Menurutnya reaksi permukaan kurang disukai sebagai pengontrol laju karena reaksi terjadi pada temperatur yang relatif tinggi ($> 650^{\circ}\text{C}$).

Asai [87] menemukan tahap pembatas laju pada penelitiannya adalah adsorpsi, Penelitian dilakukan menggunakan TGA (*Thermal Gravimetric Apparatus*) untuk katalis nikel yang disangga oleh Al₂O₃. Suhu yang dilakukan di atas 680 °C dengan harga energi aktivasi sebesar 75,2 kJ/mol. Menurut Asai, mekanisme *dissolution-precipitation* secara umum diterima sebagai mekanisme pertumbuhan CNT pada katalis Ni selama dekomposisi metana yaitu metana yang teradsorpsi pada permukaan nikel akan terdekomposisi menjadi karbon dan hidrogen. Karbon yang terdeposit larut ke dalam sebagian besar partikel nikel, berdifusi melalui partikel logam, dan diendapkan sebagai CNT pada sisi belakang. Daya dorong bagi difusi karbon melalui partikel nikel dapat berupa gradien konsentrasi karbon atau gradien suhu pada partikel nikel.

4.4.2 Deaktivasi Katalis

Penyebab utama deaktivasi katalis adalah *fouling* oleh encapsulasi kokas, sintering (atau penuaan termal), dan keracunan. Oleh karena itu, laju deaktivasi, $r_d = -(d_a/d_t)$, harus dijelaskan menurut model kinetik deaktivasi yang sesuai dengan penyebab deaktivasi [60, 105]. Jadi, jika pembentukan encapsulasi kokas bersifat reversibel sebagian, katalis tidak mengalami deaktivasi sempurna, mempertahankan tingkat sisa aktivitas dalam keadaan tunak [78].

Seperti ditunjukkan dalam Gambar 4.23, profil sesuai dengan *Empirical Decay Laws* dari Fogler [60], dimana aktivitas katalis penurunan sebagai fungsi waktu karena adanya kerusakan katalis (deaktivasi katalis). Karbon yang berlebihan dari dekomposisi metana diendapkan pada permukaan Ni. Akibatnya, permukaan partikel bebas yang tersedia untuk adsorpsi dekomposisi metana berkurang secara bertahap karena akumulasi karbon. Akhirnya, ketika permukaan Ni aktif menjadi sepenuhnya dikemas oleh karbon, dekomposisi katalitik berhenti



Gambar 4.23 Pengaruh waktu terhadap $\ln \ln(C_{C,0}/C_{C,t})$

Profil Gambar 4.23 dalam penelitian ini lebih ke arah eksponensial yang merupakan karakterisasi orde reaksi pertama. Semakin besar orde reaksi

penonaktifan, semakin besar penurunan laju reaksi karena deaktivasi katalis akan mengalami penurunan yang signifikan / drastis.

Data eksponensial memungkinkan orde reaksi deaktivasi pertama, di mana nilai $a(t)$ dapat diperoleh dengan menggunakan Persamaan (4.40) sebagai berikut [72], di mana β_1 adalah orde reaksi.

$$a(t) = e^{\beta_1 t} \quad (4.40)$$

Model kinetika yang melibatkan deaktivasi adalah

$$r_{C,M} = r_{CH_4} = \frac{\left(k_M^+ \cdot p_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r \cdot K_2} \cdot p_{H_2}^2 \right)}{\left(1 + \frac{1}{K_r} \cdot p_{H_2}^{3/2} + \frac{1}{K_r \cdot K_{H_2}^{1/2} \cdot K_2} \cdot p_{H_2}^2 \right)} (1 - e^{\beta_1 t})$$

dengan nilai masing-masing k dan K seperti tersaji pada Persamaan (4.28).

Mekanisme deaktivasi ini terjadi akibat enkapsulasi dari partikel logam oleh lapisan-lapisan karbon grafit. Melalui EXAFS dan Mossbauer Spectroscopies, Shah dkk [119] mengatakan bahwa dalam bentuk enkapsulasi, katalis tetap dalam keadaan logam. Sehingga katalis logam tidak terdeaktivasi akibat poisoning atau perubahan struktur permukaan tetapi diisolasi dari CH_4 oleh enkapsulasi.

BAB V

PEMODELAN REAKTOR PELAT SEJAJAR

5.1. Studi Eksperimental

5.1.1. Rancang Bangun Internal Dan Eksternal Reaktor

Basis perhitungan diameter dan panjang reaktor disesuaikan dengan perhitungan luas permukaan katalis yang dibutuhkan katalis terstruktur *gauze* [124] yaitu sebesar 2938,98 cm². Panjang efektif reaktor pelat sejajar ini juga disamakan dengan reaktor katalis terstruktur *gauze* yaitu 32 cm. Perhitungan diameter reaktor yang digunakan juga disamakan dengan diameter reaktor katalis terstruktur *gauze* yaitu 8 cm (hasil ini merupakan hasil *scale-up* yang dilakukan dari reaktor dengan target produksi 150 gram produk CNT [124]).

Tabung kuarsa yang direalisasikan berdimensi diameter dalam = 8 cm, diameter luar = 8,5 cm, dan panjang tabung = 120 cm. Tabung kuarsa reaktor katalis terstruktur pelat sejajar ini berbahan dasar kuarsa yang memiliki titik cair 1650°C karena suhu reaksi 700°C.

Tabung kuarsa ini difabrikasi menjadi reaktor di bengkel fabrikasi bahan gelas dan kuarsa yang berbasis di Bandung. Reaktor untuk reaksi dekomposisi katalitik metana dengan katalis terstruktur pelat sejajar difabrikasi dengan desain sesuai dengan Gambar 5.1 di bawah ini:



Gambar 5.1 Desain Reaktor



Gambar 5.2 Seal Penutup Reaktor

Reaktor didesain dengan dua inlet yaitu sisi horizontal dan diagonal. Inlet diagonal berfungsi sebagai masukan sumber gas yaitu metana dan inlet horizontal merupakan masukan termokopel yang digunakan untuk validasi suhu yang terdapat di dalam reaktor sehingga reaksi tepat terjadi pada suhu 700 °C. Reaktor didesain dengan penutup untuk memudahkan *loading* dan *unloading* sebelum dan sesudah reaksi. Penutup reaktor ditahan dengan seal seperti Gambar 5.2 untuk mencegah terjadinya kebocoran. Ukuran masukan dan keluaran disesuaikan desain laju alir gas yang masuk yaitu 140 L/hr.

Furnace yang akan difabrikasi adalah furnace dengan sumber arus listrik yang dilengkapi dengan *digital* kontroler. Furnace dirancang dengan panjang 75 cm dan diameter dalam 9 cm. Perancangan diameter dalam *furnace* disesuaikan dengan diameter luar reaktor 8,5 cm. Panjang *furnace* didesain sedemikian rupa untuk memudahkan proses *loading* dan *unloading* pelat baik sebelum maupun sesudah reaksi terjadi dan disesuaikan juga dengan desain panjang reaktor yaitu 115 cm. Realisasi desain *furnace* tersebut dapat dilihat pada Gambar 5.3..



Gambar 5.3 Realisasi Desain *Furnace*

Internal reaktor didesain dengan basis untuk mendapatkan luas permukaan katalis 2938,98 cm². Perhitungan jumlah pelat yang dibutuhkan dihitung dengan panjang pelat 32 cm dan lebar pelat maksimum sama diameter reaktor 8 cm yang merupakan lebar pelat maksimum yang dapat digunakan. Perhitungan jumlah pelat yang dibutuhkan :

Luas katalis yang dibutuhkan = 2938.30 cm²

Panjang pelat = 32 cm

Pelat yang digunakan dengan lebar yang berbeda-beda

Jarak antar pelat = 6 mm

Pelat yang dibutuhkan :

Pelat dengan lebar 5,5 cm =

$$(2 \times 0.1 \times 32 + 2 \times 32 \times 5.5 + 2 \times 5.5 \times 0.1) \times 2 = 719 \text{ cm}^2$$

Pelat dengan lebar 6,4 cm =

$$(2 \times 0.1 \times 32 + 2 \times 32 \times 6.4 + 2 \times 6.4 \times 0.1) \times 2 = 834.56 \text{ cm}^2$$

Pelat dengan lebar 7,0 cm =

$$(2 \times 0.1 \times 32 + 2 \times 32 \times 7.0 + 2 \times 7.0 \times 0.1) \times 2 = 911,6 \text{ cm}^2$$

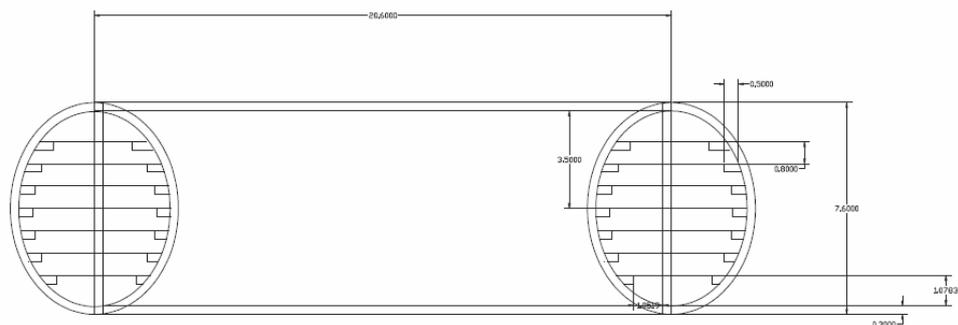
Pelat dengan lebar 7,3 cm =

$$2 \times 0.1 \times 32 + 2 \times 32 \times 7.3 + 2 \times 7.3 \times 0.1 = 475.06 \text{ cm}^2$$

$$\text{Total luas pelat} = 2940.22 \text{ cm}^2$$

maka diperlukan 7 buah pelat sejajar dengan ukuran lebar x panjang x tebal sebagai berikut:

- Pelat 1: 55 mm x 320mm x 1mm
- Pelat 2 : 64mm x 320mm x 1mm
- Pelat 3 : 70mm x 320mm x 1mm
- Pelat 4: 73mm x 320mm x 1mm
- Pelat 5: 70mm x 320mm x 1mm
- Pelat 6 : 64mm x 320mm x 1mm
- Pelat 7 : 55 mm x 320mm x 1mm



Gambar 5.4 Desain Rak Pelat

Desain lebar pelat dilakukan berbeda antara pelat yang satu dengan pelat yang lain untuk menghindari banyaknya ruang kosong di dalam reaktor karena mengikuti bentuk lingkaran. Untuk memudahkan proses *loading* dan *unloading*, didesain rak untuk konfigurasi ketujuh pelat sejajar ini. Jarak antar satu pelat dengan pelat lainnya adalah 6 mm dan panjang rak pelat adalah 20 cm. Desain rak untuk konfigurasi pelat ini sesuai dengan Gambar 5.4.

Pelat terbuat dari *stainless steel* 304 yang akan digunakan sebagai substrat katalis. karena pelat akan digunakan untuk reaksi pada suhu 700 °C. Titik leleh *Stainless steel* 304 sebesar 1920°C. Jarak antara tiap pelat \pm 6 mm. Aliran gas metana akan mengalir diantara celah kedua pelat dan reaksi terjadi di permukaan pelat ini.

Rangkaian peralatan yang digunakan untuk produksi CNT ini adalah tabung gas metana yang merupakan sumber gas yang digunakan untuk reaksi dekomposisi katalitik metana disambung dengan sambungan T ke tabung gas hidrogen untuk keperluan reduksi sebelum proses reaksi dimulai. Selanjutnya, tabung gas disambung dengan *valve* untuk mengatur gas yang diinginkan saat proses produksi.



Gambar 5.5. Set-up Rangkaian Reaktor

Pipa *inlet* gas terhubung dengan *check valve* yang bertujuan untuk mencegah adanya aliran balik. *Check valve* dihubungkan dengan *digital mass flow controller* tipe Sierra 1800MX seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.5 untuk mengatur laju alir gas yang masuk. *Controller* ini terhubung dengan *pressure gauge* sebagai *safety* instrumen untuk melihat tekanan reaktor selama

proses reaksi. *Pressure gauge* terhubung dengan reaktor yang berada di dalam *digital tube furnace*. Aliran keluaran disambungkan pada *gas sampler* yang dapat mengatur aliran keluar menuju vent (*discharge*) atau menuju *Gas Chromatography (charge)*. Gas produk dianalisa oleh GC. *Vent* disambungkan secara berkala pada *soap bubbler* yang berfungsi untuk mengetahui laju alir keluaran.

5.1.2. Preparasi Dan Karakterisasi Katalis

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah katalis Ni, Cu, dan Al. Preparasi katalis dilakukan dengan melarutkan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ke dalam air deionisasi sehingga garam-garam nitrat tersebut larut dalam air dan membentuk ionnya. Setelah seluruh garam nitrat larut dalam air, maka ditambahkan asam sitrat yang berfungsi sebagai agen pengompleks yang berpengaruh terhadap *pattern* dan hasil CNT. Proses pelarutan dilakukan dengan menggunakan *hot plate* pada suhu $80\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam dan *magnetic stirrer* bertujuan untuk mempercepat proses pelarutan seperti pada Gambar 5.6. Metode *sol-gel* digunakan dalam penelitian ini sebagai teknik preparasi katalis karena mempunyai keuntungan, antara lain stabilitas termal tinggi, tahanan pelarut tinggi, dan stabilitas mekanik tinggi.



Gambar 5.6 Larutan *sol-gel* katalis

5.1.3. Pelapisan Katalis Pada Substrat

Konfigurasi pelat sejajar sebagai substrat katalis dilapisi katalis digunakan untuk pengujian aktivitas katalis selama 6 jam. Sebelum dilakukan pelapisan dengan menggunakan larutan *sol-gel* katalis, pelat *stainless steel* dibersihkan terlebih dahulu dengan menggunakan aseton untuk menghilangkan zat-zat pengotor yang menempel pada pelat tersebut dan kemudian direndam dengan larutan asam nitrat 0,5 M selama 5 menit. Hal ini bertujuan untuk mengkasarkan permukaan pelat sehingga larutan katalis dapat menempel pada permukaan pelat. Kemudian pelat dikeringkan dengan menggunakan *digital furnace* selama 1 jam pada suhu 130 °C untuk menghilangkan kandungan larutan asam dan juga aseton di dalam pelat sehingga pelat yang akan dilapisi katalis dalam keadaan kering dan dicatat sebagai W_0 .

Pelapisan larutan *sol-gel* katalis pada substrat pelat dilakukan dengan metode *dip-coating*. Mula-mula substrat pelat dicelupkan ke dalam wadah yang berisi larutan *sol-gel* katalis selama 30 menit. Semua permukaan pelat harus terendam sempurna agar terbentuk lapisan film tipis pada permukaan pelat. Setelah 30 menit, substrat pelat diangkat dengan menggunakan integrator yang mempunyai kecepatan konstan yaitu 1 mm/detik agar larutan terlapis secara merata pada permukaan pelat.



Gambar 5.7 Pengeringan Pelat

Setelah seluruh permukaan pelat terangkat dari dalam wadah, konfigurasi pelat dikeringkan dengan menggunakan *digital furnace* pada suhu 130 °C selama satu jam. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan kandungan air yang terdapat pada lapisan film tersebut. Gambar 5.7 menunjukkan katalis pada permukaan pelat setelah pengeringan.

Setelah pengeringan selesai, konfigurasi pelat ditimbang kembali dengan berat W_1 . Kemudian dilakukan pencelupan pada larutan sol-gel kembali agar dicapai loading katalis maksimum. Dalam pelaksanaannya pelapisan dilakukan sebanyak 4 kali yaitu W_1 , W_2 , W_3 , dan W_4 dengan berat katalis seperti pada Tabel 5.1. Kenaikan loading katalis pada W_3 ke W_4 kurang signifikan hasilnya. Loading katalis pada kondisi ini dianggap maksimal.

Berdasarkan Tabel 5.1 didapat *loading* katalis per satuan luas untuk masing-masing konfigurasi pelat. Loading katalis tersebut merupakan banyaknya gram katalis yang terdapat pada permukaan pelat per satuan luas. Lapisan katalis ini merupakan luas permukaan aktif sebagai tempat terjadinya pertumbuhan CNT.

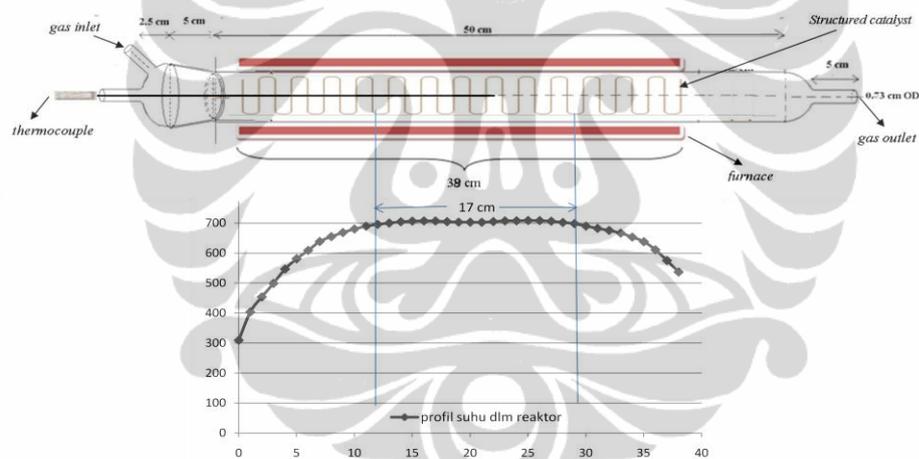
Tabel 5.1 *Loading* Katalis pada Substrat

	Konfigurasi pelat
W_0 (g)	985,43
W_1 (g)	988,71
W_2 (g)	990,08
W_3 (g)	990,54
W_4 (g)	990,43
$T_{\text{kalsinasi}}$ (°C)	700
W_5 (g)	987,35
$W_5 - W_0$ (g)	1,92
A_{wiremesh} (cm ²)	2938,98
W/A (g/cm ² wiremesh)	0,000653

Untuk memperoleh *loading* katalis maksimal dilakukan kalsinasi untuk menjaga lapisan film katalis yang telah terbentuk pada pelat lebih kuat, tidak mudah rontok, dan struktur morfologi katalis tidak berubah meskipun katalis tidak

langsung digunakan untuk reaksi dekomposisi katalitik metana. Kalsinasi dilakukan dengan menggunakan *digital furnace* pada suhu 700 °C. Berat katalis setelah kalsinasi (W_5) lebih kecil daripada W_4 . Karena seluruh sisa air yang masih tersisa dari proses pengeringan sudah menguap seluruhnya. Selain itu ada sebagian katalis yang rontok, hal ini menunjukkan bahwa kualitas pelapisan katalis masih kurang baik.

Proses reaksi dekomposisi katalitik metana dilakukan pada tekanan atmosferik, suhu 700°C, dan laju alir gas metana 42 L/hr. Hasil keluaran dari reaktor berupa gas dialirkan secara *online* ke GC untuk mengetahui komposisinya. Gas yang terdeteksi adalah hidrogen sebagai produk utama proses dekomposisi metana, serta metana yang tidak bereaksi dan ikut terbuang ke aliran keluaran. Produk berupa karbon (fasa solid) akan terdeposisi pada katalis terstruktur dalam reaktor.



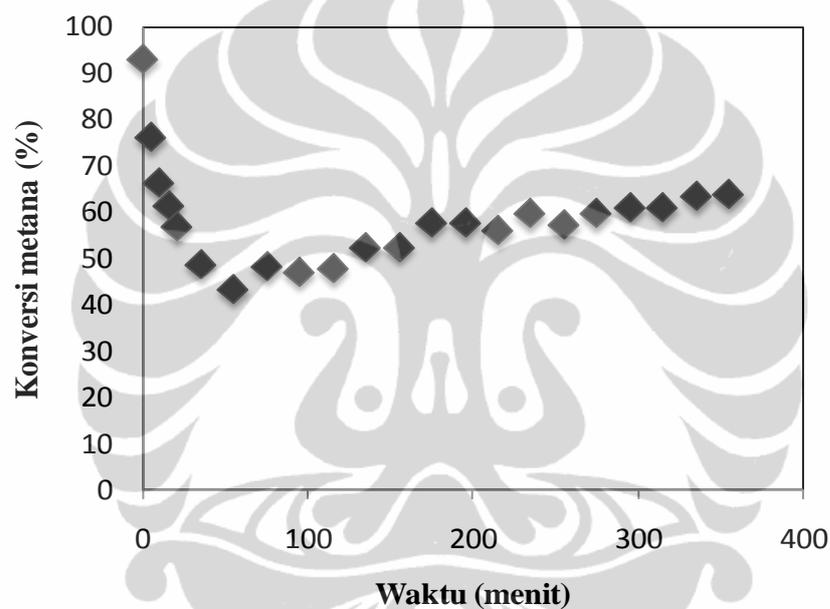
Gambar 5.8. Profil Suhu pada Reaktor *Gauze* [125]

Katalis terstruktur pelat ditempatkan pada jarak 12 cm dari bagian depan *furnace* seperti terlihat pada Gambar 5.8 untuk mendapatkan suhu yang tepat 700 °C pada waktu reaksi [125].

5.1.4. Kinerja Katalis Pada Suhu 700 °C Selama 6 Jam Reaksi

Tujuan percobaan ini adalah untuk mengetahui aktivitas dan stabilitas katalis dalam proses dekomposisi katalitik metana. Sebelum reaksi, ke dalam reaktor dialirkan gas hidrogen terlebih dahulu. Hal ini bertujuan untuk mereduksi

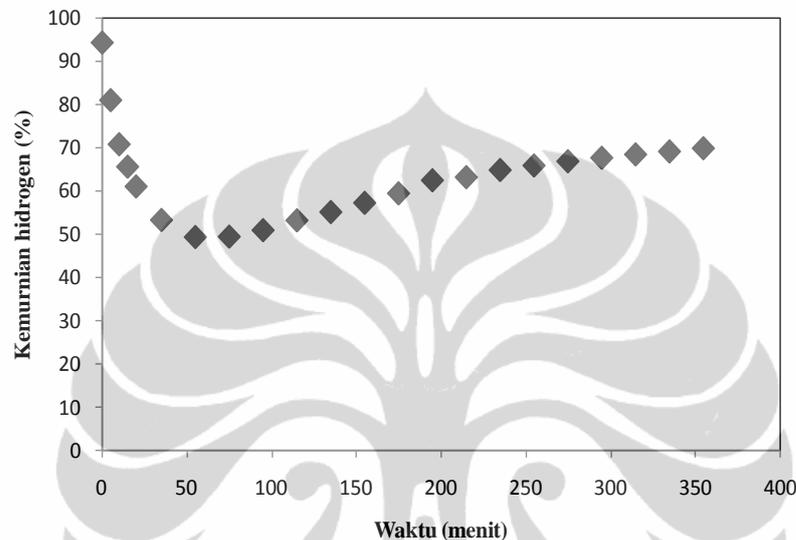
NiO, CuO, dan Al₂O₃ yang terbentuk saat kalsinasi pada proses pelapisan katalis. Proses reduksi dimaksudkan untuk menghilangkan oksida yang terbentuk sehingga didapatkan komponen Ni, Cu, dan Al untuk reaksi dengan ukuran inti aktif katalis menjadi lebih kecil dan diameter CNT yang terbentuk relatif kecil. Laju alir gas hidrogen 40 L/jam selama 15 menit. Proses reduksi dilakukan setelah suhu *furnace* mencapai 700 °C. Reaksi dilakukan pada tekanan atmosferik, suhu reaksi 700 °C dan laju alir masuk metana 42 L/jam. Pengambilan data dilakukan setiap 5 menit selama 20 menit pertama dan setiap 20 menit setelah reaksi berjalan 20 menit.



Gambar 5.9 Konversi Metana pada waktu reaksi 6 jam, tekanan 1 Atm, suhu 700 °C, Laju alir CH₄ 42 L/jam

Berdasarkan percobaan selama 6 jam, diperoleh konversi metana pada Gambar 5.9. Konversi diperoleh menggunakan Persamaan (3.1). Konversi di awal 76,15 % dan cenderung stabil dengan konversi 59,90% pada menit ke-235. Hal ini berarti katalis terstruktur pelat masih aktif selama 355 menit. Terlihat bahwa metana masih banyak hingga akhir reaksi, jika dikaitkan dengan Gambar 4.6. dapat disimpulkan bahwa tampaknya terjadi deaktivasi, dalam bentuk enkapsulasi, katalis tetap dalam keadaan logam. Sehingga katalis logam tidak terdeaktivasi akibat *poisoning* atau perubahan struktur permukaan tetapi diisolasi dari CH₄ oleh enkapsulasi sehingga masih mampu menghasilkan karbon [119].

Gambar 5.10 menunjukkan kenaikan konversi metana selama enam jam reaksi. Aliran gas CH_4 menumbuk CNT yang telah terbentuk selama reaksi menyebabkan terjadinya turbulensi aliran yang mengakibatkan koefisien perpindahan massa yang semakin tinggi sehingga konsentrasi reaktan semakin besar dan laju reaksi semakin besar. Oleh karena itu, pertumbuhan CNT terjadi pada bagian belakang pelat.



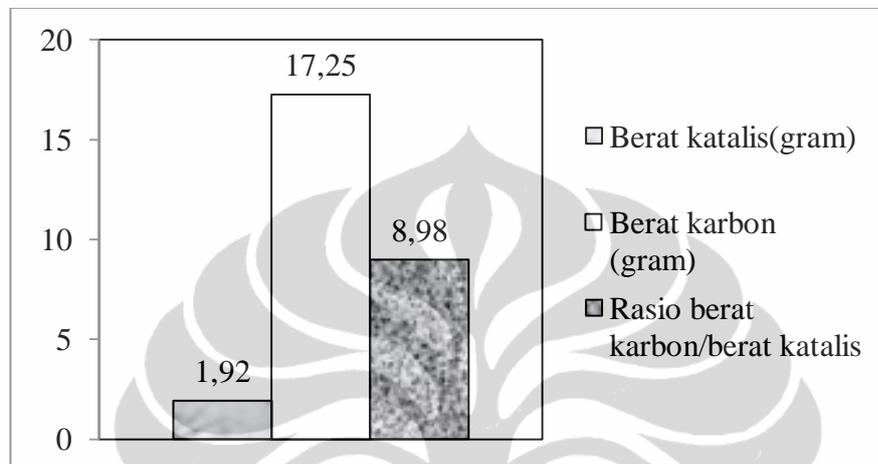
Gambar 5.10. Kemurnian Hidrogen pada waktu reaksi 6 jam, tekanan 1 Atm, suhu $700\text{ }^\circ\text{C}$, Laju alir CH_4 42 L/jam

Kemurnian hidrogen adalah rasio antara volume gas hidrogen pada keluaran terhadap volume total gas keluaran. Parameter ini dapat menentukan berapa banyak hidrogen yang terbentuk. Oleh karena itu, nilai kemurnian hidrogen berbanding lurus dengan konversi metana. Gambar 5.10 memiliki kecenderungan yang mirip dengan Gambar 5.9. Perbedaan kehalusan data dipengaruhi oleh produk hidrogen yang terbentuk di mana rasio $\text{H}_2 : \text{CH}_4 = 2 : 1$. Kemurnian hidrogen pada Gambar 5.16 di menit ke-5 adalah 61,03% dan relatif stabil dengan kemurnian 69,84 % pada menit ke 235.

