



UNIVERSITAS INDONESIA

**IDENTIFIKASI *CARBON LOSS* PADA PRODUKSI
CARBON NANOTUBE (CNT) SKALA PILOT
MENGUNAKAN REAKTOR GAUZE**

SKRIPSI

**NOVRI YENI
0806333392**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM S1 REGULER
DEPOK
JUNI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Novri Yeni

NPM : 0806333392

Tanda tangan :



Tanggal : 28 Juni 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Novri Yeni
NPM : 0806333392
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Identifikasi *Carbon Loss* Pada Produksi CNT (*Carbon nanotube*) Skala Pilot Menggunakan Reaktor Gauze

Telah berhasil dipertahankan di depan dewan penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

Pembimbing I : Dr. Ir. Praswasti PDK Wulan, MT

(*Praswasti PDK Wulan*)

Pembimbing II: Prof. Dr. Ir. Widodo W Purwanto, DEA

(*Widodo W Purwanto*)

Penguji I : Dr.Ir.Tania Surya Utami, MT

(*Tania Surya Utami*)

Penguji II : Ir. Mahmud Subandriyo, MSc. Phd

(*Mahmud Subandriyo*)

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

(*Yuswan Muharam*)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 28 Juni 2012

UCAPAN TERIMA KASIH

Puji dan syukur kepada Allah SWT atas berkat dan rahmat-Nya skripsi ini dapat diselesaikan tepat pada waktunya. Skripsi ini disusun untuk memenuhi sebagian persyaratan akademis dalam meraih gelar Sarjana Teknik di Program Studi Teknik Kimia pada Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Pada penulisan skripsi ini, penulis mendapatkan banyak bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak. Pada kesempatan ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr.Ir. Praswasti PDK Wulan, MT dan Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku pembimbing dalam penelitian ini, yang selalu bersedia memberikan arahan dan berbagai pelajaran dalam penyelesaian skripsi ini
2. Seluruh keluarga Ayah, ibu, Kak Surya, Elfi, Ifo dan Yusran atas segala perhatian, doa dan motivasinya untuk menyelesaikan skripsi ini tepat waktu.
3. Kang Jajat, Mang Ijal dan Mas Eko dalam memberikan bantuan perbaikan alat, penyediaan bahan dan masukan selama berada di laboratorium.
4. Bernadet Valentin sebagai rekan satu pembimbing atas bantuan dan kerja samanya selama penelitian, Kak Dian, Yosmarina, Najma, Mia, Kak Adit, Kak Indri, Eldo, Arifin, dan teman-teman seperjuangan di RPKA atas bantuan, semangat dan kerja samanya
5. Mas Opik atas bantuannya dalam mencari literatur serta Mas Sriyono atas segala bantuannya dalam pelaksanaan penelitian ini
6. Serta semua pihak yang telah banyak membantu yang tidak dapat penulis sebutkan satu-persatu.

Penulis menyadari bahwa masih terdapat banyak kekurangan dalam penulisan skripsi ini. Untuk itu, saran dan kritik sangat diharapkan penulis untuk memperbaiki penulisan di masa mendatang. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan.

Depok, Juni 2012

Penulis

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

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

Nama : Novri Yeni
NPM : 0806333392
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

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

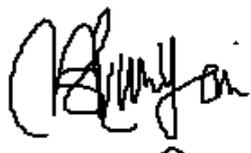
IDENTIFIKASI *CARBON LOSS* PADA PRODUKSI *CARBON NANOTUBE* (CNT) SKALA PILOT MENGGUNAKAN REAKTOR GAUZE

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 28 Juni 2012

Yang menyatakan,



(Novri Yeni)

ABSTRAK

Nama : Novri Yeni
Program Studi : Teknik Kimia
Judul :

Identifikasi *Carbon loss* Pada Produksi *Carbon nanotube* (CNT) Skala Pilot Menggunakan Reaktor Gauze

Carbon loss dengan besar lebih dari 65% menjadi kendala utama dalam produksi CNT skala pilot menggunakan reaktor gauze. Identifikasi *carbon loss* dilakukan dengan menganalisis kemungkinan penyebab *carbon loss* seperti *error* pada pengukuran laju alir produk, evaluasi perubahan laju alir umpan karena adanya katalis dan penumbuhan CNT dalam reaktor, analisis komposisi gas produk dengan GC FID dan kemungkinan terbawanya karbon sebagai partikulat dalam aliran produk. Hasil penelitian menunjukkan bahwa *carbon loss* awal sebelum dianalisis dengan metoda diatas jauh lebih kecil dari penelitian sebelumnya yaitu 27,64%. Hal ini dikarenakan laju alir umpan telah dikalibrasi dengan kondisi reaktor berisi katalis bukan reaktor kosong. *Carbon loss* mencapai 69,14% jika laju umpan yang digunakan pada perhitungan adalah hasil kalibrasi saat reaktor kosong. Adanya katalis menyebabkan laju alir umpan yang masuk lebih kecil 28% dari saat kondisi kosong. *Error* laju alir produk karena pengukuran dengan bubble soap memberikan *error* perhitungan *carbon loss* $\pm 4,14\%$. Perubahan laju alir umpan karena penumbuhan CNT dalam reaktor mengurangi besarnya *carbon loss* sebanyak 4,97%. Sedangkan terdeteksinya hidrokarbon skunder dengan GC FID selama produksi CNT berlangsung mengurangi *carbon loss* sebesar 5,41%. Selain itu, partikulat yang dibawa oleh aliran produk sangat sedikit dan hanya mengoreksi *carbon loss* sebesar 0,05%. Dengan memperhitungkan semua faktor diatas, besarnya *carbon loss* pada penelitian ini adalah $(16,23 \pm 4,14)\%$. Jika diasumsikan 4,14% *carbon loss* disebabkan oleh *error* selama pengukuran laju produk maka besarnya *carbon loss* adalah 12,09% . Artinya lebih dari 57% *carbon loss* pada penelitian ini telah teridentifikasi.

Kata kunci: CNT, Dekomposisi metana, *carbon loss*, analisis *error*, nanopartikulat, hidrokarbon skunder, GC FID.

ABSTRACT

Name : Novri Yeni
Mayor : Chemical Engineering
Title :

Identification of Carbon loss during pilot scale of Carbon nanotube (CNT) Production by Gauze Reactor

Carbon loss by more than 65% was the major obstacles to the pilot-scale production of CNTs using gauze reactor. Therefore in this study, to be identified by analyzing the possible causes of carbon loss, such as error of product flow rate due to measurement of bubble soap and possible of feed flow rate changes due to the catalyst presence and the CNT growth in the reactor, analysis of product composition by GC FID and analysis the possibility of particulate carbon in gas products was identified too by using glass fiber filters. The results showed that the initial carbon loss calculation before prior to be analyzed by the above method was much smaller than previous studies, namely 27.64%. This is because feed flow rate has been calibrated with the condition of the reactor containing the catalyst instead of an empty reactor. Carbon loss will reach 69.14% if the feed rate used in the calculation was calibration results when the reactor is empty. This is because the catalyst in the reactor led to feed flow rate less 28% of the total discharge current when the empty reactor. Product flow rate error due to measurement of bubble soap give error in the carbon loss calculation up to $\pm 4.14\%$. Changes in feed flow rate because the growth of CNTs in the reactor reduce the amount of carbon loss as much as 4.97%. While the detection of secondary hydrocarbons by GC FID during CNT production reduces carbon loss up to 5,41%. In addition, particulate matter carried by the flow of products is very little and only give carbon loss corrected for 0.05%. Taking into account all the factors above, the amount of carbon loss in this study were $16.23 \pm 4.14\%$. If we assume 4,14% carbon loss was caused by error occurred during the study, the amount of carbon loss is 12.09%. This means that more than 57% carbon loss in this study have been identified.

Kata kunci: carbon nanotube (CNT), carbon loss, error analysis, carbon particulate, hydrocarbon skunder, GC FID.

DAFTAR ISI

UCAPAN TERIMA KASIH -----	v
ABSTRAK -----	vii
ABSTRACT -----	viii
DAFTAR ISI-----	ix
DAFTAR GAMBAR -----	xi
DAFTAR TABEL-----	xiii
BAB I -----	1
PENDAHULUAN-----	1
1.1 Latar Belakang -----	1
1.2 Rumusan Masalah-----	3
1.3 Tujuan Penelitian-----	3
1.4 Batasan Masalah -----	3
1.5 Sistematika Penelitian -----	4
BAB II -----	5
TINJAUAN PUSTAKA -----	5
2.1 Carbon Nanotube (CNT) -----	5
2.2 Proses Produksi CNT -----	5
2.3 Reaktor Katalis Terstruktur untuk Dekomposisi Metana -----	7
2.3 Katalis Fe Mo MgO untuk Dekomposisi Katalitik Metana-----	9
2.4 Neraca Massa dan Carbon loss Pada Proses Produksi CNT-----	10
2.5 Analisis Kesalahan (Error) Pada Pengukuran-----	14
2.6 Evaluasi Aliran Keluaran Reaktor selama Sintesis CNT-----	16
2.7 Gas Chromatography dengan Thermal conductivity detector (TCD) dan Flame ionization detector (FID) -----	18
2.8 Aerosol filter untuk Nanoparticulates Collector-----	19
BAB III -----	22
METODE PENELITIAN-----	22
3.1 Tahap Penelitian-----	22
3.2. Alat dan Bahan -----	23
3.3. Prosedur Penelitian-----	24
3.4 Teknik Pengolahan dan Analisis Data Carbon loss-----	28

3.4.1	Perhitungan Awal Neraca massa dan Carbon loss -----	28
3.4.2	Menghitung error laju alir produk (error Q_{produk}) karena pengukuran bubble soap-----	28
3.4.3	Mengkoreksi laju alir umpan karena pengaruh adanya katalis dan penumbuhan CNT dalam reaktor -----	30
3.4.4	Perhitungan Komposisi Gas Keluaran GC dari data CG FID dan TCD dan pengaruhnya terhadap Carbon loss -----	31
3.4.5	Menghitung Partikulat Karbon pada Filter-----	32
3.4.6	Menghitung neraca massa karbon dan carbon loss keseluruhan ----	32
3.4.7	Perhitungan konversi reaktor dan yield karbon -----	32
BAB IV -----		33
HASIL DAN PEMBAHASAN -----		33
4.1	Perhitungan Neraca Massa Awal dan Carbon loss -----	33
4.2	Pengaruh Error Laju Alir Produk karena Pengukuran Bubble soap Terhadap Carbon loss -----	35
4.3	Pengaruh Perubahan Laju Alir Umpan karena penumbuhan CNT Dalam Reaktor terhadap Carbon loss -----	36
4.4	Analisis Gas Keluaran Reaktor dengan GC FID dan Pengaruhnya terhadap Perhitungan Carbon loss -----	40
4.5	Analisis ada tidaknya partikulat pada aliran keluaran reaktor dan pengaruhnya terhadap Carbon loss -----	43
4.6	Neraca Massa Karbon dan Carbon loss Keseluruhan -----	45
4.7	Konversi dan Yield Reaksi Dekomposisi metana -----	49
KESIMPULAN DAN SARAN -----		51
5.1.	Kesimpulan-----	51
5.2.	Saran -----	52
DAFTAR PUSTAKA-----		53
LAMPIRAN -----		56

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Aplikasi Carbon nanotube -----	5
Gambar 2. 2 Konversi kesetimbangan metana pada tekanan 1 atm dan umpan 100% metana-----	7
(Ogihara et al, 2006) -----	7
Gambar 2.3 Substrat anyaman kawat (gauze) baja sebelum (a) dan-----	7
(b) setelah dibentuk -----	7
Gambar 2.4 Reaktor katalis terstruktur sebelum reaksi -----	7
(c) dan (d, e) setelah reaksi-----	7
Gambar 2.5 Hasil SEM nanotube karbon-----	8
Gambar 2.6 Reaktor berkatalis terstruktur untuk produksi CNT di DTK-UI-----	9
Gambar 2.7 Carbon loss pada produksi CNT skala pilot menggunakan reaktor gauze-----	9
Gambar 2.8 Neraca massa pada produksi CNT menggunakan reaktor gauze-----	10
Gambar 2.9 hubungan waktu vs laju massa karbon pada produksi CNT (Siregar, 2010)-----	13
Gambar 2.10 Konsentrasi dan distribusi diameter partikulat pada produksi MWCNT. L-tem A: suhu rendah, menggunakan substrat; L-temp B: suhu rendah, tanpa substrat; H-temp B : suhu tinggi tanpa substrat (Tsai et al., 2009)-----	16
Gambar 2.11 Hasil analisis komposisi gas keluaran dengan MS (a) dan GC (b) saat pertumbuhan SWCNT melalui reaksi dekomposisi metana pada T =725oC selama 5 menit pertama (Harutyunyan et al. ,2009)-----	17
Gambar 2.12 Komponen utama GC-----	18
(diakses dari http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/GC.html)-----	18
Gambar 2.13 laju pemisahan pada sistem filter sebagai fungsi diameter partikel-20 (Zievers; Lexikon Verbrennungsmotoren Partikel)-----	20
Gambar 2.14 Efisiensi filter sebagai fungsi diameter partikel dan mekanisme penyaringan.-----	21
(Brück et al., 2006)-----	21
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian Untuk identifikasi Carbon loss Selama Sintesis CNT -----	22

Gambar 3.2 Massflow controller untuk mengontrol laju alir umpan -----	23
Gambar 3.3 Reaktor untuk produksi CNT skala pilot -----	23
Gambar 3.4 Filter media dan filter holder untuk menyaring nanopartikel -----	23
Gambar 3.5 (a) GG FID Shimadzu 2014 (b) GC TCD Shimadzu 8-A -----	24
Gambar 3.6 Katalis terstruktur (Anggi, 2011)-----	25
Gambar 4.1 Laju massa karbon masuk dan keluar selama reaksi berlangsung----	33
Gambar 4.2 Laju massa hidrogen masuk dan keluar selama reaksi berlangsung -	34
Gambar 4.3 Hubungan Laju alir terhadap kesalahan relatif pengukuran-----	35
Gambar 4.4 Kalibrasi laju alir umpan saat reaktor berisi substrat katalis -----	36
Gambar 4.5 Kalibrasi laju alir umpan setelah reaksi saat reaktor berisi substrat katalis yang ditumbuhi oleh CNT-----	37
Gambar 4.6. Hasil kalibrasi laju alir umpan dengan kondisi reaktor kosong, berisi katalis dan setelah reaksi (katalis ditumbuhi CNT)-----	37
Gambar 4.7. Perbandingan massa CNT teoritis menggunakan laju umpan hasil kalibrasi saat reaktor kosong dan berisi katalis.-----	38
Gambar 4.8 koreksi laju alir umpan per satuan waktu -----	40
Gambar 4.10 Kromatogram GC FID saat karakterisasi gas produk di menit ke 5,48 (a), menit ke 36 (b) dan menit ke 70 (c)-----	41
Gambar 4.11 Hasil SEM glass fiber filter (a) sebelum reaksi, perbesaran 250x (b) sebelum reaksi, perbesaran 1000x (c) setelah reaksi dekomposisi metana perbesaran 250 x (d) setelah reaksi dekomposisi metana perbesaran 1000x-	43
Gambar 4.12. Hasil EDAX glassfiber filter (a) bundalan Carbon yang tersaring pada glassfiber filter dibandingkan terhadap (b) komposisi awal glass fiber filter -----	44
Gambar 4.13 Konversi massa carbon umpan menjadi produk-produk reaksi ----	46
Gambar 4.14 Pengaruh teknik analisis dan perhitungan terhadap besarnya carbon loss selama produksi CNT-----	47
Gambar 4.15 Konversi metana menjadi produk selama 70 menit reaksi-----	49

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Variabel ukur pada produks CNT dengan reaktor gauze-----	11
Tabel 2.2	Operasi perhitungan menggunakan error-----	15
Tabel 4.1	Hasil perhitungan <i>error</i> laju alir produk terhadap <i>carbon loss</i> -----	36
Tabel 4.2	Hasil Perhitungan Neraca Massa Carbon -----	46



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Saat ini, CNT (*carbon nanotube*) telah menjadi komoditas yang sangat menjanjikan. Pasar CNT berkembang secara pesat dalam beberapa tahun terakhir seiring perkembangan nanoteknologi. Berdasarkan laporan lembaga riset pasar global di Amerika Serikat tahun 2011, pasar global CNT diharapkan meningkat dari \$1.603,9 juta pada tahun 2010 menjadi \$3.301.1 juta di tahun 2016 dengan peningkatan 12.4% dari tahun 2011. Peningkatan pasar CNT seiring dengan meluasnya penggunaan CNT terutama pada sektor riset dan komersial. Dari segi komersial, CNT diaplikasikan antara lain sebagai salah satu komponen peralatan elektronik berteknologi nano, sensor, semikonduktor, sel bahan bakar, bidang kesehatan dll. Penggunaan terbesar berada pada bidang elektronik yaitu sebesar 42% dari total CNT yang dihasilkan. (nanophotonicsmarket, 2009). Kapasitas produksi CNT di dunia tahun 2010 mencapai 2.344 ton dan diharapkan lebih dari 10.000 ton di tahun 2015 (Lux Research Inc, 2010). Di Indonesia, produksi CNT secara massal masih dalam tahap pengembangan. Pada tahun-tahun mendatang diharapkan menjadi peluang bisnis baru yang menjanjikan dimana kebutuhan CNT untuk keperluan riset dan industri bisa dipenuhi dari produksi dalam negeri.

Terkait produksi CNT, Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia (DTK-UI) telah berhasil mengembangkan penelitian hingga produksi CNT skala pilot (Francy, 2009; Siregar, 2010; Manggiasih, 2011). CNT disintesis menggunakan reaktor katalis terstruktur gauze melalui reaksi dekomposisi katalitik metana. Sistem reaktor ini dirancang untuk kapasitas produksi CNT sebesar 1 kg/hari yang *discale up* berdasarkan reaktor katalis terstruktur *gauze* skala laboratorium oleh Yulianti, 2008. Pada skala lab, reaktor gauze telah terbukti dapat mencegah terjadinya *pressure drop* serta katalis Ni-Cu-Al mampu bertahan sampai lebih dari 33 jam dengan konversi metana tertinggi didapatkan pada suhu 700°C adalah 94.87%.

Pada skala pilot, CNT yang dihasilkan masih jauh dari target 1 kg per hari tepatnya 240 gram/hari (Francy, 2009). Hal ini disebabkan oleh ketidakstabilan

laju alir umpan dan reaktor yang masih rentan terhadap kebocoran. Peninjauan ulang dan perbaikan kinerja reaktor skala pilot juga telah dilakukan (Siregar, 2010). Namun peningkatan produksi CNT tidak terlalu signifikan (307 gram/hari). Dengan reaktor yang sama, penggantian katalis dengan Fe/MgO dan Ni/MgO juga dilakukan untuk mendapatkan CNT dengan kualitas dan kuantitas yang lebih baik (Manggiasih, 2011) tapi CNT yang didapatkan jauh lebih sedikit dibandingkan menggunakan katalis Ni-Cu-Al. Evaluasi lebih lanjut menunjukkan bahwa *carbon loss* selama sintesis CNT dengan sistem reaktor katalis terstruktur gauze sangat besar, lebih dari 65% massa karbon belum teridentifikasi. Hal ini mengakibatkan reaktor katalis terstruktur yang dirancang untuk produksi CNT dengan kapasitas 1 kg/hari masih belum bisa diaplikasikan secara komersial.

Penyebab besarnya *carbon loss* selama sintesis CNT masih menjadi tanda tanya. Kesalahan (*error*) selama pengambilan data terutama saat pengukuran laju alir produk diduga menjadi salah satu penyebabnya namun belum ada penelitian lebih lanjut tentang hal tersebut. Disisi lain, terjadinya perubahan laju alir umpan karena bertambahnya tahanan disebabkan adanya katalis dan penumbuhan CNT di reaktor perlu ditinjau lebih lanjut karena akan mempengaruhi perhitungan besarnya *carbon loss*.

Selain itu kemungkinan CNT terlepas sebagai partikulat selama produksi dan proses *handling* menjadi penyebab lain besarnya *carbon loss* (Tsai et al, 2009; Baron et al, 2003; Myojo et al, 2008; R'mili et al, 2010). Faktor lainnya adalah ketidakpastian terkonversinya metana menjadi senyawa lain seperti etana, etena, dan hidrokarbon lainnya yang tidak teridentifikasi pada penelitian terdahulu. Dalam beberapa penelitian dilaporkan bahwa terbentuk *site-products* berupa *volatiles organic compounds* (VOC) dan *polycyclic aromatic hydrocarbon* (PAH) pada sintesis CNT dengan bahan baku etena (Schimitt et al, 2006; Plata, 2009). Sedangkan untuk bahan baku berupa metana konsentrasi hidrokarbon lain seperti etena dan etana yang jauh lebih kecil dibandingkan H₂ dan CH₄ (Ago et al, 2006) namun hal ini tentu saja berpengaruh terhadap massa karbon yang terkonversi selama reaksi berlangsung. Tidak terdeteksinya senyawa-senyawa tersebut selama sintesis CNT tentunya akan mengakibatkan *carbon loss* yang besar.

Untuk itu, pada penelitian ini, akan dilakukan identifikasi *carbon loss* selama sintesis CNT menggunakan reaktor katalis terstruktur untuk skala pilot. *Carbon loss* diidentifikasi dengan cara menganalisis *error* pengukuran laju alir produk pada *bubble soap* dan perubahan laju alir umpan karena adanya katalis dan penumbuhan CNT dalam reaktor, analisis ada tidaknya partikulat karbon pada aliran produk dengan metoda gravimetri dimana partikulat karbon disaring dengan *glass fiber filter* serta analisis komposisi produk keluaran reaktor dengan GC-FID dan GC TCD.

Keberhasilan penelitian ini, merupakan langkah awal dalam peningkatan produksi CNT menggunakan reaktor katalis terstruktur gauze. Dengan teridentifikasinya *carbon loss* selama sintesis CNT maka perbaikan kinerja reaktor bisa dilakukan dengan tepat dan target produksi CNT 1 kg/hari bisa tercapai. Selanjutnya, proses ini bisa dikomersialisasikan ke skala industri sehingga CNT bisa diproduksi secara massal di Indonesia sehingga kebutuhan CNT dalam negeri baik untuk riset dan industri bisa terpenuhi, hal ini tentunya akan mengurangi impor, menghemat devisa Negara, dan membuka peluang bisnis baru yang sangat menjanjikan di Indonesia.