Yield karbon adalah banyaknya karbon yang terbentuk per berat katalis yang terpakai. Pada Gambar 5.11 tersaji *yield* karbon dengan loading katalis 1,92 gram adalah 17,25 gram karbon. Berarti, rasio berat produk per berat katalis

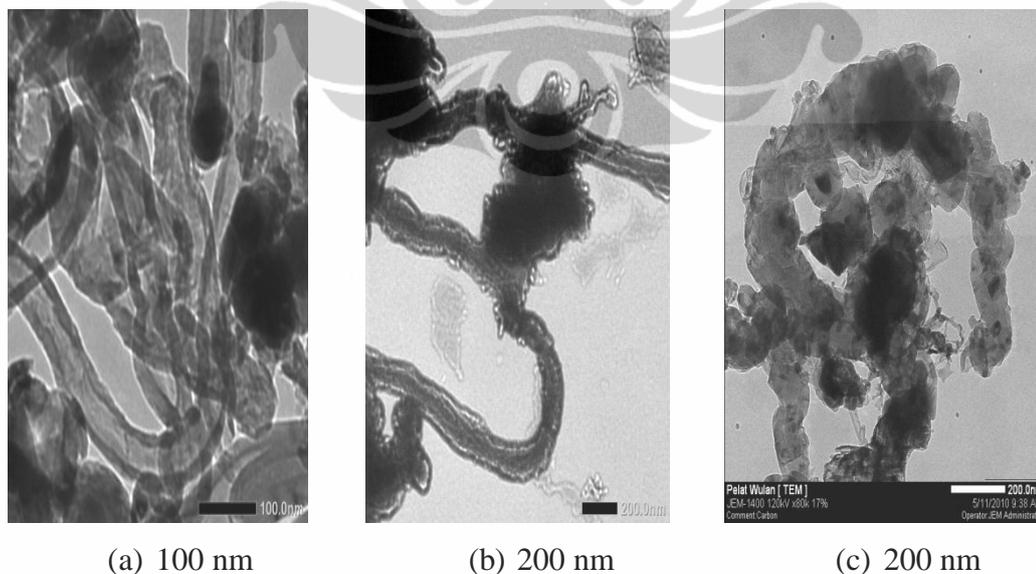
$\left(\frac{W_c}{W_{kat}} \right)$ adalah 8,98 g C/ g katalis. Rasio ini masih cukup kecil dan kurang efektif

untuk produksi CNT dalam jumlah besar. Maka perlu dilakukan evaluasi proses preparasi pelapisan katalis pada pelat sehingga didapatkan loading katalis yang lebih besar, menambah jumlah waktu reaksi sehingga didapatkan jumlah karbon yang lebih banyak, dan menambah laju alir gas metana yang merupakan sumber gas pada reaksi dekomposisi katalitik metana ini.



Gambar 5.11. Yield karbon Setelah 6 jam Reaksi

Karakterisasi TEM dilakukan untuk mengetahui morfologi dari karbon yang terbentuk seperti terlihat pada Gambar 5.12.

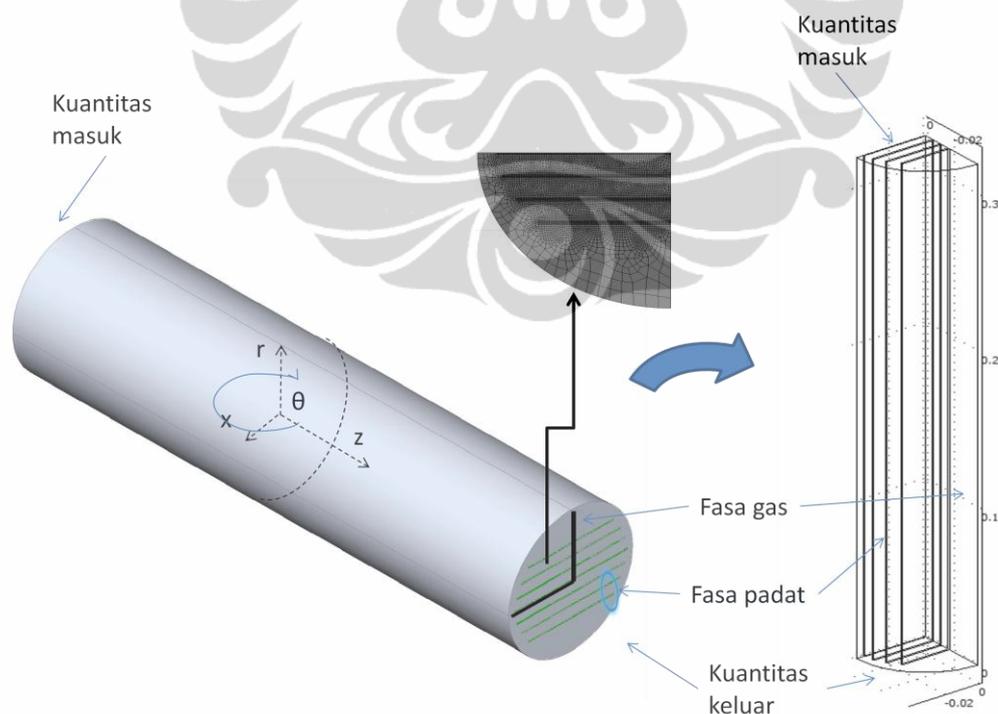


Gambar 5.12 TEM produk CNT hasil studi eksperimental pada pelat sejajar

Hasil TEM pada Gambar 5.12a menunjukkan CNT yang dihasilkan mempunyai diameter yang masih besar sekitar 30-80 nm dan dalam bentuk mulitiwall. Pada Gambar (b) dan (c) terlihat CNT yang terbentuk tidak murni bercampur dengan karbon berkualitas rendah.

5.2. PEMODELAN REAKTOR PELAT SEJAJAR

Model kinetika yang dihasilkan pada penelitian ini (Bab IV) bersama dengan persamaan neraca massa, energi dan momentum membentuk model matematis reaktor berkatalis pelat sejajar untuk dekomposisi katalitik metana. Model ini merepresentasikan proses yang terjadi di dalam reaktor tersebut. Model dikembangkan untuk membantu dalam mendesain dan menscale-up reaktor tersebut. Model yang dikembangkan pada penelitian ini adalah model 3 dimensi untuk mengetahui tahanan perpindahan arah aksial, radial maupun angular. Model divalidasi dengan menggunakan data hasil eksperimen pada penelitian ini (Sub Bab 5.1). Perhitungan model menggunakan COMSOL seperti terlihat pada Gambar 5.13.



Gambar 5.13 Pemodelan dalam COMSOL

5.2.1 Neraca Massa

Neraca massa terbagi menjadi dua bagian, yaitu neraca massa fasa gas dan fasa padat (pelat). Keduanya dihubungkan oleh persamaan perpindahan massa antarfasa pada lapisan batas.

5.2.1.1. Fasa gas

Persamaan neraca massa fasa gas untuk koordinat silinder adalah sebagai berikut:

$$\underbrace{\frac{\partial c_A}{\partial t}}_1 + \underbrace{\left(v_r \frac{\partial c_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right)}_2 = \underbrace{\mathcal{D}_{AB} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right)}_3 + \underbrace{R_A}_4 \quad (5.1)$$

dimana suku 1 adalah akumulasi massa, suku 2 adalah perpindahan konveksi, suku 3 adalah perpindahan difusi dan suku 4 adalah generasi atau konsumsi massa. Pada sistem ini asumsi-asumsi adalah sebagai berikut:

- Generasi atau konsumsi massa adalah perpindahan antarfasa gas-padat, dan direpresentasikan oleh persamaan perpindahan antar fasa sehingga suku 4 pada Persamaan (5.1) tidak perlu muncul.
- Sistem dalam keadaan tunak sehingga suku1 ditiadakan.

Dengan demikian, Persamaan (6.1) berubah menjadi

$$\underbrace{\left(v_r \frac{\partial c_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right)}_2 = \underbrace{\mathcal{D}_{AB} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right)}_3 \quad (5.2)$$

5.2.1.2 Fasa padat (pelat)

Struktur katalis berbentuk pelat. Maka, persamaan neraca massa fasa padat direpresentasikan dalam koordinat rektanguler

$$\underbrace{\frac{\partial c_A}{\partial t}}_1 + \underbrace{\left(v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right)}_2 = \underbrace{\mathcal{D}_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right)}_3 + \underbrace{R_A}_4 \quad (5.3)$$

dimana suku 1 adalah akumulasi massa, suku 2 adalah perpindahan konveksi, suku 3 adalah perpindahan difusi, dan suku 4 adalah generasi atau konsumsi massa.

Asumsi-asumsi yang digunakan pada Persamaan (5.3) adalah :

- Sistem dalam keadaan tunak sehingga suku 1 diabaikan.
- Konveksi massa tidak terjadi di dalam padatan sehingga suku 2 sama dengan nol.
- Katalis tidak berpori dan terdispersi di permukaan luar struktur pelat sehingga reaksi hanya terjadi pada permukaan luar pelat, dan tidak ada perpindahan massa di dalam pelat. Oleh karena itu, suku 3 diabaikan.

Dengan demikian, Persamaan 5.3 dapat disederhanakan menjadi:

$$\underbrace{R_A}_4 = 0 \quad (5.4)$$

5.2.1.3 Lapisan Batas

Persamaan perpindahan massa antarfasa dinyatakan dalam fluks massa. Fluks massa total dari lapisan batas gas-padat menuju permukaan luar pelat terdiri dari fluks difusi dan fluks konveksi, seperti terlihat pada Persamaan (5.5):

$$N = -D \left(\frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial \theta} + \frac{\partial c_A}{\partial z} \right) + c_A \cdot v \quad (5.5)$$

Di permukaan luar pelat, massa dikonversi atau diproduksi. Dengan asumsi bahwa fluks massa dari lapisan batas sama dengan fluks reaksi kimia, maka hubungan berikut berlaku:

$$N = flux = rate \cdot \frac{W}{A} \quad (5.6)$$

dimana *rate* adalah laju generasi atau konsumsi spesi tertentu, dan W/A adalah *loading* katalis.

Persamaan laju intrinsik konsumsi CH_4 menggunakan model kinetik yang dikembangkan pada Bab IV Persamaan (4.37):

$$r_{C,M} = r_{CH_4} = \frac{\left(k_M^+ \cdot p_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r'' \cdot K_2} \cdot p_{H_2}^2\right)}{\left(1 + \frac{1}{K_r''} \cdot p_{H_2}^{3/2} + \frac{1}{K_r' \cdot K_{H_2}^{1/2} \cdot K_2} \cdot p_{H_2}^2\right)} \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} k_M^+ &= 25533 \exp\left(-\frac{47531}{RT}\right) & K_r' &= \exp\left(\frac{0,1019}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{194018}{RT}\right) \\ k_M^- &= 4856 \exp\left(-\frac{62774}{RT}\right) & K_H &= \exp\left(\frac{0,1272}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-171}{RT}\right) \\ K_r'' &= \exp\left(\frac{0,1217}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{113234}{RT}\right) & K_2 &= \exp\left(\frac{0,7767}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-117630}{RT}\right) \end{aligned}$$

5.2.2 Neraca Energi

Neraca energi terbagi menjadi dua bagian, yaitu neraca energi fasa gas dan fasa padat (pelat). Keduanya dihubungkan oleh persamaan perpindahan energi antarfasa pada lapisan batas.

5.2.2.1 Fasa gas

Persamaan neraca energi fasa gas untuk koordinat silinder adalah sebagai berikut:

$$\begin{aligned} &\underbrace{\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t}}_1 + \underbrace{\rho C_v \left(v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z}\right)}_2 \\ &= k \underbrace{\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right]}_3 \\ &+ 2\mu \left\{ \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 + \left[\frac{1}{r} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + v_r\right)\right]^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)^2 \right\} \\ &+ \underbrace{\mu \left\{ \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta}\right)^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r}\right)\right)^2 \right\}}_4 + \frac{Q}{5} \end{aligned} \quad (5.7)$$

dimana suku 1 adalah akumulasi energi, suku 2 adalah perpindahan konveksi, suku 3 adalah perpindahan konduksi dan suku 4 adalah disipasi panas dan *5 adalah generasi atau konsumsi panas. Pada sistem ini asumsi-asumsi adalah sebagai berikut:

- Pengaruh perubahan energi kinetik menjadi energi panas pada sistem dianggap terlalu kecil. Generasi atau konsumsi panas adalah perpindahan

antarfasa gas-padat, dan direpresentasikan oleh persamaan perpindahan antar fasa sehingga suku 4 dan 5 pada Persamaan (5.7) tidak perlu muncul.

- Sistem dalam keadaan tunak sehingga suku 1 ditiadakan.

Dengan demikian, Persamaan (5.7) berubah menjadi

$$\underbrace{\rho C_v \left(v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right)}_2 = k \underbrace{\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right]}_3 \quad (5.8)$$

5.2.2.2 Fasa padat (pelat)

Struktur katalis berbentuk pelat. Maka, persamaan neraca massa fasa padat direpresentasikan dalam koordinat rectangular

$$\underbrace{\frac{\partial c_A}{\partial t}}_1 + \underbrace{\left(v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right)}_2 = \mathfrak{D}_{AB} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right)}_3 + \underbrace{R_A}_4 \quad (5.3)$$

dimana suku 1 adalah akumulasi massa, suku 2 adalah perpindahan konveksi, suku 3 adalah perpindahan difusi, dan suku 4 adalah generasi atau konsumsi massa.

Asumsi-asumsi yang digunakan pada Persamaan (5.3) adalah :

- Sistem dalam keadaan tunak sehingga suku 1 diabaikan.
- Konveksi massa tidak terjadi di dalam padatan sehingga suku 2 sama dengan nol.
- Katalis tidak berpori dan terdispersi di permukaan luar struktur pelat sehingga reaksi hanya terjadi pada permukaan luar pelat, dan tidak ada perpindahan massa di dalam pelat. Oleh karena itu, suku 3 diabaikan.

Dengan demikian, Persamaan 5.3 dapat disederhanakan menjadi:

$$\underbrace{R_A}_4 = 0 \quad (5.4)$$

5.2.2.3 Lapisan Batas

Persamaan perpindahan energi antarfasa dinyatakan dalam fluks energi. Fluks energi total dari lapisan batas gas-padat menuju permukaan luar pelat terdiri dari fluks konduksi dan fluks konveksi, seperti terlihat pada Persamaan (5.9):

$$-k \left(\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) = q_0 \quad (5.9)$$

Reaksi yang terjadi bersifat endotermis sehingga membutuhkan energi. Dengan asumsi bahwa fluks energi dari lapisan batas sama dengan fluks reaksi kimia, maka hubungan berikut berlaku:

$$q_0 = flux \times \Delta H = \left(rate \times \frac{W}{A} \right) \times \Delta H \quad (5.10)$$

5.2.3 Neraca Momentum

Neraca momentum hanya terjadi di fasa gas. Karena model 3 dimensi, maka terdapat tiga komponen vektor momentum di ketiga dimensi spasial/ruang. Persamaan yang digunakan adalah persamaan Navier-Stokes inkompresibel yang pada koordinat silinder adalah sebagai berikut:

- Komponen r

$$\begin{aligned} \underbrace{\rho \frac{\partial v_r}{\partial t}}_1 + \underbrace{\rho \left(v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right)}_2 \\ = \underbrace{-\frac{\partial p}{\partial r}}_3 + \underbrace{\mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right]}_4 \\ + \underbrace{\rho g_r}_5 \end{aligned} \quad (5.11)$$

- Komponen θ

$$\begin{aligned} \underbrace{\rho \frac{\partial v_\theta}{\partial t}}_1 + \underbrace{\rho \left(v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right)}_2 \\ = \underbrace{-\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta}}_3 + \underbrace{\mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_\theta) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} \right]}_4 \\ + \underbrace{\rho g_\theta}_5 \end{aligned} \quad (5.12)$$

- Komponen z

$$\underbrace{\rho \frac{\partial v_z}{\partial t}}_1 + \underbrace{\rho \left(v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right)}_2 \quad (5.13)$$

$$= \underbrace{-\frac{\partial p}{\partial z}}_3 + \underbrace{\mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right]}_4 + \underbrace{\rho g_z}_5$$

Suku 1 pada persamaan-persamaan momentum di atas adalah perubahan gaya inersia percepatan tak-tunak, suku 2 perubahan perubahan gaya inersia percepatan konveksi, suku 3 perubahan gaya tekan, suku 4 perubahan gaya viskos dan suku 5 adalah bodi.

Persamaan ini dapat disederhanakan dengan asumsi sebagai berikut:

- Sistem dalam keadaan tunak sehingga suku 1 bernilai nol.
- Reaktor terletak horizontal sehingga gaya bodi bernilai nol.

Dengan demikian Persamaan (5.11), (5.12) dan (5.13) berubah menjadi:

- Komponen r

$$\underbrace{\rho \left(v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right)}_2 \quad (5.14)$$

$$= \underbrace{-\frac{\partial p}{\partial r}}_3 + \underbrace{\mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right]}_4$$

- Komponen θ

$$\underbrace{\rho \left(v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right)}_2 \quad (5.15)$$

$$= \underbrace{-\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta}}_3$$

$$+ \underbrace{\mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_\theta) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} \right]}_4$$

- Komponen z

$$\underbrace{\rho \left(v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right)}_2 = \underbrace{-\frac{\partial p}{\partial z}}_3 + \underbrace{\mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right]}_4 \quad (5.16)$$

5.2.4 Kondisi Batas

Untuk menyelesaikan model, perlu kondisi batas. Kondisi batas pada model ini adalah sebagai berikut:

5.2.4.1 Inlet reaktor

Pada inlet reaktor, $z = 0$, kondisi batas berupa kondisi *inflow* yang mengasumsikan bahwa konsentrasi spesi, suhu, dan kecepatan fluida masuk, masing-masing memiliki nilai yang merata, yaitu:

$$C = C_0 \quad (5.17)$$

$$T = T_0 \quad (5.18)$$

$$u, v, w = u_0 \quad (5.19)$$

5.2.4.2 Outlet reaktor

Pada outlet reaktor, $z = L$, fluks massa dan energi diasumsikan sama dengan nol. Gradien tekanan sepanjang reaktor sangat kecil sehingga tekanan di outlet reaktor diasumsikan sama dengan tekanan inlet reaktor. Persamaan kondisi batas untuk neraca massa, energi dan momentum adalah sebagai berikut:

$$\frac{dC}{dL} = 0 \quad (5.20)$$

$$\frac{dT}{dL} = 0 \quad (5.21)$$

$$P = P_0 \quad (5.22)$$

5.2.4.3 Dinding reaktor

Pada dinding reaktor, $r = R$, tidak ada massa yang melewati dinding reaktor sehingga fluks massa sama dengan nol. Untuk neraca energi, sistem menerima panas dari *furnace* yang menyelimuti dinding reaktor. Suhu dinding reaktor diasumsikan merata di seluruh dinding. Kecepatan lapisan fluida yang bersinggungan dengan dinding reaktor diasumsikan sama dengan nol. Persamaan-persamaan kondisi batas pada dinding reaktor adalah sebagai berikut:

$$\frac{dC}{dr} = 0 \quad (5.23)$$

$$T = T_{\text{wall}} \quad (5.24)$$

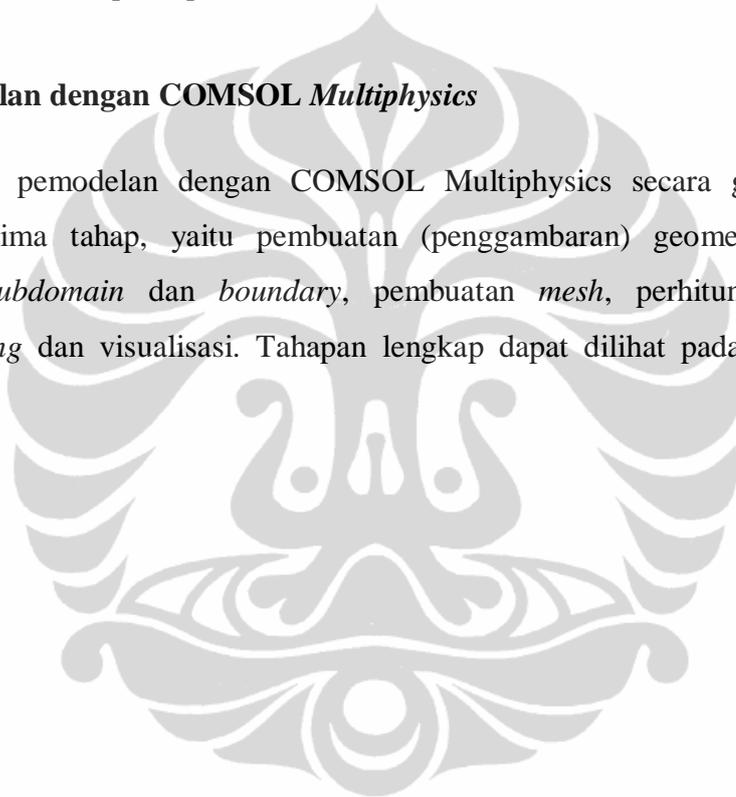
$$u, v, w = 0 \quad (5.25)$$

5.2.5 Parameter Transportasi

Persamaan neraca massa, energi dan momentum yang dihasilkan berupa persamaan diferensial parsial. Koefisien pada persamaan-persamaan tersebut merupakan parameter transportasi. Parameter ini tergantung dari variable bebas (posisi) dan variable terikat (konsentrasi spesi dan/atau suhu) sehingga menghasilkan koefisien variable bagi persamaan-persamaan diferensial dan menyebabkan perhitungan sangat rumit. Parameter-parameter transportasi tersebut dapat dilihat pada Lampiran pemodelan.

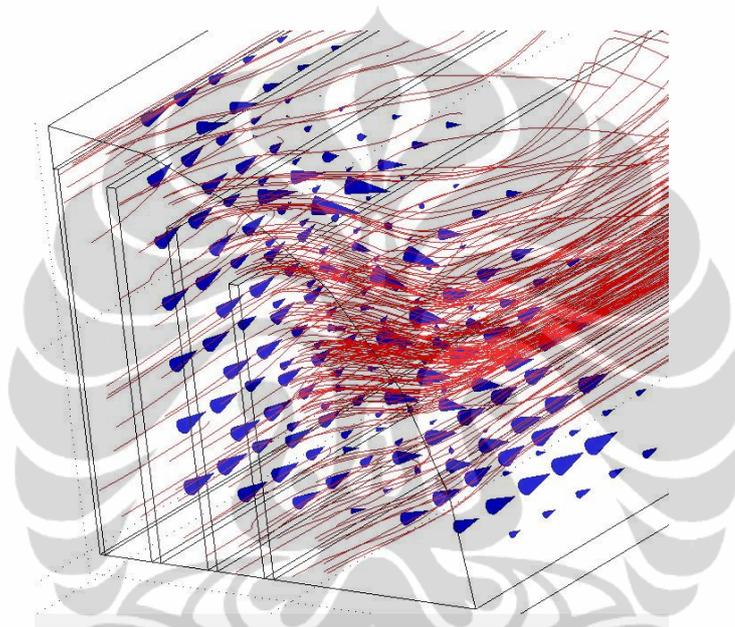
5.2.6 Pemodelan dengan COMSOL *Multiphysics*

Proses pemodelan dengan COMSOL *Multiphysics* secara garis besar terdiri dari lima tahap, yaitu pembuatan (penggambaran) geometri sistem, pengaturan *subdomain* dan *boundary*, pembuatan *mesh*, perhitungan, serta *postprocessing* dan visualisasi. Tahapan lengkap dapat dilihat pada Lampiran Pemodelan.

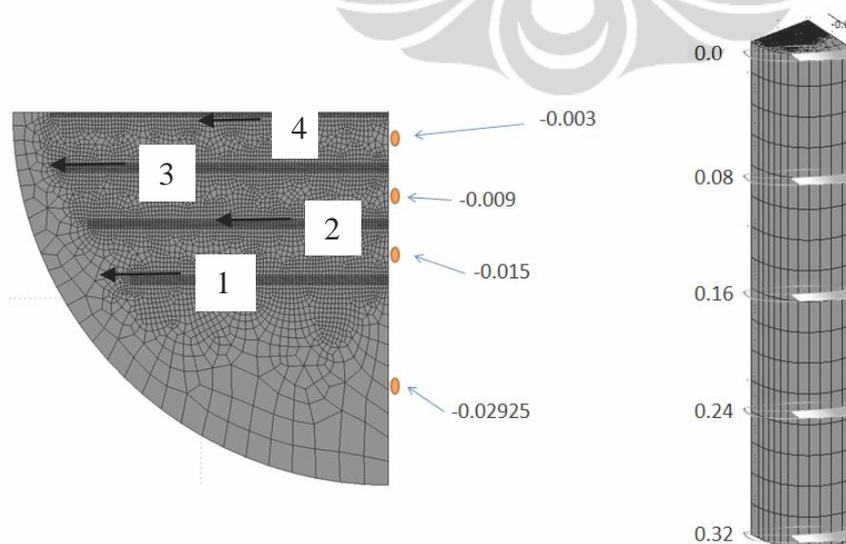


5.2.7 Pola Aliran

Fluida masuk ke dalam reaktor dengan komponen kecepatan yang tegak lurus bidang inlet reaktor sebesar $2,5 \times 10^{-3}$ m/detik (mempunyai nilai bilangan Reynold 1,617). Komponen kecepatan lain bernilai nol. Segera setelah inlet reaktor, fluida bergerak ke ketiga arah spasial/ruang sebagaimana terlihat pada Gambar 5.14a. Fluida yang berada di antara pelat cenderung mengalir ke luar, melewati tepi pelat menuju ruang antara pelat luar dan dinding reaktor.



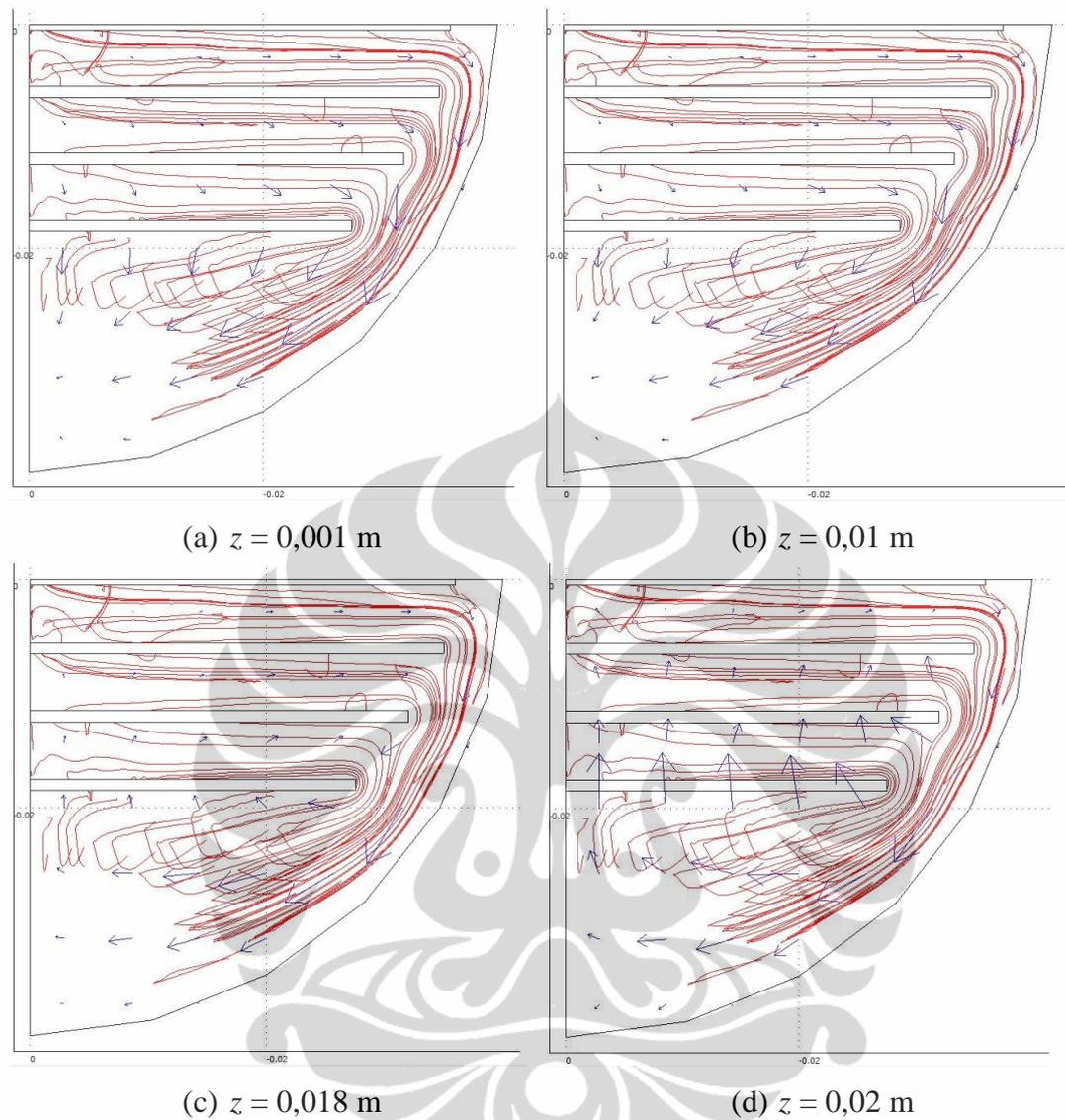
Gambar 5.14a Pola aliran di sekitar inlet reaktor



Gambar 5.14b Penampang dan geometri reaktor

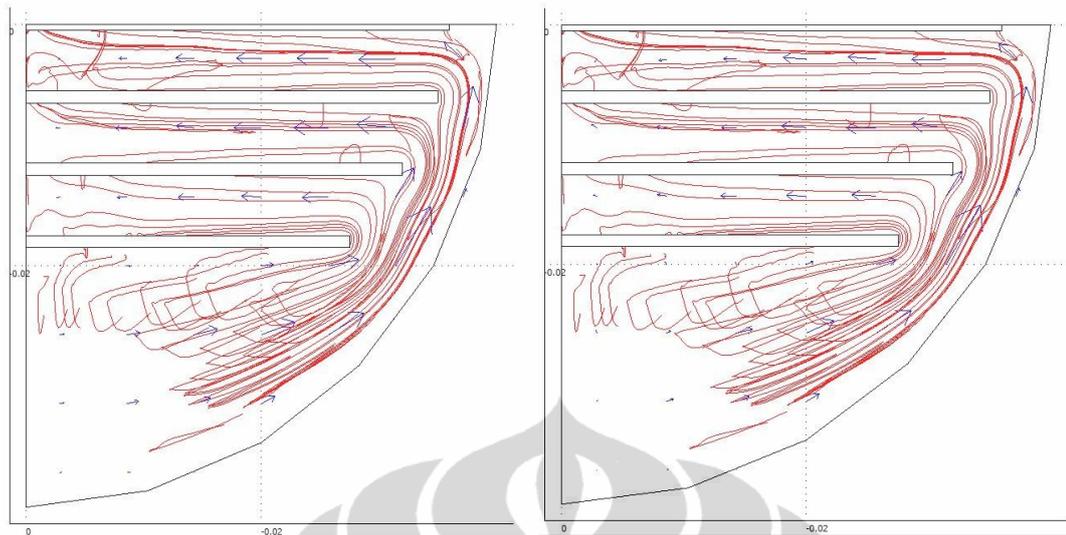
Penampang dan geometri reaktor dapat dilihat pada Gambar 5.14b. Pelat 1 berada paling dekat dengan dinding furnace, berturut-turut hingga pelat paling tengah adalah Pelat 2, Pelat 3 dan Pelat 4. Jarak radial $z = -0,003$ ada di antara Pelat 3 dan 4, jarak radial $z = -0,009$ ada di antara Pelat 2 dan Pelat 3. Jarak radial $z = -0,015$ ada di antara Pelat 1 dan 2 serta jarak radial $z = -0,02925$ ada di antara Pelat 1 dan dinding furnace. Kecepatan fluida arah radial bervariasi. Fluida antara Pelat 3 dan Pelat 4 (Gambar 5.14b) mengalir ke luar pelat dengan kecepatan arah radial yang paling rendah dibandingkan fluida antar pelat yang lain dan dengan arah aliran yang hampir sejajar dengan pelat, sebagaimana terlihat pada Gambar 5.15a pada posisi $z = 0,001$ m. Fluida antara Pelat 2 dan Pelat 3 mengalir dengan arah radial yang sedikit menyimpang dari arah radial pelat. Penyimpangan bertambah pada fluida antara Pelat 1 dan Pelat 2, namun dengan kecepatan radial yang lebih besar. Semakin menuju tepi pelat, kecepatan arah radial fluida semakin besar. Setelah melewati tepi pelat, kecepatan arah radial fluida bertambah lagi dan mulai berkurang setelah itu.

Kecepatan arah radial mengecil dengan semakin menjauhnya fluida dari inlet reaktor (Gambar 5.15b) untuk posisi $z = 0,01$. Namun pada posisi $z = 0,018$, arah aliran radial mulai berubah (Gambar 5.15c). Setelah melewati tepi pelat, fluida cenderung berputar menuju bidang pelat yang berlawanan dan mendorong fluida yang menuju tepi pelat kembali menjauh dari tepi pelat. Kecepatan radial dengan pola aliran seperti ini meningkat seperti terlihat pada Gambar 5.15d.

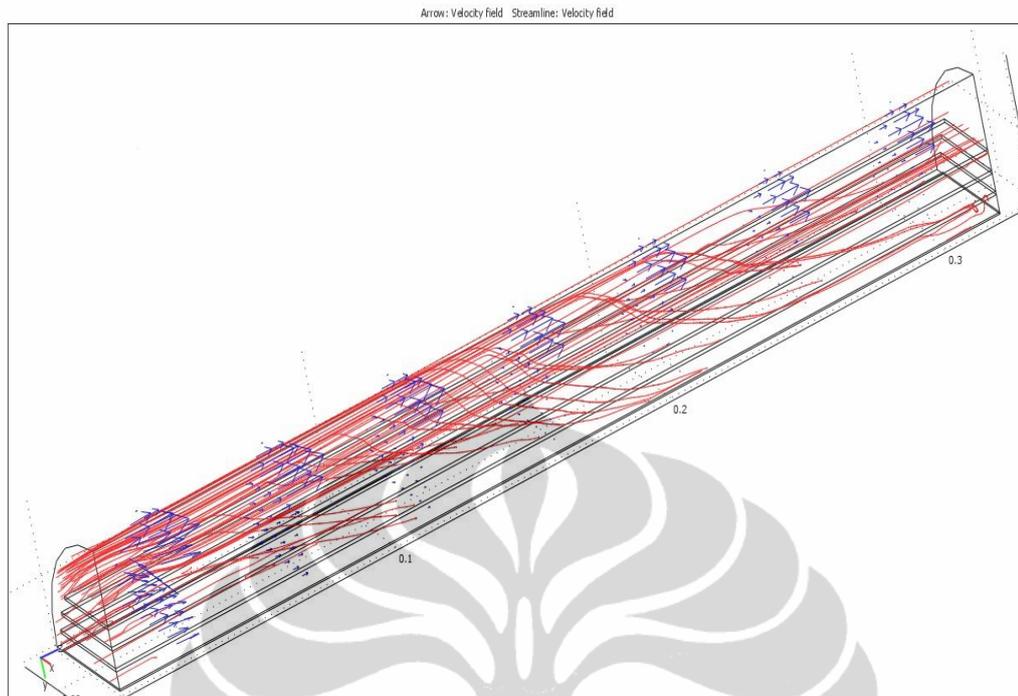


Gambar 5.15 Pola aliran radial fluida di dekat inlet reaktor

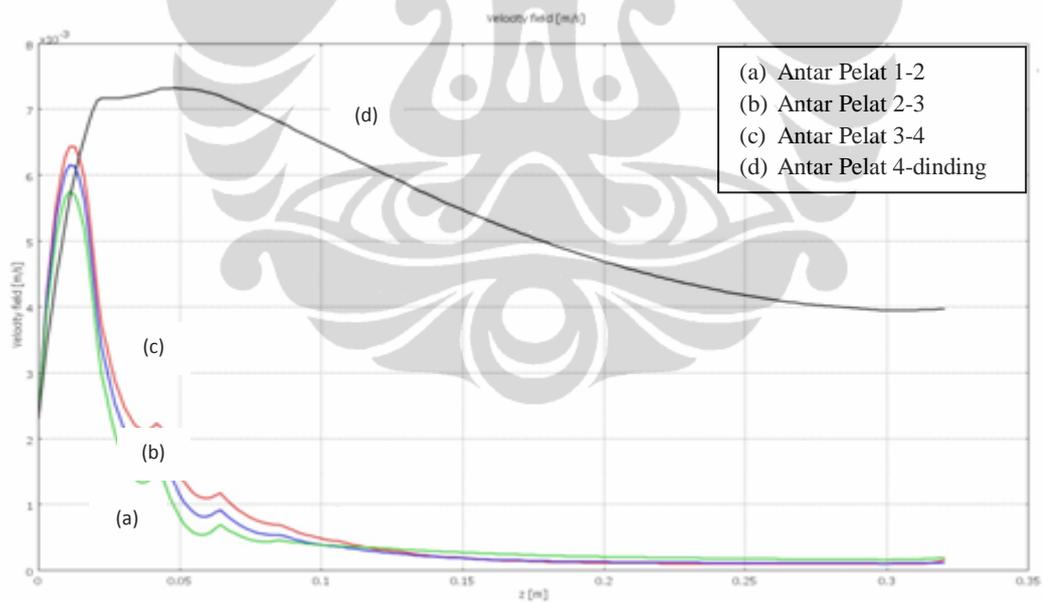
Jauh dari inlet reaktor aliran radial fluida memiliki pola yang berlawanan dengan arah radial di dekat inlet reaktor, yaitu dari ruang antara Pelat 1 dan dinding menuju ruang antar pelat (Gambar 5.16). Gambar 5.17 memperlihatkan pola aliran fluida di dalam reaktor secara keseluruhan.

(a) $z = 0,1 \text{ m}$ (b) $z = 0,3 \text{ m}$ **Gambar 5.16.** Pola aliran radial fluida pada (a) $z = 0,1 \text{ m}$ dan (b) $0,3 \text{ m}$

Profil kecepatan fluida arah aksial dapat dilihat pada Gambar 5.5. Kecepatan fluida di dekat inlet reaktor meningkat sampai $z = 0,015 \text{ m}$ untuk fluida antar pelat dan sekitar $z = 0,02 \text{ m}$ untuk fluida antara Pelat 1 dan dinding reaktor. Ini disebabkan pada posisi itu fluida belum berkembang penuh. Seperti terlihat pada Gambar 5.18 untuk fluida di antara Pelat 3 dan Pelat 4, di inlet reaktor, kecepatan fluida merata. Tonjolan pada kurva dekat dinding disebabkan kurangnya *meshing grid*. Semakin banyak *meshing grid*, semakin kecil tonjolan. Menjauh dari inlet reaktor, lapisan batas laminar antara fluida dan Pelat 3 serta Pelat 4 semakin menebal sampai keduanya bertemu. Mulai dari titik ini, fluida berkembang penuh membentuk profil kecepatan laminar parabolik.



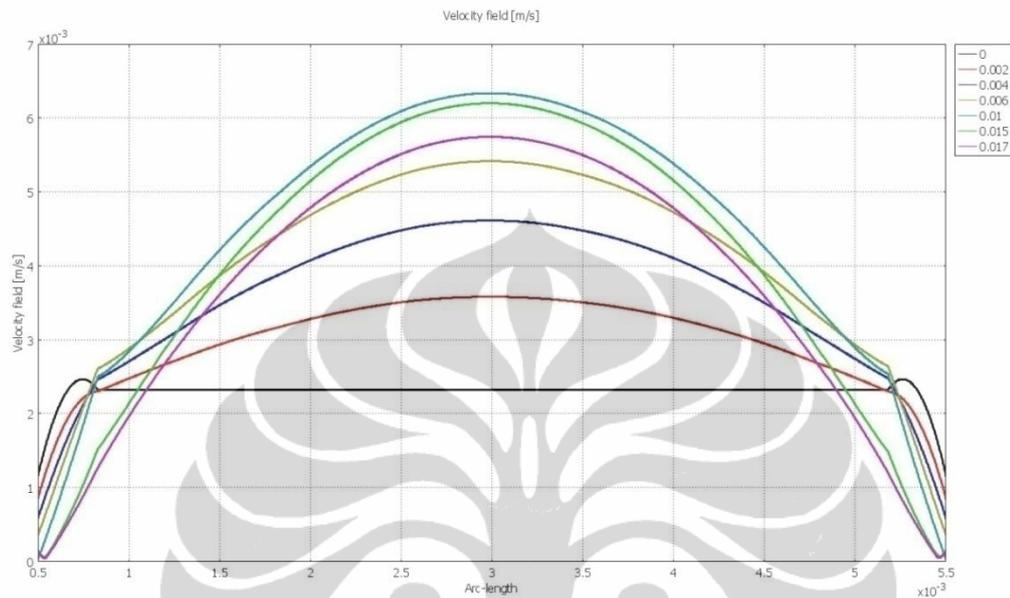
Gambar 5.17 Pola aliran fluida di dalam reaktor



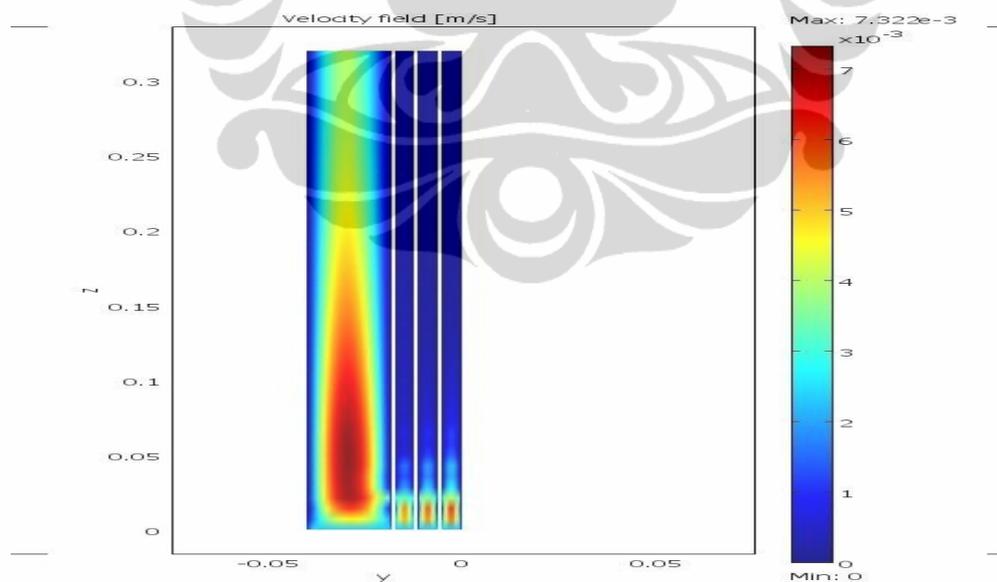
Gambar 5.18 Profil kecepatan fluida arah aksial

Gambar 5.19 juga menunjukkan perkembangan aliran di sekitar inlet reaktor semakin fluida mengalir, maka akan terbentuk pola aliran yg tinggi pada bagian tengah ruang kosong antar pelat (terbentuk *fully developed flow*).

Profil kecepatan tegak lurus pelat pada posisi $r = 0$ diperlihatkan pada Gambar 5.20. Dapat dilihat pada Gambar 5.6 dan Gambar 5.8 bahwa kecepatan menurun setelah $z = 0,015-0,02$ m. Semakin ke outlet reaktor, gradien kecepatan semakin mengecil.

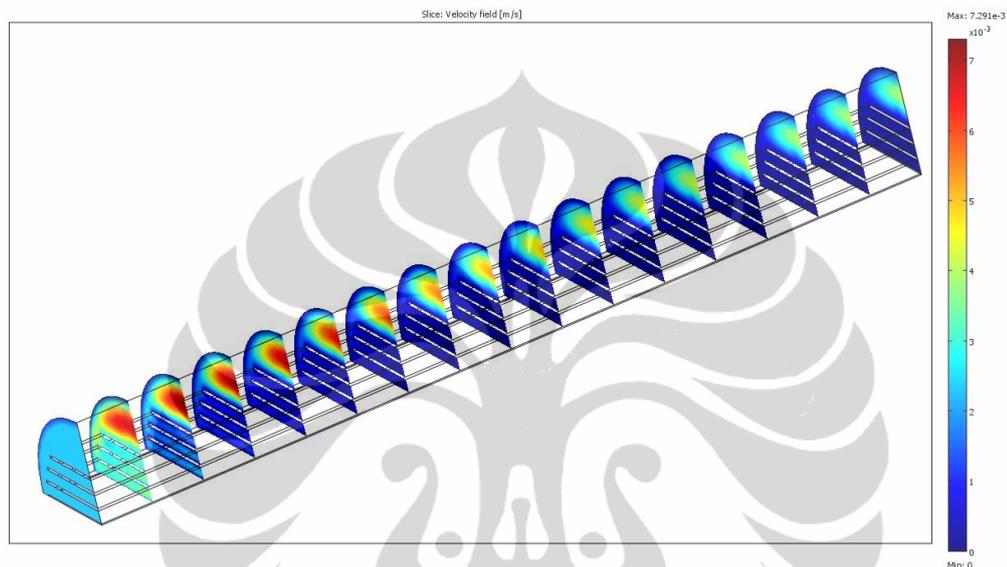


Gambar 5.19. Profil kecepatan fluida antara Pelat 3 dan Pelat 4 di dekat inlet reaktor



Gambar 5.20 Profil kecepatan tegak lurus pelat pada posisi $r = 0$

Gambar 5.21 memperlihatkan bidang kecepatan fluida di dalam reaktor. Terlihat bahwa gradien kecepatan terbesar terjadi pada ruang antara Pelat 1 dan dinding reaktor, disusul antara Pelat 3 dan Pelat 4, antara Pelat 2 dan Pelat 3, dan terakhir antara Pelat 1 dan Pelat 2. Untuk fluida di antara pelat, semakin ke arah tepi pelat, gradien kecepatan semakin mengecil. Gradien kecepatan kembali membesar untuk fluida di sekitar tepi pelat.

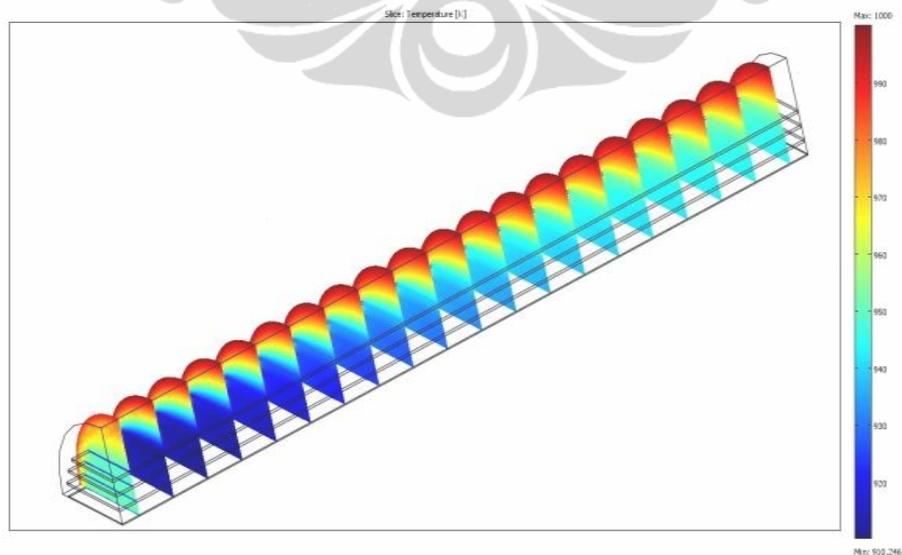
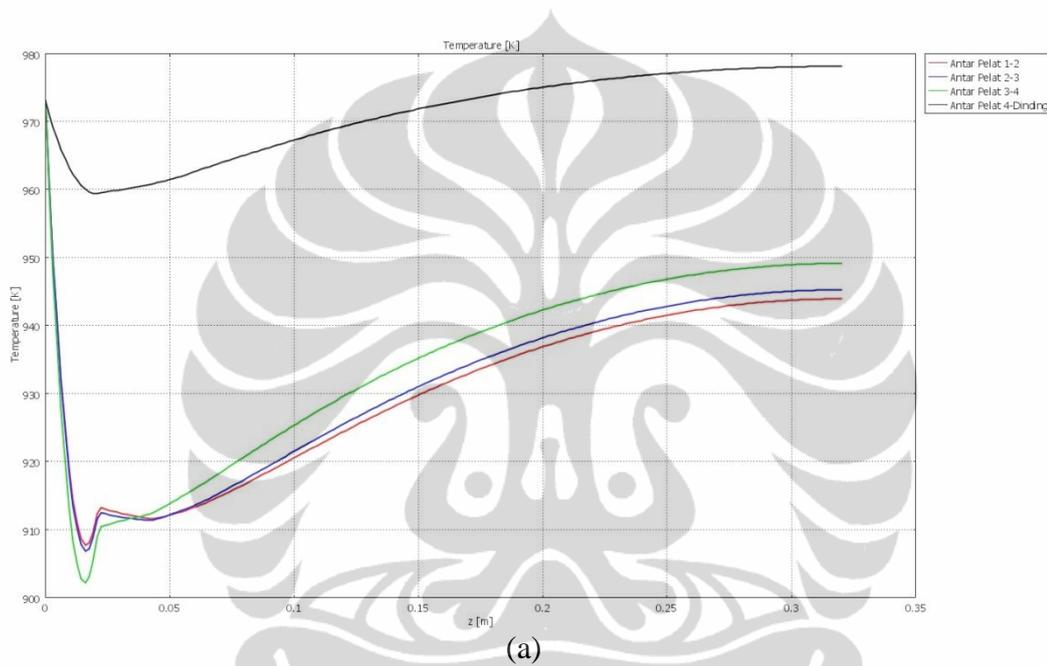


Gambar 5.21. Bidang kecepatan fluida

Jika model kinetik menggunakan laju deaktivasi, diperoleh profil kecepatan yang tidak berbeda dengan model tanpa deaktivasi. Hal ini disebabkan oleh nilai $a(t) = e^{\beta_1 t} = \frac{r'(t)}{r'_{(max)}}$ berkisar dari nilai 0,84 – 0,89. Artinya deaktivasi tidak mempengaruhi profil kecepatan.

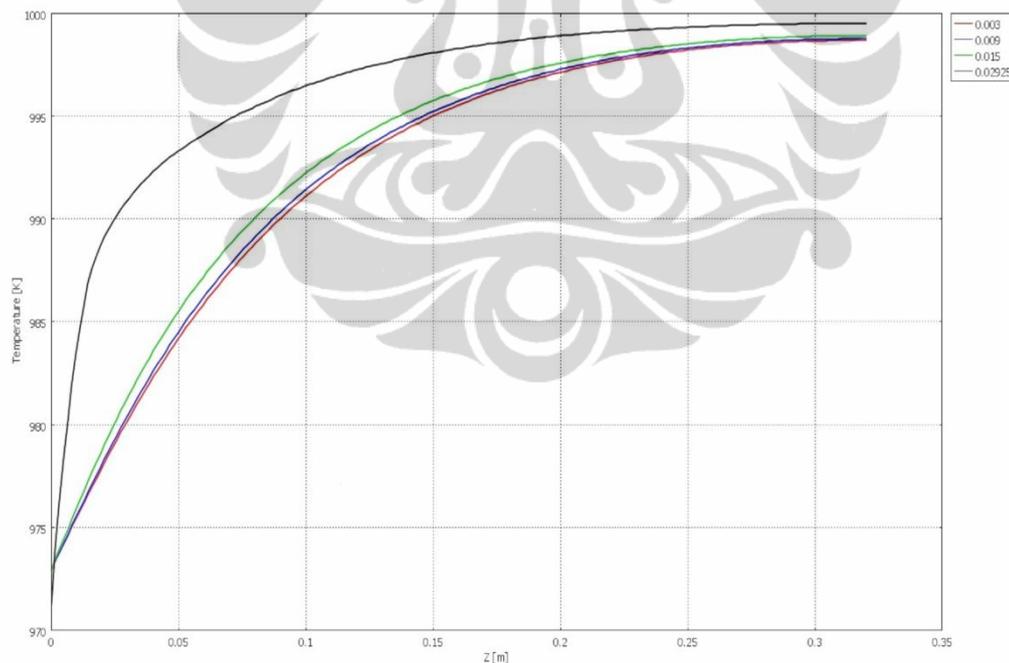
5.2.8 Profil Suhu

Profil suhu ke arah aksial (sepanjang reaktor) di antara pelat ($r = -0,003$ cm, $-0,009$ cm, dan $-0,015$ cm) serta di antara pelat dan dinding reaktor ($r = -0,02925$) ditunjukkan oleh Gambar 5.22. Dapat dilihat bahwa besar suhu merata pada seluruh bagian kecuali untuk bagian yang dekat dengan dinding reaktor (terpengaruh oleh panas yang dihasilkan oleh *furnace*), keadaan tersebut berada pada posisi masukan awal reaktor (suhu awal fluida).



Gambar 5.22 Profil suhu di dalam reaktor

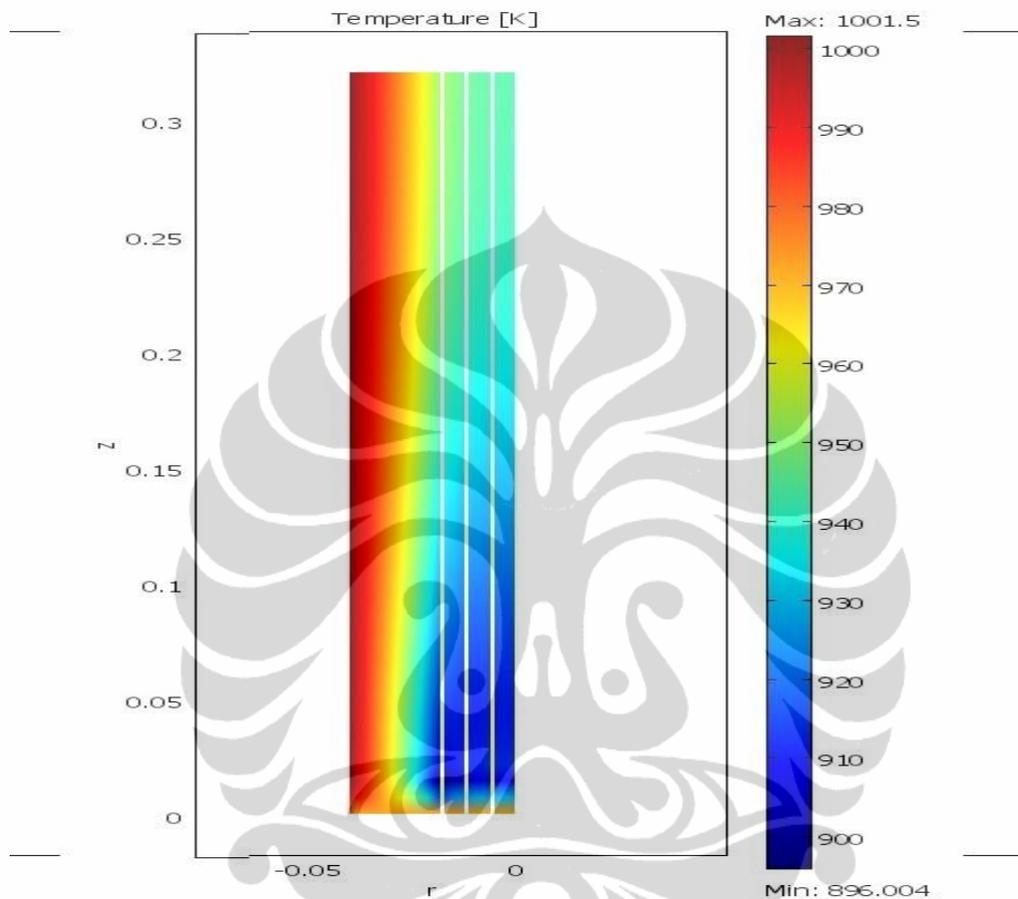
Gambar 5.22a menunjukkan reaktor non-isotermal (non-adiabatis) dengan reaksi endotermis. Suhu naik karena ada suplai panas. Di awal reaksi terjadi penurunan suhu di mulut reaktor akibat adanya reaksi ($x=-0.02$, $y=-0.003$, $z=0.001$). Pada saat tidak ada reaksi, profil suhu seperti terlihat pada Gambar 5.23 dengan suhu merata di antara pelat. Dengan adanya reaksi, suhu menurun (fluks sebesar $-73,37 \text{ Watt/m}^2$). Pada posisi ($x=-0.02$, $y=-0.003$, $z=0.02$) suhu akan meningkat (fluks = $51,22 \text{ Watt/m}^2$). Suhu umpan masuk sebesar 973 K ($700 \text{ }^\circ\text{C}$). Suatu posisi semakin mendekati pusat reaksi (Pelat 4) maka semakin besar pula konsumsi energi yang dibutuhkan reaksi. Sebaliknya, ketika suatu posisi berada pada posisi lebih jauh dari pusat reaksi ($x=0$, $z=0,015$), suhu lebih cepat mencapai suhu yang sama dengan *furnace*. Adanya lekukan di antara Pelat 2 dan 3 serta Pelat 3 dan 4 karena faktor *meshing*. Gambar 5.22b menunjukkan tahanan perpindahan panas yang besar terjadi di awal-awal reaksi, semakin mendekati akhir reaktor tahanan perpindahan semakin menurun. Hal ini mendorong terjadinya pertumbuhan karbon di belakang pelat.