1.2 Rumusan Masalah

Besarnya *carbon loss* selama proses produksi berlangsung mengakibatkan produksi 1 kg CNT perhari tidak dapat terpenuhi. Untuk itu, identifikasi *carbon loss* selama sintesis CNT skala pilot dengan reaktor katalis terstruktur perlu dilakukan untuk mencapai target produksi dan meningkatkan kinerja reaktor.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi *carbon loss* dengan menganalisis neraca massa karbon selama produksi CNT skala pilot menggunakan reaktor katalis terstruktur.

1.4 Batasan Masalah

Batasan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Reaktor yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor dengan katalis terstruktur Gauze.
2. Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah katalis Fe-Mo-MgO yang dipreparasi berdasarkan penelitian Bernadet, 2012.
3. Temperatur reaksi yang digunakan adalah 850 °C dan menggunakan tekanan atmosferik (1atm). Gas yang digunakan selama pengujian adalah gas metana (kemurnian 99.99%).

1.5 Sistematika Penelitian

BAB I Pendahuluan

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

BAB II Tinjauan Pustaka

Berisi tinjauan pustaka yang menjadi dasar penelitian yang meliputi pengertian tentang carbon nanotube (CNT) dan aplikasinya, metode sintesis karbon nanotube, reaksi dekomposisi metana, analisis gas produk dan partikulat pada produksi CNT dengan CVD, tentang Gas chromatografi (GC) dan aerosol filter.

BAB III Metode Penelitian

Berisi penjelasan mengenai prosedur penelitian secara umum, teknik analisis human error pengambilan bubble soap, persiapan rangkaian reaktor dan katalis, analisis gas keluaran reaktor, analisis partikulat dan teknik pengolahan data.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil identifikasi gas produk dan ada tidaknya partikulat carbon dalam aliran produk, hasil analisis human error pada pengukuran laju alir dengan bubble soap, analisis kuantitatif reaksi dekomposisi metana, seperti konversi, yield carbon, hidrogen loss, serta perhitungan carbon loss.

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

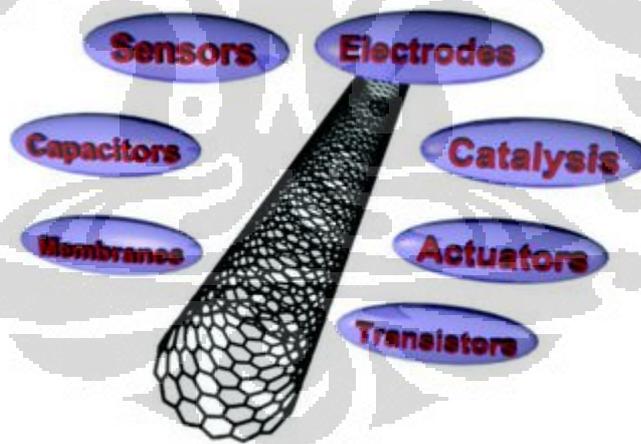
Berisi kesimpulan dari hasil penelitian serta saran untuk penelitian selanjutnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Carbon Nanotube* (CNT)

Carbon Nanotube (CNT) adalah suatu rangkaian karbon berukuran nano yang mempunyai rasio panjang dan diameter hingga 28.000.000:1. Rasio ini jauh lebih besar dibandingkan material lain. CNT juga memiliki karakteristik yang unggul sehingga berpotensi untuk digunakan pada berbagai aplikasi dalam nanoteknologi, elektronik, optik, dan lainnya. Selain itu, kekuatan mekanik CNT juga luar biasa. Dalam hal kekuatan regang dan modulus elastisitas, CNT merupakan material yang paling kuat yang pernah ditemukan. Kekuatan ini dihasilkan dari ikatan sp^2 kovalen yang terbentuk diantara atom karbon. Sifat elektrik CNT juga unik dan dapat dimanfaatkan sebagai konduktor panas yang efisien. Untuk itu, karena sifat yang unggul dan peningkatan permintaan CNT yang sangat pesat, berbagai penelitian dilakukan untuk produksi secara massal, termasuk pada penelitian ini. Aplikasi utama CNT dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Aplikasi Carbon nanotube (Schnorr et al., 2010)

2.2 Proses Produksi CNT

Berbagai metoda telah dikembangkan untuk sintesis CNT baik SWNT maupun MWNT diantaranya *arch-discharg* (Keidar, 2007), *laser ablation* (Kusaba & Tsunawaki, 2006), *chemical vapor deposition* (Kobayashi et al., 2004) dan dekomposisi katalitik metana (Ermakova, 2002; Li, 2000; Purwanto dkk, 2009). Reaksi dekomposisi metana merupakan proses sintesis CNT yang paling

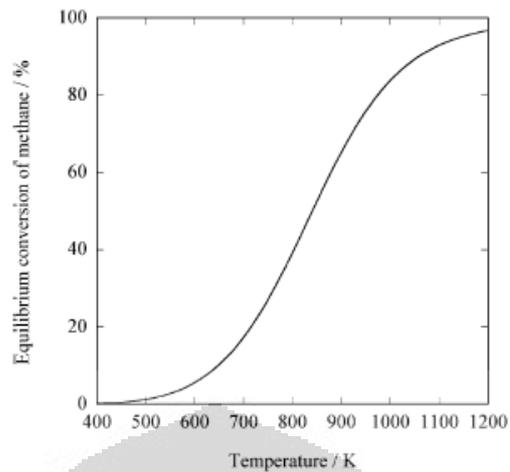
ekonomis di antara metode lainnya. Pada metode ini, material yang digunakan sebagai bahan baku harganya tidak terlalu tinggi dan proses pemurnian produknya cukup sederhana karena hanya memisahkan CNT yang terbentuk dari logam katalis tempat CNT tersebut menempel.

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



Pada reaksi dekomposisi katalitik metana, sebuah molekul metana direngkai menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen. Atom hidrogen putus satu persatu membentuk ion karbonium dan pada akhirnya didapatkan sebuah molekul atom karbon dan dua molekul hidrokarbon pada akhir reaksi. Produk *intermediate* dari reaksi ini tidak terdeteksi.

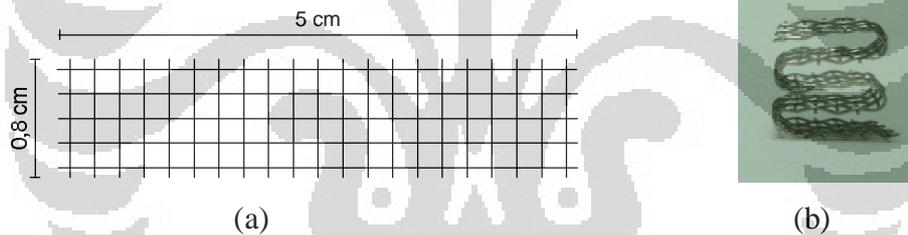
Konversi kesetimbangan dari reaksi dekomposisi metana untuk membentuk karbon dan gas hidrogen pada kondisi reaksi 1 atm dan 100% umpan metana ditunjukkan pada Gambar 2.2. Gambar tersebut menunjukkan bahwa reaksi mulai terjadi pada suhu di atas 500 K dan konversi metana berbanding lurus dengan kenaikan suhu. Keaktifan katalis pada reaksi dekomposisi katalitik metana dapat ditunjukkan melalui konversi metana yang dihasilkan. Semakin tinggi konversi metana yang diperoleh, semakin aktif pula katalis yang digunakan terhadap reaksi dekomposisi katalitik metana



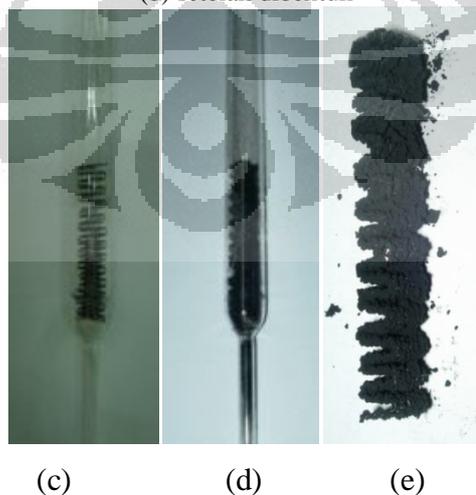
Gambar 2.2 Konversi kesetimbangan metana pada tekanan 1 atm dan umpan 100% metana (Ogihara et al, 2006)

2.3 Reaktor Katalis Terstruktur untuk Dekomposisi Metana

Muharam dan Widodo, 2007 telah melakukan riset menggunakan reaktor katalitik terstruktur (*wire mesh*) skala kecil (1 cm diameter) untuk reaksi dekomposisi metana, seperti terlihat pada Gambar 2.3 dan 2.4.



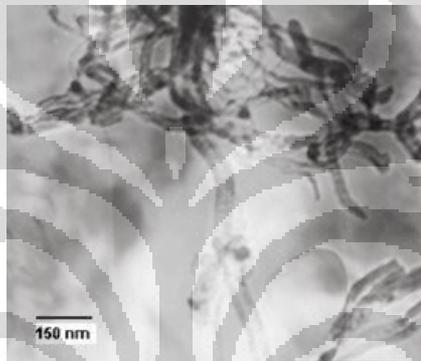
Gambar 2.3 Substrat anyaman kawat (gauze) baja sebelum (a) dan (b) setelah dibentuk



Gambar 2.4 Reaktor katalis terstruktur sebelum reaksi (c) dan (d, e) setelah reaksi

Selain itu dilakukan percobaan skala bench dengan diameter reaktor yang lebih besar yaitu 4 cm dan panjang 60 cm dengan kapasitas sekitar 0,15 kg per hari.

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% sehingga dapat disimpulkan reaktor katalis terstruktur dapat mengatasi permasalahan penyumbatan (*pressure drop*) pada reaktor unggun diam dan ketinggian *wire mesh (gauze)* dan laju alir umpan dapat diatur dengan mudah tanpa mempengaruhi hidrodinamika sehingga dapat menambah waktu tinggal reaktan yang pada akhirnya meningkatkan konversi.



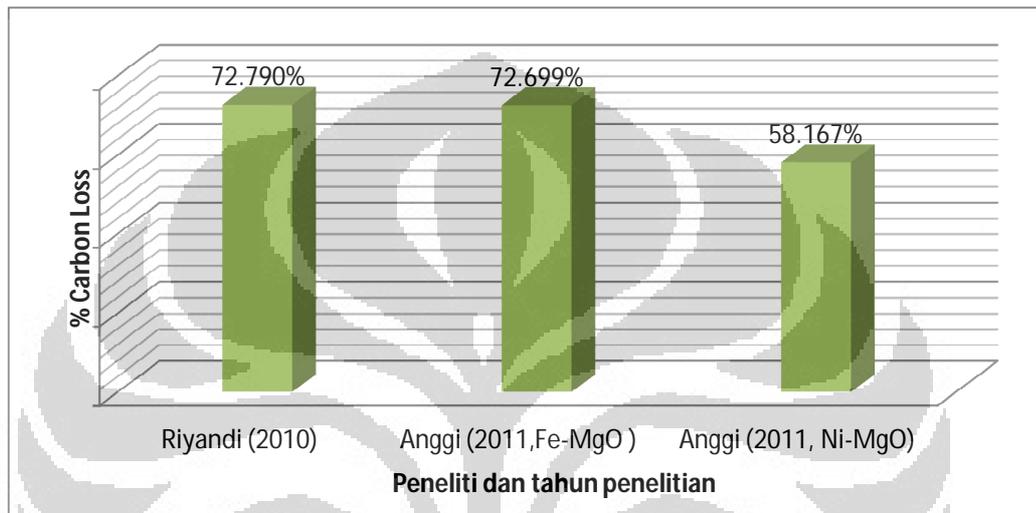
Gambar 2.5 Hasil SEM nanotube karbon (Yulianti, 2008)

Kualitas CNT yang dihasilkan cukup baik dengan diameter 30-50 nm dan ketebalan dinding 10-20 nm (Gambar 2.14) 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%.

Penelitian dilanjutkan hingga skala pilot dengan target produksi 1 kg/hari. (Francy, 2009; Siregar, 2010; Manggiasih, 2011). Reaktor katalis terstruktur gauze (Gambar 2.6) dirancang dengan diameter 8 cm dan panjang reaktor 32 cm untuk produksi 1 kg CNT per hari. Sebagaimana yang dijelaskan pada pendahuluan, hasil yang didapatkan sangat jauh dari target yang diinginkan, lebih dari 65% (Gambar 2.7) massa karbon selama reaksi belum teridentifikasi sehingga dianggap sebagai *carbon loss*. Untuk itu, pada penelitian ini dilakukan analisis sistem reaktor katalis terstruktur untuk mengidentifikasi neraca massa karbon untuk mengetahui *carbon loss* yang besar selama sintesis CNT sehingga sistem reaktor ini bisa ditingkatkan kinerjanya menjadi lebih optimal.



Gambar 2.6 Reaktor berkatalis terstruktur untuk produksi CNT di DTK-UI (Francy,2009)



Gambar 2.7 Carbon loss pada produksi CNT skala pilot menggunakan reaktor gauze

2.3 Katalis Fe Mo MgO untuk Dekomposisi Katalitik Metana

Reaksi dekomposisi katalitik metana merupakan reaksi yang sangat endotermis sehingga diperlukan suhu yang sangat tinggi agar mencapai konversi maksimum. Suhu yang tinggi ini tidak disukai pada aplikasi industri karena mengakibatkan tambahan biaya untuk kebutuhan energi dan biaya perawatan. Penambahan katalis dalam reaksi dekomposisi metana memungkinkan tercapainya konversi yang maksimum pada suhu yang lebih rendah.

Berdasarkan penelitian Fang et al (2006), Fe-Mo-MgO merupakan katalis yang paling baik untuk menghasilkan CNT dengan kualitas yang bagus (SWCNT ,diameter < 2 nm) dengan distribusi diameter yang merata. Logam Fe berperan sebagai inti aktif, sedangkan Mo berfungsi untuk menahan sintering Fe pada suhu tinggi Selain itu, Mo juga berfungsi dalam reaksi pembentukan aromatisasi metana (Niu *et al*, 2006). Oleh karena itu, penambahan Mo juga membuat katalis Fe menjadi lebih aktif dan dapat menghasilkan yield karbon lebih banyak daripada katalis tanpa Mo. Adapun MgO, berperan sebagai penyangga katalis. Berdasarkan

penelitian Yang *et al* (2007), Ince (2010), dan Qian (2007), penyangga MgO lebih sering digunakan pada katalis Fe, Co, atau Ni karena kemudahannya pada purifikasi nanotube karbon yang diperoleh, yaitu dengan hanya menggunakan *mild acidic treatment*. Penyangga juga dapat memfasilitasi dispersi katalis yang lebih tinggi sehingga katalis dapat tercegah dari *sintering* yang dapat mengakibatkan diameter partikel *nanotube* yang terbentuk membesar.

2.4 Neraca Massa dan *Carbon loss* Pada Proses Produksi CNT

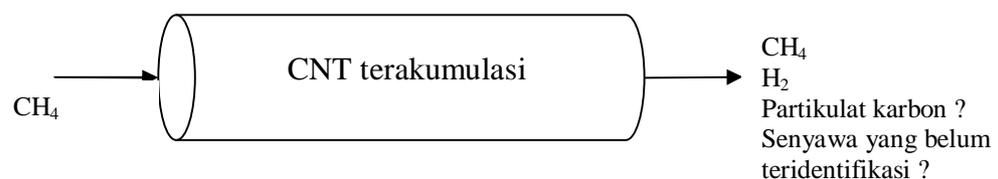
Neraca massa suatu sistem proses dalam industri merupakan perhitungan kuantitatif dari semua bahan-bahan yang masuk, keluar, terakumulasi (tersimpan) dan yang terbuang dalam sistem itu. Perhitungan neraca digunakan untuk mencari variabel proses yang belum diketahui berdasarkan data variabel proses yang telah ditentukan/diketahui. Perhitungan neraca massa digunakan untuk mengevaluasi keakuratan data yang diperoleh. Persen kehilangan massa didapat dari membagi selisih jumlah massa masuk reaktor dan jumlah massa keluar reaktor terhadap jumlah atom masuk reaktor.

Pada penelitian ini, perhitungan neraca massa dilakukan untuk mengetahui jumlah *carbon loss* yang terjadi selama produksi CNT. *Carbon loss* didefinisikan sebagai massa karbon yang belum teridentifikasi selama reaksi yang dihitung berdasarkan selisih massa karbon teoritis terhadap massa karbon sebenarnya.

Proses produksi CNT dengan reaktor katalis terstruktur gauze termasuk proses kontinyu dimana reaktor berbentuk tubular. Reaksi yang berlangsung adalah :



Bagan neraca massa selama reaksi berlangsung digambarkan secara sederhana pada Gambar 2.8



Gambar 2.8 Neraca massa pada produksi CNT menggunakan reaktor gauze

Pada penelitian-penelitian sebelumnya, variabel yang bisa diukur pada produksi CNT dengan sistem reaktor katalis terstruktur gauze di DTK-UI terlihat pada Tabel 2.1:

Tabel 2.1 Variabel ukur pada produks CNT dengan reaktor gauze

Variabel ukur	Alat ukur	Keterangan
laju alir umpan (CH ₄)	Dikontrol dengan <i>mass flow controller</i>	ketelitian dalam mengkalibrasi dan mengukur laju alir dan kestabilan massflow controller, sangat menentukan perhitungan neraca massa
laju alir produk	<i>bubble soap</i>	error selama pengukuran dengan <i>bubble soap</i> sangat berpengaruh terhadap neraca massa
komposisi aliran produk	<i>Gas-Chromatography</i> (GC)	menggunakan GC-TCD yang hanya bisa mengidentifikasi CH ₄ , H ₂ , CO dan CO ₂
massa CNT	timbangan digital	berat CNT diukur setelah proses produksi dihentikan

Berdasarkan data dari variabel terukur, neraca massa yang bisa di hitung adalah neraca massa karbon, hidrogen dan oksigen. Karena target produksi adalah CNT maka yang paling difokuskan adalah neraca massa karbon yang secara sederhana didefinisikan sbb:

$$\begin{bmatrix} \text{laju} \\ \text{massa Karbon} \\ \text{masuk, } W_{C \text{ in}} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{laju massa} \\ \text{Karbon} \\ \text{keluar, } W_{C \text{ out}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Laju massa} \\ \text{pembentukan} \\ \text{CNT, } W_{\text{CNT}} \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

- ✓ Laju massa karbon masuk dihitung ($W_{C \text{ in}}$) berdasarkan kadar karbon dalam umpan yaitu gas metana yang diasumsikan memenuhi persamaan gas ideal pada tekanan 1 atm dan temperatur ruang.

$$W_{C \text{ in}} = n_{C \text{ in}} \times (MR_C) = \frac{P \cdot Q_{\text{CH}_4 \text{ Umpan}}}{R T} \times (MR_C) \quad (2.3)$$

Keterangan :

$n_{C \text{ in}}$ = mol karbon masuk

$Q_{\text{CH}_4 \text{ Umpan}}$ = laju volum CH₄ masuk (L/min)

$\rho_{\text{CH}_4 \text{ Umpan}}$ = massa jenis CH₄ pada kondisi ruang (gram/L)

MR_C = massa molekul karbon (12 gram/mol)

P = tekanan atmosferik (1 atm)

T = suhu (300°K)

R = konstanta gas (0.082 atm.L/mol.K)

- ✓ Laju massa karbon keluar ($W_{C\ out}$) dihitung berdasarkan kadar karbon dalam gas metana yang bersisa, CO dan CO₂ (jika ada) dan produk samping lainnya yang mengandung karbon.

$$W_{C\ out} = y_c \times n_{C\ out} \times (MR_C) = y_c \frac{P \cdot Q_{\text{produk}}}{R T} (MR_C) \quad (2.4)$$

$$W_{C\ out} = (y_{CH_4\ sisa} + y_{CO} + y_{CO_2} + m \cdot y_{C_mH_n}) \times \frac{P \cdot Q_{\text{produk}}}{R T} \times (MR_C)$$

Keterangan :

$n_{C\ out}$ = mol karbon keluar

Q_{produk} = laju alir produk (Lmin)

y_c = kadar karbon dalam gas produk

$y_{CH_4\ sisa}$ = komposisi/ fraksi mol CH₄ sisa dalam gas produk

y_{CO} = komposisi/ fraksi mol CO dalam gas produk

y_{CO_2} = komposisi/ fraksi mol CO₂ dalam gas produk

$y_{C_mH_n}$ = komposisi/ fraksi mol hidrokarbon skunder dalam gas produk

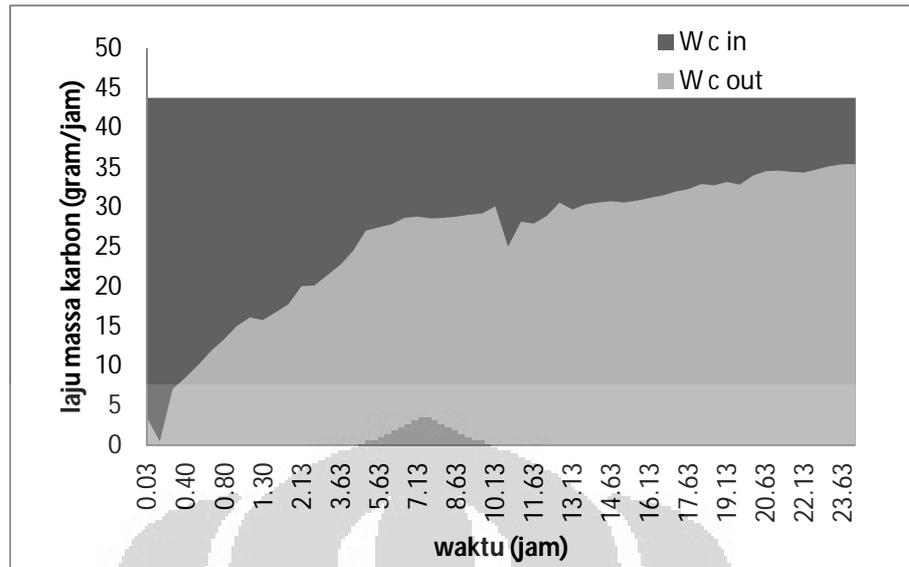
- ✓ Massa CNT yang terbentuk secara teoritis ($M_{CNT\ Teoritis}$) dihitung berdasarkan selisih massa karbon masuk terhadap massa karbon keluar.

$$M_{CNT\ Teoritis} = M_{C\ in} - M_{C\ out}$$

$$M_{CNT\ Teoritis} = \int_{t_0}^t [W_{C\ in} - W_{C\ out}] dt \quad (2.5)$$

$M_{CNT\ teoritis}$ dihitung dengan metoda kuadratur gauss sebagai selisih luas daerah dibawah kurva laju massa karbon masuk ($W_{C\ in}$) terhadap laju massa karbon keluar ($W_{C\ out}$) sebagaimana terlihat pada Gambar 2.9. Massa CNT yang terbentuk dinyatakan oleh luas daerah yang berwarna hitam.