Gambar 5.23 Profil suhu tanpa adanya reaksi

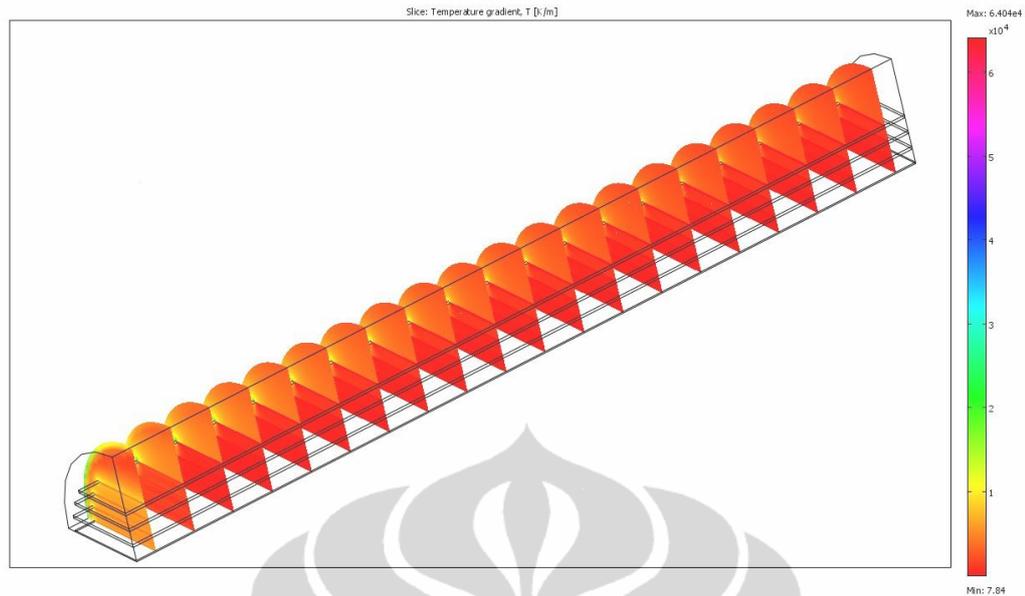
Gambar 5.24 memperlihatkan keadaan suhu pada bidang tegak lurus pelat di $r = 0$ dimana daerah dekat dinding telah meningkat panasnya akibat pemanasan secara tetap oleh *furnace*.

Pemanasan yang dilakukan oleh furnace melebihi panas yang dikonsumsi reaksi endotermis, sehingga membuat suhu pada fluida semakin meningkat. Hal ini disebabkan semakin menjauh dari pusat reaksi maka menyebabkan panas yang dikonsumsi menjadi jauh lebih kecil dibandingkan panas yang masuk dari *furnace*



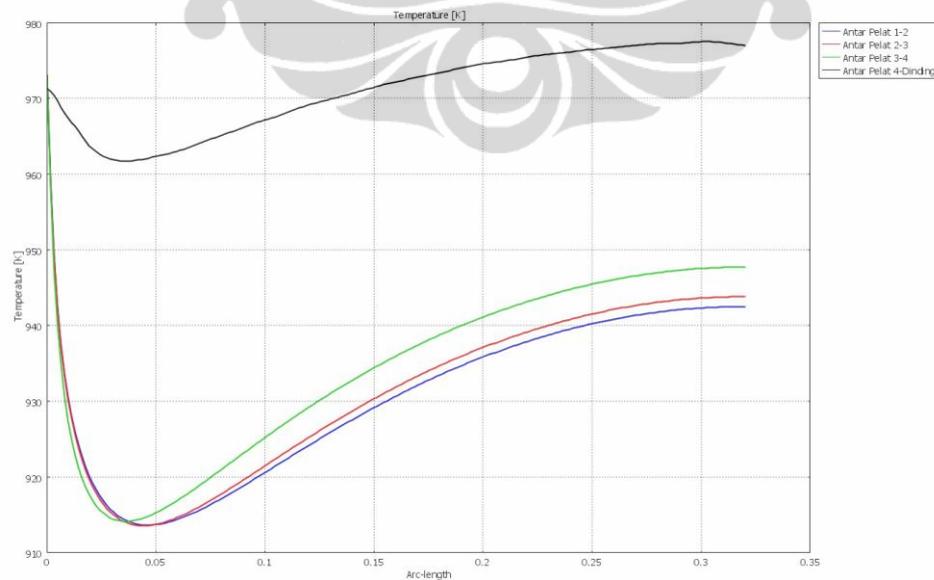
Gambar 5.24 Profil suhu pada bidang tegak lurus pelat di $r = 0$

Gambar 5.25a menunjukkan gradien suhu tinggi di awal reaktor karena tahanan perpindahan panas yang cukup tinggi. Selanjutnya, suhu turun akibat konsumsi energi oleh reaksi endotermis : $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 \quad \Delta H = +75,6 \text{ kJ/mol}$. Berjalannya waktu akan meningkatkan pemanasan ke arah keluaran karena pemanasan yang dilakukan oleh *furnace* melebihi panas yang dikonsumsi reaksi endotermis. Di samping itu, peningkatan suhu diduga akibat adanya perbedaan pola aliran pada pelat sehingga kecenderungan pertumbuhan karbon terjadi pada bagian belakang pelat.



Gambar 5.25a Gradien suhu di dalam reaktor

Jika model kinetik menggunakan laju deaktivasi, diperoleh profil suhu yang tidak berbeda dengan model tanpa deaktivasi. Seperti pada profil kecepatan, hal ini disebabkan oleh nilai $a(t) = e^{\beta_1 t} = \frac{r'(t)}{r'_{(max)}}$ berkisar dari nilai 0,84 – 0,89. Artinya deaktivasi tidak mempengaruhi profil suhu seperti terlihat pada Gambar 5.25b. Gambar 5.25b mempunyai kecenderungan mirip Gambar 5.22a dengan koreksi di antara pelat yang tidak memiliki tonjolan akibat *meshing*.

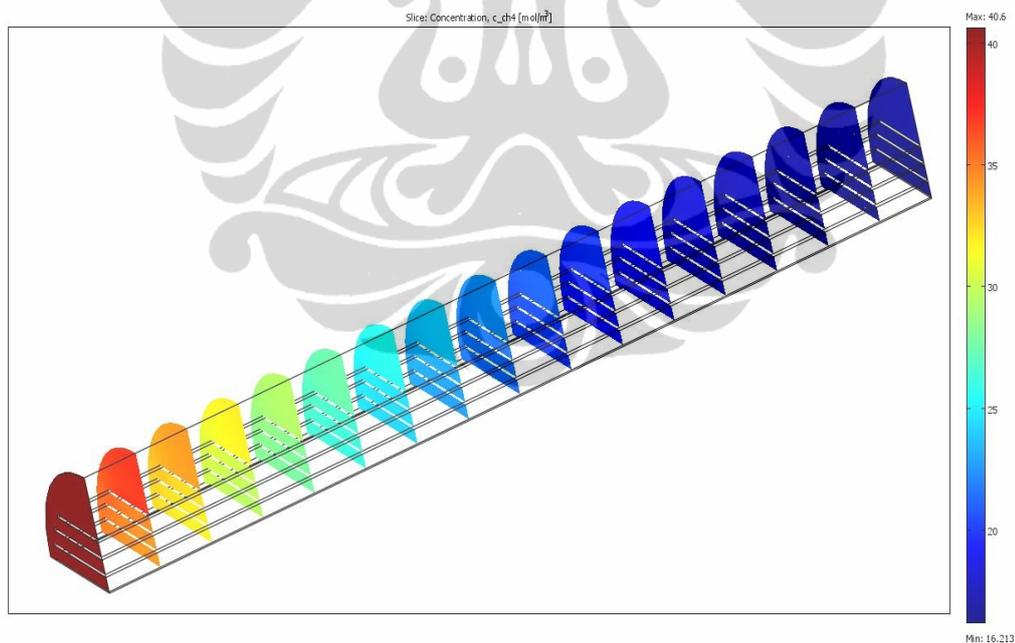


Gambar 5.25b Profil suhu dengan melibatkan deaktivasi katalis

5.2.9 Profil Konsentrasi

Penurunan konsentrasi metana sepanjang reaktor dapat dilihat dari Gambar 5.26. Profil ini menunjukkan sejumlah metana akan terkonversi menjadi karbon dan hidrogen. Besarnya konsentrasi metana merata pada seluruh bagian, keadaan tersebut terjadi pada posisi masukan awal reaktor dimana reaksi tepat baru akan terjadi sehingga metana belum terkonsumsi.

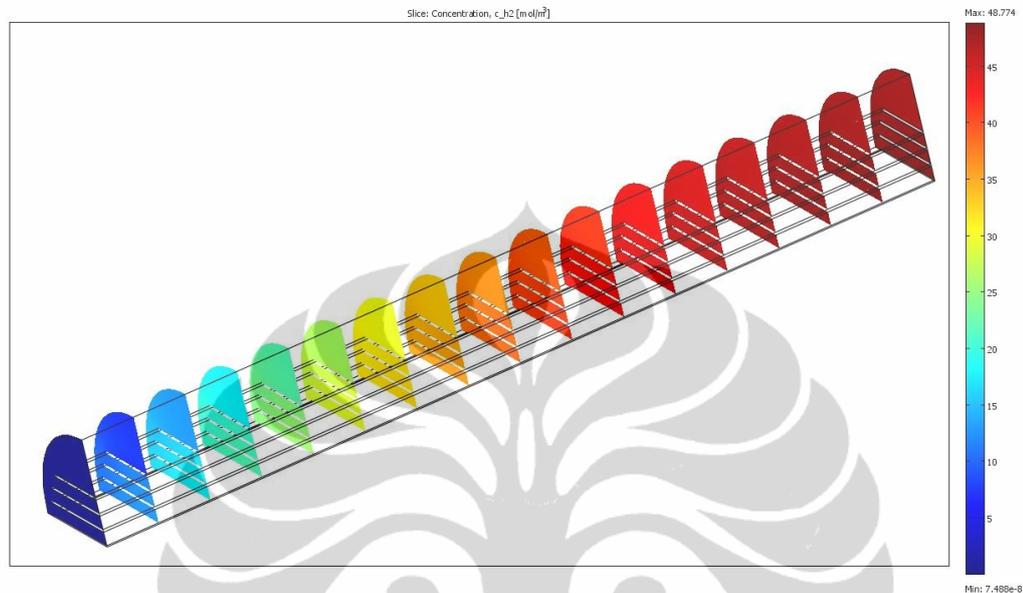
Ketika suatu posisi berada pada bagian tengah, semakin besar pula konversi metana menjadi hidrogen yang disebabkan pelat bagian tengah memiliki luas area yang lebih besar dibandingkan posisi-posisi pelat lainnya. Hal ini menyebabkan reaksi yang terjadi semakin banyak sehingga jumlah metana yang diperlukan semakin banyak. Akibatnya konsentrasi metana pada bagian tersebut menjadi lebih sedikit dibandingkan bagian-bagian lain dan sebagai produk reaksi, konsentrasi hidrogen, pada bagian tersebut menjadi lebih banyak dibandingkan bagian-bagian lain.



Gambar 5.26 Profil konsentrasi CH₄ di dalam reaktor

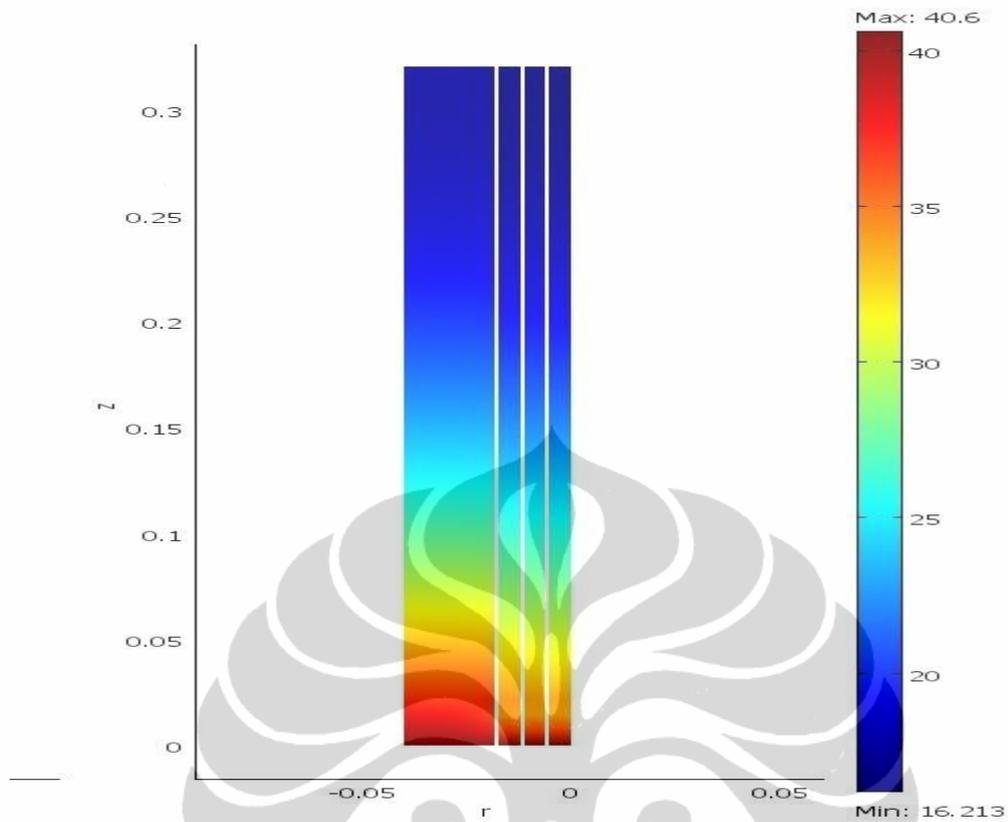
Semakin mendekati dinding, konsentrasi metana kurang terkonversi akibat karena konsentrasi metana yang tersisa semakin banyak sebaliknya untuk konsentrasi hidrogen yang terbentuk semakin sedikit karena reaksi yang terjadi

semakin sedikit. Posisi $x=0$, $z=0,003$ menunjukkan konversi metana sebesar 60,06%, posisi $x=0$, $z=0,009$ menunjukkan konversi metana sebesar 59,88%, posisi $x=0$, $z=0,015$ menunjukkan konversi sebesar 59,63% dan posisi $x=0$, $z=0,02925$ menunjukkan konversi sebesar 58,18%.

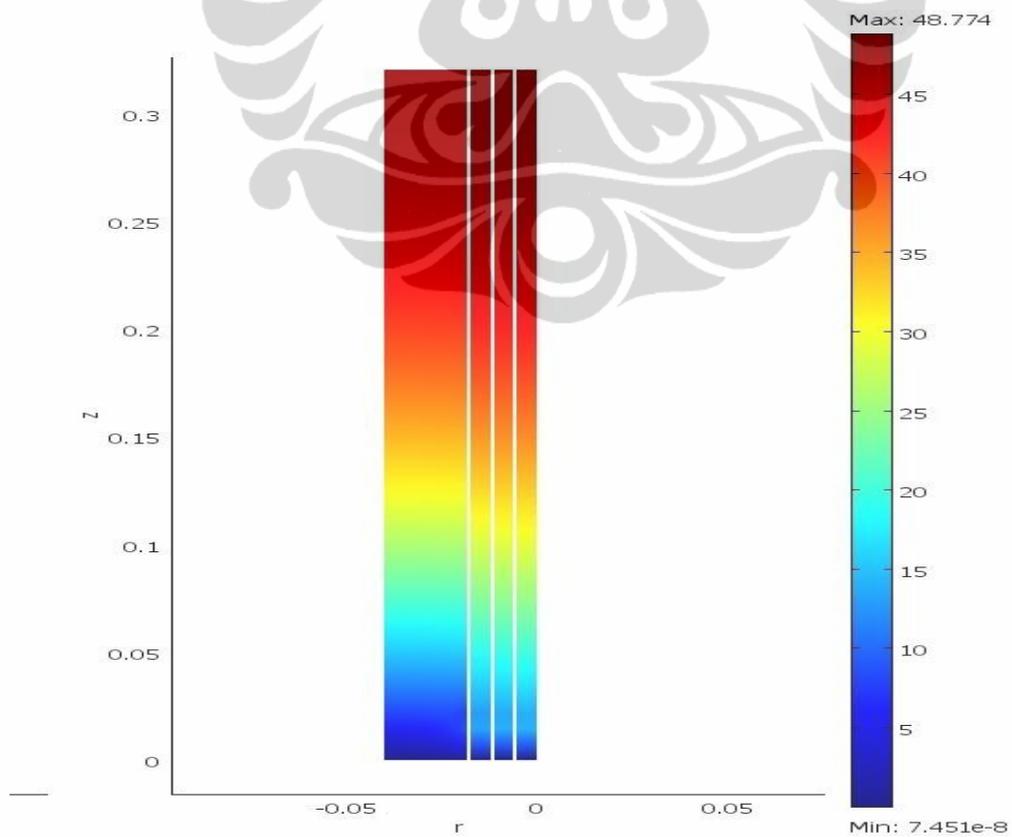


Gambar 5.27 Profil konsentrasi H_2 di dalam reaktor

Gambar 5.27 menunjukkan perubahan konsentrasi hidrogen. Terlihat bahwa metana telah terkonversi menjadi hidrogen. Konsentrasi hidrogen yang terbentuk mendekati dua kali lipat konsentrasi metana yang dikonsumsi yang disebabkan oleh stoikiometris dimana satu mol metana akan menghasilkan dua mol hidrogen sesuai reaksi dekomposisi metana ($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ $\Delta H = +75,6$ kJ/mol). Sama seperti metana, hidrogen juga lebih banyak terbentuk pada bagian tengah yang disebabkan luas permukaan yang lebih besar.

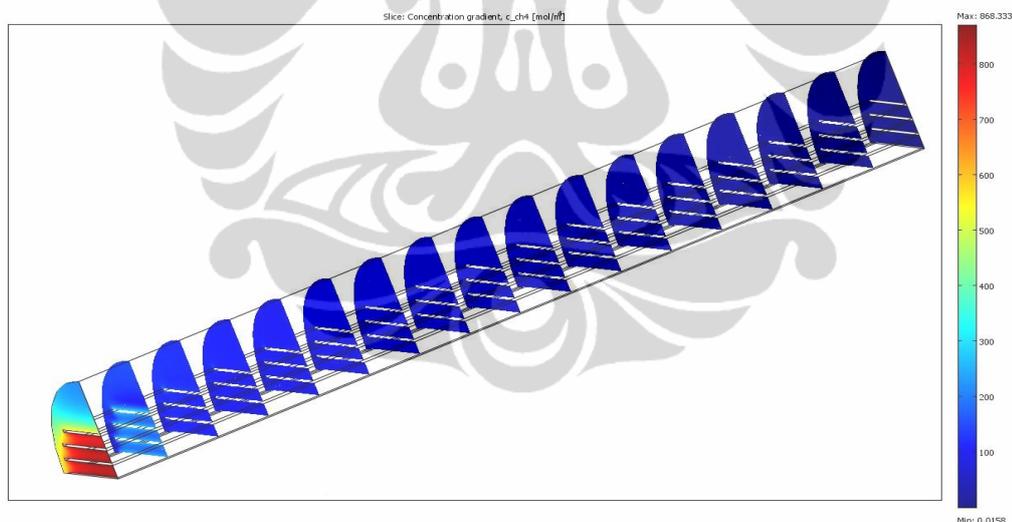


Gambar 5.28 Profil konsentrasi CH_4 pada bidang tegak lurus pelat di $r = 0$



Gambar 5.29 Profil konsentrasi H_2 pada bidang tegak lurus pelat di $r = 0$

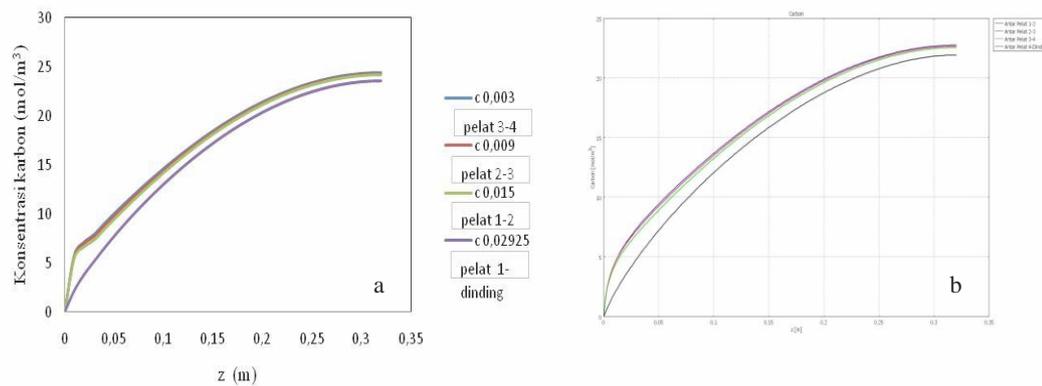
Dari Gambar 5.28 dan Gambar 5.29 terlihat bahwa konsentrasi antara dua buah pelat bagian paling tengah selalu paling rendah (untuk metana) dan paling besar (untuk hidrogen) jika dibandingkan dengan pelat-pelat di atasnya. Hal ini juga disebabkan oleh luas permukaan katalis pada bagian tengah lebih besar dibandingkan pelat-pelat lainnya. Adanya bagian dengan gradien yang besar merupakan gambaran COMSOL akan adanya pelat di dalam reaktor tersebut. Gradien yang besar tersebut dikarenakan adanya lapisan film yang bersifat sebagai tahanan terhadap reaksi/konversi sehingga reaksi dan konversi terhadap reaktan menjadi berkurang dan produksi hidrogen pun menjadi lebih sedikit pada daerah pelat dengan posisi lebih atas terhadap pelat dibawahnya. Pada gambar terlihat tahanan paling besar tersebut ($z = 0,08$; $y = 0,0175-0,0185$) dipengaruhi oleh nilai kecepatan yang besar sehingga membuat lapisan film pada daerah tersebut memiliki tahanan yang sangat besar. Hal ini ditunjang dengan Gambar 5.30 yang memperlihatkan bahwa gradien terkecil ada di bagian belakang. Hal ini mendorong terbentuknya karbon di bagian belakang pelat.



Gambar 5.30 Profil gradien CH_4 di dalam reaktor

Konsentrasi Karbon

Selain konsentrasi CH_4 dan H_2 , model dapat ditinjau berdasarkan konsentrasi karbon baik tanpa deaktivasi maupun dengan deaktivasi seperti terlihat pada Gambar 5.31a dan b.



Gambar 5.31a Konsentrasi karbon tanpa deaktivasi **b.** Konsentrasi karbon dengan model kinetika melibatkan deaktivasi

Terlihat bahwa model kinetik menggunakan laju deaktivasi, diperoleh profil konsentrasi yang tidak berbeda dengan model tanpa deaktivasi. Seperti pada profil kecepatan dan suhu, hal ini disebabkan oleh nilai $a(t) = e^{\beta_1 t} = \frac{r'(t)}{r'(\max)}$ berkisar dari nilai 0,84 – 0,89. Artinya deaktivasi tidak mempengaruhi profil konsentrasi hidrogen dan karbon seperti terlihat pada Gambar 5.31a mempunyai kecenderungan mirip Gambar 5.31b dengan koreksi di antara pelat yang tidak memiliki tonjolan akibat *meshing*.

5.2.10 Validasi Model

Validasi model dilakukan dengan cara membandingkan hasil model dan data hasil eksperimen [32] berupa kriteria konversi metana dan yield hidrogen. Hasil eksperimen mendapatkan konversi metana adalah 59,90% dan yield hidrogen adalah 69,84%. Parameter kesalahan yang dapat diterima lebih kecil dari 10 % (< 10%).

Pada penelitian ini, model yang dibuat untuk mempelajari pola aliran dan fenomena perpindahan reaktor katalis pelat sejajar berada dalam keadaan tunak (tunak). Konversi metana dan *yield* hidrogen pada eksperimen diketahui selama waktu reaksi berjalan sedangkan konversi metana dan *yield* hidrogen pada model diketahui sepanjang reaktor. Oleh karena itu validasi akan dilakukan pada keadaan awal dan keadaan akhir reaksi. Data validasi antara eksperimen produksi CNT dengan menggunakan reaktor katalis terstruktur pelat dapat dilihat pada Tabel 5.2.

Tabel 5.2a Hasil Validasi Model Terhadap Data Eksperimen dengan model kinetik tanpa deaktivasi

Kinerja	Eksperimen	Model	Error (%)
Konversi CH ₄ (%)	59,9	59,44	0,77
<i>yield</i> H ₂ (%)	69,84	71,5	2,38

Tabel 5.2b Hasil Validasi Model Terhadap Data Eksperimen dengan model kinetik deaktivasi

Kinerja	Eksperimen	Model	Error (%)
Konversi CH ₄ (%)	59,9	57,00	4,84
<i>yield</i> H ₂ (%)	69,84	71,43	2,28

Hasil validasi kedua model kinetik menunjukkan bahwa model reaktor yang dibuat dapat mereproduksi hasil percobaan laboratorium dengan sangat baik tanpa dipengaruhi deaktivasi katalis.

5.3 Strategi Desain Reaktor Pelat Sejajar

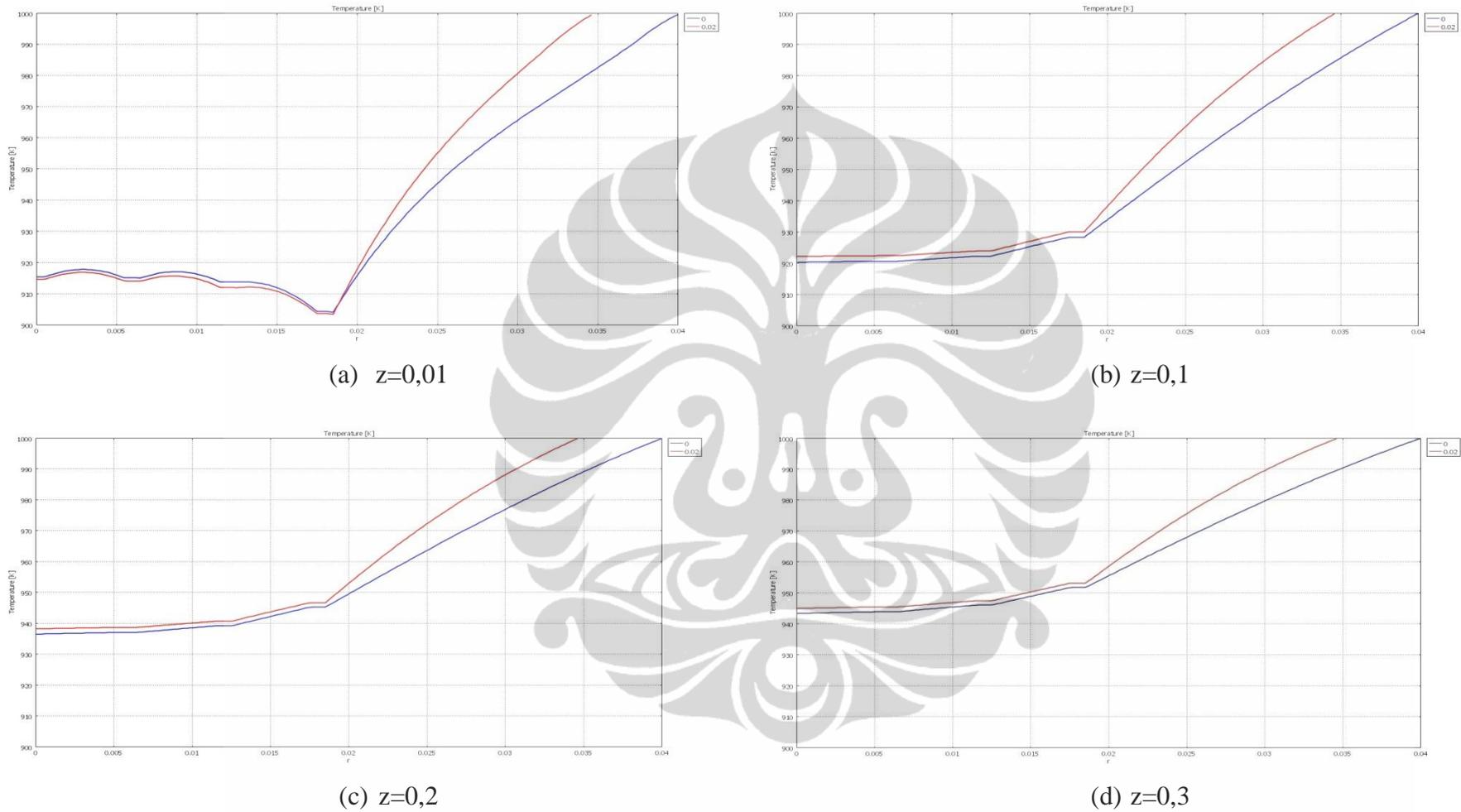
Pemodelan matematis yang telah dibuat untuk reaktor terstruktur difokuskan pada reaktor dengan katalis terstruktur pelat sejajar berjumlah tujuh pelat dan dipasang di dalam reaktor sedemikian rupa sehingga ujung-ujung menyamping pelat hampir menyentuh dinding reaktor. Dengan demikian, lebar pelat berbeda satu sama lain, yaitu 73 mm (pelat tengah atau pelat 1), 70 mm (pelat 2), 64 mm (pelat 3), dan 55 mm (pelat 4). Sedangkan panjang pelat adalah 32 cm dengan lebar 1 mm. Panjang reaktor sama dengan panjang pelat, yaitu 320 mm, sedangkan diameter reaktor 80 mm. Model diselesaikan dengan menggunakan sebuah program aplikasi *computational fluid dynamics* (CFD) yang berdasarkan geometri dari sistem yang dimodelkan. Model terdiri dari persamaan neraca massa, neraca energi dan neraca momentum. Geometri reaktor yang dimasukkan ke dalam program berupa geometri seperempat reaktor karena ketiga geometri seperempat yang lain memiliki perilaku yang sama dengan perilaku geometri seperempat yang diinputkan (keempat geometri seperempat itu bersimetri). Hasil profil pola aliran, pola suhu dan pola konsentrasi yang telah dilakukan di atas, diharapkan dapat memberikan informasi untuk merealisasikan suatu reaktor komersial.