- ✓ Massa CNT actual ($M_{CNT\ actual}$) merupakan massa CNT yang ditimbang setelah reaksi dekomposisi metana selesai.



Gambar 2.9 hubungan waktu vs laju massa karbon pada produksi CNT (Siregar, 2010)

✓ % Carbon loss didefinisikan sebagai :

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{M_{\text{CNT Teoritis}} - M_{\text{CNT actual}}}{M_{\text{CNT Teoritis}}} \times 100\% \quad (2.6)$$

Besarnya *carbon loss* selama produksi CNT menggunakan reaktor katalis terstruktur gauze bisa disebabkan oleh berbagai hal, seperti ketidakstabilan laju alir umpan dan *error* dalam pengambilan data laju alir produk, terkonversinya CH_4 membentuk senyawa lain tidak terdeteksi oleh GC-TCD ataupun kemungkinan terbawanya partikulat CNT dalam aliran produk. Semua faktor tersebut masih belum pasti dan perlu dibuktikan melalui penelitian ini.

Ketidakstabilan laju alir umpan disebabkan oleh banyak faktor, diantaranya perubahan tekanan pada reaktor. Penumbuhan CNT pada katalis terstruktur menambah hambatan untuk mengalirnya gas umpan sehingga laju umpan menurun namun tetap dianggap konstan. Pada penelitian sebelumnya (Francy, 2009; Siregar, 2010; Manggiasih, 2011) perubahan tekanan selama reaksi berlangsung diabaikan karena pada skala laboratorium, reaktor gauze ini mengalami *pressure drop* yang sangat kecil. Pada penelitian ini, pengaruh *pressure drop* pada perhitungan neraca massa diusahakan seminimal mungkin dengan menjaga laju alir umpan tetap konstan dan membatasi waktu reaksi. Selain itu pada akhir reaksi laju alir umpan diuji kembali untuk mengetahui seberapa besar penurunan laju alir. Besarnya penurunan laju alir umpan ini akan digunakan untuk mengoreksi laju alir umpan yang masuk.

Selain itu, keakuratan data laju alir reaktan dan produk sangat berpengaruh dalam perhitungan neraca massa. Selama sintesis CNT menggunakan reaktor katalis terstruktur gauze ini, pengukuran laju alir produk yang menggunakan bubble soap yang sangat riskan akan *error* dan tentunya akan berpengaruh pada perhitungan neraca massa. Untuk itu pada penelitian ini, *error* selama pengambilan data laju alir akan dikuantifikasi untuk mengetahui seberapa besar pengaruhnya terhadap perhitungan neraca massa dan *carbon loss*.

2.5 Analisis Kesalahan (*Error*) Pada Pengukuran

Error dalam pengukuran ilmiah biasanya tidak berarti kesalahan (*mistake*). Sebaliknya, istilah "error" dan "ketidakpastian" keduanya merujuk pada ketidaktepatan yang tidak dapat dihindari dalam pengukuran.

Tidak semua pengukuran menggunakan instrumen memiliki *error* yang dapat diestimasi secara handal. Sebuah contoh klasik adalah pengukuran interval waktu dengan menggunakan stopwatch seperti yang digunakan pada penelitian ini untuk mengukur laju alir dengan *bubble soap*. Tentu saja, akan ada kesalahan membaca nilai yang berasal dari error alat. Namun, kesalahan tersebut dapat diabaikan dibandingkan dengan kesalahan yang dominan, yang datang dari kenyataan bahwa manusia, berfungsi sebagai alat pengukur utama dalam kasus ini. Waktu reaksi setiap individu dalam memulai dan menghentikan stopwatch sejauh ini merupakan sumber utama dari ketidak-akuratan. Karena manusia tidak memiliki *built-in display digital* atau tanda, Solusi untuk masalah ini adalah dengan mengulangi pengukuran berkali-kali. Maka hasil rata-rata kemungkinan akan lebih dekat dengan nilai sebenarnya dari pengukuran tunggal.

2.5.1 Standar Deviasi

Standard deviasi digunakan untuk mengetahui mengetahui *error* pada pengukuran berulang. Standar deviasi menunjukkan penyebaran rata-rata hasil eksperimen terhadap nilai rata-rata. Untuk pengukuran berulang dengan nilai terukur x_i dan nilai rata-rata $x_{rata-rata}$, standar deviasi dirumuskan dengan persamaan :

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.7)$$

Sehingga nilai terukur dinyatakan dengan :

$$T = \bar{x} \pm \sigma_x \quad (2.8)$$

2.5.2 Absolute Error dan Relatif Error

Absolute Error (kesalahan mutlak) adalah nilai sebenarnya dari kesalahan dalam unit fisik. Sebagai contoh, kita mengukur meja yang panjangnya 85 cm dengan presisi 3 cm. Nilai 3 cm ini disebut kesalahan absolut sedangkan 85 cm adalah nilai terukur. Dalam pengukuran berulang, nilai kesalahan absolut sama dengan nilai deviasi standar (σ_x).

Relatif Error (kesalahan relatif) didefinisikan sebagai perbandingan kesalahan absolut terhadap nilai terukur.

$$\text{Relatif Error} = \frac{\text{Absolute Error}}{\text{nilai terukur}} = \frac{\sigma_x}{\bar{x}} \quad (2.9)$$

Kesalahan relatif berguna untuk membandingkan ketepatan pada pengukuran yang berbeda. Hal ini juga membuat perhitungan kesalahan propagasi jadi lebih sederhana.

2.5.2 Perhitungan Menggunakan analisis kesalahan (error)

Untuk proses perhitungan dua buah besaran yang menggunakan error misalnya besaran A dengan nilai ($X_A \pm \sigma_A$) dan besaran B dengan nilai ($X_B \pm \sigma_B$), maka error hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 2.2 :

Tabel 2.2 Operasi perhitungan menggunakan error

(Diringkas dari <http://phys.columbia.edu/~tutorial/>)

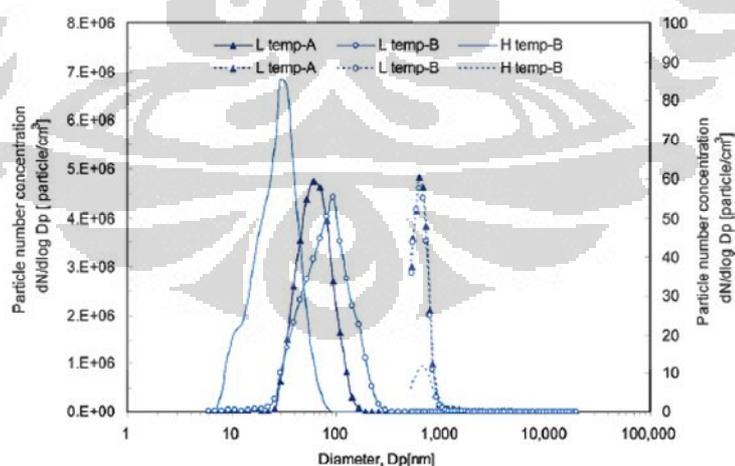
Operasi Perhitungan	Jenis Kesalahan yang digunakan	Error hasil perhitungan
Penjumlahan (A+B)	Absolut	$\sigma_A + \sigma_B$
Pengurangan (A-B)	Absolut	$\sigma_A + \sigma_B$
Perkalian (A x B)	Relatif	$\frac{\sigma_A}{X_A} + \frac{\sigma_B}{X_B}$
Pembagian (A/B)	Relatif	$\frac{\sigma_A}{X_A} + \frac{\sigma_B}{X_B}$
Perkalian dengan konstanta (A x Kons)	Absolut/relatif	σ_A (tetap)
Perpangkatan (A^n)	Relatif	$n \times \sigma_A$

Pada penelitian ini, akan dilakukan analisis *error* pada pengukuran laju alir produk dengan *bubble soap*, serta analisis pengaruh *error* tersebut terhadap perhitungan neraca massa karbon dan konversi reaktor.

2.6 Evaluasi Aliran Keluaran Reaktor selama Sintesis CNT

Tsai et al. (2009) melaporkan bahwa selama proses sintesis SWCNT dan MWCNT menggunakan reaktor dengan substrat silikon, partikel yang terlepas dari *furnace* ditemukan dalam konsentrasi tinggi, lebih besar dari 4×10^6 partikel/cm³ dengan variasi diameter tergantung kondisi operasi. Pengukuran menggunakan FMPS menunjukkan bahwa nanopartikel yang terlepas ke udara memiliki diameter kurang dari 500 nm. Partikel-partikel ini cenderung merupakan karbon sampingan dari proses sintesis CVD. Aktifitas katalis pada dinding reaktor menghasilkan nanopartikel karbon dalam aliran gas pada reaktor.

Penggunaan substrat pada produksi MWCNT menghasilkan nanopartikel yang terlepas ke udara lebih sedikit dibandingkan tanpa substrat (Gambar 2.3). Dengan adanya substrat, CNT tumbuh di permukaan substrat dalam reaktor dan tidak terbawa oleh aliran udara. Hal ini mengurangi pembentukan *aerosol filamen*. Namun, besarnya nanopartikel yang terilis masih sangat tinggi sebagaimana yang terlihat pada Gambar 2.10.

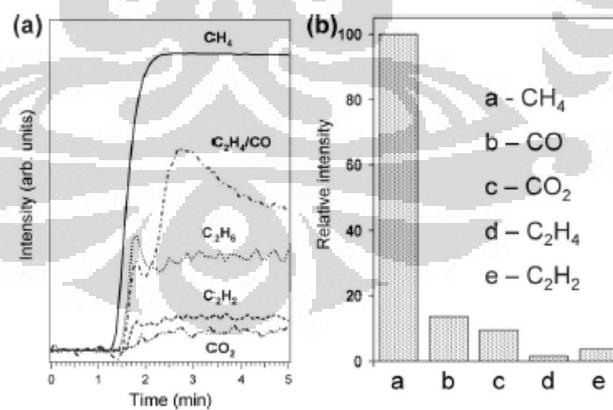


Gambar 2.10 Konsentrasi dan distribusi diameter partikulat pada produksi MWCNT. L-tem A: suhu rendah, menggunakan substrat; L-temp B: suhu rendah, tanpa substrat; H-temp B : suhu tinggi tanpa substrat (Tsai et al., 2009)

Selain itu, Plata et.al (2009) melaporkan bahwa selama sintesis CNT dengan metoda CVD terbentuk lebih dari 45 site-products berupa *volatiles*

organic compounds (VOC) dan *polycyclic aromatic hydrocarbon* (PAH) yang dikarakterisasi dengan GC-MS. Ciri khas dari CVD untuk pertumbuhan CNT adalah memerlukan pemanasan gas karbon pada suhu tinggi (500-1200°C) dengan hidrogen atau gas inert seperti He (See, 2007; Lamouroux, 2007). Dalam sistem pembakaran (dengan kehadiran O₂), perlakuan panas terhadap gas berbasis karbon akan memicu pembentukan radikal dan rekombinasi reaksi yang menghasilkan senyawa organik volatil (VOC), hidrokarbon aromatik polisiklik (PAH), dan karbon amorf atau jelaga (Richter, 2000; Towell, 1961). Mekanisme tersebut (pembentukan radikal dan rekombinasi) mungkin terjadi dalam sistem bebas oksigen, seperti pada reaksi katalitik metana. Berdasarkan literatur di atas, terdapat kemungkinan selama reaksi dekomposisi berlangsung, metana juga terkonversi membentuk senyawa lain seperti VOC dan PAH namun tidak terdeteksi oleh *gas chromatography* yang digunakan.

Untuk sumber hidrokarbon berupa metana, Ago et al. (2006) melaporkan bahwa terbentuk hidrokarbon skunder seperti etena dan etuna selama reaksi berlangsung dimana jumlah hidrokarbon skunder hanya 0.001 % volume. Harutyunyan et al. (2009) melaporkan hal serupa, dimana saat dekomposisi metana terbentuk produk sampingan seperti C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CO dan CO₂ (Gambar 2.11).



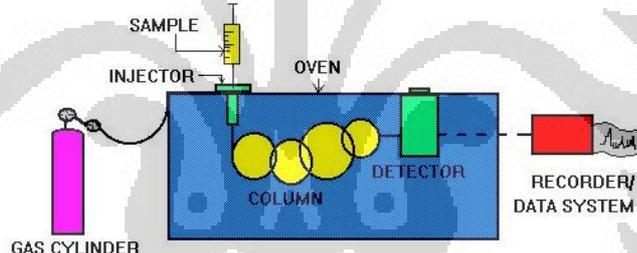
Gambar 2.11 Hasil analisis komposisi gas keluaran dengan MS (a) dan GC (b) saat pertumbuhan SWCNT melalui reaksi dekomposisi metana pada T =725oC selama 5 menit pertama (Harutyunyan et al. ,2009)

Pada reaktor katalis terstruktur gauze, CNT tumbuh pada substrat katalis. Dikarenakan *voidage* yang besar, kelemahan reaktor jenis ini adalah *loading* katalis per satuan volume kecil. Selain itu, hal ini juga memungkinkan CNT yang

telah terbentuk terbawa oleh aliran gas dalam bentuk nanopartikel dan selama ini belum pernah diidentifikasi. Untuk itu, pada penelitian ini dilakukan identifikasi nanopartikel dalam aliran keluaran reaktor. Identifikasi dilakukan dengan menggunakan aerosol *filter* yang menyerap/ menyaring nanopartikel yang terbawa oleh aliran produk. Selain itu, kemungkinan adanya hidrokarbon sekunder pada gas produk reaktor akan diidentifikasi dengan menggunakan GC FID.

2.7 Gas Chromatography dengan *Thermal conductivity detector* (TCD) dan *Flame ionization detector* (FID)

GC (Gas Chromatography) yang biasa disebut juga Kromatografi gas (KG) merupakan teknik instrumental yang dikenalkan pertama kali pada tahun 1950-an. GC merupakan metode yang dinamis untuk pemisahan dan deteksi senyawa-senyawa organik yang mudah menguap dan senyawa-senyawa gas anorganik dalam suatu campuran. Komponen utama GC dapat dilihat pada Gambar 2.12:



Gambar 2.12 Komponen utama GC
(diakses dari <http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/GC.html>)

Detektor merupakan salah satu komponen utama GC. Detektor merupakan perangkat yang diletakkan pada ujung kolom tempat keluar fase gerak (gas pembawa) yang membawa komponen hasil pemisahan. Detektor pada kromatografi adalah suatu sensor elektronik yang berfungsi mengubah sinyal gas pembawa dan komponen-komponen di dalamnya menjadi sinyal elektronik. Sinyal elektronik detektor akan sangat berguna untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif terhadap komponen-komponen yang terpisah di antara fase diam dan fase gerak.

Detektor konduktivitas termal (TCD) adalah detektor properti massal dan detektor khusus untuk bahan kimia yang umum digunakan dalam kromatografi

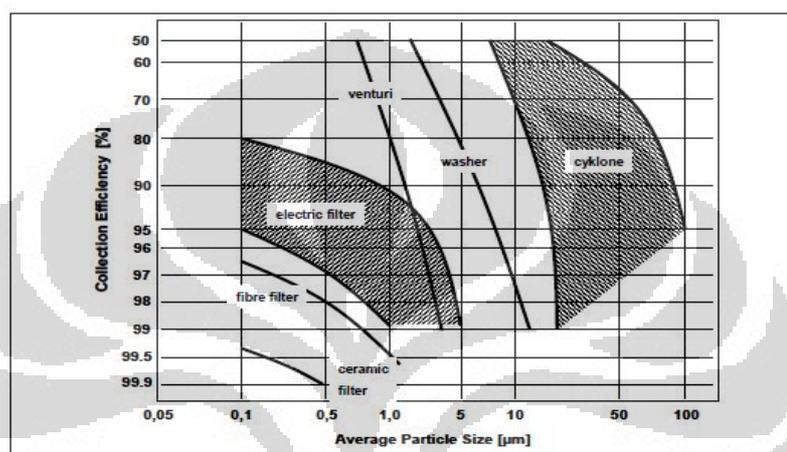
gas-cair (Grob,1977). Detektor ini mengubah konduktivitas termal dari kolom effluent dan membandingkannya dengan konduktivitas aliran gas pembawa (helium atau hidrogen). Karena semua senyawa, organik dan anorganik, memiliki konduktivitas termal yang berbeda dari helium, semua senyawa dapat dideteksi dengan detektor ini. Namun detektor ini kurang sensitif dibandingkan FID (*flame ionization detector*) terutama untuk mengukur senyawa hidrokarbon. *Flame ionization detector* (FID) merupakan jenis detektor dalam kromatografi gas yang paling efektif untuk pendeteksian senyawa organik karena dilakukan dengan ionisasi nyala. FID merupakan detector terbaik untuk mendeteksi hidrokarbon dan komponen lain yang mudah terbakar. Detector nyala (FID) mampu mendeteksi senyawa hingga kadar 1 ppm sedangkan *detector termal* hanya mencapai 200-500 ppm. Hal ini menunjukkan sensitivitas FID yang jauh lebih tinggi dari TCD. Manfaat lain dari FID adalah sensitivitasnya terhadap H₂O, CO₂, CS₂, SO₂, CO, NO_x, dan gas mulia karena mereka tidak dapat dioksidasi / terionisasi oleh api. Hal ini memungkinkan sampel untuk dideteksi bahkan jika terkontaminasi atau terdapat kebocoran gas di sekitar ruangan pada saat injeksi

Karena sensitivitas GC-FID lebih bagus dari pada GC-TCD terutama dalam mendeteksi senyawa hidrokarbon, maka pada penelitian ini selain menggunakan GC TCD digunakan juga GC-FID untuk mengetahui ada tidaknya hidrokarbon skunder pada aliran produk.

2.8 *Aerosol filter untuk Nanoparticulates Collector*

Nanopartikel didefinisikan sebagai padatan (partikel) yang ukurannya berkisar antara 1-100 nm, ukuran partikel tersebut mengacu pada ukuran satu dimensi. Misalnya, nanopartikel berbentuk silinder seperti CNT, mungkin memiliki diameter kurang dari 5 nm tetapi panjangnya jutaan kali lebih besar. Untuk mengumpulkan nanopartikel ataupun memisahkannya dari aliran udara (gas) biasanya digunakan teknik filtrasi aerosol, teknik ini merupakan teknik paling banyak digunakan untuk pembersihan udara dan sampling, dan diterapkan di berbagai industri, seperti perlindungan pernapasan, pembersihan udara dari limbah pabrik, pengolahan bahan nuklir dan berbahaya, dan pengumpulan partikel untuk menjaga kebersihan ruang (Hinds, 1999).

Gambar 2.13 dapat digunakan untuk menentukan filter media yang tepat sesuai dengan diameter partikel dan efisiensi penyaringan. Dari grafik tersebut untuk menyaring partikulat dengan diameter di bawah 500 nm dengan efisiensi yang tinggi bisa digunakan *fiber filter* atau *ceramic filter*. Secara khusus, filter berserat (*fiber*) telah banyak digunakan untuk memisahkan padatan dari aliran udara partikulat karena struktur yang sederhana dan biaya bahan yang relatif rendah.



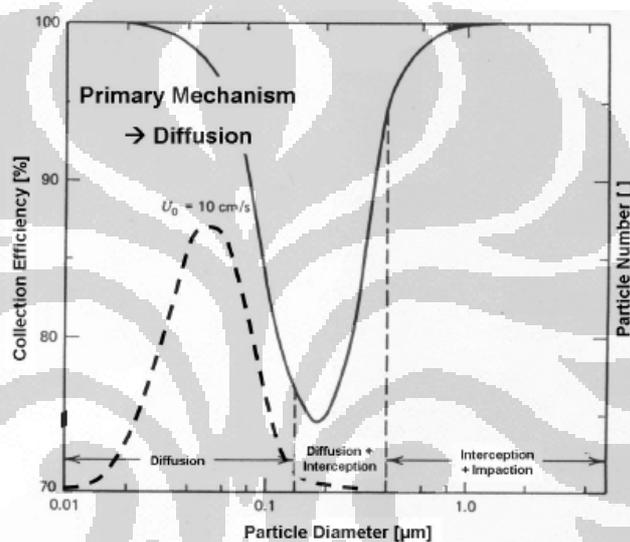
Gambar 2.13 laju pemisahan pada sistem filter sebagai fungsi diameter partikel (Zievers; Lexikon Verbrennungsmotoren Partikel)

Asumsi umum bahwa *fiber filter* bertindak seperti saringan di mana partikel lebih kecil dari pembukaan terbesar (jarak antara serat) dapat melewati filter adalah salah. Tidak seperti *membrane filter*, di mana partikel selebar pembukaan terbesar tidak bisa melewati membran sama sekali, *fiber filter* dirancang untuk menargetkan polutan dan partikel yang jauh lebih kecil. Partikel-partikel ini terjebak di dalam serat melalui kombinasi dari mekanisme berikut:

- Interception*, di mana partikel mengikuti garis aliran pada aliran udara yang satu radius dengan serat kemudian terikat di dalamnya
- Impaction*, di mana partikel yang lebih besar tidak dapat menghindari serat dengan mengikuti kontur melengkung dari aliran udara dan dipaksa untuk tertanan dalam rongga fiber; efek ini meningkat dengan mengurangi jarak antar serat dan meningkatkan kecepatan aliran udara.
- Diffusion*, peningkatan mekanisme ini adalah hasil dari tumbukan dengan molekul gas oleh partikel-partikel terkecil, khususnya yang berdiameter dibawah 0,1 µm sehingga menghambat dan menunda jalan partikel untuk

melalui saringan, perilaku ini mirip dengan gerak Brown dan menimbulkan kemungkinan bahwa partikel akan dihentikan oleh salah satu dari dua mekanisme di atas. Mekanisme difusi akan dominan pada kecepatan aliran udara yang lebih rendah.

Filter berbasis serat umumnya menggunakan mekanisme *inertial impaction* dan *interception* untuk menangkap partikel yang lebih besar dari $0.3 \mu\text{m}$ (Quevedo et al., 2008). Mekanisme difusi lebih dominan untuk partikel dengan diameter di bawah $0,1 \mu\text{m}$. Pengaruh ukuran diameter partikel terhadap mekanisme penyaringan dengan fiber filter dapat dilihat pada Gambar 2.14.



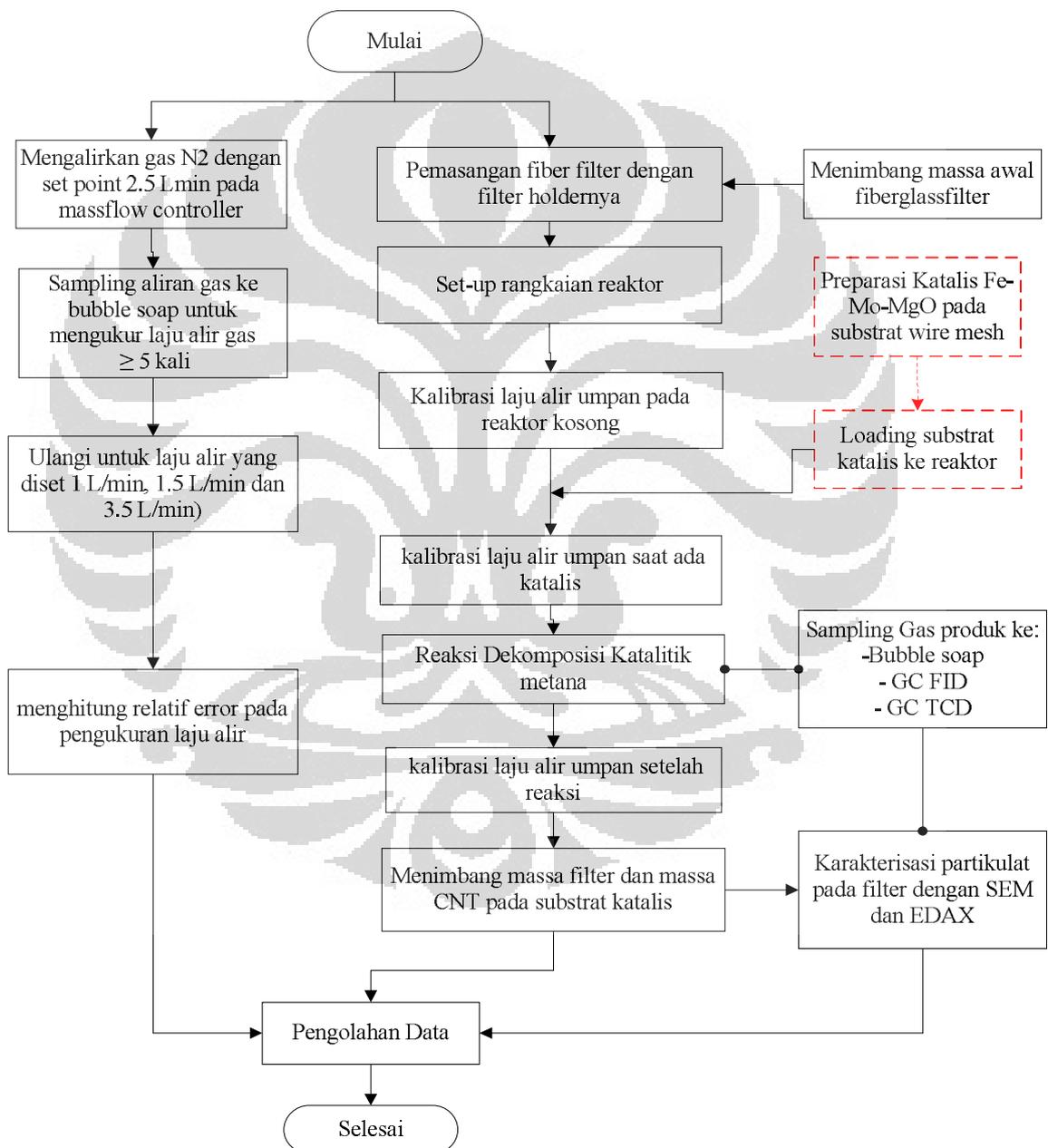
Gambar 2.14 Efisiensi filter sebagai fungsi diameter partikel dan mekanisme penyaringan. (Brück et al., 2006)

Berdasarkan studi literatur di atas, pada penelitian ini digunakan *glass fiber filter* yang mampu menyaring dan mengumpulkan partikulat dengan diameter < 500 nm dengan efisiensi > 99%.

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Tahap Penelitian

Penelitian ini akan dilakukan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam, Departemen Teknik Kimia, UI dan akan dilakukan sesuai dengan diagram alir berikut



Ket : Preparasi Katalis Fe-Mo-MgO pada substrat wire mesh dilakukan sesuai prosedur penelitian Bernadet, 2012
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian Untuk identifikasi Carbon loss Selama Sintesis CNT

3.2. Alat dan Bahan

Peralatan Penelitian:

beaker glass, gelas ukur, spatula, pinset, pengaduk ultrasonik, timbangan digital, botol *spray*, cawan keramik, *stopwatch*, termometer, *soap bubbler*, *mass flow controller* merek SIERRA Smart-trak 50 series (Gambar 3.2), *quartz tube*, *digital atmospheric furnace*, *digital tube furnace* (Gambar 3.3), filter holder dan *glass fiber filter* (Pall Corp. tipe A/E diameter 4,7 cm) (Gambar 3.4).



Gambar 3.2 Massflow controller untuk mengontrol laju alir umpan



Gambar 3.3 Reaktor untuk produksi CNT skala pilot

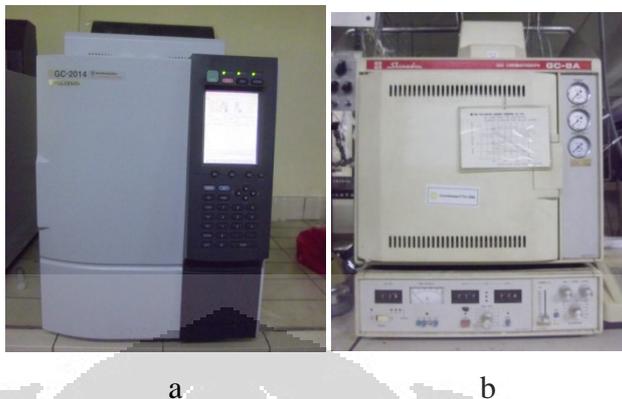


Gambar 3.4 Filter media dan filter holder untuk menyaring nanopartikel

Alat karakterisasi

- GC TCD (Shimadzu tipe 8A), Packing Kolom Paropaq Q dengan carrier gas Argon untuk mengetahui komposisi CH_4 , H_2 , CO dan CO_2
- GC FID (Shimadzu 2014), Packing kolom Paropaq N dengan carrier gas Helium untuk mengetahui keberadaan dan komposisi hidrokarbon sekunder (Gambar 3.5)

- SEM EDX (*Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive X-Ray*) untuk mengetahui komposisi partikulat



Gambar 3.5 (a) GC FID Shimadzu 2014 (b) GC TCD Shimadzu 8-A

Bahan-Bahan yang digunakan

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [Merck], $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Merck], dan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [Merck], Citric Acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Merck], HNO_3 , HCl, isopropanol, Wiremesh SS316, Aseton, Gas Metana, Gas Hidrogen, Gas nitrogen, *Deionized (demineralized) water*.

3.3. Prosedur Penelitian

Diagram alir penelitian mencakup 4 langkah utama yaitu:

Tahap 1: Analisis *Error pada pengukuran laju alir menggunakan bubble soap*

1. mengalirkan gas nitrogen dengan massflow controller dengan laju alir yang diset pada massflow sebesar 2.5 L/min kemudian melakukan sampling gas ke bubble soap
2. Mengukur laju alir actual dari gas sebanyak 9 kali dengan variasi volum bubble soap 100 ml, 150 ml dan 200 ml dengan masing-masing volum sebanyak 3 kali sampling
3. Mengulangi langkah di atas untuk laju alir yang di set sebesar 1 L/min, 2 L/min dan 3 L/min
4. Menganalisis error selama untuk pengambilan data laju alir dengan bubble soap

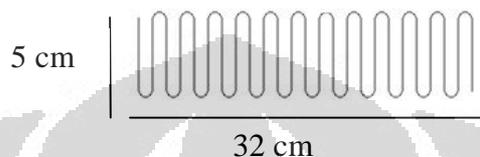
Tahap 2: Proses Preparasi katalis Fe-Mo-MgO

Proses pembuatan katalis dilakukan sesuai dengan penelitian Bernadet, 2012.

a. Pembentukan konfigurasi wire

Pembentukan konfigurasi substrat wiremesh dengan ukuran substrat wiremesh: $4,36 \times 0,0508 \text{ m}^2$ (Anggi, 2011).

1. Membentuk *wiremesh* yang sudah dipotong dengan struktur seperti Gambar 3.2.



Gambar 3.6 Katalis terstruktur (Anggi, 2011)

2. Mengamplas *wiremesh* yang telah dipotong dengan tujuan untuk menghilangkan lapisan oksida yang ada pada kawat dengan cara mekanis.
3. Mensonikasi *wiremesh* yang telah diampelas dengan aseton selama 10 menit dengan tujuan untuk menghilangkan pengotor sisa ampelas, bubuk sisa pembuatan *wiremesh*, dst.
4. Mensonikasi *wiremesh* dengan aquades selama 10 menit untuk menghilangkan aseton.
5. Mensonikasi *wiremesh* dengan asam dengan tujuan memperkasar permukaan wiremesh sehingga lebih mudah untuk dilapisi oleh katalis. Asam yang digunakan, yaitu HCl 1 M dan HNO₃ 1 M dengan perbandingan 1:1 (ditambah HF dengan kurang dari 2% volume).
6. Mensonikasi kembali *wiremesh* dengan aquades selama 10 menit untuk menghilangkan sisa asam dan menimbang substrat *wiremesh* (W₁).

b. Preparasi Katalis

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah katalis Fe-Mo-Mg yang dipreparasi dengan metode sol-gel sebagai berikut:

1. Mencampurkan 18,29 gram Fe(NO₃)₃.9H₂O, 0,9 gram

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 150 gram $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 76,29 gram asam sitrat dalam 100 ml *deionized water*.

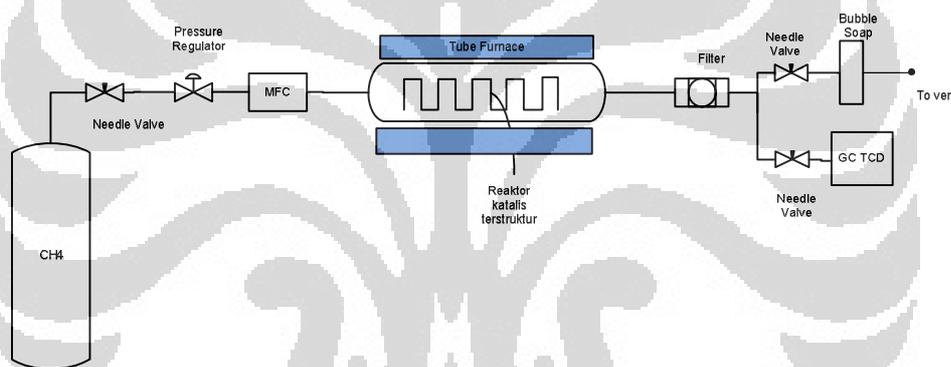
2. Mensonikasi larutan prekursor katalis selama 40 menit.
3. Mengaduk larutan prekursor katalis hingga menjadi gel selama 3 jam.
4. Mengkalsinasi katalis yang telah menjadi gel selama 1 jam pada temperatur reaksi 800°C.
5. Menghaluskan bubuk katalis FeMo/MgO yang telah diperoleh dari kalsinasi.

c. Pelapisan Katalis

1. Memanaskan substrat *wiremesh* di suhu 300°C. Pemanasan dilakukan di atas titik didih isopropanol agar pelarut ini dapat langsung menguap. Selain itu, isopropanol juga digunakan sebagai pelarut bubuk katalis karena memiliki tegangan permukaan yang rendah, nilai entalpi evaporasi yang rendah, dan mudah menguap sehingga sangat baik digunakan untuk atomisasi cairan pada spray.
2. Melarutkan bubuk katalis FeMo/MgO di dalam isopropanol dengan konsentrasi 0,1 gram/ml.
3. Mensonikasi larutan bubuk katalis dalam isopropanol selama 10 menit untuk membuat bubuk katalis terdispersi dengan baik dalam larutan.
4. Menyemprotkan larutan katalis dalam isopropanol dalam jarak 15 cm ke kertas untuk melakukan tes pola.
5. Menyemprotkan larutan ke substrat *wiremesh* yang telah dipanaskan sampai tidak terjadi penambahan berat katalis pada substrat *wiremesh*.
6. Mengkalsinasi substrat pada temperatur 800°C selama 1 jam dalam *digital atmospheric furnace*. Suhu kalsinasi 50°C di bawah atau sama dengan temperatur reaksi (Richardson *et al*, 1989)
7. Mengulang prosedur nomor 1 s/d 6 beberapa kali agar *loading* katalis yang diinginkan dapat tercapai.
8. Menimbang berat akhir substrat (W_i)

Tahap 3: Set-Up Rangkaian Peralatan dan kalibrasi alat

1. Merangkai peralatan yang akan digunakan yang mencakup tabung gas metana, *mass flow controller*, *check valve*, *needle valve*, *pressure gauge*, reaktor, *bubble soap*, GC FID dan GC FID, serta glass fiber filter dengan filter holder 47 mm (Pall Corporation) dihubungkan seperti pada Gambar 3.3
2. Sebelum sintesis CNT dimulai, dilakukan kalibrasi GC TCD, GC FID dan *massflow controller*. Kalibrasi GC dilakukan untuk menentukan *retention time* dan respon factor (RF) dari masing-masing gas yang akan diidentifikasi sedangkan kalibrasi flow meter untuk menyesuaikan nilai laju alir yang tertera di flow meter dengan laju alir gas sebenarnya yang diukur dengan bubble soap. Kalibrasi massflow dilakukan dengan menggunakan gas metana.



Gambar 3.7 Skema Rangkaian Peralatan Penelitian

Tahap 4 : Sintesis CNT dan Pengambilan data

Adapun tahapannya adalah sebagai berikut:

1. Memasukkan katalis terstruktur *gauze* yang telah dipreparasi dalam reaktor.
2. Mengkalibrasi laju alir umpan yang dikontrol oleh massflow meter saat ada katalis dalam reaktor
3. Mengatur temperatur reaksi dalam *tube furnace* pada 850°C .
4. Mengalirkan gas hidrogen dengan laju alir 20 L/jam selama 10 menit untuk reduksi katalis
5. Mengalirkan reaktan metana pada suhu dan tekanan atmosferik, dengan laju alir 140 L/jam

6. Mengambil data laju alir produk dengan bubble soap dan data komposisi aliran gas produk dengan GC FID dan GC TCD setiap periode 5 menit hingga konversi metana turun
7. Menghentikan aliran metana.
8. Menurunkan suhu *furnace* menjadi suhu ruang
9. Mengkalibrasi kembali laju alir umpan setelah reaksi
10. Mengeluarkan katalis terstruktur dari dalam reaktor
11. Menimbang berat nanokarbon yang telah terbentuk pada katalis terstruktur *gauze*.
12. Menimbang berat glass fiber filter dan membandingkan dengan berat awalnya untuk mengetahui ada tidaknya partikulat kemudian mengkarakterisasi glass fiber filter tersebut dengan SEM EDX
13. Mengolah data untuk menghitung neraca massa karbon

3.4 Teknik Pengolahan dan Analisis Data *Carbon loss*

3.4.1 Perhitungan Awal Neraca massa dan Carbon loss

Proses perhitungan awal neraca massa karbon dan % carbon loss selama reaksi berlangsung mengikuti persamaan pada sub bab 2.4. Perhitungan awal ini dilakukan dengan menggunakan data laju alir umpan, laju alir produk terukur dan komposisi gas produk dari GC TCD saja tanpa koreksi apa pun.

Untuk mengidentifikasi *carbon loss* tersebut, dilakukan beberapa perhitungan yang akan dibahas pada sub bab berikut.

3.4.2 Menghitung *error laju alir produk (error Q_{produk})* karena pengukuran *bubble soap*

Proses perhitungan *error* mengikuti tinjauan pustaka sub bab 2.5 dengan mencari deviasi standar pada pengukuran tiap laju alir dan menghitung kesalahan relatif untuk setiap laju alir tersebut

$$Q = Q_{\text{rata-rata}} + \sigma \quad (3.1)$$

dimana

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N (Q_i - Q_{rata-rata})^2} \quad (3.2)$$

$$\text{Kesalahan relatif (\% error)} = \frac{\sigma_x}{Q_{rata-rata}} \quad (3.3)$$

Kemudian membuat kurva hubungan laju alir terhadap kesalahan relatif pengukuran dan mencari persamaan yang sesuai.

Menghitung % error (*relative error*) laju alir produk saat reaksi dengan persamaan yang didapat pada perhitungan sebelumnya.

Error pada perhitungan laju alir produk akan mempengaruhi perhitungan neraca massa karbon, karena Q_{produk} mempengaruhi laju massa karbon keluar, sebagaimana terlihat pada persamaan 2.4 jika disubstitusikan ke persamaan 2.5 diperoleh persamaan berikut :

$$M_{\text{CNT Teoritis}} = \int_{t_0}^t \left[W_{\text{C in}} - \left(Q_{\text{produk}} \cdot Y_c \frac{P \cdot \text{MR}_c}{R T} \right) \right] dt \quad (3.4)$$

Dengan mensubstitusikan pers.3.4 ke pers. 2.6 diperoleh pers.3.5 berikut :

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{\int_{t_0}^t \left[W_{\text{C in}} - \left(Q_{\text{produk}} \cdot Y_c \frac{P \cdot \text{MR}_c}{R T} \right) \right] dt - M_{\text{CNT actual}}}{\int_{t_0}^t \left[W_{\text{C in}} - \left(Q_{\text{produk}} \cdot Y_c \frac{P \cdot \text{MR}_c}{R T} \right) \right] dt} \times 100\% \quad (3.5)$$

Dari persamaan 3.5, terlihat bahwa *error* pada pengukuran laju alir produk akan mempengaruhi besarnya *carbon loss*.

Menghitung pengaruh error pengukuran laju alir produk terhadap besar *carbon loss*, sehingga nilai *carbon loss* setelah dikoreksi dengan *error* laju alir umpan dinyatakan dengan :

$$\text{Carbon loss} = \text{Carbon loss terhitung} \pm (\text{error karena error } Q_{\text{produk}})$$

Untuk menghitung besarnya pengaruh *error* Q_{produk} terhadap *error carbon loss*, maka digunakan operasi perhitungan pada Tabel 2.2. Sebelumnya, nilai integral pada pers.3.5 diselesaikan dengan metoda Kuadratur Gauss, dimana :

$$M_{\text{C out}} = \int_{t_0}^t W_{\text{C in}} dt = (t - t_0) \frac{W_{\text{C out}}(t) + W_{\text{C out}}(t_0)}{2} \quad (3.6)$$

$$M_{\text{C out}} = (t - t_0) \left(\frac{Q_{\text{produk}}(t) \cdot Y_c(t) + Q_{\text{produk}}(t_0) \cdot Y_c(t_0)}{2} \right) \frac{P \cdot \text{MR}_c}{R T} \quad (3.7)$$

Menggunakan metoda yang sama untuk menghitung $M_{C\text{ in}}$ maka diperoleh :

$$M_{C\text{ in}} = (t - t_0) \left(\frac{Q_{\text{umpan}}(t) + Q_{\text{umpan}}(t_0)}{2} \right) \frac{P \cdot MR_C}{R T} \quad (3.8)$$

Dengan substitusi pers. 3.7 ke pers 2.6, maka diperoleh persamaan berikut :

c

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{\left(M_{C\text{ in teoritis}} - (t - t_0) \left(\frac{Q_{\text{produk}}(t) \cdot y_c(t) + Q_{\text{produk}}(t_0) \cdot y_c(t_0)}{2} \right) \frac{P \cdot MR_C}{R T} \right) - M_{CNT\text{ actual}}}{\left(M_{C\text{ in teoritis}} - (t - t_0) \left(\frac{Q_{\text{produk}}(t) \cdot y_c(t) + Q_{\text{produk}}(t_0) \cdot y_c(t_0)}{2} \right) \frac{P \cdot MR_C}{R T} \right)} \times 100\% \quad (3.9)$$

Dari pers 3.9, setiap Q_{produk} yang terlibat dalam perhitungan mengandung error, sehingga perhitungan *error carbon loss* berdasarkan Tabel 2.2 adalah sebagai berikut :

$$\text{error Carbon loss} = 2 \times \frac{\left(\sigma_x Q_{\text{produk}}(t) + \sigma_x Q_{\text{produk}}(t_0) \right)}{\left(Q_{\text{produk}}(t) + Q_{\text{produk}}(t_0) \right)} \quad (3.10)$$

3.4.3 Mengkoreksi laju alir umpan karena pengaruh adanya katalis dan penumbuhan CNT dalam reaktor

Melihat pengaruh adanya katalis terhadap laju alir umpan dan menghitung perbedaan laju alir tersebut terhadap laju alir saat reaktor kosong.

Membuat kurva hubungan laju alir umpan yang dikalibrasi sebelum dan sesudah reaksi terhadap waktu reaksi sehingga diperoleh persamaan laju alir umpan tiap satuan waktu. Persamaan tersebut akan mengkoreksi besarnya laju alir umpan dan perhitungan neraca massa serta *carbon loss*.

Perubahan pada laju alir umpan akan mempengaruhi *carbon loss* sebagaimana terlihat pada persamaan 2.3 jika disubsitusikan ke persamaan 2.5 diperoleh persamaan berikut :

$$M_{CNT\text{ Teoritis}} = \int_{t_0}^t \left[\left(Q_{CH_4\text{ Umpan}} \cdot \frac{P \cdot MR_C}{R T} \right) - W_{C\text{ out}} \right] dt \quad (3.11)$$

Dengan mensubstitusikan pers.3.11 ke pers. 2.6 diperoleh pers.3.12 berikut :

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{\int_{t_0}^t \left[\left(Q_{CH_4\text{ Umpan}} \cdot \frac{P \cdot MR_C}{R T} \right) - W_{C\text{ out}} \right] dt - M_{CNT\text{ actual}}}{\int_{t_0}^t \left[\left(Q_{CH_4\text{ Umpan}} \cdot \frac{P \cdot MR_C}{R T} \right) - W_{C\text{ out}} \right] dt} \times 100\% \quad (3.12)$$

Dari persamaan 3.12, terlihat bahwa perubahan nilai Q_{CH_4} Umpam akan mempengaruhi nilai carbon loss.