Berdasarkan hasil profil gradien konsentrasi metana Gambar 5.30 terlihat bahwa pada posisi masukan awal reaktor dimana reaksi tepat baru akan terjadi, besarnya konsentrasi metana merata pada seluruh bagian karena metana belum dikonsumsi. Pada jarak $z = 0,015-0,025$, pembentukan hidrogen mengalami penurunan karena pada jarak tersebut suhu reaktor mengalami penurunan akibat reaksi endotermis yang membutuhkan panas. Konsentrasi antara dua buah pelat bagian paling tengah selalu paling rendah (untuk metana) dan paling besar (untuk hidrogen) jika dibandingkan dengan pelat-pelat di atasnya. Untuk menghasilkan hidrogen dan karbon yang tinggi maka panjang efektif pelat adalah 0,25 m karena setelah panjang pelat tersebut, konversi metana relatif tidak banyak berubah.

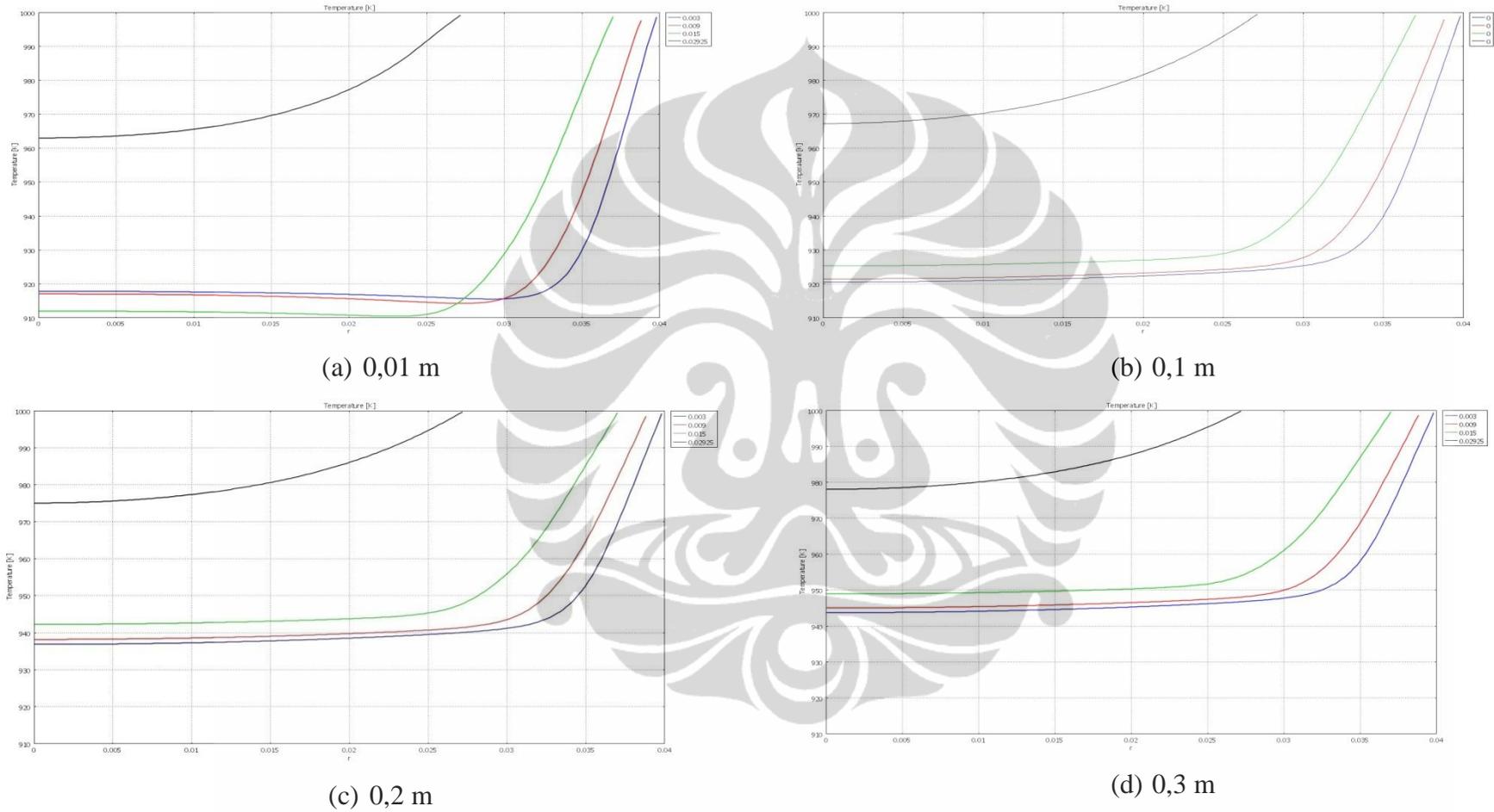
Tahanan perpindahan suhu radial tegak lurus pelat pada Gambar 5.32a di masukan awal reaktor $z=0,01$ terlihat pengaruh pelat yang semakin bertambah jarak radialnya (Gambar 5.32b, 5.32c dan 5.32d) akan semakin berkurang pengaruh pelat pada profil suhu. Di bagian paling jauh dari pusat, tahanan

perpindahan sangat tinggi sehingga semakin mendekati dinding, konsentrasi metana yang tersisa semakin banyak dan konsentrasi hidrogen yang terbentuk semakin sedikit. Oleh karena itu di dalam desain selanjutnya perlu tambahan pelat dengan ukuran yang lebih kecil dari lebar Pelat 1 untuk mengurangi tahanan dan memperbesar konversi metana.

Tahanan perpindahan suhu radial sejajar pelat dapat dilihat pada Gambar 5.33a-d. Bagian yang paling jauh dari pusat akan menjadi bagian yang paling sedikit menghasilkan produk. Dengan mengatasi penambahan pelat seperti penjelasan di atas akan mengurangi tahanan dan meningkatkan konversi metana. Pada bagian tengah, semakin besar konversi metana menjadi hidrogen karena pelat bagian tengah memiliki luas area yang lebih besar dibandingkan posisi-posisi pelat lainnya. Hal ini menyebabkan reaksi yang terjadi semakin banyak sehingga jumlah metana yang diperlukan semakin banyak. Akibatnya konsentrasi metana pada bagian tersebut menjadi lebih sedikit dibandingkan bagian-bagian lain dan sebagai produk reaksi, konsentrasi hidrogen, pada bagian tersebut menjadi lebih banyak dibandingkan bagian-bagian lain. Namun pada bagian tepi pelat, tahanan perpindahan terlihat sangat tinggi. Meningkatnya jarak z akan menurunkan tahanan perpindahan. Sehingga untuk mengurangi tahanan perpindahan di bagian tepi pelat, perlu meminimalisir jarak antara tepi pelat dengan dinding reaktor.



Gambar 5.32 Profil suhu pada bidang tegak lurus pelat arah radial



Gambar 5.33 Profil suhu sejajar pelat arah radial

. BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

1. Hasil penelitian menunjukkan bahwa tahap pembatas laju reaksi dekomposisi metana adalah tahap adsorpsi. Energi aktivasi yang diperoleh sebesar 67,76 kJ/mol dan faktor pre-eksponensial $5,15 \times 10^{18}$. Persamaan kinetika sebelum terjadi deaktivasi adalah:

$$r_{C,M} = r_{CH_4} = \frac{\left(k_M^+ \cdot P_{CH_4} - \frac{k_M^-}{K_r'' \cdot K_2} \cdot P_{H_2}^2 \right)}{\left(1 + \frac{1}{K_r''} \cdot P_{H_2}^{3/2} + \frac{1}{K_r' \cdot K_H^{1/2} \cdot K_2} \cdot P_{H_2}^2 \right)}$$

dengan nilai :

$$k_M^+ = 25533 \exp(-47531/RT)$$

$$k_M^- = 4856 \exp(-62,774/RT)$$

$$K_r' = \exp(0,1019/R) * \exp(-194018/RT)$$

$$K_H = \exp(0,1272/R) * \exp(-171/RT)$$

$$K_r'' = \exp(0,1217/R) * \exp(-113234/RT)$$

$$K_2 = \exp(0,7767/R) * \exp(-117630/RT)$$

2. Persamaan kinetika sesudah deaktivasi mempunyai orde satu sehingga aktivitas sebagai fungsi waktu adalah $e^{\beta_1 t}$.
3. Mekanisme pertumbuhan CNT pada penelitian ini mengikuti moda pertumbuhan *tips-growth*. Pada suhu 500 °C terbentuk CNT mirip bentuk bambu (*CNT like bamboo shaped*) yang biasa terjadi pada katalis dengan promotor Cu. *Multi Wall CNT (MWCNT)* yang terbentuk di atas 600 °C berukuran lebih panjang, lurus dan seragam mendekati 50 nm.
4. Meningkatnya suhu reaksi menambah jumlah karbon yang terdeposisi dan relatif konstan mulai suhu 700 °C lebih kurang 6 gC/gNi.
5. Waktu reaksi terbaik untuk memperoleh MWCNT dalam penelitian ini adalah 20 menit. Bertambahnya waktu reaksi cenderung menurunkan aktivitas katalis selama reaksi dan berimplikasi pada cacat struktur

MWCNT. Ketebalan dinding MWCNT semakin memudar menunjukkan perkembangan MWCNT menuju pada deaktivasi sempurna.

6. Gradien kecepatan terbesar terjadi pada ruang antara Pelat 1 dan dinding reaktor, disusul antara Pelat 3 dan Pelat 4, antara Pelat 2 dan Pelat 3, dan terakhir antara Pelat 1 dan Pelat 2. Aliran berkembang penuh (*fully developed flow*) terbentuk pada bagian tengah ruang kosong antar pelat.
7. Hasil simulasi menunjukkan bahwa konversi paling tinggi terjadi di lintasan gas antara pelat 1 dan pelat 2. Konversi total metana adalah sebesar 59,44% .
8. Simulasi menghasilkan suhu meningkat ke arah aksial karena semakin ke arah hilir reaktor, laju reaksi semakin kecil akibat berkurangnya konsentrasi reaktan dan meningkatnya konsentrasi hidrogen.
9. Gradien suhu ke arah radial paling besar terjadi di bagian awal reaktor. Gradien terkecil terjadi di ujung belakang reaktor, yaitu sekitar 27 °C yang menunjang hasil eksperimental di mana pertumbuhan karbon terjadi di belakang pelat.
10. Hasil eksperimen dengan kondisi suhu umpan 973 K, tekanan 1 atm, laju alir volumetrik 42 liter/jam serta umpan masuk metana murni mendapatkan konversi metana adalah 59,90% dan yield hidrogen adalah 69,84%. Hasil validasi model menunjukkan bahwa model mampu mereproduksi hasil eksperimen dengan sangat baik tanpa dipengaruhi deaktivasi katalis.

SARAN

1. Untuk mempertajam pengaruh parameter reaksi dan identifikasi mekanisme, sebaiknya dilakukan karakterisasi menggunakan Raman Spektroskopi.
2. Simulasi perlu dilanjutkan untuk mengamati pertumbuhan CNT.
3. Running program untuk $\frac{1}{4}$ reaktor dengan meshing yang halus memerlukan waktu 30 jam. Untuk mempersingkat waktu menjadi 10-15 jam perlu sistem dengan spesifikasi yang lebih tinggi (saat ini : *Quad Core*, 8 Gb RAM) seperti CPU *multi-core* (i7 atau X6) dan 16 Gb RAM).

PUBLIKASI PENELITIAN

SEMINAR NASIONAL

- A. Publikasi dalam Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia dan Munas Aptekindo, 19-20 Oktober 2009 di Institut Teknologi Bandung (ITB), Bandung dengan judul : STUDI KINETIKA REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA MENJADI HIDROGEN DAN KARBON NANOTUBE MENGGUNAKAN REAKTOR KATALIS TERSTRUKTUR TIPE GAUZE**
- B. Publikasi dalam National Seminar On Applied Technology, Science and Arts, (1st APTECS) Graha ITS, Kampus ITS, Sukolilo, Surabaya, 22 Desember 2009 dengan judul : KINETICS OF METHANE DECOMPOSITION USING PLATE STRUCTURED CATALYST REACTOR**
- C. Publikasi dalam Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo 2010, Kampus ITB, Bandung, 25-26 Oktober 2010 dengan judul : PARAMETER KINETIKA REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA MENJADI KARBON NANOTUBE DENGAN KATALIS Ni-Cu-Al**

SEMINAR INTERNASIONAL

- A. Publikasi Regional Simposium on Sustainable Energy and Enviromental Protection (RSSEEP) dan akan dipresentasikan tanggal 23-26 November 2009 di Universitas Gajah Mada (UGM), Jogjakarta dengan judul : THE EFFECT OF REACTION TIME TO THE QUALITY OF HYDROGEN AND CARBON NANOTUBES PRODUCED THROUGH CATALYTIC DECOMPOSITION OF METHANE**
- B. Publikasi di The 1st International Seminar on Fundamental and Application ISFACHE 2010 of Chemical Engineering, November 3-4, 2010, Bali-Indonesia dengan judul : HYDROGEN ADSORPTIVE STORAGE USING NANOTUBE CARBON ADSORBENT**
- C. Publikasi dalam QIR 2011 tanggal 4-7 Juli 2011 di Bali dengan judul : PRODUCTION OF CO₂-FREE HYDROGEN AND NANOCARBON USING CARBON FOAM-SUPPORTED NICKEL CATALYST**

JURNAL INTERNASIONAL

- A. **Published bulan Oktober 2010 di Journal of Chemical Engineering Research (IJChER) Volume 2, Number 2 (2010), pp. 231–241 di India :** KINETICS STUDY ON CATALYTIC DECOMPOSITION OF METHANE USING PARALLEL FLAT PLATE STRUCTURED CATALYST REACTOR
- B. **Published bulan Maret 2011 di Journal of Sustainable Energy and Environment (JSEE) Volume 2 Issue 1 Januari-Maret 2011 pp 7-10 di Thailand** (diundang untuk masuk dalam Jurnal Internasional., Journal of Sustainable Energy and Environment (JSEE) di Thailand) **dengan judul** THE EFFECT OF REACTION TIME TO THE QUALITY OF HYDROGEN AND CARBON NANOTUBES PRODUCED THROUGH CATALYTIC DECOMPOSITION OF METHANE
- C. **Submit Ke Journal Of Natural Gas Chemistry Bulan Juni 2011 (Under reviewed) Dengan Judul :** INTRINSIC KINETIC MODEL FOR CATALYTIC DECOMPOSITION OF METHANE TO PRODUCE CARBON NANOTUBES ON Ni-Cu-Al CATALYST

JURNAL NASIONAL

- A. **Review di Jurnal Reaktor (Tahap review, Submit bulan September 2010) dengan Judul:** PRODUKSI CARBON NANOTUBE MELALUI REAKSI DEKOMPOSISI METANA MENGGUNAKAN KATALIS Ni-Cu-Al YANG DIPREPARASI DENGAN METODE KOPRESIPITASI
- B. **Review di Jurnal Purifikasi (Tahap review, Submit di bulan Mei 2011) dengan Judul :** APLIKASI ULTRASONIK DAN MICROWAVE UNTUK MEMURNIKAN KARBON NANOTUBE YANG DISINTESIS DENGAN METODE DEKOMPOSISI METANA

Daftar Acuan

1. Arnall, A.H. *Future Technologies, Today's Choices : Nanotechnology, Artificial Intelligence and Robotics; A Technical, Political and Institutional Map of Emerging Technologies*. London : Greenpeace Environmental Trust 2003 [cited 2008 3 Nopember]; Available from: www.greenpeace.org.uk/MultimediaFiles/Live/FullReport/5886.pdf.
2. Huang, H.J., *Practical Computer Simulation of Chemical Processes*, Beijing: Chemical Industry Press 2004.
3. Li, Y., *Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon from Decomposition of Methane on a Nickel-Based Catalyst*. Energy & Fuels, 2000. 14 :1188 – 1194.
4. Grujicic M., C.G., Gersten B., *An Atomic-Scale Analysis of Catalytically-Assisted Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes*. Materials Science and Engineering, 2002. B94:247-259.
5. Shuanglin, Z., Yajun Tian et.al., *Effect of Process Conditions on The Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Methane*. China Patuology 2007. 5 : 213-219.
6. Muharam, Y., W.W Purwanto., and Afianty, A. *Production of Carbon Nanotubes and Hydrogen from Methane Decomposition in the Reaktor with a Structured Catalyst*. 14th Regional Symposium of Chemical Enginnering (RSCE). 2007a.
7. Zhonghua J, J.C.e.a., *Methods for Producing H₂ Enriched Fuel and Carbon Nanotubes Using Microwave Assisted Methane Decomposition on Catalyst*, in USA Patent Application Publication 2008.
8. Ashok, J. and et.al., *Development of Methane Decomposition Catalysts for CO_x Free Hydrogen*. Catal Surv Asia 2008. 12: p. 229 - 237.
9. Ermakova, M.A. and D.Y. Ermakov, *Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ Catalysts for Production of Hydrogen and Filamentous Carbon via Methane Decomposition*. Catalysis Today, 2002. 77 p.: 225 - 235.
10. Purwanto W.W., M.N., E. Saputra, L. Song *Decomposition of Methane to Produce NanoCarbon and Hydrogen with Ni-Cu-Al-Si as the Catalyst*, Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses. 2005a: UNDIP Semarang.
11. Purwanto, W.W., E. Saputra, and L. Song. *Utilization of Very Small Field of Natural Gas by Methane Catalytic Decomposition. Effect of Nickel Catalyst Diameter and Acidity on Nanocarbon and Hydrogen Quality and Methane Activation*. The International Energy Conference, SCNCER 7th Asean Science and Technology Weeks. 2005b. Jakarta.
12. Chen, J., Li Yongdan, Li Zhongquan, Zhang Xixiang, *Production of CO_x-free Hydrogen and Nanocarbon by Direct Decomposition of undiluted Methane on Ni-Cu-Alumina Catalysis*. Applied Catalysis A General, 2004. 269: p.: 179-186. .
13. Rao, C.N., B.C. Satishkumar, and et.al., *Nanotubes*, in *Chemphyschem*, D.-W. Wiley-VCH-Verlag GmbH, Editor. 2001. p. 78-105.
14. Rao, C.N., A. Muller, and C. A.K, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Vol. 1. 2004: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN 3-527-30686-2.

15. Mironov Komarov and et.al., *Carbon nanotubes : present and future*. Physics and Chemistry of Solid State, 2004. 5: p. 411-429.
16. Krestinin, A.V., A.V. Raevskii, and M.B. Kislov, *Growth rate of Carbon Filaments during Methane Pyrolysis on an Iron Catalyst with Analysis Using a Kinetic Thermodynamic Approach*. Carbon, 2008. 46: p. 1450-1463.
17. Sergei G, et al., *The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation*. Applied Catalysis A : General, 2004. 272 p.: 219-227.
18. Muradov, N.Z. and T.N. Veziroglu, *From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. 30(3): p. 225-237.
19. Kuvshinov, G.G., Yu.I. Mogilnykh, and D.G. Kuvshinov, *Kinetics of carbon formation from CH₄ - H₂ mixtures over a nickel containing catalyst*. Catalysis Today, 1998. 42 p. 357-360.
20. D. Trommer, D. Hirsch, and A. Steinfeld, *Kinetic investigation of the thermal decomposition of CH₄ by direct irradiation of a vortex-flow laden with carbon particles*. International Journal of Hydrogen Energy, 2004. 29 p. 627 - 633.
21. Praswasti PDK Wulan, Y.M., and Widodo Wahyu Purwanto, *Kinetics Study on Catalytic Decomposition of Methane Using Parallel Flat Plate Structured Catalyst Reactor*. International Journal of Chemical Engineering Research, ISSN 0975 – 6442, 2010. 2(2): p. 231–241.
22. Pinilla, J., R. Moliner, and et.al., *Production of Hydrogen and Carbon nanofibers by Thermal Decomposition of Methane Using Metal Catalysts in a Fluidized Bed reaktor*. International Journal of Hydrogen Energy 2007. 32: p.: 4821-4829.
23. Muradov, N., *Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels*. Proceedings of the DOE Hydrogen Program Review, 2001.
24. Muradov, N., *Hydrogen via Methane Decomposition : An Application For Decarbonization of Fossil Fuels*. International Journal Hydrogen Energy, 2001b. 26: p. 1165-1175.
25. Wang Y, Wei F, and et.al., *The Largescale Production of Carbon Nanotubes in a Nano-agglomerate Fluidized Bed Reaktor*. Chemical Physic Letters, 2002. 364: p. 568-572.
26. Qian W, Liu T, and et.al., *Production of Hydrogen and Carbon Nanotubes From Methane decomposition in a Two Stage Fluidized Bed reaktor*. Applied Catalysis A General, 2004. 260: p. 223-228.
27. Dunker, Alan M., and et.al., *Production of Hydrogen by Thermal Decomposition of Methane in a Fluidized Bed Reaktor-Effects of Catalyst, Temperature and Residence Time*. International Journal of Hydrogen Energy 2006. 31 p.: 473-484.
28. Morancais A, Caussat B, and et.al., *A Parametric Study of The large Scale Production of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Fluidized Bed Catalytic Chemical Deposition*. Carbon, 2007. 45: p. 624 - 635.

29. Muharam Y., Purwanto W.W., and A. A., *Uji Kinerja Reaktor Katalitik Terstruktur untuk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana*, Laporan Riset OSAKA GAS 2007, Departemen Teknik Kimia UI: Depok.
30. Purwanto, W.W., et.al. *Pengaruh Kondisi Operasi Terhadap Kinerja Reaktor Gauze Untuk Produksi Hidrogen Dan Nanokarbon Melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana*. Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia – SNTKI 2009. 2009. Bandung, 19-20 Oktober 2009: ISBN 978-979-98300-1-2
31. Pangarkar, K., et al., *Structured Packings for Multiphase Catalytic Reactors*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. 47: p. 3720-3751.
32. Muharam, Y., W.W. Purwanto, and Slamet, *Pengembangan Sistem Produksi Gas Hidrogen Sebagai Energi Masa Depan, LAPORAN HASIL PENELITIAN HIBAH PENELITIAN TIM PASCA SARJANA-HPTP (HIBAH PASCA)*. 2010, Dana Dikti Hibah Penelitian Pascasarjana 2009-2011.
33. Kunadian, I., Rodney Andrews, and et.al., *Growth Kinetics of MWCNTs Synthesized by a Continuous-Feed CVD Method*. Carbon, 2008. doi2008.10.022: p. 1-30.
34. Krestinin, A.V., A.V. Raevskii, and M.B. Kislov, *Growth rate of carbon filaments during methane pyrolysis on an iron catalyst with analysis using a kinetic-thermodynamic approach*. Carbon, 2008. 46(11): p. 1450-1463.
35. Mildred, D., *Basic Research Needs For The Hydrogen Economy*. 2004, Science Department of Energy, Massachusetts Institute of Technology.
36. Veziroglu, T.N., Muradov, N.Z., *From Hydrocarbon to Hydrogen-Carbon to Hydrogen Economy*. International Journal of Hydrocarbon Energy, 2005. 30 p.: 225-227.
37. Martin-Gullon, I., et al., *Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor*. Carbon, 2006. 44(8): p. 1572-1580.
38. Viswanathan, S. and A. Scibioh, *Carbon Nanomaterials-Are They Appropriate Candidates for Hydrogen Storage ?* Carbon, Bulletin of Catalysis Society of India, 2003. 2: p. 12-32.
39. Rose, B. *Are Hydrogen and Fuel Cells a Practical Solution to Our Energy Needs ?* in *Washington Seminar Series "The Dimensions of Energy Policy in the 21st Century" : Technology, Economics and Politics*. 2006: US Fuell Council.
40. Chen, X. and et.al., *Electrochemical Hydrogen Storage of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers*. International Journal of Hydrogen Energy, 2004. 29: p. 743-748.
41. Yardley, J., *The Discovery of Buckminsterfullerene, the Fullerenes and Their Potential Applications*. 1997, <http://endor.hsutx.edu/~chemist/FullerLecture/fuller.htm> date accessed 15 September 2008
42. Hill, J.W. and R.H. Petrucci, *General chemistry: An integrated approach. 3rd edition*, in *Prentice Hall, Inc*. 2002: New Jersey.

43. Chunnian He, Naiqin Zhao, and et.al., *Carbon nanotubes and Onions From Methane Decomposition Using Ni/Al Catalysts*. Materials Chemistry and Physics, 2006. 97: p. 109-115.
44. He, C., Naiqin Zhao, and et.al., *Synthesis of Binary and Triple Carbon Nanotubes Over Ni/Cu/Al₂O₃ Catalyst by Chemical Vapor Deposition*. Materials Letters, 2007. 61: p. 4940-4943.
45. Chen, J., Yongdan Li, and et.al., *Formation of Bamboo-Shaped Carbon Filaments and Dependence of Their Morphology on Catalyst Composition and Reaction Conditions*. Carbon, 2001. 39: p. 1467-1475.
46. Zhao, N.Q., C.N. He, and et.al., *Bamboo-Shaped Carbon Nanotubes Produced By Catalytic Decomposition of Methane Over Nickel Nanoparticles Supported on Aluminium*. Journal of Alloys and Compounds 2007. 428: p. 79-83.
47. Li, Y., Zhang XB, and et.al., *Mass Production of High-Quality Multi-Walled Carbon Nanotube Bundles on a Ni/Mo/MgO Catalysts*. Carbon, 2005. 43: p. 295-301.
48. Wang Y, Wei F, and et.al., *The Largescale Production of Carbon Nanotubes in a Nano-agglomerate Fluidized Bed Reaktor*. Chemical Physic Letters, 2007. 364: p. 568-572.
49. Liu, B.C., S.C. Lyu, and et.al., *Synthesis of Single and Double-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Methane*. Chemical Physics Letters 2008. 373 p. 475-479.
50. Qian, D., G. J.W., and W.K. Liu, *Mechanics of Carbon Nanotubes*. Appl Mech Rev 55, 2002. 6: p. 495-533.
51. Serp, P., *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysts*. Applied Catalysis A: General 2003. 253(337-358).
52. Muradov, N., *Thermocatalytic CO₂-Free Production Of Hydrogen From Hydrocarbon Fuels*. Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review., 2001a.
53. Ermakova, M., D. Ermakova, and Kurshinov, *Effective Catalyst for Direct of Methane to Produce Hydrogen and Filamentous Carbon*. Applied Catalyst A : General 2000. 201: p. 61-71.
54. Aiello, R., et al., Applied Catalyst A : General, 2000. 192: p. 227-234.
55. Maria Jesus Lazaro, et al., *Decomposition of Methane Over Ni-SiO₂ and Ni-Cu-SiO₂ Catalysts : Effect of Catalyst Preparation Method*. Applied Catalysis A : General 2007. 329: p. 22-29.
56. Muharam Y., Purwanto W.W., and A. O.S., *Pengaruh Tekstural Promotor Pada Kuantitas dan Kualitas Karbon Nanotubes Pada Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana*. 2007b, Laporan Riset Osaka Gas.
57. Ermakova, M.A., *New Nickel Catalysts for the Formation of Filamentous Carbon in the Reaction of Methane Decomposition*. Journal of Catalysis 1999. 187: p. 77-84.
58. Ermakova, M.A., *Decomposition of Methane Over Iron Catalysts at The Range of Moderate Temperatures : The Influence of Structure of The Catalytic Systems and The Reaction Conditions on The Yield of Carbon and Morphology of Carbon Filaments*. Journal of Catalysis 2001. 201: p. 183-197.