3.4.4 Perhitungan Komposisi Gas Keluaran GC dari data CG FID dan TCD dan pengaruhnya terhadap Carbon loss

Membuat grafik peak area yang diperoleh dari kalibrasi GC dengan gas standar baik untuk GC FID maupun TCD dan menghitung nilai reative respon (RRF) factor untuk masing-masing senyawa terhadap senyawa acuan. Untuk GC TCD senyawa acuannya adalah metana sedangkan untuk GC FID senyawa acuannya adalah etena. Sehingga nilai masing senyawa untuk GC TCD adalah

$$RRF_i = \frac{RF_i}{RF_{CH_4}}$$

Dan untuk GC FID adalah :

$$RRF_i = \frac{RF_i}{RF_{C_2H_2}}$$

Mencari komposisi gas keluaran dari masing-masing GC dengan menggunakan rumus.

$$y_i = \frac{PA/RRF_i}{\sum PA/RRF_i}$$

Menghitung komposisi gas keluaran sebenarnya gabungan karakterisasi dari GC FID dan TCD dengan proses perhitungan pada lampiran A. Berdasarkan persamaan 3.5, terlihat bahwa perubahan komposisi gas produk akan mempengaruhi besarnya carbon loss.

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{\int_{t_0}^t \left[W_{Cin} - \left(Q_{\text{produk}} \cdot y_c \cdot \frac{P \cdot MR_c}{R T} \right) \right] dt - M_{CNT \text{ actual}}}{\int_{t_0}^t \left[W_{Cin} - \left(Q_{\text{produk}} \cdot y_c \cdot \frac{P \cdot MR_c}{R T} \right) \right] dt} \times 100\%$$

(3.13)

Menghitung pengaruh identifikasi dengan GC FID terhadap besarnya *carbon loss* dibandingkan jika hanya menggunakan GC TCD saja.

3.4.5 Menghitung Partikulat Karbon pada Filter

Massa partikulat karbon = Massa filter sesudah reaksi - Massa filter sebelum reaksi

Mengitung pengaruh identifikasi partikulat terhadap besarnya carbon loss dengan persamaan :

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{M_{\text{CNT Teoritis}} - M_{\text{CNT actual}} - M_{\text{partikulat}}}{M_{\text{CNT Teoritis}}} \times 100\% \quad (3.14)$$

3.4.6 Menghitung neraca massa karbon dan carbon loss keseluruhan

Dengan mempertimbangkan semua faktor yang dihitung sebelumnya, besarnya carbon loss dinyatakan dengan:

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{\frac{P \cdot MR_C}{RT} \int_{t_0}^t [Q_{\text{CH}_4 \text{ Umpam}} - Q_{\text{produk}} \cdot y_c] dt - M_{\text{CNT actual}} - M_{\text{partikulat}}}{\frac{P \cdot MR_C}{RT} \int_{t_0}^t [Q_{\text{CH}_4 \text{ Umpam}} - Q_{\text{produk}} \cdot y_c] dt} \times 100\% \quad (3.15)$$

$$\% \text{ Carbon loss} = \text{Carbon loss setelah koreksi} * \pm \text{error carbon loss}$$

Keterangan:

- *) setelah koreksi perubahan laju alir umpan ($Q_{\text{CH}_4 \text{ umpan}}$), koreksi komposisi gas produk (y_c) dengan GC FID dan adanya partikulat.
- error perhitungan carbon loss secara keseluruhan sama dengan nilai error karena pengukuran Q_{produk} dengan bubble soap.

3.4.7 Perhitungan konversi reaktor dan yield karbon

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4 \text{ in}} - n_{\text{CH}_4 \text{ out}}}{n_{\text{CH}_4 \text{ in}}} \quad (3.9)$$

$$\text{yield Karbon} = \frac{M_{\text{CNT actual}}}{M_{\text{katalis}}} \quad (3.10)$$

BAB IV

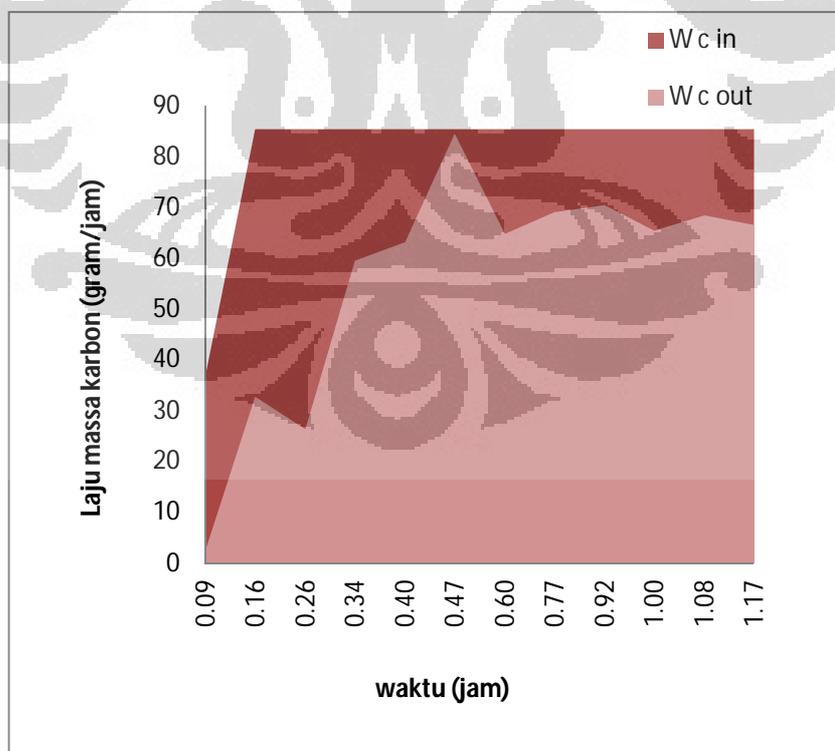
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Perhitungan Neraca Massa Awal dan *Carbon loss*

Perhitungan neraca massa awal dan *carbon loss* ini mengikuti prosedur perhitungan pada sub bab 2.4. Perhitungan awal ini hanya melibatkan data mentah yang di dapat selama reaksi berlangsung yaitu laju umpan yang masuk, laju produk yang terukur dari *bubble soap* dan komposisi gas produk hasil identifikasi dengan GC TCD saja, sebelum dikoreksi oleh metoda identifikasi yang dilakukan pada penelitian ini.

Laju alir umpan yang masuk adalah 1266,84 mL/menit selama 7 menit awal selanjutnya diset konstan pada 2919,61 mL/ menit hingga reaksi berlangsung selama 70 menit. Massa CNT actual ($M_{CNT \text{ actual}}$) yang diperoleh adalah 19,6 gram. Untuk laju alir produk dan komposisi produk dapat di lihat di Lampiran.

Berdasarkan data hasil percobaan, laju massa karbon masuk ($W_{C \text{ in}}$), laju massa karbon keluar ($W_{C \text{ out}}$), dan massa CNT teoritis ($M_{CNT \text{ teoritis}}$) yang terbentuk dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Laju massa karbon masuk dan keluar selama reaksi berlangsung

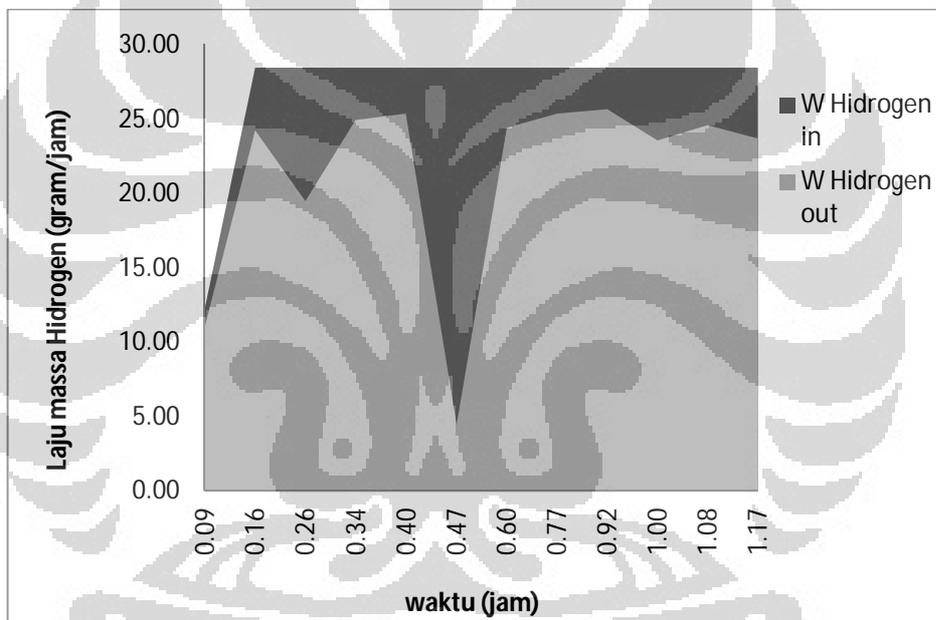
$M_{\text{CNT teoritis}}$ sama dengan luas daerah yang berwarna merah tua pada Gambar 4.1. Dari hasil perhitungan diperoleh $M_{\text{CNT teoritis}}$ sebesar 27.09 gram.

Sehingga besarnya *carbon loss* awal tanpa koreksi apapun sesuai persamaan 2.4.3 adalah :

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{27,09 - 19,60}{27,09} \times 100 = 27.64 \%$$

Selanjutnya dilakukan perhitungan *carbon loss* dengan berbagai koreksi dari hasil percobaan pada penelitian ini.

Selain itu, kehilangan hidrogen selama proses produksi berlangsung juga dihitung, laju hidrogen masuk dan keluar dapat dilihat pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Laju massa hidrogen masuk dan keluar selama reaksi berlangsung

Karena selama proses produksi CNT tidak ada hidrogen yang terakumulasi, maka *hidrogen loss* dinyatakan sebagai selisih hidrogen masuk terhadap hidrogen keluar. Dari gambar 4.2, *hidrogen loss* direpresentasikan dengan luas daerah yang berwarna hitam. Berdasarkan hasil perhitungan, besarnya *hidrogen loss* adalah

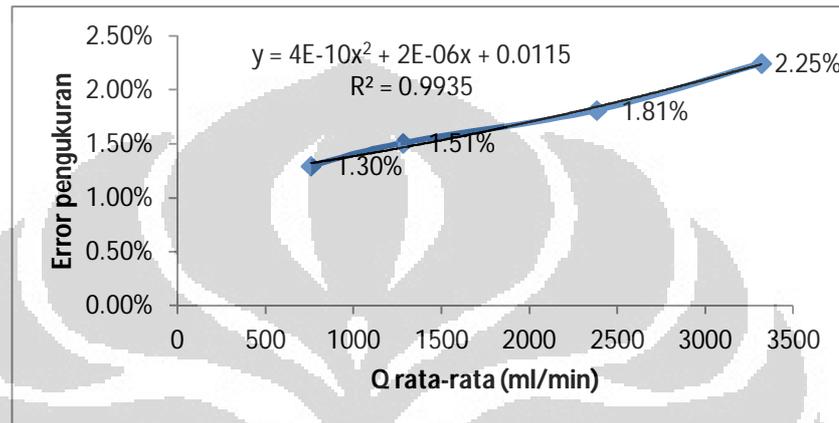
$$\text{Hidrogen loss} = \frac{M_{\text{Hidrogen in}} - M_{\text{Hidrogen out}}}{M_{\text{Hidrogen in}}} \times 100\%$$

$$\text{Hidrogen loss} = \frac{30,64 - 24,19}{30,64} \times 100\% = 21,07\%$$

Pembahasan lebih lanjut difokuskan pada identifikasi carbon loss sesuai tujuan penelitian ini.

4.2 Pengaruh *Error Laju Alir Produk* karena Pengukuran *Bubble soap* Terhadap *Carbon loss*

Berdasarkan hasil penelitian, besarnya kesalahan relatif pada pengukuran laju alir dengan *bubble soap* dapat dilihat pada Gambar 4.3:



Gambar 4.3 Hubungan Laju alir terhadap kesalahan relatif pengukuran

Gambar di atas menunjukkan bahwa semakin tinggi laju alir, kesalahan relatif pada pengukuran semakin besar. Semakin besar laju alir, waktu yang diperlukan untuk melewati volum *bubble soap* akan semakin singkat. Sehingga penyimpangan sedikit saja akan memberikan kesalahan relatif yang lebih besar dibandingkan laju alir yang lebih lambat. Hubungan antara kesalahan relatif dan laju alir mengikuti persamaan pada grafik di atas.

Merujuk pada persamaan 3.5 berikut :

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{\int_{t_0}^t \left[W_{C \text{ in}} - \left(Q_{\text{produk}} \cdot y_c \cdot \frac{P \cdot MR_C}{R T} \right) \right] dt - M_{CNT \text{ actual}}}{\int_{t_0}^t \left[W_{C \text{ in}} - \left(Q_{\text{produk}} \cdot y_c \cdot \frac{P \cdot MR_C}{R T} \right) \right] dt} \times 100\%$$

Mengandung error

Error pada pengukuran laju alir produk akan menyebabkan *error* pada perhitungan carbon loss. Perhitungan *error carbon loss* ini mengikuti pers.3.10. Dari hasil perhitungan pada Tabel 4.1, besarnya error rata-rata pada perhitungan *carbon loss* karena pengukuran laju alir produk dengan *bubble soap* adalah 4.14 % sehingga nilai *carbon loss* dinyatakan dengan :

$$\text{Carbon loss} = (27,64 \pm 4.14) \%$$

Tabel 4.1 Hasil perhitungan *error* laju alir produk terhadap *carbon loss*

Waktu reaksi (menit)	Q_{produk} (mL/min)	<i>relative error</i>	<i>absolut error</i> (ml/min)	<i>error Carbon loss</i>
0,00	0,00	0,00%	0,00	
5,48	2188,50	1,78%	38,94	3,56%
9,42	3856,23	2,52%	97,03	4,50%
15,46	3102,86	2,16%	66,89	4,71%
20,42	3084,98	2,15%	66,26	4,30%
24,00	3044,39	2,13%	64,83	4,28%
28,00	3017,92	2,12%	63,92	4,25%
36,00	2798,87	2,02%	56,62	4,14%
46,00	2839,58	2,04%	57,94	4,06%
55,00	2855,81	2,05%	58,47	4,09%
60,00	2602,95	1,94%	50,54	3,99%
65,00	2704,37	1,98%	53,64	3,93%
70,00	2602,95	1,94%	50,54	3,93%
Error Carbon loss (rata-rata)				4,14%

Perhitungan pada tabel di atas, hanya berdasarkan *error* yang disebabkan oleh pengukuran laju alir produk. *Error* pada penimbangan massa CNT actual dan pengukuran komposisi gas produk dapat diabaikan karena nilainya sangat kecil dibandingkan *error* pengukuran laju produk.

4.3. Pengaruh Perubahan Laju Alir Umpan karena penumbuhan CNT Dalam Reaktor terhadap Carbon loss

Untuk mengetahui pengaruh adanya katalis dan penumbuhan CNT terhadap perubahan laju alir umpan, maka dilakukan kalibrasi laju alir umpan saat reaktor kosong, kalibrasi sebelum reaksi dengan kondisi reaktor berisi substrat katalis (Gambar 4.4) dan sesudah reaksi dimana substrat katalis telah ditumbuhi CNT (Gambar 4.5).

**Gambar 4.4** Kalibrasi laju alir umpan saat reaktor berisi substrat katalis



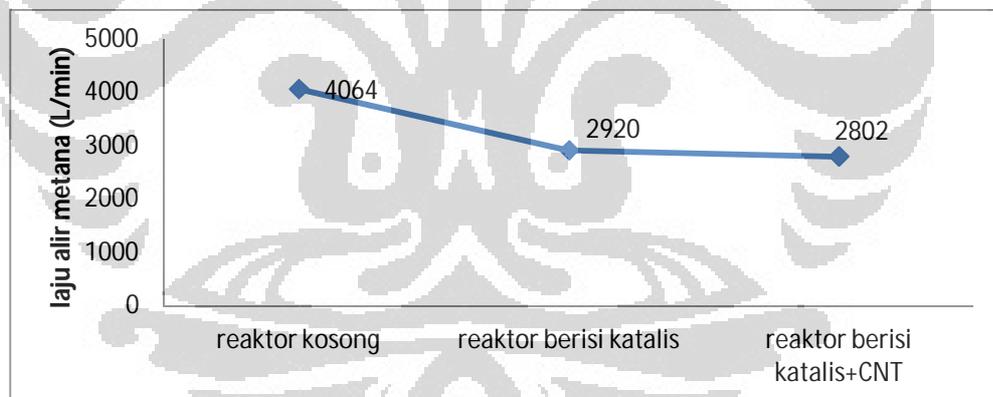
Gambar 4.5 Kalibrasi laju alir umpan setelah reaksi saat reaktor berisi substrat katalis yang ditumbuhi oleh CNT

Hubungan laju alir umpan terhadap *carbon loss*, dapat dilihat pada persamaan 3.12 dimana :

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{\int_{t_0}^t \left[\left(Q_{\text{CH}_4 \text{ Umpan}} \cdot \frac{P \cdot MR_C}{R T} \right) - W_{\text{C out}} \right] dt - M_{\text{CNT actual}}}{\int_{t_0}^t \left[\left(Q_{\text{CH}_4 \text{ Umpan}} \cdot \frac{P \cdot MR_C}{R T} \right) - W_{\text{C out}} \right] dt} \times 100\%$$

Perubahan pada laju alir umpan akan mempengaruhi besarnya nilai *carbon loss*.

Hasil kalibrasi laju alir umpan ditunjukkan pada Gambar 4.6 berikut:

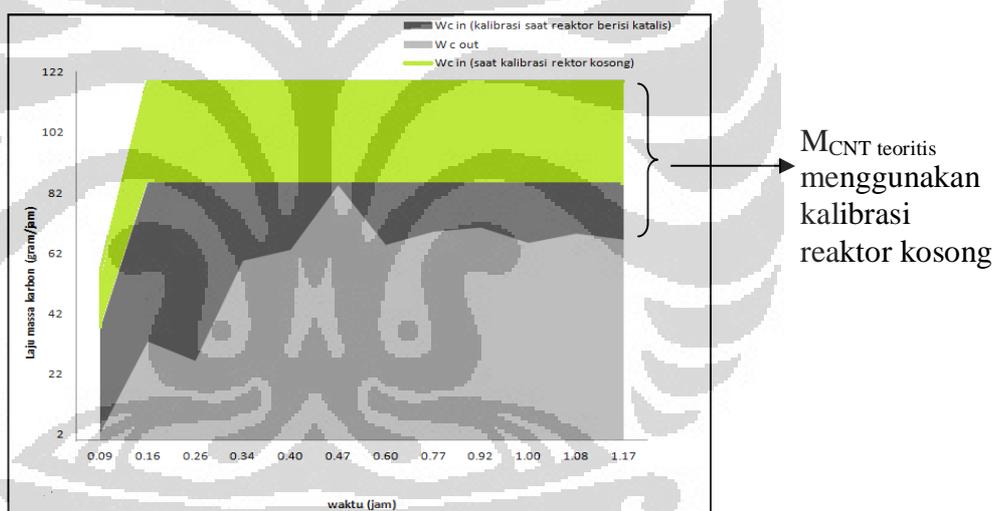


Gambar 4.6. Hasil kalibrasi laju alir umpan dengan kondisi reaktor kosong, berisi katalis dan setelah reaksi (katalis ditumbuhi CNT)

Gambar diatas menunjukkan bahwa penambahan substrat katalis (wiremesh yang dilapisi Fe-Mo-MgO) ke dalam reaktor menyebabkan penurunan laju alir umpan sebesar 1144,476 mL/min atau 28,16 % dibandingkan laju alir saat reaktor kosong. Penurunan laju alir ini disebabkan oleh tahanan dari wiremesh sehingga tekanan gas umpan naik. Naiknya tekanan gas umpan mengakibatkan massa jenis gas menjadi lebih besar sehingga laju alir gas menjadi lebih kecil. Karena produksi CNT berlangsung saat ada katalis dalam reaktor dan laju alir umpan

maupun produk diukur dan dievaluasi pada kondisi atmosferik (tekanan 1 atm, suhu 27°C) maka laju alir yang digunakan adalah laju alir hasil kalibrasi dengan kondisi reaktor berisi katalis.

Pada penelitian sebelumnya, laju alir yang digunakan adalah hasil kalibrasi saat reaktor kosong, hal ini mengakibatkan perhitungan nilai carbon loss menjadi jauh lebih besar karena Q_{umpan} dianggap lebih besar 28,16% dibandingkan yang seharusnya masuk ke dalam reaktor (lihat Gambar 4.7). Pada penelitian ini, jika digunakan laju alir umpan saat kalibrasi reaktor kosong, maka massa CNT teoritis yang dihasilkan adalah sebesar 63,51 gram, sedangkan massa CNT aktual yang dihasilkan hanya 19,60 gram sehingga *carbon loss* hasil perhitungan menjadi 69,14%. Nilai ini hampir menyamai *carbon loss* pada penelitian sebelumnya. Artinya sekitar 41,15% *carbon loss* pada penelitian sebelumnya disebabkan oleh kesalahan kalibrasi laju alir umpan yang menggunakan reaktor kosong.



Gambar 4.7. Perbandingan massa CNT teoritis menggunakan laju umpan hasil kalibrasi saat reaktor kosong dan berisi katalis.

Untuk itu, kalibrasi dengan reaktor kosong tidak bisa digunakan pada penelitian ini. Laju alir umpan yang digunakan adalah yang dikalibrasi saat ada katalis dalam reaktor.

Hasil kalibrasi setelah reaksi berlangsung menunjukkan terjadinya penurunan laju alir umpan sebesar 118 mL/min (4.04 % dari kalibrasi reaktor saat ada katalis). Penurunan laju alir ini disebabkan oleh tahanan karena penumbuhan CNT pada substrat katalis. Besarnya tahanan yang disebabkan oleh CNT ini sebanding dengan massa CNT yang tumbuh. Semakin banyak massa CNT maka

semakin besar pula tahanan yang dihasilkan sehingga penurunan laju alir umpan akan semakin besar. Pada penelitian ini, massa CNT yang dihasilkan adalah 19,6 gram mengakibatkan penurunan laju alir umpan sebesar 4,04%.

Penumbuhan CNT dalam reaktor akan mengurangi ruang kosong (*void fraction*) reaktor. Berkurangnya ruang kosong dalam reaktor mengakibatkan terjadinya penurunan tekanan, sebagaimana dijelaskan pada persamaan Blake-Kezony berikut :

$$Q = \frac{(P_o - P_L)}{\rho} = 150 \frac{V_L \mu (1 - \varepsilon)^2 L}{D_p^2 \varepsilon^3 \rho} \quad (4.1)$$

Persamaan di atas digunakan untuk menghitung *pressure drop* pada media berpori dengan laju fluida bersifat laminar. Pada penelitian ini, gas melewati wiremesh yang merupakan media berpori dimana laju fluida masih bersifat laminar. Re fluida yang mengalir pada penelitian ini adalah 46,24 sehingga persamaan di atas berlaku untuk penelitian ini.

Untuk fluida yang bersifat laminar, laju alir berbanding linear dengan *pressure drop*, hal ini terlihat persamaan berikut:

$$Q = A \frac{(P_o - P_L)}{2 \mu L} \quad (4.2)$$

Keterangan : Q = Laju alir volum

A = Luas penampang saluran (pipa/reaktor)

ε = void fraction

P_o = tekanan fluida pada titik 0 (awal)

P_L = tekanan fluida pada titik L (akhir)

μ = viscositas fluida

L = panjang saluran (pipa/reaktor)

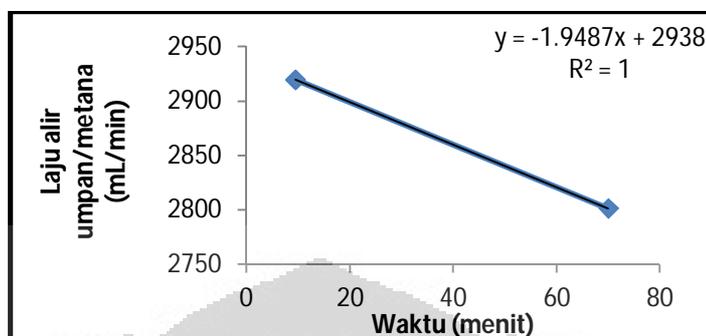
V_L = kecepatan fluida

D_p = diameter partikel

ρ = massa jenis fluida

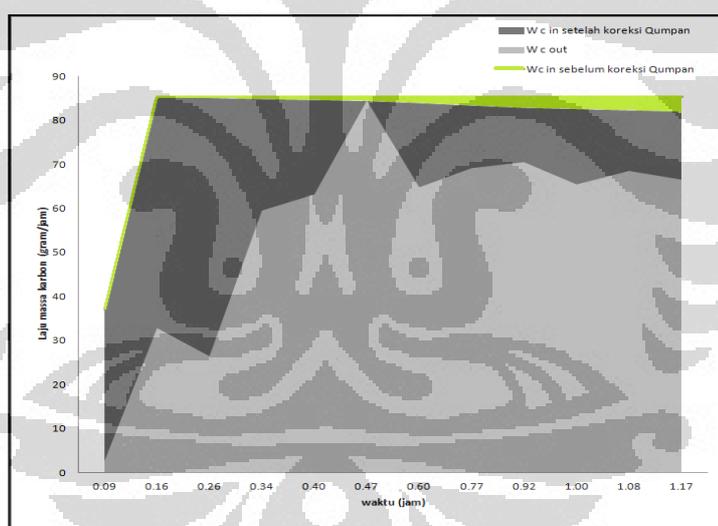
Berdasarkan persamaan 4.1 dan 4.2, dapat disimpulkan pula bahwa hubungan penurunan laju alir dengan penumbuhan CNT adalah berbanding terbalik secara linear. Artinya selama reaksi berlangsung (70 menit), laju reaksi mengalami penurunan dengan besar tertentu secara linear.

Berdasarkan hasil kalibrasi laju alir umpan sebelum dan sesudah reaksi, laju alir umpan yang masuk selama produksi CNT akan dikoreksi dengan persamaan pada Gambar 4.8:



Gambar 4.8 koreksi laju alir umpan per satuan waktu

Hasil perhitungan neraca karbon setelah koreksi laju alir umpan terlihat pada Gambar 4.9. Besarnya *carbon loss* setelah dikoreksi dengan perubahan laju alir umpan karena penumbuhan CNT adalah 22,66% atau turun sebesar 4,97% jika tidak dilakukan koreksi karena penumbuhan CNT.



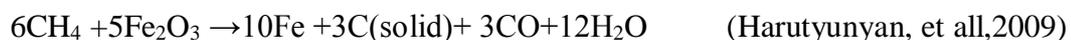
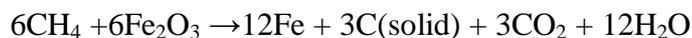
Gambar 4.9. Perbandingan massa CNT teoritis setelah koreksi laju umpan karena penumbuhan CNT dalam reaktor dengan sebelum koreksi

4.4. Analisis Gas Keluaran Reaktor dengan GC FID dan Pengaruhnya terhadap Perhitungan *Carbon loss*

Dari hasil percobaan, untuk menit-menit awal, hanya gas hidrogen dan metana yang terdeteksi oleh GC TCD dengan konsentrasi hidrogen yang jauh lebih besar dari pada metana. Pada menit ke 28 muncul gas CO dan CO₂ dengan konsentrasi yang besar yaitu 36.43% untuk CO dan 46.22% untuk CO₂.

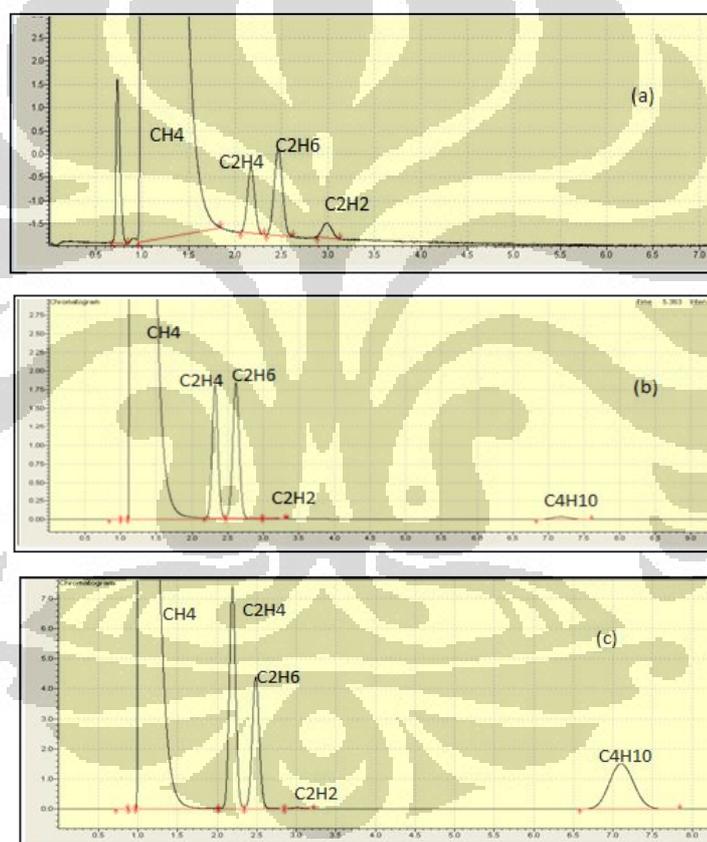
Munculnya kedua gas ini dipertengahan reaksi disebabkan oleh reduksi katalis yang belum sempurna.

Reaksi yang terjadi adalah sbb:



Selain itu, pada menit ke 28 ini, hidrogen loss menjadi sangat tinggi dibandingkan waktu lainnya, hal ini disebabkan karena hidrogen yang berada dalam H_2O tidak terdeteksi oleh kedua GC, baik TCD maupun FID.

Berikut ini dari atas ke bawah adalah peak yang muncul pada menit ke 5,48, menit ke 36 dan 70 saat karakterisasi gas produk dengan GC FID:

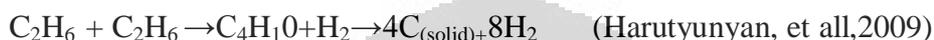


Gambar 4.10 Kromatogram GC FID saat karakterisasi gas produk di menit ke 5,48 (a), menit ke 36 (b) dan menit ke 70 (c)

Hasil karakterisasi dengan GC FID pada Gambar 4.10, menunjukkan bahwa pada proses dekomposisi metana ini terbentuk hidrokarbon sekunder yang tidak terdeteksi oleh GC TCD. Hidrokarbon yang terdeteksi oleh GC FID ini adalah CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , dan C_4H_{10} . Di menit-menit awal, C_4H_{10} tidak ada dalam aliran, baru setelah menit ke 20 terbentuk C_4H_{10} dimana konsentrasinya

makin lama makin meningkat. Selain itu ada tiga gas lagi yang terdeteksi pada GC FID namun tidak diketahui jenisnya. Kemungkinan peak tersebut adalah gas pengotor seperti nitrogen dari udara.

Terbentuknya hidrokarbon skunder tersebut karena terjadinya reaksi kopling (penggabungan) di permukaan katalis:



Konsentrasi hidrokarbon skunder yang terbentuk semakin bertambah dengan semakin lamanya waktu reaksi. Namun jumlah hidrokarbon skunder yang terbentuk tidak terlalu besar, konsentrasinya rata-ratanya adalah 1,44%, konsentrasi hidrokarbon skunder tertinggi terjadi pada menit ke 28 sebesar 15,93% yaitu saat gas CO dan CO₂ terbentuk.

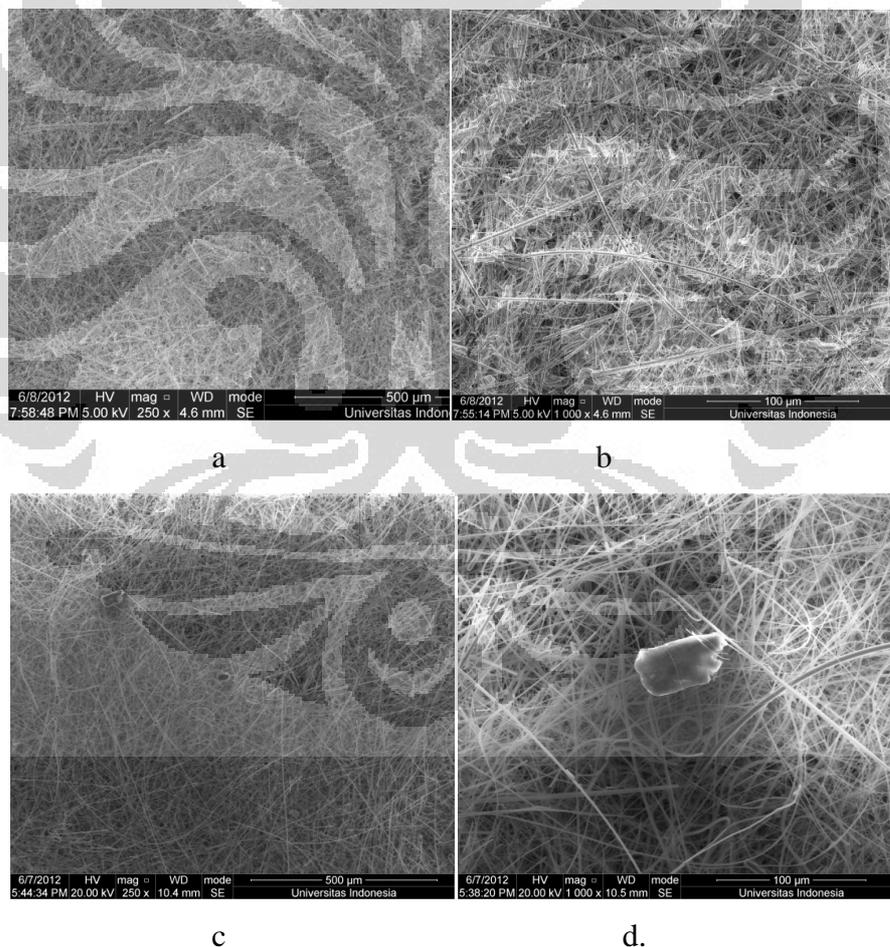
Terdeteksinya hidrocarbon skunder dengan GC FID ini akan mempengaruhi komposisi gas produk dan mengurangi nilai *carbon loss*. Hubungan *carbon loss* dengan komposisi gas produk ditunjukkan oleh persamaan 3.13 dimana:

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{\int_{t_0}^t \left[W_{\text{Cin}} - \left(Q_{\text{produk}} \cdot y_c \cdot \frac{P \cdot \text{MR}_c}{R T} \right) \right] dt - M_{\text{CNT actual}}}{\int_{t_0}^t \left[W_{\text{Cin}} - \left(Q_{\text{produk}} \cdot y_c \cdot \frac{P \cdot \text{MR}_c}{R T} \right) \right] dt} \times 100\%$$

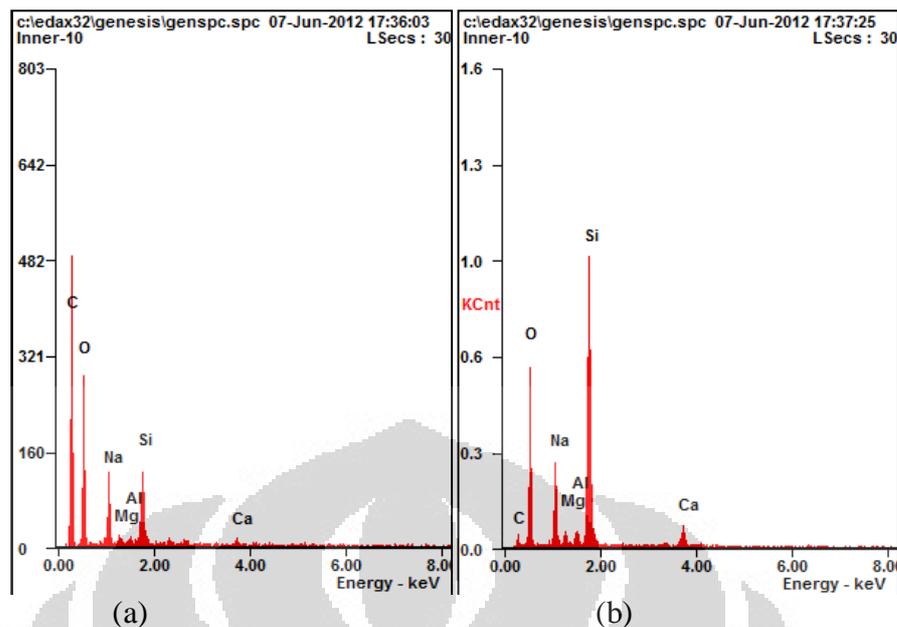
Berdasarkan hasil perhitungan sesuai persamaan pada sub bab 3.3.4 identifikasinya hidrokarbon skunder pada GC FID ini mengurangi *carbon loss* sebesar 5.41 % dibandingkan hanya menggunakan GC TCD saja. Artinya 5,41 % *carbon loss* disebabkan oleh terjonversinya metana menjadi hidrocarbon skunder yang sebelumnya tidak terdeteksi jika hanya menggunakan GC TCD. *Carbon loss* yang awalnya 27,64% menjadi 22,23%.

4.5. Analisis ada tidaknya partikulat pada aliran keluaran reaktor dan pengaruhnya terhadap *Carbon loss*

Dari hasil penelitian, penambahan massa filter setelah 70 menit reaksi adalah sebesar 0.0127 gram. Berdasarkan hasil FESEM (Gambar 4.11), terdapat bundalan berwarna hitam yang tersaring pada filter dan setelah dikarakterisasi dengan EDAX (Gambar 4.12), zat yang tersaring oleh fiber filter adalah karbon. Hal ini diperkuat juga dengan membandingkan komposisi awal filter dengan komposisi setelah filter digunakan untuk reaksi. Terbukti pada saat awal, komposisi karbon pada filter adalah 9,35% dan setelah digunakan untuk menyaring gas produk, komposisi karbon naik menjadi 51,64%. Artinya terdapat partikulat carbon dalam aliran gas namun jumlahnya sangat kecil dibandingkan yang terikat pada subtract katalis.



Gambar 4.11 Hasil SEM glass fiber filter (a) sebelum reaksi, perbesaran 250x (b) sebelum reaksi, perbesaran 1000x (c) setelah reaksi dekomposisi metana perbesaran 250 x (d) setelah reaksi dekomposisi metana perbesaran 1000x



Gambar 4.12. Hasil EDAX glassfiber filter (a) bundalan Carbon yang tersaring pada glassfiber filter dibandingkan terhadap (b) komposisi awal glass fiber filter

Terbawanya partikulat carbon pada aliran produk disebabkan terjadinya fenomena *disperse fluidization*. Fenomena ini terjadi saat kecepatan alir fluida melampaui kecepatan maksimum fluidisasi sehingga sebagian partikel akan terbawa aliran fluida dan berekspansi maksimum (terlepas dari substrat).

Proses fluidisasi terjadi saat gas/fluida dialirkan ke dalam kolom yang berisi unggun butiran-butiran padat. Pada laju alir kecil, fluida hanya menerobos unggun melalui celah-celah/ruang kosong antar partikel, sedangkan partikel-partikel padat tetap dalam keadaan diam. Kondisi ini dikenal sebagai fenomena unggun diam. Saat kecepatan aliran fluida diperbesar sehingga mencapai kecepatan minimum, yaitu kecepatan saat gaya seret fluida terhadap partikel-partikel padatan lebih atau sama dengan gaya berat partikel-partikel padatan tersebut, partikel yang semula diam akan mulai terekspansi, Keadaan ini disebut *incipient fluidization* atau fluidisasi minimum. Jika kecepatan diperbesar, akan terjadi beberapa fenomena yang dapat diamati secara visual dan pada kondisi inilah partikel-partikel padat memiliki sifat seperti fluida dengan viskositas tinggi. Dan jika kecepatan fluida dinaikkan lagi, maka sebagian partikel padat bisa terbawa oleh aliran fluida. Selain kecepatan fluida, beberapa faktor lain yang mempengaruhi proses ini adalah ukuran, bentuk, densitas dan faktor interlock antar partikel, tinggi dan porositas unggun, distribusi aliran dan diameter kolom.

Pada penelitian ini, besarnya aliran gas produk tergantung pada konversi, semakin besar konversi maka aliran gas produk makin tinggi. Konversi tinggi terjadi di menit-menit awal reaksi, dimana CNT telah tumbuh dipermukaan wiremesh. Saat tersebut, CNT yang tumbuh belum terlalu banyak dan diameter partikelnya nya belum terlalu besar. Sehingga kemungkinan partikulat yang terbawa aliran gas ini hanya pada saat awal reaksi dan jumlahnya sangat sedikit sebagaimana yang tersaring pada glass fiber filter.

Sedikitnya partikulat yang terbawa aliran produk, tidak memberikan perubahan yang signifikan terhadap identifikasi carbon loss. Berdasarkan persamaan 3.14, carbon loss selama reaksi setelah analisis ada tidaknya partikulat adalah :

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{M_{\text{CNT Teoritis}} - M_{\text{CNT actual}} - M_{\text{partikulat}}}{M_{\text{CNT Teoritis}}} \times 100\%$$

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{27.09 - 19,60 - 0.0127}{27.09} \times 100 = 27.59 \%$$

Artinya 0.05% *carbon loss* disebabkan oleh terbawanya karbon sebagai partikulat oleh gas produk.

4.6. Neraca Massa Karbon dan *Carbon loss* Keseluruhan

Jika semua faktor yang telah dibahas pada sub bab sebelumnya dipertimbangkan, maka persamaan carbon loss ditunjukkan oleh pers. 3.15 :

$$\% \text{ Carbon loss} = \frac{\frac{P \cdot MR_C}{RT} \int_{t_0}^t [Q_{\text{CH}_4 \text{ Umpan}} - Q_{\text{produk}} \cdot Y_C] dt - M_{\text{CNT actual}} - M_{\text{partikulat}}}{\frac{P \cdot MR_C}{RT} \int_{t_0}^t [Q_{\text{CH}_4 \text{ Umpan}} - Q_{\text{produk}} \cdot Y_C] dt} \times 100\%$$

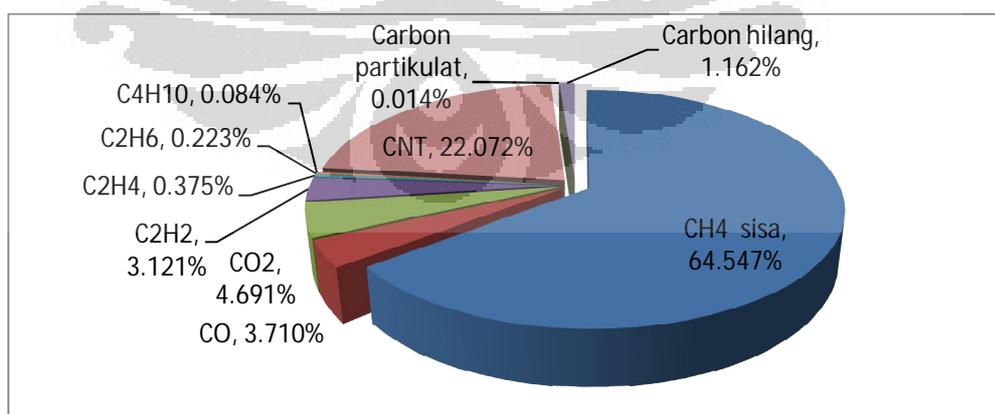
Untuk itu, perhitungan neraca massa dan *carbon loss* pada bagian ini telah mempertimbangkan semua faktor yang telah dibahas pada sub bab 4.2-4.5. Perhitungan dilakukan menggunakan laju alir umpan yang dikalibrasi saat ada katalis, memasukkan koreksi laju alir umpan karena tumbuhnya CNT, koreksi komposisi gas berdasarkan analisis gas produk dari GC TCD dan FID, serta adanya partikulat. Proses perhitungan mengikuti pengolahan data pada sub bab 3.4.6.