59. Li, J., et.al., *Active Nb₂O₅-supported Nickel and Nickel Copper Catalysts for Methane Decomposition to Hydrogen and Filamentous Carbon*. Journal of Molecular Catalysis A, 2004. Chemical 221: p. 105-112.
60. Zein, S.H.S., A.R. Mohamed, and P.S.T. & Sai, *Kinetic Studies on Catalytic Decomposition of Methane to Hydrogen and Carbon over Ni/TiO₂ Catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res., 2004. 43: p. 4864-4870.
61. Kuznetsov, V. *Mechanism of Carbon Filaments and Nanotubes Formation on Metal Catalysts*. 2000. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Rusia.
62. Takenaka S, Serizawa M, and O. K., *Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition*. Journal of Catalysis 2004. 222: p. 520-531.
63. Reshetenko T.V., A.L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A., *Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition*. Appl. Catal. A : General., 2003. 247: p. 51-63.
64. Li D., Chen J., and Y.Li., *Evidence of Composition Deviation of Metal Particles of a Ni-Cu/Al₂O₃ Catalyst During Methane Decomposition to CO_x-free Hydrogen*. International Journal Hydrogen Energy, 2009. 34 p. 299-307.
65. I. Suelves, et al., *Effects of reaction conditions on hydrogen production and carbon nanofiber properties generated by methane decomposition in a fixed bed reactor using a NiCuAl catalyst*. Journal of Power Sources, 2009. 192 p. 35-42.
66. Ashok, J., et.al *Development of Methane Decomposition Catalysts for CO_x Free Hydrogen*. Catal Surv Asia, 2008. 12: p. 229 - 237.
67. Machado T.E., Lansarin M.A., and P.-L. O.W. *Methane Catalytic Decomposition Over Cu-Ni-Al Catalyst : Reaction Rate and Catalyst Regeneration*. in *Proceeding of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*. 16-20 September 2007. Copenhagen.
68. Hazra, M., et al., *Experimental investigation of the catalytic cracking of methane over a supported Ni catalyst*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2009. 87(1): p. 99-105.
69. Dussault L., D.J.C., Latorre N., Ubierto T., Noé L., Monthieux M., Romeo E., Royo C., Monzón A., Guimon C. , *New Ni-Cu-Mg-Al-based catalysts preparation procedures for the synthesis of carbon nanofibers and nanotubes*. J. Phys. Chem. Sol, 2006. 67 p. 1162-1167.
70. Reshetenko T.V., et al., *Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition*. Appl. Catal. A : General., 2003. 247: p. 51-63.
71. Zhang, C.Y., *Production and Applications of Carbon Nanotubes (CNTs)*, in <http://www.ntp.com.cn>, L. Shenzhen Nanotech Port Co., Editor. 2004.
72. Fogler, H.S., ed. *Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th edition*. 2006, Upper Saddle River: Prentice-Hall, Inc
73. Snoeck, J.W., Froment, G. F. & Fowles, M., *Kinetic Study of The Carbon Filament Formation by Methane Cracking on A Nickel Catalyst*. Journal Of Catalysis, 1997. 169: p. 250-262.
74. Reyyan KOC, et al., *Partial Regeneration of Ni-Based Catalysts for Hydrogen Production via Methane Cracking*. , Turk J Chem 2008. 32 (@ TUBITAK): p. 157 - 168.

75. Siang-Piao Chai, Sharif Hussein Sharif Zein, and A.R. Mohamed, *Synthesizing carbon nanotubes and carbon nanofibers over supported-nickel oxide catalysts via catalytic decomposition of methane*. *Diamond & Related Materials* 2007. 16: p. 1656-1664.
76. Zein, S.H.S. and M. A.R., *The Effect of Catalyst Support on The Decomposition of Methane to Hydrogen and Carbon*. *IJUM Eng. J*, 2006. 5 (1): p. 13-23.
77. Daenan M, e.a., *Wondrous World of Carbon Nanotubes*. Eindhoven University of Technology, 2003.
78. Rahman, M., et.al (2006) *Catalytic Decomposition of Methane for Hydrogen Production*. *Topics in Catalysis* 37, Nos. 2-4 April DOI: 10.1007/s11244-006-0015-8.
79. Phillipe, R., *Kinetic Study of Carbon Nanotubes Synthesis by Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition*. *AIChE Journal*, 2009. Vol. 55 No. 2.
80. Holmen, A., O.A. Rockstad, and A. Solbakken, A. *High-Temperature Pyrolysis of Hydrocarbons. 1. Methane to Acetylene*. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1976. 15: p. 439.
81. Steinberg, M.M., *Fossil Fuel Decarbonization Technology for Mitigating Global Warming*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999. 24: p. 771.
82. Alstrup I.B. and T. M.T., *Kinetics of Carbon From CH₄ + H₂ On Silica-Supported Nickel and Ni-Cu Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 1993. 139: p. 513-524.
83. Kushinov, G.G., et.al. , *Kinetics of Carbon Formation From CH₄-H₂ Mixtures Over a Nickel Containing Catalyst*. *Catalysis Today*, 1998. 42 p. 357-360.
84. Muradov N, Chen Z, and et.al., *Fossil Hydrogen with Reduced CO₂ Emission : Modelling Thermocatalytic Decomposition of Methane in a Fluidized Bed of Carbon Particles*. *International Journal Hydrogen Energy*, 2005. 30: p.: 1149-1158.
85. Kim D.H., Woo S.I., and Y. O.B., *Effect of pH in a sol-gel synthesis on the physiochemical properties of Pd-alumina three-way catalyst*. *Appl. Catal. B : Environmental*, 2000. 26: p. 285-289.
86. Sankar and Rao, *Nature of Ni and Cu Species In Reduced Bimetallic Ni-Cu/Al₂O₃ Catalyst*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986. 25(8): p. 753-754.
87. Kuota Asai, Y.N., Koji Takane, Shinji Iwamoto, *Mechanisms of Methane Decomposition over Ni Catalyst at High Temperatures*. *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 2008. 51(1): p. 42-49.
88. Schuurman, Y., *Aspects of kinetic modeling of fixed bed reactors*. *Catalysis Today*, 2008. 138(1-2): p. 15-20.
89. Philippe, R., et al., *Kinetic modeling study of carbon nanotubes synthesis by fluidized bed chemical vapor deposition*. *AIChE Journal*, 2009. 55(2): p. 465-474.
90. Slamet, *Studi Kinetika Reaksi Reformasi Metana dengan Karbondioksida Menggunakan Katalis Ni/Al₂O₃*, *Kekhususan Teknologi Gas*. 1996, Universitas Indonesia: Depok.
91. Smith, J.M., ed. *Chemical Engineering Kinetics*. third edition. 1981, McGraw-Hill Book Company. : New York.

92. Dekker, F.H.M. and A. Blik, *Analysis Of Mass And Heat Transfer In Transient Experiments Over Heterogeneous Catalysts*. Chemical Engineering Science, 1995. Vol. 50, No. 22: p. 3573-3580.
93. Kolb, G. and V. Hessel, *Micro-structured reactors for gas phase reactions*. Chemical Engineering Journal, 2004. 98: p. 1-38.
94. Couttenye R.A., d.V. M.H., and S. S.L., *Hydrogen Production From Methane Using A Reduction-Free Nickel Catalyst*. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem, 2003. 48 (2): p. 799-800.
95. Kvande, D., Chen, and et.al., *Optimization and Scale-up of CNF Production Based on Intrinsic Kinetic Data Obtained From TEOM*. Journal of Catalysis, 2008. 256: p. 204-214.
96. Emmenegger C, B.J.M., Mauron P, et. al. , *Synthesis of Carbon Nanotubes over Fe Catalyst on Aluminium and Suggested Growth Mechanism*. Journal Carbon, 2003. 41 (3): p. 539-547.
97. R.T. Yang and J.P. Chen, Journal of Catalysis, 1989. 115: p. 52.
98. Schuurman, Y., *Aspects of Kinetic Modeling of Fixed Bed Reactors*. Catalysis Today 2008. 138: p. 15-20.
99. Muradov, N., *Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels*. Proceedings of the DOE Hydrogen Program Review, 2001a.
100. Purwanto, W.W., et.al. *Utilization Of Very Small Field Of Natural Gas By Methane Catalytic Decomposition. Effect Of Nickel Catalyst Diameter And Acidity On Nanocarbon And Hydrogen Quality And Methane Activation*. International Energy Conference, 5-7 August. 2005. Jakarta.
101. Naghash A.R, E.T.H., *Coprecipitation of Nickel - Copper - Aluminum as Catalyst Precursors for Simultaneous Production of Carbon Nanofibers and hydrogen*. . Chem. Mater., 2005. 17: p. 815-821.
102. Reyyan, K., et al., *Partial regeneration of Ni-based Catalysts for Hydrogen Production via Methane Cracking part II: Modeling and Optimization*. Turk J Chem, 2009. 33: p. 825-841.
103. Scheffler M., G.P., Berger A., Pippel E., Woltersdorf J., *Nickel-Catalyzed in situ Formation of Carbon Nanotube and Turbostratic Carbon in Polymer-derived Ceramics*. Mat. Chem. Phys., 2004. 84: p. 131-139.
104. Snoeck, J.W., G.F. Froment, and M. Fowles, *Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst*. Journal of Catalysis, 1997. 169(1): p. 250-262.
105. Praswasti, W.W. Purwanto, and Y. Muharam, *Kinetics Study on Catalytic Decomposition of Methane Using Parallel Flat Plate Structured Catalyst Reactor*. International Journal of Chemical Engineering Research, 2010. ISSN 0975 – 6442, 2(2): p. 231–241.
106. Praswasti PDK Wulan, Y.M., Widodo Wahyu Purwanto, *KINETIKA MIKRO DEKOMPOSISI METANA MENJADI KARBON NANOTUBE PADA PERMUKAAN KATALIS Ni-Cu-Al*. Jurnal Reaktor 2010. (submitted 2 September 2010).
107. Ju Y., Li F., and W. R, *Methane Decomposition into Carbon Fibers over Coprecipitated Nickel-Based Catalysts*. J. Natural Gas Chemistry, 2005. 14: p. 101-106.

108. Wei R., Li F., and J. Y., *Preparation of Carbon Nanotube From Methane On Ni/Cu/Al Catalyst*. J. Natural Gas Chemistry, 2005. 14: p. 173-176.
109. Naghash A.R, E.T.H., *Coprecipitation of Nickel - Copper - Aluminum as Catalyst Precursors for Simultaneous Production of Carbon Nanofibers and hydrogen*. Chem. Mater. , 2005. 17: p. 815-821.
110. Sankar and Rao, *Nature of Ni and Cu Species In Reduced Bimetallic Ni-Cu/Al₂O₃ Catalyst*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1986. 25. No. 8.: p. 753-754.
111. Reed, J.S., ed. *Principles of Ceramics Processing*. Second edition. 1995, John Wiley & Sons 155: New York.
112. Alejandre A., M.F., Rodriquez X., Salagre P., Cesteros Y., Sueiras J.E. , *Cu/Ni/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalyst for the Air Oxidation of Phenol Aqueous Solution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. 30: p. 195-207.
113. Cavani F., T.F.V.A., *Catalysis Today*, 1991. 11: p. 173.
114. Ammendola P., et al. *H₂ Production by Catalytic Methane Decomposition On Cu Based Catalyst*. in *WHEC 16*. 13-16 June 2006. Lyon France.
115. Whiston, *X-Ray Methods*. 1987, New york: John Wiley & Sons : 45-319.
116. http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence., W. *X-Ray Fluorescence*. [cited 2010 16 September].
117. N. Latorre, E.R., J.I. Villacampa, F. Cazaña, C. Royo, A. Monzón, *Kinetics of Carbon Nanotubes Growth on a Ni-Mg-Al Catalyst by CCVD of Methane: Influence of Catalyst Deactivation*. *Catalysis Today* 2010. xxx p. xxx-xxx.
118. Sivakumar VM, A.R.M., Ahmad Zuhairi Abdullah, Siang-Piao Chai, *Role of Reaction and Factors of Carbon Nanotubes Growth in Chemical Vapour Decomposition Process Using Methane-A Highlight*. *Journal of Nanomaterials*, 2010. 2010, Articles ID 395191, 11 pages; doi:10.1155/2010/395191.
119. Shah, N., D. Panjala, and a.G.P. Huffman, *Energy & Fuels* 2001. 15 p. 1528.
120. Benzhen Yao, et al., *Intrinsic kinetics of methane aromatization under non-oxidative conditions over modified Mo/HZSM-5 catalysts*. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2008. 17: p. 64–66.
121. Kumar, M. and Y. Ando, *Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support*. *Carbon*, 2005. 43(3): p. 533.
122. M.S. Kim, N.M. Rodriquez, and M. and R.T.K. Baker. in *Res. Soc. Symp. Proc.* 1995.
123. Boudart, Mears, and Vannice, *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. *Ind. Chim. Belge*, 1967. 32: p. 281.
124. Purwanto, W.W., et al., *Produksi Hidrogen Dan Nanotube Karbon Secara Simultan Melalui Proses Dekomposisi Katalitik Metana Dalam Reaktor Katalis Terstruktur Skala Pilot*, Laporan Akhir Riset Insentif Tahun . 2009, Universitas Indonesia: Depok.
125. Widodo W. Purwanto, Yuswan Muharam, and D. Yulianti. *Pengaruh Kondisi Operasi Terhadap Kinerja Reaktor Gauze Untuk Produksi Hidrogen Dan Nanokarbon Melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana*.

Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia – SNTKI 2009. Bandung, 19-20 Oktober 2009.



LAMPIRAN PEMODELAN REAKTOR KATALIS TERSTRUKTUR PELAT SEJAJAR

Parameter Transportasi

Persamaan neraca massa, energi dan momentum yang dihasilkan berupa persamaan diferensial parsial. Koefisien pada persamaan-persamaan tersebut merupakan parameter transportasi. Parameter ini tergantung dari variable bebas (posisi) dan variable terikat (konsentrasi spesi dan/atau suhu) sehingga menghasilkan koefisien variable bagi persamaan-persamaan diferensial dan menyebabkan perhitungan sangat rumit. Parameter-parameter transportasi tersebut adalah:

1. Koefisien difusi

Difusivitas atau koefisien difusi merupakan koefisien proporsional antara fluks molar karena difusi molekul dan gradien konsentrasi dari suatu campuran. Umumnya koefisien difusi berpasangan. Semakin tinggi difusivitas (dari suatu material terhadap material lain), semakin cepat material tersebut berdifusi satu sama lain. Korelasi koefisien difusi suatu campuran biner adalah sebagai berikut (Bird, 1994):

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

dimana,

p = tekanan

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

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

T = suhu

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

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

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

$b = 1,823$

2. Viskositas

Viskositas adalah ukuran ketahanan fluida yang dapat dideformasi oleh tegangan geser dan tegangan tensil. Semakin besar viskositas, suatu material akan lebih sulit mengalir dibandingkan dengan material yang memiliki viskositas rendah. Korelasi viskositas campuran adalah sebagai berikut (Coulson, 2005): Untuk persamaan komponen, masing-masing dalam viskositas menggunakan data angka.

$$\mu_m = \frac{\sum \mu_i y_i \sqrt{M_i}}{\sum y_i \sqrt{M_i}}$$

dimana,

μ_m = viskositas campuran

y_i = fraksi mol komponen i

μ_i = viskositas komponen i

M_i = massa molekul relatif komponen i

3. Konduktivitas termal

Konduktivitas termal suatu bahan menentukan kemampuan bahan tersebut untuk mengalirkan panas. Konduktivitas panas dapat menentukan daya yang hilang yang melewati suatu bahan. Korelasinya adalah sebagai berikut (Coulson, 2005):

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

dimana,

k = konduktivitas termal

R = konstanta gas

μ_m = viskositas campuran

M = massa molekul relatif

C_p = kapasitas panas

4. Densitas

Densitas material didefinisikan sebagai massa dari material tersebut dibagi dengan volumenya. Secara umum, densitas dapat berubah seiring dengan perubahan tekanan dan suhu. Ketika tekanannya dinaikkan maka densitas suatu material akan naik. Ketika suhu dinaikkan, pada umumnya densitas akan turun kecuali pada kasus tertentu. Perubahan densitas yang dipengaruhi oleh tekanan dan suhu cukup kecil pada zat cair dan zat padat, tetapi pada gas, densitas sangat

dipengaruhi oleh tekanan. Densitas material yang dihitung dengan pendekatan gas ideal adalah sebagai berikut:

$$\rho_b = \frac{pM}{RT}$$

dimana,

ρ_b = densitas

M = massa molekul relatif

R = konstanta ksetimbangan gas

5. Kapasitas panas

Kapasitas panas adalah ukuran energi panas yang dibutuhkan untuk menaikkan suhu. Semakin besar kapasitas panas suatu material, semakin tinggi energi yang dibutuhkan untuk meningkatkan suhu. Kapasitas panas campuran dihitung dengan menggunakan persamaan berikut (Coulson, 2005):

$$Cp_m = \frac{Cp_i x_i + Cp_j x_j}{Mr_m} \quad (6.31)$$

$$Cp_{CH_4} = 19.87 + 5.021 \times 10^{-2} T + 1.268 \times 10^{-5} T^2 - 11 \times 10^{-9} T^3$$

$$Cp_{H_2} = 28.84 + 0.00765 \times 10^{-2} (T - 273.15) \\ + 0.3288 \times 10^{-5} (T - 273.15)^2 \\ - 0.8698 \times 10^{-9} (T - 273.15)^3$$

dimana,

Cp_m = kapasitas panas campuran

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

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

Mr_m = massa molekul relatif campuran

T = temperatur

6. Pemodelan dengan COMSOL Multiphysics

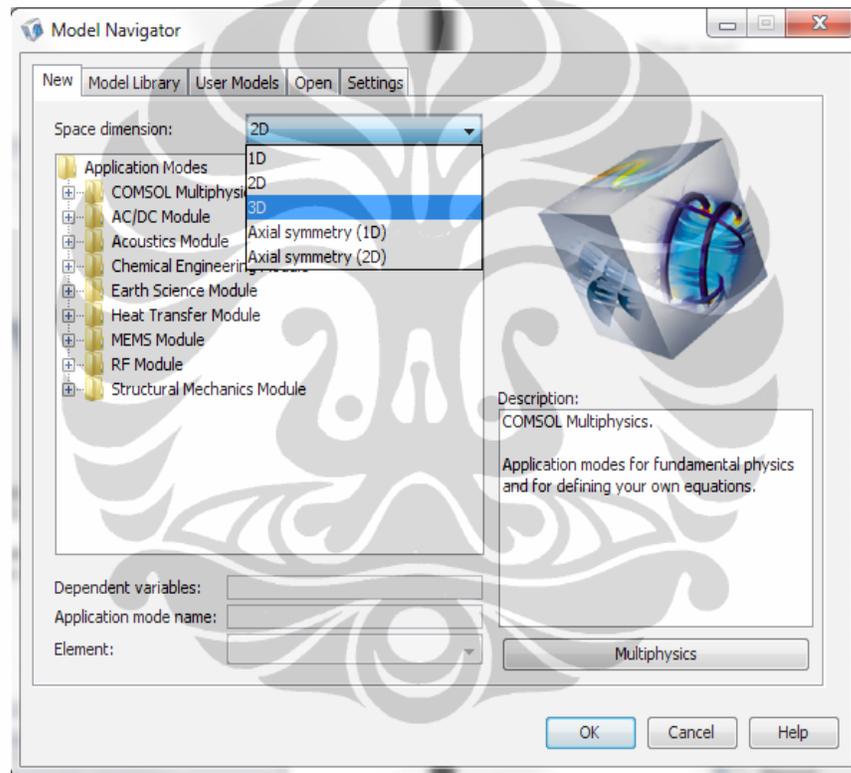
Proses pemodelan dengan COMSOL Multiphysics secara garis besar terdiri dari lima tahap, yaitu pembuatan (penggambaran) geometri sistem, pengaturan *subdomain* dan *boundary*, pembuatan *mesh*, perhitungan, serta *postprocessing* dan visualisasi.

6.1 Pembuatan (penggambaran) geometri sistem

COMSOL merupakan program yang memodelkan suatu sistem berdasarkan (gambar) geometri. Dalam membuat geometri, langkah-langkah yang dilakukan dijelaskan di bawah.

1. Pemilihan dimensi sistem

Pada penelitian ini, reaktor dimodelkan secara 3 dimensi. Untuk itu, pada *space dimension* di tampilan awal COMSOL, dipilih opsi 3D seperti ditunjukkan pada Gambar 6.1.



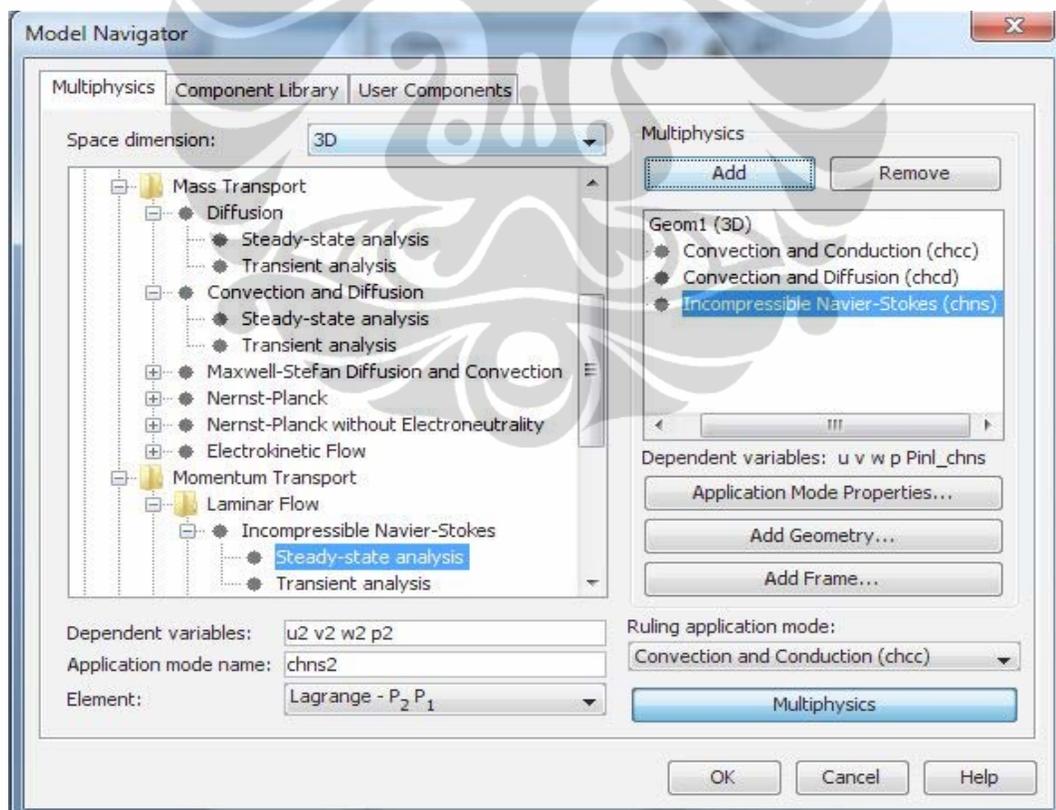
Gambar 1. Tampilan Penentuan Dimensi Sistem

2. Pemilihan persamaan model dan penentuan variabel terikat

Tahap ini memilih persamaan neraca massa, energi dan momentum untuk sistem secara keseluruhan. Seperti dijelaskan pada Sub-bab 6.2, energi dan massa pada fasa gas dipindahkan melalui mekanisme konveksi dan konduksi (Persamaan (6.8)). Oleh karena itu, pilihan yang sesuai untuk persamaan neraca energi adalah modul dengan urutan pemilihan sebagai

berikut: *chemical engineering module >> energy transport >> convection and conduction >> steady state analysis*. Untuk perpindahan massa, urutan pemilihan modul yang sesuai dengan Persamaan (6.2), adalah sebagai berikut: *chemical engineering module >> mass transport >> convection and diffusion >> steady state analysis*. Sedangkan untuk neraca momentum adalah *chemical engineering module >> momentum transport >> laminar flow >> incompressible Navier-Stokes >> steady-state analysis*.

Variable terikat (*dependent variable*) ditentukan pada tahap ini. Untuk modul *convection and conduction*, variabel terikatnya adalah T (suhu). Untuk modul *convection and diffusion* yang menjadi variabel terikat adalah c_{ch4} (konsentrasi CH_4) dan c_{h2} (konsentrasi H_2). Sedangkan untuk modul *incompressible Navier-Stokes* yang menjadi variabel terikat adalah u , v , w , dan p . Pengaturan variabel terikat tersebut dapat dilihat pada Gambar 6.2.



Gambar 2 Tampilan COMSOL Setelah Penentuan Variabel Terikat

3. Pembuatan (penggambaran) geometri reaktor

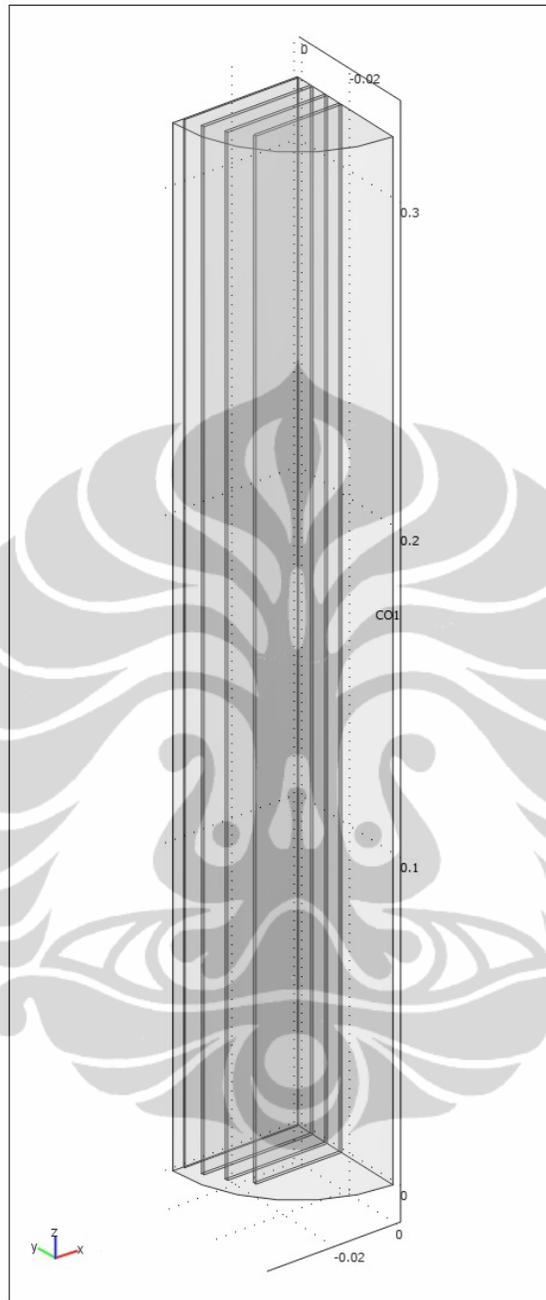
Reaktor yang dimodelkan berbentuk tabung yang di dalamnya terdapat tujuh pelat *stainless stell* sejajar yang dilapisi katalis dan masing-masing terpisah sejauh 0,6 cm [1], seperti terlihat pada Gambar 6.3. Diameter dan panjang reaktor masing-masing adalah 8 cm dan 120 cm. Dimensi masing-masing pelat adalah sebagai berikut:

- Pelat 1: 55 mm x 320mm x 1mm
- Pelat 2 : 64mm x 320mm x 1mm
- Pelat 3 : 70mm x 320mm x 1mm
- Pelat 4: 73mm x 320mm x 1mm
- Pelat 5: 70mm x 320mm x 1mm
- Pelat 6 : 64mm x 320mm x 1mm
- Pelat 7 : 55 mm x 320mm x 1mm



Gambar 3. Reaktor Katalis Pelat Sejajar

Untuk penyederhanaan, reaktor digambar berbentuk seperempat reaktor yang juga merepresentasikan tiga seperempat bagian lainnya karena reaktor memiliki dua sumbu simetri ke arah aksial, seperti diperlihatkan pada Gambar 4. Besaran-besaran yang diatur untuk membuat gambar tersebut adalah dimensi reaktor (jari-jari dan panjang), dimensi pelat (panjang, separuh lebar dan tebal), titik basis aksis dan vektor arah aksis.



Gambar 4. Gambar Seperempat Reaktor

Untuk membuat gambar pelat seperti pada Gambar 4, informasi pada Tabel 1 diperlukan.

Tabel 1 Dimensi Pelat

Pelat no.	Dimensi			Vektor arah aksis		
	Panjang	Lebar	Tinggi	x	y	z
1	0,055	0,32	0,001	-0,0275	0	0,0175
2	0,064	0,32	0,001	-0,0320	0	0,0115
3	0,070	0,32	0,001	-0,0350	0	0,0055
4	0,072	0,32	0,001	-0,0360	0	-0,0005
5	0,070	0,32	0,001	-0,0350	0	-0,0065
6	0,064	0,32	0,001	-0,0320	0	-0,0125
7	0,055	0,32	0,001	-0,0275	0	-0,0185

6.2 Pengaturan *subdomain* dan *boundary*

Tahap pertama di atas menghasilkan model matematis untuk neraca massa, energi dan momentum, yang masing-masing ditampilkan pada COMSOL dalam bentuk mampat di bawah:

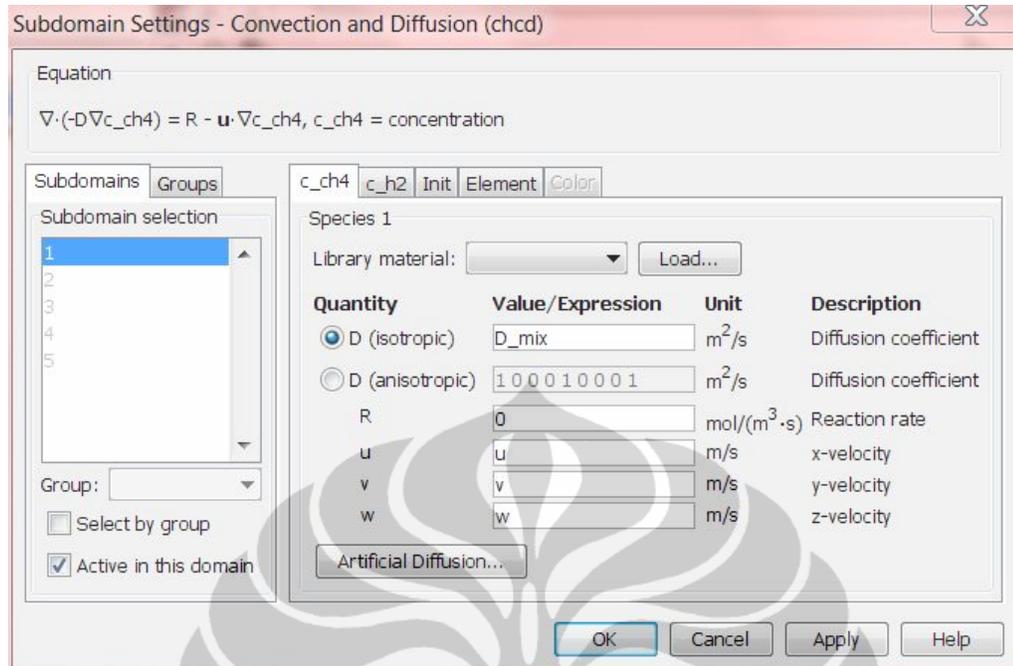
$$Q - \rho C_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (-k \nabla T)$$

$$R - u \cdot \nabla c = \nabla \cdot (-D \nabla c)$$

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + \eta(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F$$

Contoh tampilan persamaan mampat pada COMSOL diperlihatkan pada Gambar 5 di kiri atas untuk persamaan neraca massa.

Langkah selanjutnya adalah memasukkan parameter-parameter transportasi serta parameter karakteristik proses lain ke dalam *subdomain setting*. Pada modul *convection and diffusion*, parameter transportasi yang dimasukkan adalah koefisien difusi D_{mix} , seperti terlihat pada Gambar.5.



Gambar 5. *Subdomain Setting* untuk setting fasa gas

Seperti sudah dijelaskan di atas, koefisien difusi merupakan fungsi dari variabel terikat model, yaitu konsentrasi spesi dan suhu. Korelasi yang digunakan adalah

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

Korelasi ini dimasukkan ke COMSOL pada *scalar expression*. Parameter-parameter lain yang nilainya berubah selama perhitungan (karena fungsi dari variabel bebas dan/atau terikat model) dimasukkan ke *scalar expression* ini. Apabila nilai parameter tidak berubah selama perhitungan, maka masukkannya dilakukan di *constant*.

Gambar 6 dan 7 memperlihatkan tampilan *constant* dan *scalar expression* pada COMSOL.

Name	Expression	Value	Description
a	2.75e-4[1]	(2.75e-4)[1]	Konstanta difusivitas
Tc_ch4	190.3[1]	190.3[1]	Temperatur kritis metana
Tc_h2	33.3[1]	33.3[1]	Temperatur kritis hidrogen
b	1.823[1]	1.823[1]	Konstanta difusivitas
Pc_ch4	45.8[1]	45.8[1]	Tekanan kritis metana
Pc_h2	12.8[1]	12.8[1]	Tekanan kritis hidrogen
Mr_ch4	16.04[kg/kmol]	0.01604[kg/mol]	Berat molekul metana
Mr_h2	2.016[kg/kmol]	0.002016[kg/mol]	Berat molekul hidrogen
D_ss	1e-9[m^2/s]	(1e-9)[m^2/s]	Difusivitas padatan
miu_ch4	0.000127[Pa*s]	(1.27e-5)[kg/(m-s)]	Viskositas metana
miu_h2	0.0000865[Pa*s]	(8.65e-6)[kg/(m-s)]	Viskositas hidrogen
sqrt_Mr_ch4	4.004997[1]	4.004997[1]	Akar dari berat molekul metana
sqrt_Mr_h2	1.419859[1]	1.419859[1]	Akar dari berat molekul hidrogen
k_ss	21.4[W/m/K]	21.4[W/(m-K)]	Konduktivitas termal padatan
R	8.314[J/mol/K]	8.314[J/(mol-K)]	Konstanta gas
rho_ss	8.03[g/cm^3]	8030[kg/m^3]	Massa jenis padatan
P_feed	1[atm]	1.01325e5[Pa]	Tekanan umpan masuk
u_feed	G/(A)	0.00232[m/s]	Kecepatan umpan masuk
rho_feed	P_feed*Mr_ch4/R/T_feed	0.244355[kg/m^3]	Massa jenis umpan masuk
por_b	0.99[1]	0.99[1]	
rp	6[mm]	0.006[m]	
T_feed	800[K]	800[K]	Temperatur masuk
L	0.32[m]	0.32[m]	Panjang reaktor
Ctot_feed	P_feed/R/T_feed	15.234093[mol/m^3]	
H	75[kJ/mol]	75000[J/mol]	Entalpi reaksi
WA	0.00653[g/cm^2]	0.00653[kg/m^2]	W/A
Cp_ss	500[J/kg/K]	500[J/(kg-K)]	Kapasitas panas padatan
x_ch4_feed	1	1	Fraksi mol metana masuk
x_h2_feed	0	0	Fraksi mol hidrogen masuk
T_wall	973[K]	973[K]	Temperatur furnace
Dh	12[mm]	0.012[m]	Diameter hidrolis
Kc	0.1256[1]	0.1256[1]	
Ke	0.089[1]	0.089[1]	
G	42[L/h]	(1.166667e-5)[m^3/s]	Laju alir volumetrik
A	22*0.04[m]*0.04[m]/7	0.005029[m^2]	Luas penampang reaktor
d	0.08[m]	0.08[m]	Diameter reaktor

Gambar 6. Constant pada COMSOL

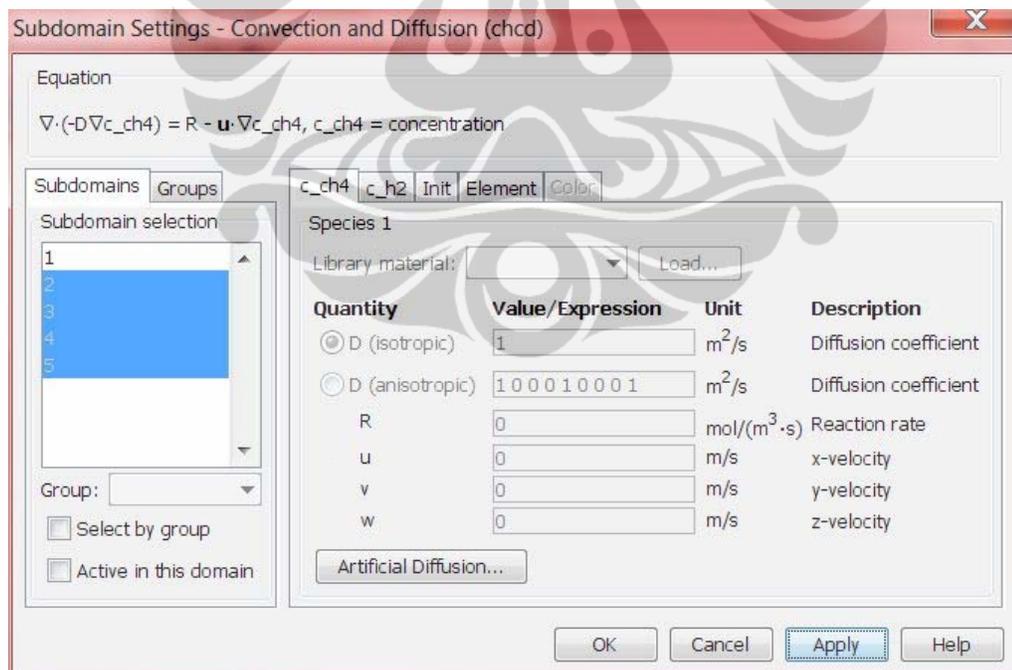
Name	Expression	Unit	Description
D_mix	(((a*(T/1[K])/sqrt(Tc_ch4*Tc_h2)))^b...	m^2/s	Difusivitas gas
k	(Cp_mix+(5*R))/(4*Mr_mix)*miu_mix	W/(m-K)	Konduktivitas termal fluida
Mr_mix	(Mr_ch4*x_ch4)+(Mr_h2*x_h2)	kg/mol	Berat molekul fluida
miu_mix	((miu_ch4*x_ch4*sqrt_Mr_ch4)+(miu_h2...	kg/(m-s)	Viskositas campuran
rho	p*Mr_mix/R/T	kg/m^3	Massa jenis campuran
Cp_mix	((Cp_ch4*x_ch4)+(Cp_h2*x_h2))/Mr_mix	J/(kg-K)	Kapasitas panas campuran
Cp_ch4	(19.87+5.021e-2*(T/1[K])+1.268e-5*(...	J/(mol-K)	Kapasitas panas metana
Cp_h2	(28.84+0.00765e-2*(T/1[K])-273.15)+...	J/(mol-K)	Kapasitas panas hidrogen
x_ch4	(c_ch4/(c_ch4+c_h2))	1	Fraksi mol metana
x_h2	(c_h2/(c_ch4+c_h2))	1	Fraksi mol hidrogen
rate_snoeck	((kMplus*KCH4*(P_ch4/1[bar])-(kMminus...	mol/(kg-s)	Laju reaksi Snoeck
P_ch4	x_ch4*p	Pa	Tekanan parsial metana
P_h2	x_h2*p	Pa	Tekanan parsial hidrogen
rate	rate_snoeck*WA	mol/(m^2-s)	Laju reaksi simulasi
rate_buwulan	(0.1894*(((P_ch4/1[atm])/((P_h2/1[atm]...	mol/(kg-s)	Laju reaksi Wulan1
rate_baru	(1.161*(10^8)*exp(-48000[J/mol]/R/T))...	mol/(kg-s)	Laju reaksi Wulan2
Q	rate*H	W/m^2	Panas yang dikonsumsi
kMplus	23444*exp(-59033[J/mol]/R/T)		
KCH4	0.21*exp(-143[J/mol]/R/T)		
kMminus	4389*exp(-60522[J/mol]/R/T)		
Kr	1.109e8*exp(-137314[J/mol]/R/T)		

Gambar 7. Scalar expression pada COMSOL

Pengaturan *subdomain setting* untuk neraca massa dapat dilihat pada Gambar 5 untuk *subdomain* fasa gas (skala reaktor) dan Gambar 8 untuk *subdomain* pelat (skala katalis). Tabel 2 meringkas semua input pada *subdomain setting*, baik skala reaktor maupun skala katalis.

Tabel 2 Pengaturan *Subdomain* Neraca Massa

<i>Subdomain</i>	<i>Quantity</i>	<i>c_ch4</i>	<i>c_h2</i>
1 (fasa gas)	D	D_mix	D_mix
	R	0	0
	u	u	u
	v	v	v
	w	w	w
2, 3, 4, 5 (pelat)	D	D_ss	D_ss
	R	0	0
	u	0	0
	v	0	0
	w	0	0



Gambar 8 Setting Neraca Massa untuk *Subdomain* Pelat

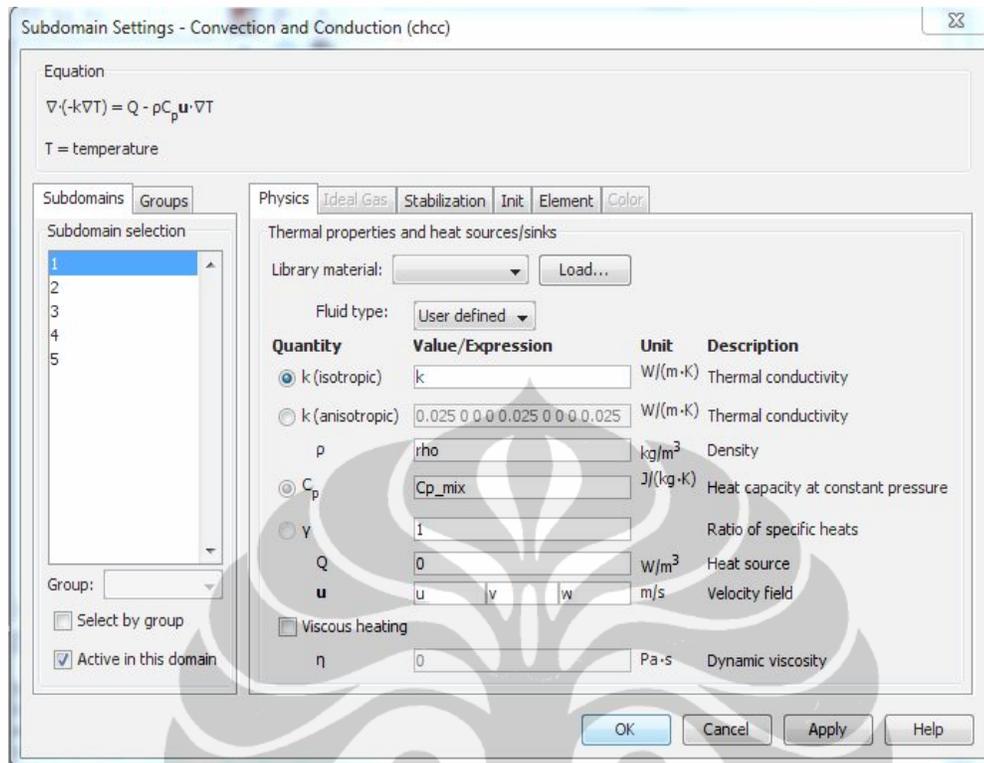
Seperti sudah disebutkan sebelumnya, reaksi terjadi di permukaan luar pelat, bukan di fasa gas. Dengan demikian, suku laju reaksi R pada *subdomain* fasa gas diberi nilai nol.

Karena pelat tidak berpori, massa tidak bertansportasi ke dalam pelat. Untuk merepresentasikan peristiwa ini, maka *domain*/bagian pelat dibuat menjadi tidak aktif

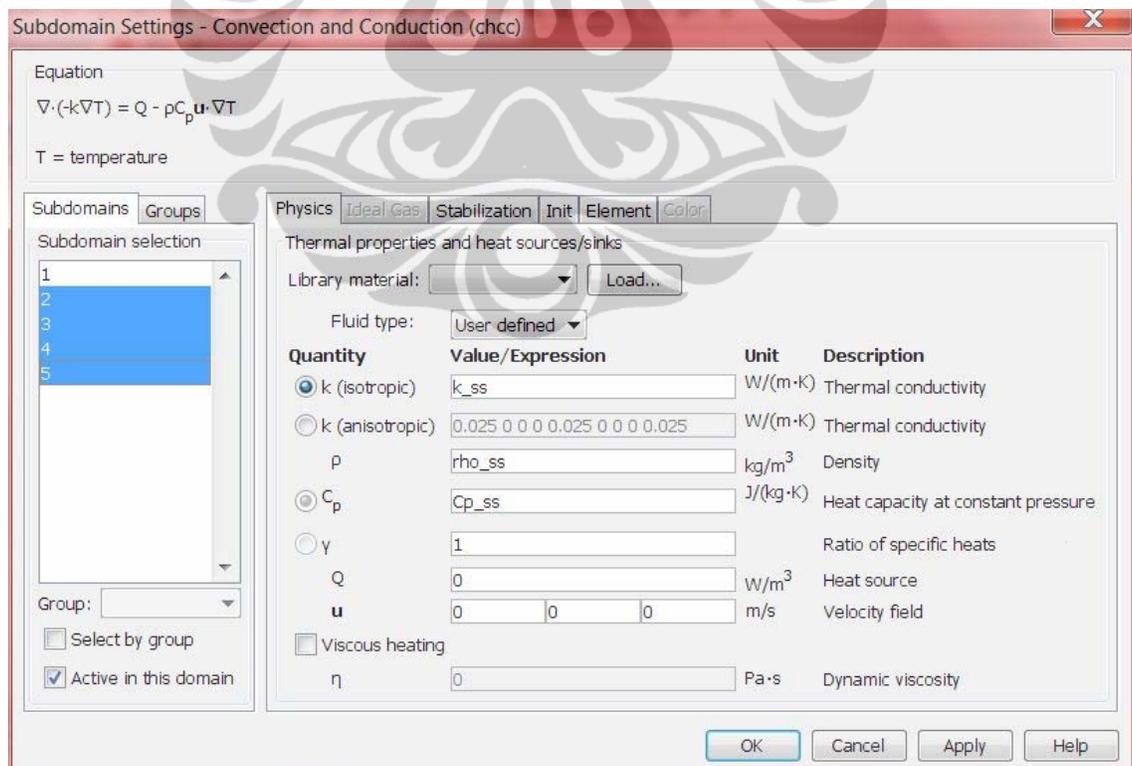
Untuk neraca energi nilai-nilai kuantitas pada Tabel 3 dimasukkan ke *subdomain setting* neraca energi, baik, *subdomain* fasa gas (Gambar 9) maupun *subdomain* pelat (Gambar 10).

Tabel 3 Pengaturan *Subdomain* Neraca Energi

<i>Subdomain</i>	<i>Quantity</i>	<i>Property</i>
1 (fasa gas)	k	k
	ρ	rho
	C_p	C_{p_mix}
	u	u
	v	v
	w	w
2, 3, 4, 5 (pelat)	k	k_ss
	ρ	ρ_ss
	C_p	C_{p_ss}
	u	0
	v	0
	w	0

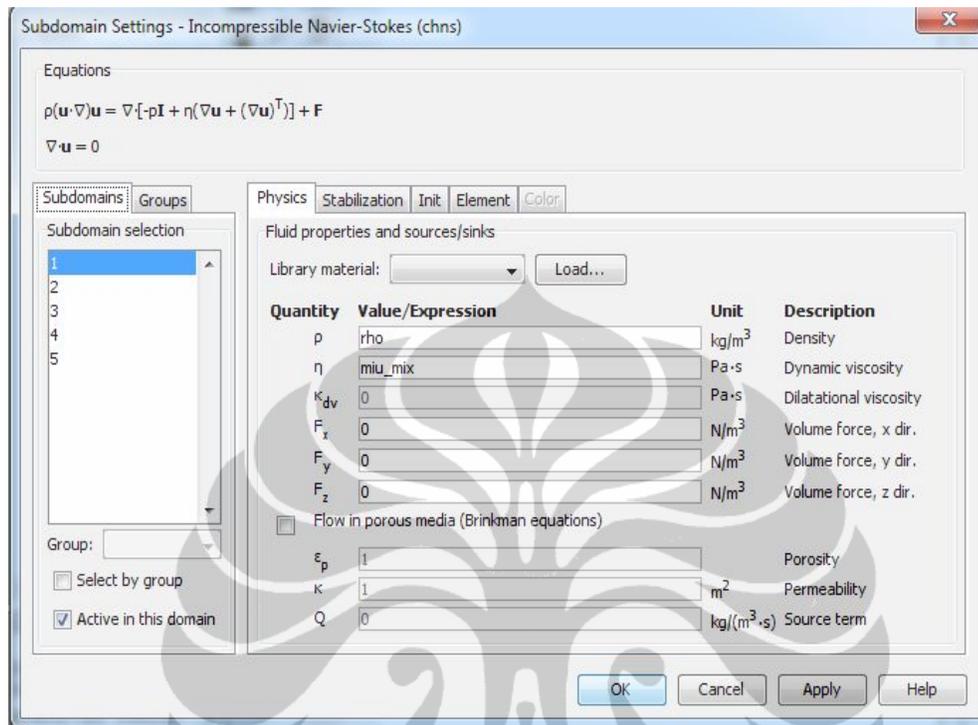


Gambar 9. Pengaturan Neraca Energi *Subdomain* Fasa Gas



Gambar 10. Pengaturan Neraca Energi *subdomain* pelat

Pengaturan *subdomain* dan *boundary* pada neraca momentum dapat dilihat pada Gambar 11 dan Tabel 4.



Gambar 11. *Subdomain Setting* Neraca Momentum

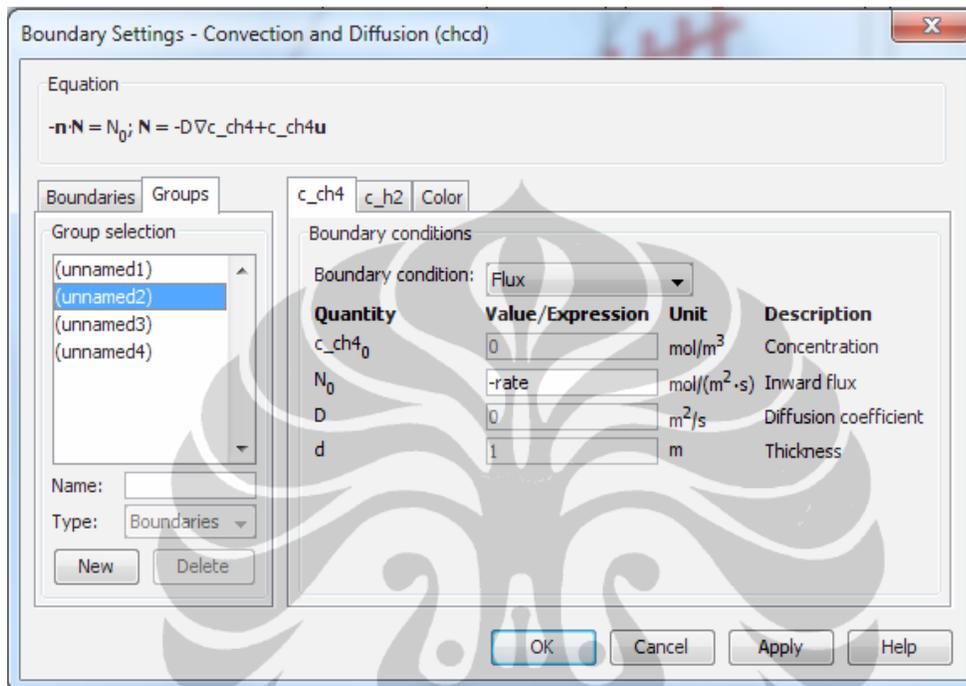
Tabel 4 Pengaturan *Subdomain* Neraca Momentum

<i>Subdomain</i>	<i>Quantity</i>	<i>Properties</i>
1 (fasa gas)	ρ	rho
	η	miu_mix
	F_x	0
	F_y	0
	F_z	0
2,3,4,5 (pelat)	<i>non – active</i>	

Non-active pada Tabel 4 berarti bahwa neraca momentum tidak aktif pada *subdomain* 2, 3, 4 dan 6, yaitu *subdomain* pelat.

Untuk mengatur kondisi batas, fasilitas yang digunakan adalah *boundary setting*.

Gambar 12 memperlihatkan tampilan *boundary setting* untuk neraca massa yang terbagi menjadi 4 kelompok. Pembagian kelompok beserta jenis dan nilai kondisi batasnya dapat dilihat pada Tabel 5.



Gambar 12. *Boundary setting* neraca massa

Tabel 5 Pengaturan Kondisi Batas Neraca Massa

<i>Boundary</i>	<i>Boundary condition</i>	Input (c_ch4)	Input (c_h2)
1, 2, 33, 34 (bidang simetri)	<i>Insulation/Symmetry</i>	-	-
3 (inlet)	<i>Concentration</i>	40,6[mol/m ³]	0 [mol/m ³]
4 (outlet)	<i>Convective Flux</i>	-	-
5-32, 35-41 (permukaan pelat)	<i>Flux</i>	-rate	2*rate

Boundary condition yang digunakan adalah sebagai berikut:

- *Insulation/Symmetry*

$$n \cdot N = 0; N = -D\nabla C + C \cdot u$$

Kondisi batas ini digunakan untuk bidang simetri. Pada bidang simetri fluks massa yang masuk dan meninggalkan bidang adalah sama.

- *Concentration*

$$C = C_0$$

dimana C_0 adalah konsentrasi awal.

Kondisi batas ini digunakan di inlet reaktor.

- *Convective Flux*

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

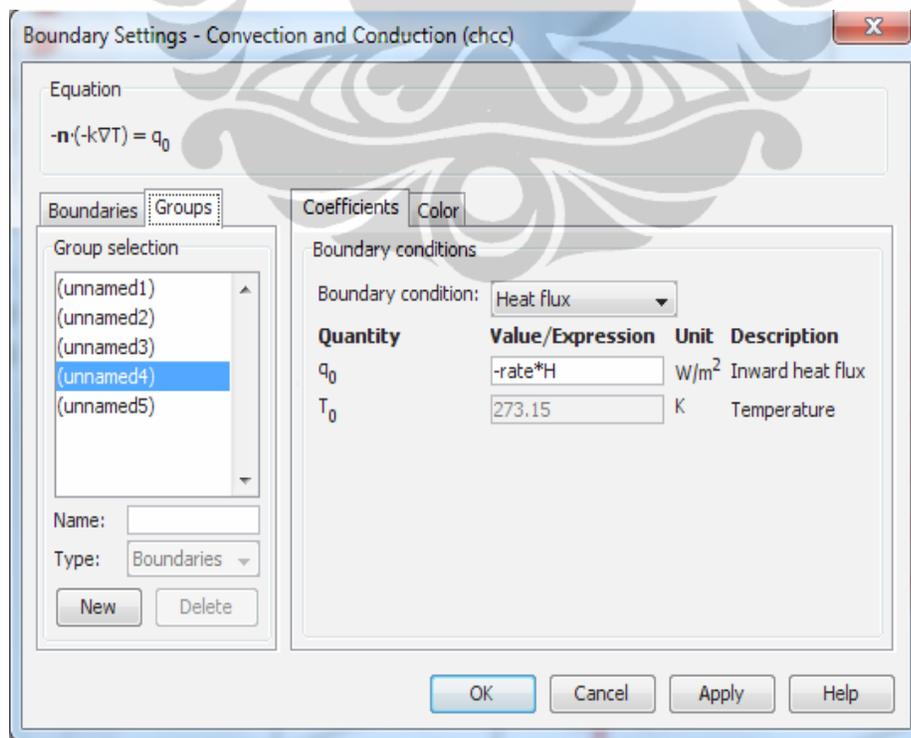
Kondisi batas ini digunakan di outlet reaktor. Pada outlet reaktor, fluks total hanya dipengaruhi oleh fluks konveksi, sedangkan fluks difusi diabaikan.