Berikut hasil penelitian dan pengolahan data neraca massa karbon yang diperoleh selama 70 menit reaksi :

Tabel 4.2 Hasil Perhitungan Neraca Massa Carbon

Neraca carbon	Bentuk senyawa carbon	massa (gram)	% terhadap carbon yang masuk
Carbon masuk ($M_{C\ in}$)	CH ₄ umpan	90,188	
Carbon keluar ($M_{C\ out}$)	CH ₄ sisa	56,160	62,269%
	CO	3,226	3,577%
	CO ₂	4,079	4,523%
	C ₂ H ₂	2,716	3,011%
	C ₂ H ₄	0,326	0,362%
	C ₂ H ₆	0,194	0,215%
	C ₄ H ₁₀	0,074	0,082%
$M_{\text{partikulat}}$		0,013	0,014%
$M_{\text{CNT Teoritis}}$		19,600	21,732%
$M_{\text{CNT actual}}$		23,413	
Carbon yang tidak teridentifikasi		3,788	4,200%
% Carbon loss			16,233%

Secara umum konversi massa carbon masuk saat reaksi dapat dilihat pada Gambar 4.13 berikut:



Gambar 4.13 Konversi massa carbon umpan menjadi produk-produk reaksi

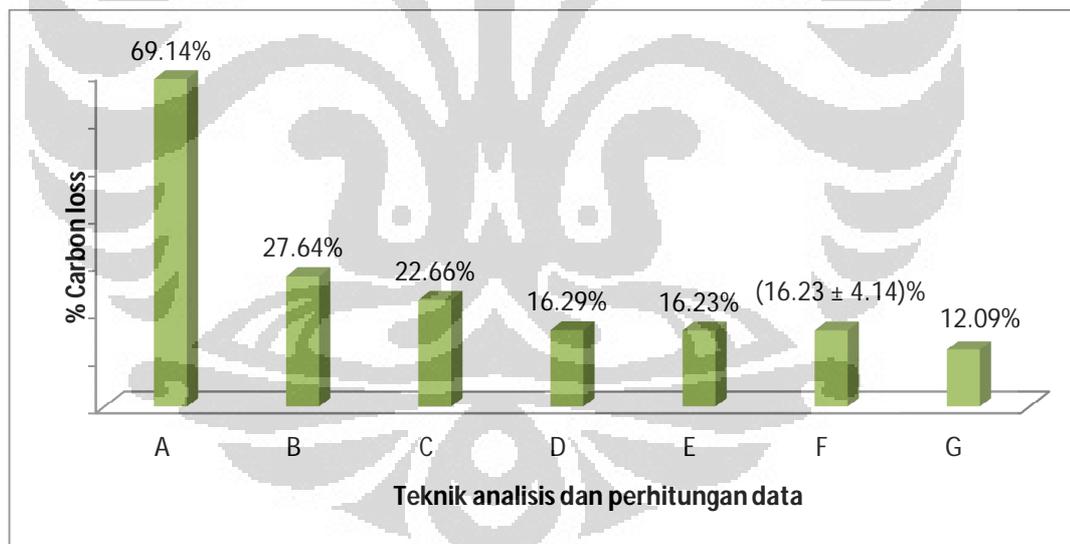
Berdasarkan pembahasan pada sub bab 4.2, besarnya *error* pada perhitungan *carbon loss* adalah 4.14 %. Untuk itu, dari analisis keseluruhan terhadap semua

faktor yang menyebabkan besarnya *carbon loss* selama produksi CNT skala pilot diperoleh nilai:

$$\text{Carbon loss} = (16,23 \pm 4,14)\%$$

Berdasarkan perhitungan di atas, jika diasumsikan 4,14% *carbon loss* disebabkan oleh *error* pengukuran laju alir produk dengan *bubble soap*, maka besarnya *carbon loss* adalah 12,09%. Nilai ini lebih kecil dibandingkan nilai *carbon loss* sebelum dikoreksi oleh faktor-faktor yang diteliti pada penelitian ini yaitu 27.64%, apalagi jika dibandingkan dengan *carbon loss* saat laju umpan yang digunakan adalah hasil kalibrasi reaktor kosong yaitu 69,14%.

Untuk mengetahui, seberapa besar pengaruh koreksi laju alir umpan, penggunaan GC FID, filter dan *error* pengukuran *bubble soap* terhadap identifikasi *carbon loss*, maka dilakukan perbandingan besarnya *carbon loss* jika dihitung menggunakan teknik yang telah dibahas pada sub bab sebelumnya. Hasil perbandingan dan variasi teknik identifikasi *carbon loss* dapat dilihat pada Gambar 4.14 berikut:



Gambar 4.14 Pengaruh teknik analisis dan perhitungan terhadap besarnya *carbon loss* selama produksi CNT

Keterangan teknis analisis:

- A : Laju umpan menggunakan kalibrasi saat reaktor kosong dan analisis komposisi gas dengan GC TCD saja
- B : Laju umpan menggunakan kalibrasi saat reaktor berisi substrat katalis dan analisis komposisi gas dengan GC TCD saja

- C : teknik identifikasi pada B digabung dengan koreksi perubahan laju aliran umpan karena penumbuhan CNT
- D : teknik identifikasi pada C ditambah dengan analisis komposisi gas dengan GC FID
- E : teknik identifikasi pada D digabung dengan analisis carbon partikulat dengan fiber glass filter
- F : teknik identifikasi pada E digabung dengan pengaruh *error* laju aliran produk karena pengukuran *bubble soap* (analisis secara keseluruhan dimana laju umpan menggunakan kalibrasi saat reaktor berisi substrat katalis dan analisis komposisi gas produk dengan GC TCD dan FID, menggunakan koreksi laju aliran umpan karena penumbuhan CNT dalam reaktor, analisis partikulat dan *error* pengukuran *bubble soap*)
- G : besarnya *carbon loss* jika diasumsikan sebesar 4.14 % *carbon loss* disebabkan oleh *error* pengukuran laju aliran produk dengan *bubble soap*.

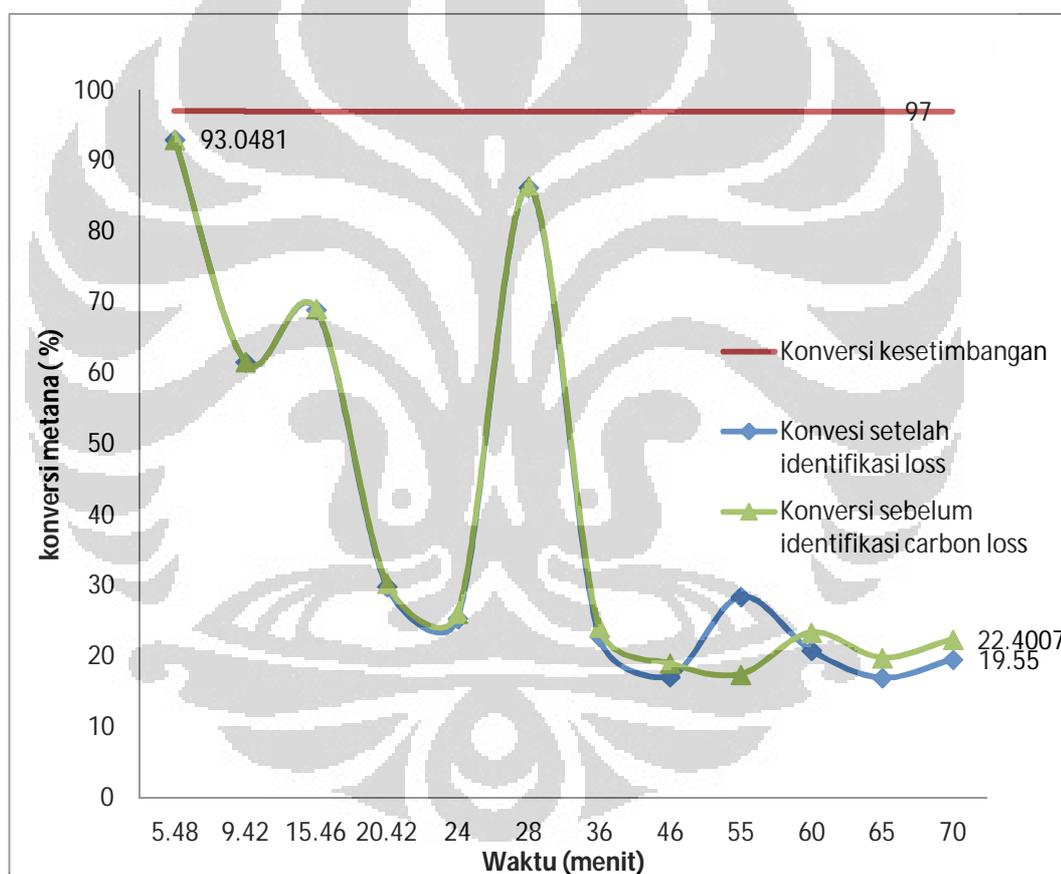
Gambar 4.14 menunjukkan bahwa penggunaan laju umpan saat kalibrasi reaktor berisi katalis memberikan dampak yang paling signifikan dalam identifikasi *carbon loss*. Hal ini disebabkan karena perbedaan laju umpan yang dikalibrasi saat katalis kosong dan berisi katalis adalah 28% lebih besar sehingga massa CNT teoritis yang terhitung jauh lebih besar dari pada yang seharusnya. Selanjutnya penggunaan GC FID dan koreksi laju aliran umpan karena penumbuhan CNT juga memiliki pengaruh yang cukup besar. Dengan adanya GC FID, konversi metana menjadi C_2 dan C_4 terdeteksi walaupun konsentrasinya sangat kecil. Namun, karena karbon dalam senyawa-senyawa tersebut memiliki perbandingan koefisien mol lebih dari satu (yaitu 2 untuk C_2 dan 4 untuk C_4) maka kehilangan 0.01 mol gas akan sebanding dengan 0.02 mol karbon pada C_2 dan 0.04 mol karbon pada C_4 sehingga massa karbon yang hilang menjadi cukup besar.

Pada penelitian ini, *carbon loss* sebesar $\pm 12,09\%$ masih belum teridentifikasi. Kemungkinan terbentuknya senyawa lain seperti *polyaromatic hydrocarbon* (PAH) atau senyawa lain yang bersifat *in situ* pada produksi CNT dengan proses CVD (*chemical vapour deposition*) berkontribusi mengakibatkan

terjadinya *carbon loss*. Senyawa tersebut biasa diidentifikasi dengan GC-MS yang tidak digunakan pada penelitian ini.

4.7. Konversi dan Yield Reaksi Dekomposisi metana

Perhitungan konversi dan yield carbon ini berguna untuk mengetahui kinerja reaktor setelah identifikasi *carbon loss* dilakukan. Konversi metana menunjukkan seberapa banyak metana yang terkonversi menjadi produk. Produk utama yang diinginkan dalam reaksi ini adalah CNT dan hidrogen, namun berdasarkan hasil karakterisasi gas produk dengan GC terdapat gas lain seperti CO, CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ dan C₄H₁₀ sebagai hasil samping reaksi.



Gambar 4.15 Konversi sesaat gas metana selama produksi CNT

Dari Gambar 4.15 diatas terlihat bahwa konversi metana paling tinggi terjadi di awal-awal reaksi yaitu 93.04% hampir mendekati konversi kesetimbangan. Selanjutnya konversi menurun hingga 19.55%. Konversi metana maksimal terjadi pada awal reaksi dikarenakan permukaan inti aktif katalis yang akan mengadsorpsi reaktan belum tertutup oleh CNT. Konversi semakin menurun

karena sebagian permukaan katalis telah tertutup oleh CNT sehingga kontak antara reaktan dengan katalis tersebut semakin berkurang. Pertumbuhan CNT menutup pori-pori katalis dan akan menghalangi difusi internal pada katalis (difusi reaktan dari mulut pori melewati pori katalis ke permukaan wiremesh) sehingga metana sulit untuk terurai menjadi karbon dan hidrogen dan konversi metana semakin menurun.

Selanjutnya pada menit ke 28, terjadi peningkatan konversi secara tiba-tiba, dan dari GC terdeteksi adanya gas CO dan CO₂ dalam konsentrasi yang besar. Kenapa hal ini terjadi telah dijelaskan pada sub bab 4.5.

Dari Gambar 4.15, pengaruh identifikasi carbon loss pada konversi metana tidak terlalu signifikan di menit-menit awal, namun semakin lama pengaruhnya semakin terlihat, karena hidrokarbon sekunder yang terbentuk semakin banyak namun tidak terdeteksi oleh GC FID dan penurunan laju alir umpan semakin besar

Yield reaksi dekomposisi metana dengan katalis Fe-Mo-MgO pada penelitian ini adalah 1.507 gram karbon/gram katalis. Yield reaksi ini memang jauh lebih kecil dibandingkan penelitian sebelumnya menggunakan katalis Ni-Cu-Al sebesar 38,04 gr karbon/gr katalis (Riyandi,2010). Karena dari segi kereaktifan, Ni lebih aktif daripada Fe, namun Fe mampu menghasilkan CNT dengan kualitas lebih bagus dengan diameter lebih kecil. Namun yield katalis, tidak dipengaruhi oleh besar kecilnya *carbon loss* pada penelitian ini.

Pembahasan tentang kualitas CNT yang dihasilkan dapat dilihat pada skripsi Bernadet, 2012.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

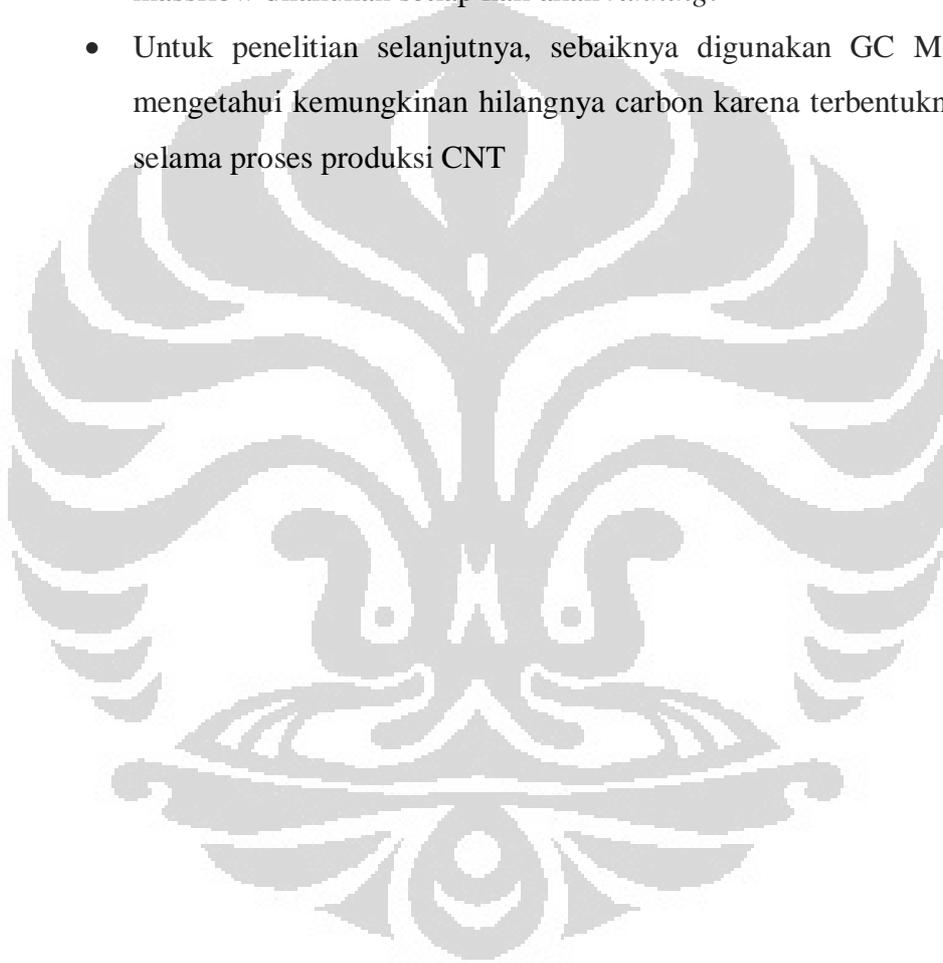
5.1. KESIMPULAN

Dari penelitian ini, beberapa kesimpulan yang dapat diambil adalah:

1. Besarnya *carbon loss* pada perhitungan awal menggunakan data mentah laju alir umpan awal, laju alir produk dan komposisi gas dari GC TCD saja adalah sebesar 27,64% sedangkan hidrogen loss sebesar 20,07%. Nilai *Carbon loss* awal ini jauh lebih kecil dibandingkan dengan penelitian sebelumnya (>65%) karena laju alir umpan telah dikalibrasi dengan metana pada saat reaktor berisi katalis.
2. Adanya katalis dalam reaktor menyebabkan terjadinya penurunan laju alir umpan sebesar 28% jika dibandingkan dengan kondisi saat reaktor kosong. Hal ini mengakibatkan *carbon loss* mencapai 69,14% jika menggunakan laju umpan yang dikalibrasi saat reaktor kosong. Untuk itu, kalibrasi laju alir umpan harus dilakukan saat reaktor berisi katalis karena produksi CNT menggunakan reaktor berisi katalis.
3. *Error* laju alir produk karena pengukuran dengan *bubble soap* memberikan *error* perhitungan *carbon loss* sebesar $\pm 4,14\%$
4. Perubahan laju alir umpan karena penumbuhan CNT dalam reaktor mengurangi besarnya *carbon loss* sebanyak 4,97%
5. Terdeteksinya hidrokarbon skunder dengan GC FID selama produksi CNT berlangsung mengurangi *carbon loss* sebesar 5.41%
6. Partikulat yang terbawa oleh aliran produk sangat sedikit dan hanya mengoreksi *carbon loss* sebesar 0.05%
7. Dengan memperhitungkan semua factor diatas, besarnya *carbon loss* pada penelitian ini adalah $(16,23 \pm 4,14)\%$
8. Jika diasumsikan 4,14% *carbon loss* disebabkan oleh *error* pengukuran laju alir produk selama penelitian, maka besarnya *carbon loss* adalah 12,09 %. Artinya lebih dari 57% *carbon loss* pada penelitian ini telah teridentifikasi.

5.2. SARAN

- Untuk mengurangi *carbon loss* selama produksi CNT skala pilot, sebaiknya kalibrasi laju alir umpan dilakukan menggunakan seluruh rangkaian yang akan dipakai pada proses produksi dan kalibrasi laju alir umpan menggunakan gas metana.
- Untuk mendapatkan neraca massa yang akurat, sebaiknya kalibrasi massflow dilakukan setiap kali akan *running*.
- Untuk penelitian selanjutnya, sebaiknya digunakan GC MS untuk mengetahui kemungkinan hilangnya carbon karena terbentuknya PAH selama proses produksi CNT

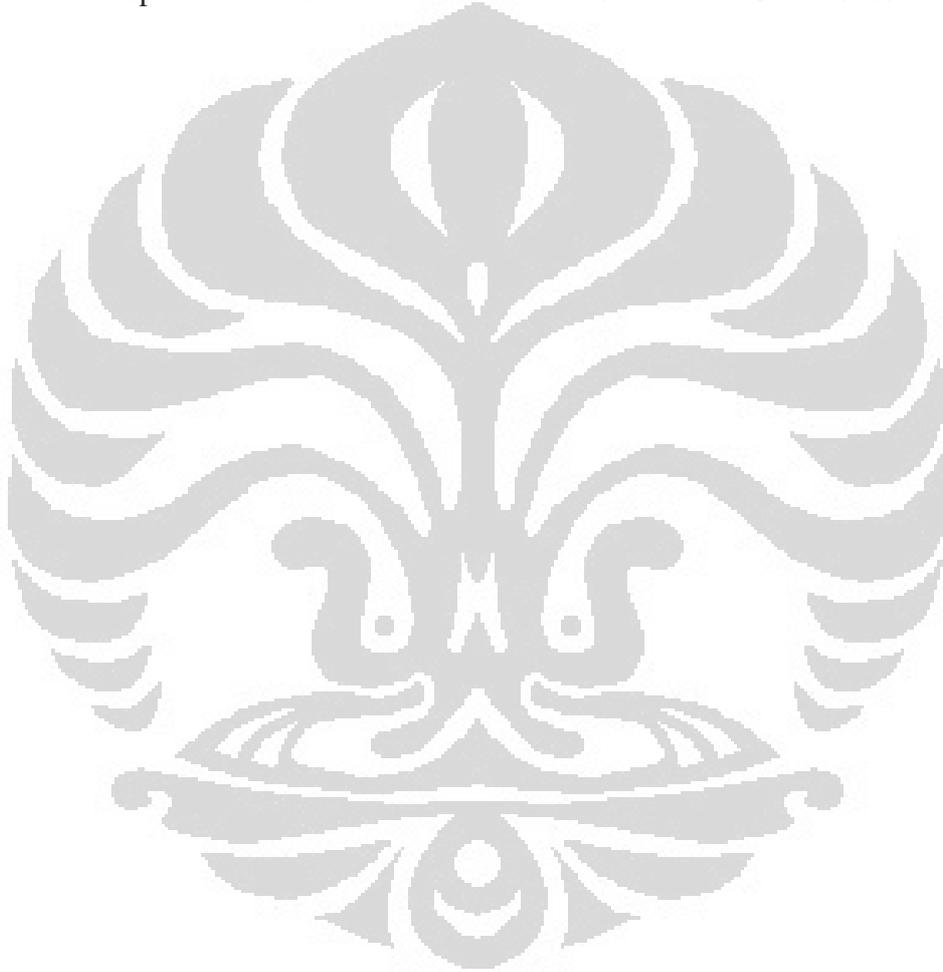


DAFTAR PUSTAKA

- Ago, Hiroki, Naoyasu Uehara, Naoki Yoshihara, Masaharu Tsuji, Motoo Yumura, Nariyuki Tomonaga, Toshihiko Setoguchi. (2006). Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts *Carbon* 44 (2006) 2912–2918
- Air (HEPA) and Ultra Low Penetration Air (ULPA) filter, U.S. EPA, Clean Air Technology Center. (2003). EPA-452/F-03-023.
- Anonim. Error Analysis Tutorial. diakses 10 juni 2012. tersedia <http://phys.columbia.edu/~tutorial/>
- Anonim. Gas Chromatography. Diakses 20 Juni 2012. tersedia di <http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/GC.html>
- Anonim. Global carbon nanotube market – swcnt, mwcnt, technology, applications, trends & outlook (2011 – 2016). [diakses Mei 2011] tersedia di: <http://www.marketsandmarkets.com>
- Dunker, Alan M, Sudarshan Kumar, Patricia A. Mulawa. (2006). Production of hydrogen by thermal decomposition of methane in a fluidized-bed reactor “Effects of catalyst, temperature, and residence time”. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 473 – 484
- Ermakova, M.A.(2000). Effective Catalysts for Direct of Methane to Produce Hydrogen and Filamentous Carbon. *Applied Catalysis A: General* 201, 61 – 71.
- Francy. (2009). *Scale-up Reaktor Katalis Terstruktur Gauze Skala Pilot untuk Produksi Hidrogen dan Nanokarbon Melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana*. Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Fabbro ,L.D., Laborde J.C., Merlin,P., Ricciardi L. (2002). Air flows and pressure drop modeling for different pleated industrial filters, *Filtr. Sep.* 35–40.
- Fogler, H. S. (1992). *Elements of chemical reaction engineering*. Upper Saddle River: Prentice-Hall, Inc. pp. 289 – 298.
- Grob, R. L. (Ed.). (1977). *Modern Practice of Gas Chromatography*. John Wiley & Sons,pg.228
- Harutyunyan, Avetik R ,* Oleg A. Kuznetsov, Christopher J. Brooks, Elena Mora, and Gugang Chen Avetik R. Harutyunyan,* Oleg A. Kuznetsov, Christopher J. Brooks, Elena Mora, and Gugang Chen (2009). Thermodynamics behind Carbon Nanotube Growth via Endothermic Catalytic Decomposition Reaction. *ACS Nano* VOL. 3. NO. 2.379–385.
- Hinds, W.C. (1999). *Aerosol Technology*. second ed. Wiley, New York.
- Keidar, M. (2007). Factors affecting synthesis of single wall carbon nanotubes in arc discharge. *Journal of Physics-London-d Applied Physics*, 40(8), 2388.
- Kobayashi, Y., Nakashima, H., Takagi, D., & Homma, Y. (2004). CVD growth of single-walled carbon nanotubes using size-controlled nanoparticle catalyst. *Thin Solid Films*, 464, 286–289.
- Kusaba, M., & Tsunawaki, Y. (2006). Production of single-wall carbon nanotubes by aXeCl excimer laser ablation. *Thin Solid Films*, 506, 255–258.