- *Flux*

$$-n \cdot N = N_0; N = -D\nabla C + C \cdot u$$

Kondisi batas ini digunakan untuk antarfasa gas-padat. Fluks total yang dari lapisan batas sama dengan fluks akibat reaksi di permukaan luar pelat.

Untuk neraca energi, *boundary setting* terdiri dari lima kelompok seperti terlihat pada Gambar 13. Pembagian kelompok beserta jenis dan nilai kondisi batasnya dapat dilihat pada Tabel 6.



Gambar 13. *Boundary Setting* Neraca Energi

Tabel 6. Pengaturan Kondisi Batas Neraca Energi

<i>Boundary</i>	<i>Boundary condition</i>	<i>Nilai</i>
3 (inlet)	<i>Temperature</i>	T_feed
4 (outlet)	<i>Convective flux</i>	
2 (dinding)	<i>Temperature</i>	T_wall
5,8,10,12,13,15,17,18,20,22,23 (permukaan pelat)	<i>Heat flux discontinuity</i>	-Q
1,6,7,9,11,14,16,19,21,24-32 (bidang simetri)	<i>Insulation/Symmetri</i>	

Boundary condition yang digunakan berikut persamaannya adalah:

- *Insulation/Symmetri*

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

Kondisi batas ini digunakan untuk bidang simetri dimana fluks panas yang masuk dan meninggalkan bidang simetri sama.

- *Temperature*

$$T = T_0$$

Kondisi batas ini digunakan di inlet dan dinding reaktor. T_0 adalah suhu dinding reaktor yang besarnya sama di seluruh dinding, atau suhu inlet yang besarnya juga sama di seluruh bidang inlet reaktor.

- *Convective Flux*

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

Kondisi batas ini digunakan di outlet reaktor. Di outlet reaktor fluks panas adalah fluks konveksi.

- *Heat Flux Discontinuity*

$$-n(q_1 - q_2) = q_0; q_i = -k_i \nabla T_i$$

Ini adalah kondisi batas di antarfasa gas-padat dimana q_0 adalah panas reaksi $-Q$.

Boundary condition neraca momentum dapat dilihat pada Tabel.7.

Tabel 7 Pengaturan Kondisi Batas Neraca Momentum

<i>Boundary</i>	<i>Boundary condition</i>	Nilai
3 (inlet)	<i>Inlet, velocity</i>	u_feed
4 (outlet)	<i>Outlet, pressure</i>	1[atm]
2 (dinding)	<i>Wall, no slip</i>	
5,8,10,12,13,15,17,18,20,22,23 (permukaan pelat)	<i>no slip</i>	
1,6,7,9,11,14,16,19,21,24-32 (bidang simetri)	<i>Symmetry boundary</i>	

Boundary condition yang digunakan berikut persamaannya adalah:

- *Wall, no slip*

$$u = 0$$

Persamaan ini menunjukkan bahwa tidak ada kecepatan pada dinding pelat.

- *Inlet, velocity*

$$u = -U_0 \mathbf{n}$$

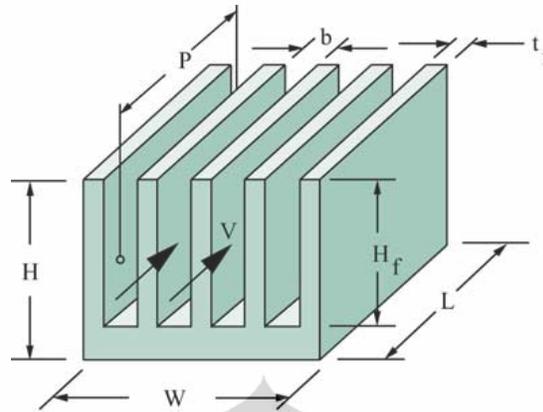
Kondisi batas ini menunjukkan bahwa di inlet reaktor fluida mengalir ke arah yang tegak lurus dengan bidang batas (inlet) dengan nilai U_0 .

- *Outlet, pressure*

$$p = p_0$$

Di outlet reaktor, kondisi batas yang dipilih adalah tekanan. Jatuh tekan dari inlet ke outlet reaktor, yang dihitung dengan menggunakan Persamaan Ergun. Perbedaan tekanan outlet dengan tekanan input sangat kecil sehingga input tekanan di outlet reaktor diasumsikan sama dengan tekanan inlet.

Persamaan empiris untuk menghitung *pressure drop* dari reaktor berkatalis terstruktur bentuk pelat, peneliti mendekati *pressure drop* dari sirip bentuk pelat untuk menurunkan panas (*plate fin heat sink*) seperti ditunjukkan Gambar 14.



Gambar 14 *Plate Fin Heat Sink* [2]

Untuk menghitung *pressure drop* sepanjang sirip ini digunakan persamaan Ergun

$$\Delta P = \left(K_c + 4 \cdot f_{app} \cdot \frac{L}{D_h} + K_e \right) \cdot \rho \frac{V^2}{2}$$

dimana,

L = panjang sirip dalam arah aliran

D_h = diameter hidrolik

V = laju alir rata-rata

Diameter hidrolik kira-kira sama dengan $2b$ dimana b adalah jarak antar pelat yang menggunakan persamaan

$$b = \frac{W - N_{fin} \cdot t_f}{N_{fin} - 1}$$

dimana,

N_{fin} = jumlah sirip

t_f = tebal sirip

W = tebal sirip dari sirip teratas hingga sirip terbawah

Koefisien K_c dan K_e mewakili kehilangan tekanan yang disebabkan *sudden contraction* dan *sudden expansion* dari aliran yang memasuki dan meninggalkan pelat. Koefisien ini dapat ditentukan dari persamaan

$$K_c = 0,42 \cdot (1 - \sigma^2)$$

dan

$$K_e = (1 - \sigma^2)^2$$

dimana nilai σ dapat ditentukan dari persamaan

$$\sigma = \frac{1 - N_{fin} \cdot t_f}{W}$$

Kecepatan rata-rata yang digunakan pada persamaan akan dihubungkan dengan laju alir volumetrik, G dengan persamaan

$$V = \frac{G}{N_{fin} \cdot b \cdot H_f}$$

Friksi untuk aliran laminar yang berkembang secara hidrodinamis berhubungan dengan faktor friksi untuk aliran yang berkembang penuh dan dapat dihitung dengan persamaan

$$f_{app} = \frac{\left[\left(\frac{3,44}{\sqrt{L^*}} \right)^2 + (f \cdot Re)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{Re}$$

dimana L^* ,

$$L^* = \frac{L/D_h}{Re}$$

dan bilangan Reynold dari persamaan

$$Re = \frac{\rho \cdot V \cdot D_h}{\mu}$$

dan faktor friksi untuk aliran laminar yang berkembang penuh adalah

$$f = \frac{24 - 32,527 \cdot \lambda + 46,721 \cdot \lambda^2 - 40,829 \cdot \lambda^3 + 22,954 \cdot \lambda^4 - 6,089 \cdot \lambda^5}{Re}$$

dimana,

$$\lambda = b/H_f$$

- *Symmetry boundary*

$$n \cdot u = 0, t \cdot [-pI + \eta(\nabla u + (\nabla u)^T)]n = 0$$

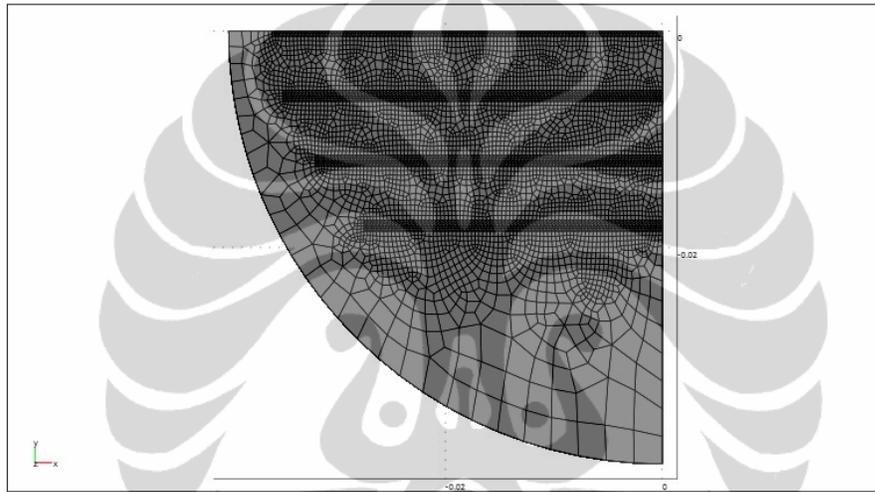
Kondisi batas ini berlaku untuk bidang simetri pada sistem.

6.3 Pembuatan *mesh*

Untuk memecahkan persoalan aliran fluida, salah satu yang penting diperhatikan dalam simulasi *computational fluid dynamics* (CFD) adalah pembentukan *grid/mesh*. Hasil keluarannya berupa bentuk pemetaan pada geometri reaktor yang telah dibuat sebelumnya..

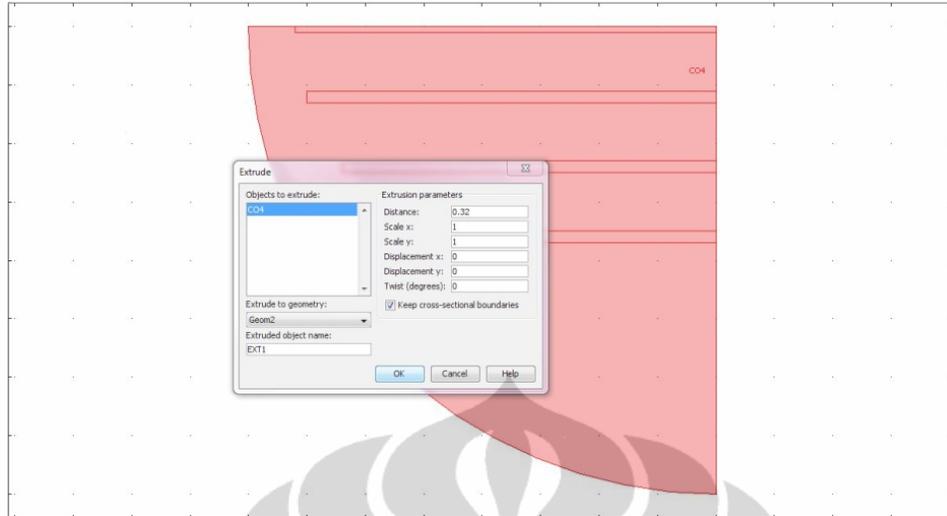
Tata cara pembuatan mesh adalah sbb:

1. Tahap pembuatan meshing menjadi bagian dalam pembuatan geometri yaitu melalui mode *Selected Mesh*, dengan membuat meshing pada pelat terlebih dahulu kemudian dilanjutkan dengan pembuatan meshing untuk reaktor. Keterbatasan spesifikasi komputer membuat reaktor dibuat menjadi $\frac{1}{4}$ reaktor. Hasil meshing terlihat pada Gambar 15.



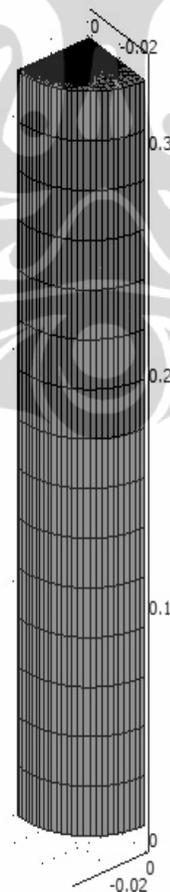
Gambar 15 Meshing Geometri $\frac{1}{4}$

2. Untuk mengubah geometri dari 2 dimensi menjadi 3 dimensi dilakukan melalui teknik *extrude mesh* dengan jarak/*distance* 0.32 m. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 16.



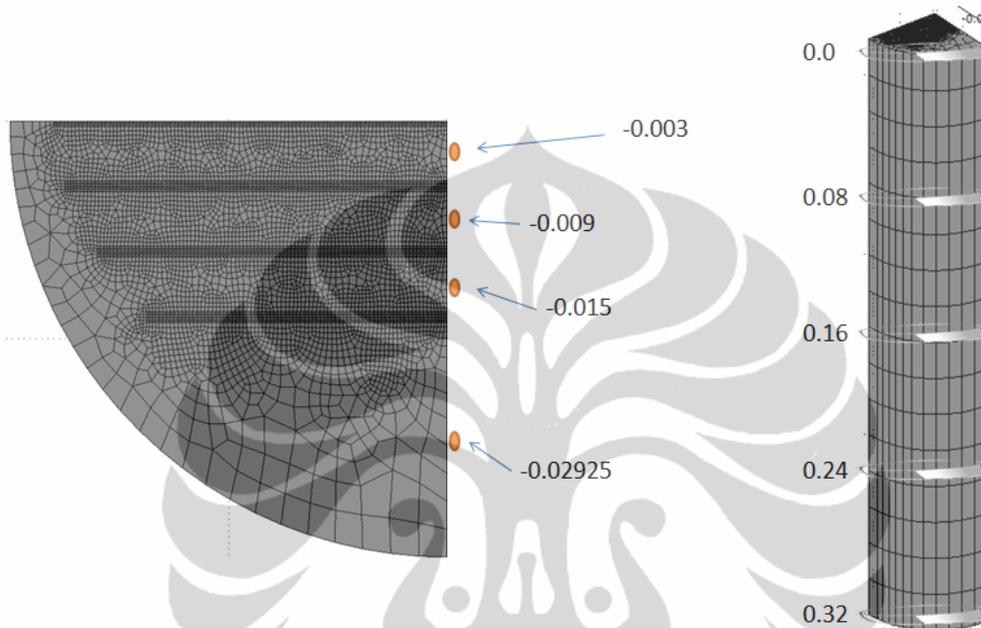
Gambar 16 Proses Perubahan Menjadi 3 Dimensi

3. Geometri reaktor 3 dimensi dalam Gambar 17 siap untuk dimasukkan kondisi batas.



Gambar 17 Geometri dan *Mesh* Reaktor 3 Dimensi

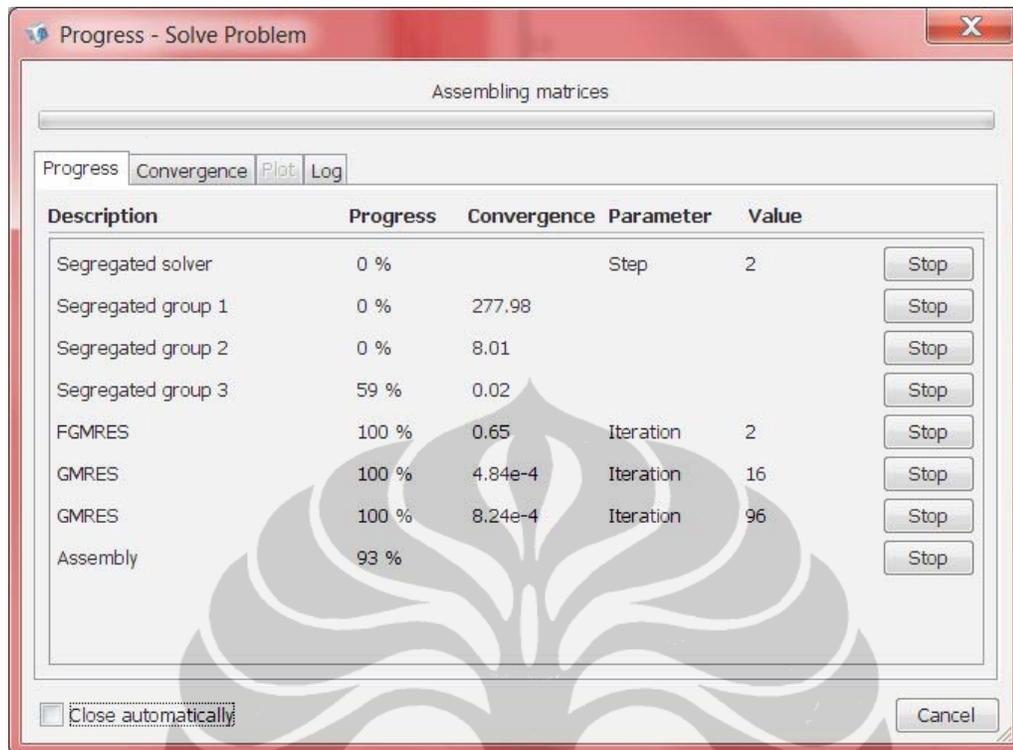
Titik-titik sampel yang digunakan dapat dilihat pada Gambar 18. Tujuan digunakannya suatu model adalah untuk membuat persamaan matematis dari suatu fenomena. Validasi terhadap data eksperimen dapat dilakukan untuk melihat apakah model yang ada sudah valid.



Gambar 18 Pembentukan *grid* dan titik-titik sampel yang digunakan dalam simulasi

6.4 Perhitungan

Dalam COMSOL, program tersebut melakukan perhitungan berdasarkan metode iterasi yang telah ditetapkan/dipilih sebelum menjalankan program. Dalam program kali ini, jenis metode perhitungan yang digunakan adalah *Segregated Solver* dengan FGMRES untuk momentum, GMRES untuk energi dan massa. Perhitungan oleh program dilakukan hingga konvergensi mencapai 100%. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 19 berikut.



Gambar 19 Proses perhitungan dalam simulasi

Verifikasi model merupakan langkah yang dibutuhkan agar program COMSOL Multiphysics ini dapat dijalankan. Ada banyak hal-hal teknis yang dapat mengganggu program COMSOL untuk dijalankan. 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, dapat dilihat pada Tabel 8.

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 *initial value* yang dimasukkan melebihi dari *range* tertentu sehingga program tidak dapat mencari solusi.
- Ketika terjadi *error 4001*, maka dari *mesh*, harus dipilih jenis *meshing* yang sesuai (*extremely fine, extra fine, fine, normal, coarse, extra coarse, extremely coarse*). 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.

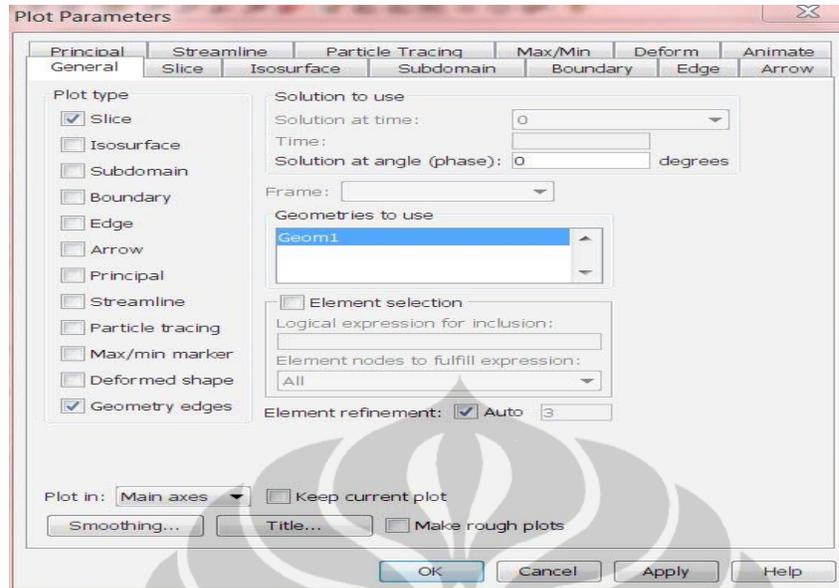
- Ketika terjadi pesan *error undefined value*, maka *initial value* harus diganti. Ini terjadi karena *initial value* yang dimasukkan adalah 0. Hal ini disebabkan adanya persamaan yang dibagi dengan 0 sehingga mendapatkan nilai yang tak dapat terdefinisikan. Jika *initial value* ≈ 0 , maka dibuat *initial value* dengan nilai minimal 10^{-6} sesuai dengan ketentuan COMSOL.

Tabel 8 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>

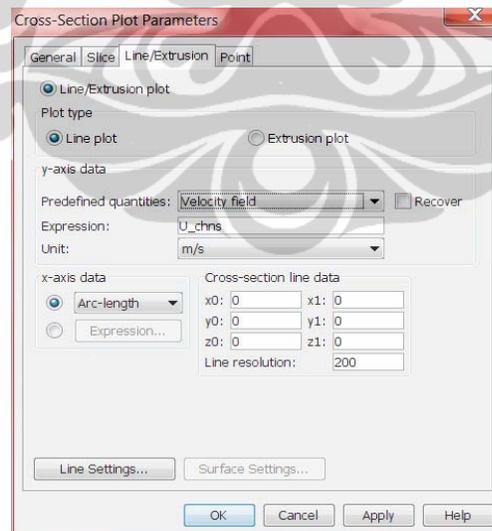
6.5 *Postprocessing* dan visualisasi

Untuk menampilkan hasil simulasi dalam bentuk pewarnaan maupun garis dilakukan melalui menu *Postprocessing*. Bila ingin visualisasi hasil dalam bentuk warna dapat dilanjutkan dengan menu *Plot Parameters* seperti terlihat dalam Gambar 20.



Gambar 20 Proses visualisasi dengan warna

Apabila visualisasi hasil dalam bentuk garis maka dapat dilanjutkan dengan menu *Cross-Section Plot Parameters* dengan sumbu-x sebagai panjang atau radius reaktor dan sumbu-y sebagai profil-profil yang diinginkan. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 21 berikut.



Gambar 21 Proses visualisasi dengan garis

6.7 Validasi Model

Validasi model dilakukan dengan cara membandingkan hasil model dan data hasil eksperimen [1] berupa kriteria konversi metana dan yield hidrogen. Hasil eksperimen mendapatkan konversi metana adalah 59,90% dan yield hidrogen adalah 69,84%. Parameter kesalahan yang dapat diterima lebih kecil dari 10 % (< 10%).

Daftar Acuan :

1. Muharam, Y., W.W. Purwanto, and Slamet, *Pengembangan Sistem Produksi Gas Hidrogen Sebagai Energi Masa Depan*. 2010, Dana Dikti Hibah Penelitian Pascasarjana 2009-2011.
2. Simons, R. *Estimating Parallel Plate-fin Heat Sink Pressure Drop*. Juni1, 2010]; <http://www.electronics-cooling.com/2003/05/estimating-parallel-plate-fin-heat-sink-pressure-drop/>.

DAFTAR RIWAYAT HIDUP

1. Nama Lengkap : Ir. Praswasti Pembangun Dyah
Kencana Wulan, MT.
2. NIM : 0806400926
3. Pangkat dan Golongan Ruang : Pembina / IV/a
4. Tanggal Lahir / Umur : 6 Mei 1968 / 43 tahun
5. Tempat Lahir : Jakarta
6. Jenis Kelamin : Wanita
7. Agama : Islam
8. Status Pernikahan : Menikah
9. Alamat Kantor : Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknik Universitas
Indonesia Kampus Baru UI-Depok
16424
10. No Telepon/Fax : 021-7863516 / 021-7863515
11. E-mail : wulan@che.ui.ac.id



RIWAYAT PENDIDIKAN

- | | | |
|---|---|------------|
| 1 | SD Yapenka Jakarta Selatan | Lulus 1980 |
| 2 | SMPN 68 Jakarta Selatan | Lulus 1983 |
| 3 | SMAN 34 Jakarta Selatan | Lulus 1986 |
| 4 | Teknik Gas dan Petrokimia
Fakultas Teknik Universitas Indonesia | Lulus 1991 |
| 5 | Program Pasca Sarjana Bidang Ilmu Teknik Fakultas
Teknik Universitas Indonesia (PPSBIT-FTUI) | Lulus 1996 |

PUBLIKASI

Jurnal International

1. Praswasti PDK Wulan, Yuswan Muharam, Widodo W. Purwanto, Kinetics Study on Catalytic Decomposition of Methane Using Parallel Flat Plate Structured Catalyst Reactor, International Journal of Chemical Engineering Research dengan ISSN 0975 – 6442 Volume 2, Number 2 (2010), pp. 231–241.
2. Praswasti PDK Wulan, Yuswan Muharam, Widodo W. Purwanto, Shantya Shafa, Eniya Listiani, The Effect Of Reaction Time To The Quality Of Hydrogen And Carbon Nanotubes Produced Through Catalytic Decomposition Of Methane, Journal of Sustainable Energy and Environment volume 2 issue 1 pp 7-10, January-March 2011
3. Praswasti PDK Wulan, Widodo W. Purwanto, Yuswan Muharam, Intrinsic Kinetic Model For Catalytic Decomposition Of Methane To Produce Carbon Nanotubes On

Ni-Cu-Al Catalyst, Journal Natural Gas Chemistry (tahap review, submit tanggal 13 Juni 2011).

4. Yuswan Muharam, Widodo Wahyu Purwanto, Praswasti PDK Wulan, Growth Phenomena of Nanokarbon In Flat Plates Structured Catalysts, Draft Jurnal untuk disubmit ke International Journal of Engineering and Science.

Jurnal Nasional

1. Praswasti PDK Wulan, Yuswan Muharam, Widodo Wahyu Purwanto, Kinetika Mikro Dekomposisi Metana Menjadi Karbon Nanotube Pada Permukaan Katalis Ni-Cu-Al, Jurnal Reaktor (tahap review, submit tanggal 2 September 2010)
2. Widodo Wahyu Purwanto, Praswasti PDK Wulan, Shantya Shafa Paramitha, Aplikasi Ultrasonik Dan Microwave Untukmemurnikan Karbon Nanotube Yang Disintesis dengan Metode Dekomposisi Metana, Jurnal Purifikasi (tahap review, submit tanggal 6 Mei 2011).

Seminar Internasional:

1. Praswasti PDKW, Yuswan Muharam, Widodo W. Purwanto, Eniya Listiani, Shantya Paramita, The Effect Of Reaction Time To The Quality Of Hydrogen And Carbon Nanotubes Produced Through Catalytic Decomposition Of Methane, Universitas Gajah Mada (UGM) 23-26 November 2009.
2. Mahmud Sudibandriyo, Widodo W. Purwanto, Praswasti PDK Wulan, Hydrogen Adsorptive Storage Using Nanotube Carbon Adsorbens, The 1st International Seminar on Fundamental & Application Of Chemical Engineering (ISFACHe 2010), Bali, Indonesia, November 3-4, 2010.
3. Praswasti PDKW, Yuswan Muharam, Widodo W. Purwanto, Production Of CO₂-Free Hydrogen And Nanocarbon Using Carbon Foam-Supported Nickel Catalyst, Quality in Research 2011, Bali 4-7 Juli 2011.

Seminar Nasional:

1. Praswasti PDKW, Yuswan Muharam, Widodo W. Purwanto, Eniya Listiani, RizkaYulina, Studi Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana Menjadi Hidrogen dan Karbon Nanotube Menggunakan Reaktor Katalis Terstruktur Tipe Gauze, Seminar Nasional Teknik Kimia APTEKINDO, 25-26 Oktober 2009.
2. Praswasti PDKW, Yuswan Muharam, Widodo W. Purwanto, Kinetics Of Methane Decomposition Using Plate Structured Catalyst Reactor, National Seminar On Applied Technology, Science and Arts, (1st APTECS) Graha ITS, Kampus ITS, Sukolilo, Surabaya, 22 Desember 2009
3. Praswasti PDK Wulan, Yuswan Muharam, Anindya Adiwardhana, Widodo W Purwanto, Parameter Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana Menjadi Karbon Nanotube dengan Katalis Ni-Cu-Al, Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo, Bandung, 26-27 Oktober 2010.