- Lamouroux, E.; Serp, P.; Kalek, P. (2007). Catalytic routes towards single wall carbon nanotubes. *Catalysis Rev*, 49, 341–405.
- Li, Yongdan et al. (2000). Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon from Decomposition of Methane on a Nickel-Based Catalyst. *Energy & Fuels*, 14, 1188 – 1194
- Lux Research Inc, (2010)
- Manggiasih, Anggi. (2011). Perbandingan Kinerja Katalis Terstruktur Fe dan Ni Berpenyangga MgO Untuk Sintesis Nanotube Karbon Melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana. Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Nevers, Noel de. 1972. *Fluid Mechanic for Chemical Engineers*. Philadelphia; McGraw-Hill.
- Plata, D. L., Hart, A. J., Reddy, C. M. , Gschwend, P. M. (2009). Early Evaluation of potential Environmental Impact of Carbon Nanotube Synthesis by Chemical Vapour Deposition. *Environ.Sci,Technol*,43,8367-8373.
- Purwanto, W.W., Muharam, Yuswan., Yulianti, Dwi. (2009). *Pengaruh Kondisi Operasi Terhadap Kinerja Reaktor Gauze untuk Produksi Hidrogen dan Nanokarbon melalui Reaksi Dekomposisi Metana*. Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia – SNTKI 2009.
- Richter, H., Howard, J. B. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot- a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci*, 26, 565–608.
- Rolf Brück, Friedrich-Wilhelm Kaiser, Roman Konieczny, Emitec; ,Der metallische Nebenstromfilter PM-Metalit™; eine Lösung zur Partikelreduktion bei PKW- und NFZ-Anwendungen; HdT-Tagung 16.-17.5.2006, Ismaning
- Schmitt, T. C., Biris, A. S., Miller, D. W., Biris, A. R., Lupu, D., Trigwell, S., Rahman, Z. U. (2006). Analysis of effluent gases during the CCVD growth of multi-wall carbon nanotubes from acetylene. *Carbon*, 44, 2032–2038.
- Siregar, R.C. (2010). Peninjauan Ulang Reaktor Katalis Terstruktur *Gauze* Skala Pilot untuk Produksi Hidrogen dan Nanokarbon melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana. Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Schnorr, Jan M. and Timothy M. Swager. Emerging Applications of Carbon Nanotube. *Chem. Mater.*, 2011, 23 (3), pp 646–657
- Thai,S. J., Hofman, M., Hallock, M., Ada, E., Ellenbecker, M. (2009). Characterization and Evaluation of Nanoparticle Release during the Synthesis of Single –Walled and Multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapour Deposition.*Environ.Sci.Technol.*,43,6017-6023

- Towell, G. D., Martin, J. J. (1961). Kinetic data from nonisothermal experiments: Thermal decomposition of ethane, ethylene, and acetylene. *AIChE. J*, 7 (4), 693–698.
- Yulianti, Dwi. (2009). Pengaruh *space time*, temperatur, dan rasio umpan terhadap kinerja reaktor *gauze* untuk produksi hidrogen dan nanokarbon melalui reaksi dekomposisi metana. Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Yulianti, Ira. (2008). Perancangan Reaktor Katalis Terstruktur untuk Produksi CNT dan Hidrogen melalui Proses Dekomposisi Katalitik Metana. Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.



LAMPIRAN

A. Perhitungan Komposisi gas Produk dengan GC-FID dan GC-TCD

Gas produk : Komponen belum diketahui

Analisis GC TCD :

Komponen yang bisa dideteksi	% berdasarkan analisis GC TCD	% komponen pada gas produk
CH ₄	A1	% CH ₄
CO	A2	(A2/A1)*%CH ₄
CO ₂	A3	(A3/A1)*%CH ₄
H ₂	A4	(A4/A1)*%CH ₄
H ₂ O	A5	(A5/A1)*%CH ₄

Jumlah komponen selain CH₄ = C

Analisis GC FID

Komponen yang bisa dideteksi	% berdasarkan analisis GC TCD	% komponen pada gas produk
CH ₄	B1	% CH ₄
C ₂ H ₂	B2	(B2/B1)* % CH ₄
C ₂ H ₄	B3	(B3/B1)* % CH ₄
C ₂ H ₆	B4	(B4/B1)* % CH ₄
C ₄ H ₁₀	B5	(B5/B1)* % CH ₄

Jumlah komponen selain CH₄ = D

Penentuan komposisi CH₄

$$\% \text{CH}_4 = \frac{n\text{CH}_4}{n\text{CH}_4 + n\text{C} + n\text{D}} \times 100\%$$

Berdasarkan analisis GC-TCD

$$A1 = \frac{n\text{CH}_4}{n\text{CH}_4 + n\text{C}} \rightarrow \frac{1}{A1} = \frac{n\text{CH}_4 + n\text{C}}{n\text{CH}_4} \quad (*)$$

Berdasarkan analisis GC-TCD

$$B1 = \frac{n\text{CH}_4}{n\text{CH}_4 + n\text{D}} \rightarrow \frac{1}{B1} = \frac{n\text{CH}_4 + n\text{D}}{n\text{CH}_4} \quad (**)$$

Dari penjumlahan persamaan * dan ** diperoleh :

$$\begin{aligned} \frac{1}{A1} + \frac{1}{B1} &= \frac{n\text{CH}_4 + n\text{C}}{n\text{CH}_4} + \frac{n\text{CH}_4 + n\text{D}}{n\text{CH}_4} \\ \frac{A1 + B1}{A1 \cdot B1} &= 1 + \frac{n\text{CH}_4 + n\text{C} + n\text{D}}{n\text{CH}_4} \\ \% \text{CH}_4 &= \frac{A1 \cdot B1}{A1 + B1 - A1 \cdot B1} \times 100\% \end{aligned}$$

B. Perhitungan Nilai Re

$$Re = \frac{\rho DV}{\mu} = \frac{\rho DQ}{\mu A} = 4 \frac{\rho Q}{\mu \pi D}$$

Keterangan :

Re = bilangan regnold

ρ = massa jenis umpan (Metana pada P = 1 atm, T = 27°C)

ρ = 0,65 gram/L

D = diameter reaktor (0,08 m)

μ = viscositas umpan ((Metana pada P = 1 atm, T = 27°C)

μ = 0.000109 gram/cm.s

Q = laju volumetric umpan (2,1909 L/menit)

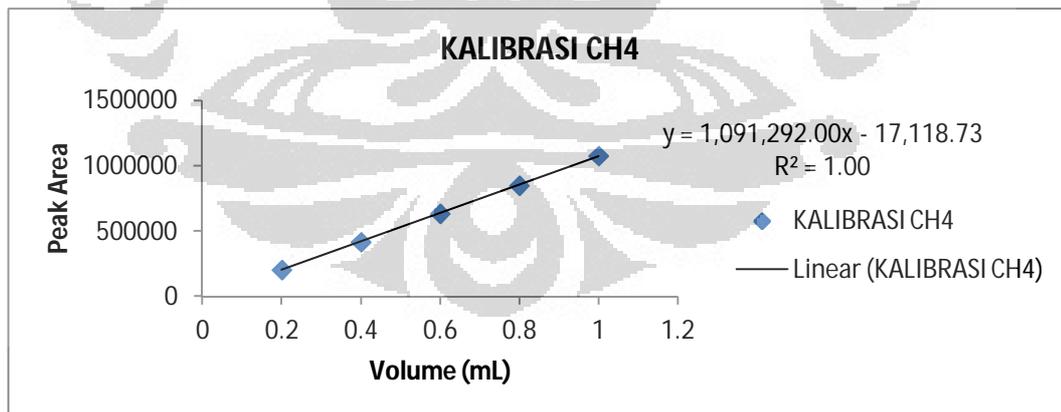
Sehingga:

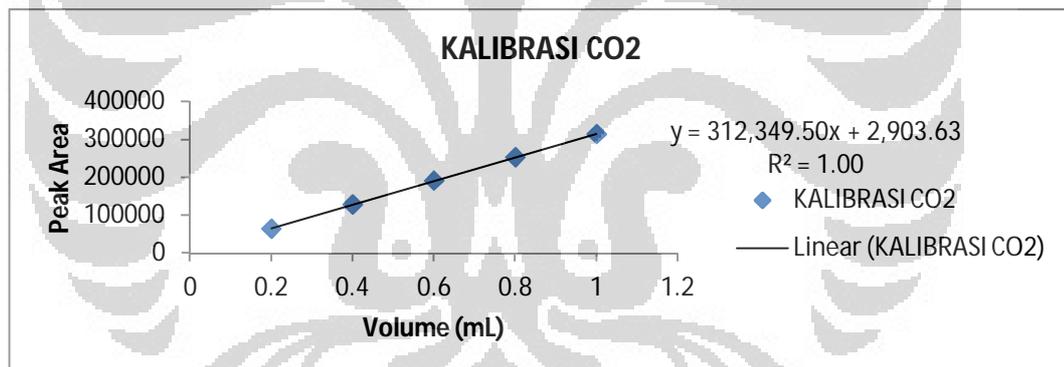
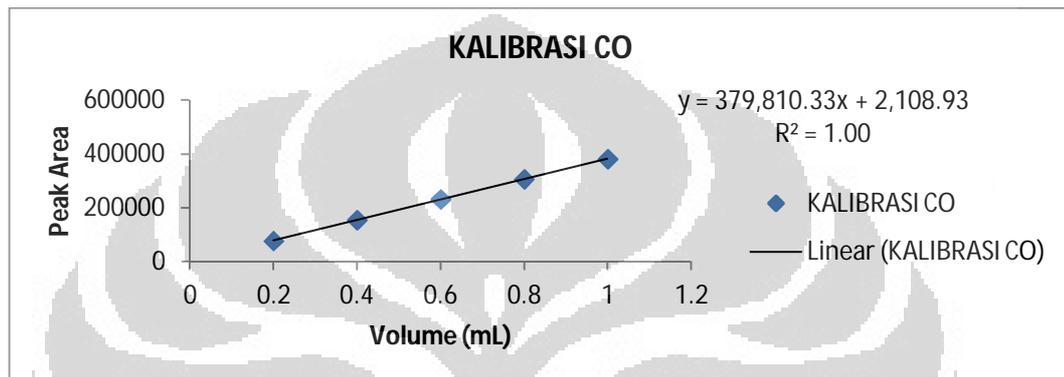
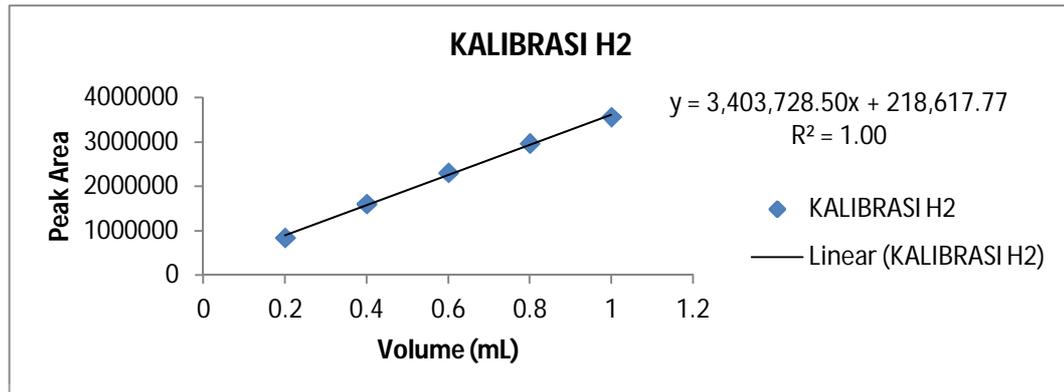
$$Re = 4 \frac{0,65 \left(\frac{\text{gram}}{\text{L}}\right) \times 2,1906 \left(\frac{\text{L}}{\text{menit}}\right)}{0,0000109 \left(\frac{\text{gram}}{\text{cm.s}}\right) \cdot 3,14 \cdot 0,08 \text{ cm}} = 46,23$$

C. Hasil Kalibrasi GC TCD

Temperatur injector = 100°C

Temperatur kolom = 130°C





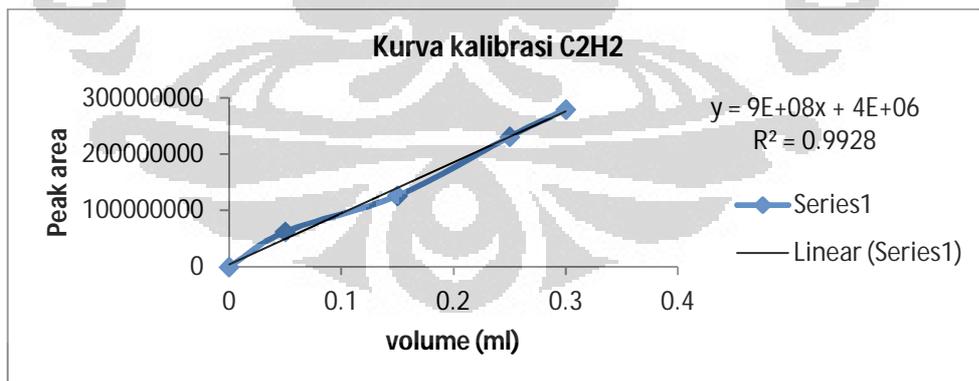
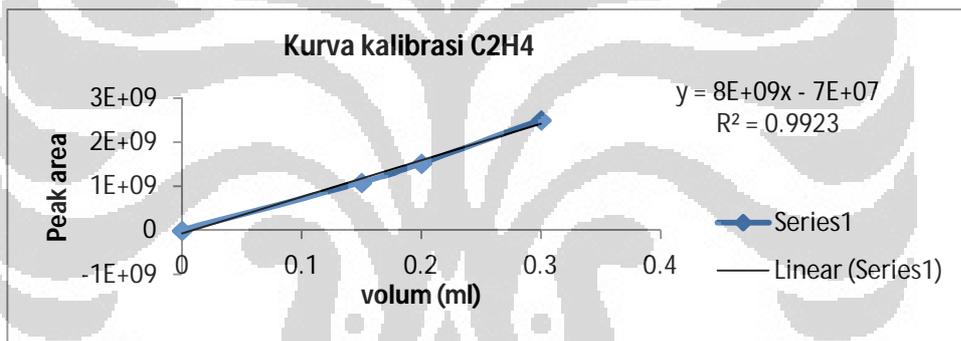
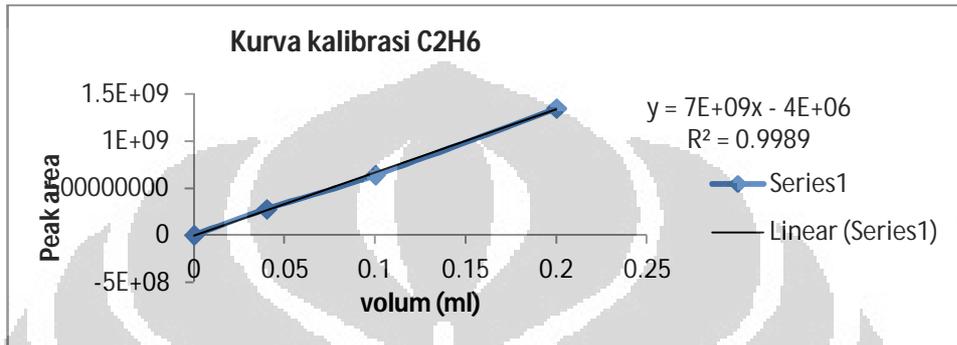
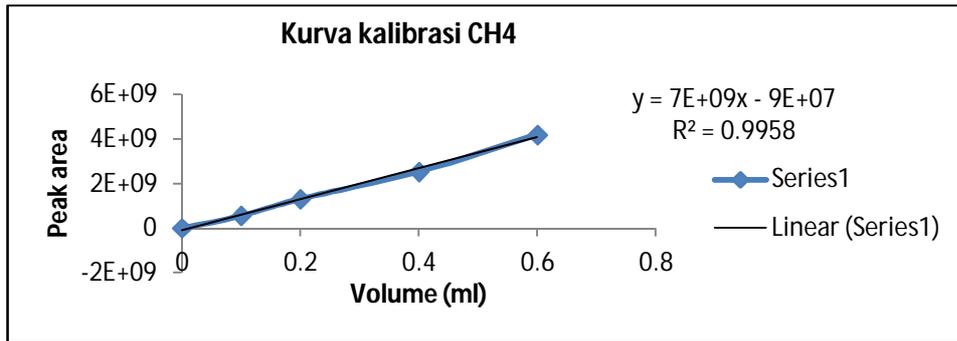
Gas	Retention time	Response Factor	RRF
CH ₄	1.855	1,091,292.00	0.3206
H ₂	0.521	3,403,728.50	1.0000
CO	1.031	379,810.33	0.1116
CO ₂	3.735	312,349.50	0.0918

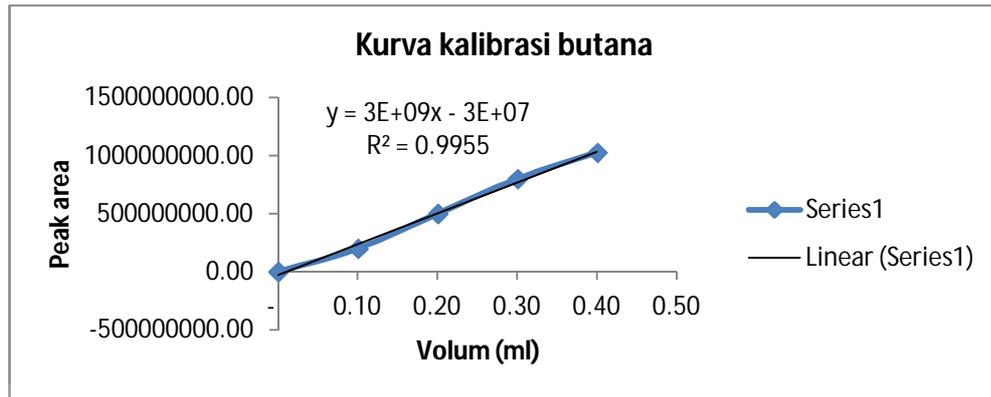
D. Hasil Kalibrasi GC TCD

Temperatur injector = 100°C

Temperatur kolom = 130°C

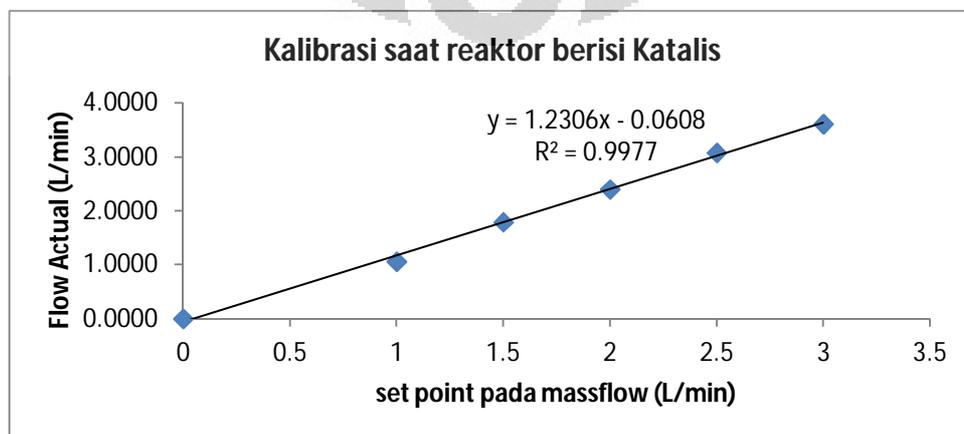
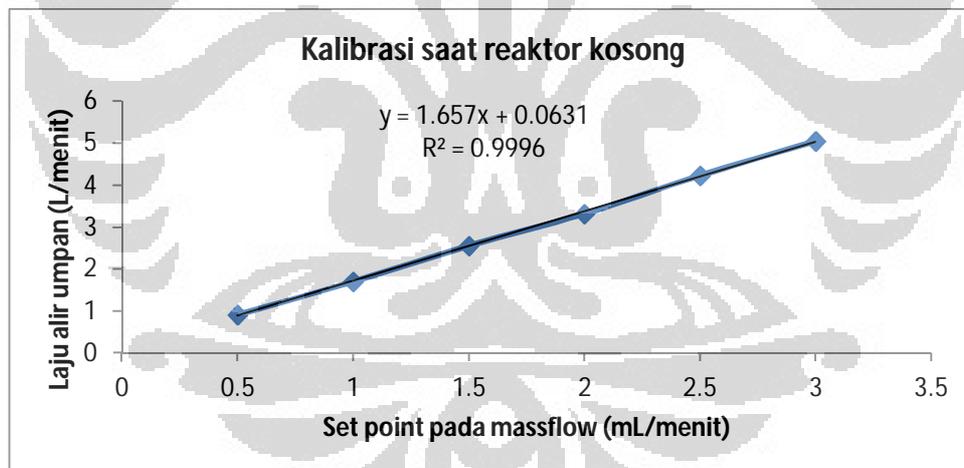
Laju alir carier gas (Helium) = 40 ml/min

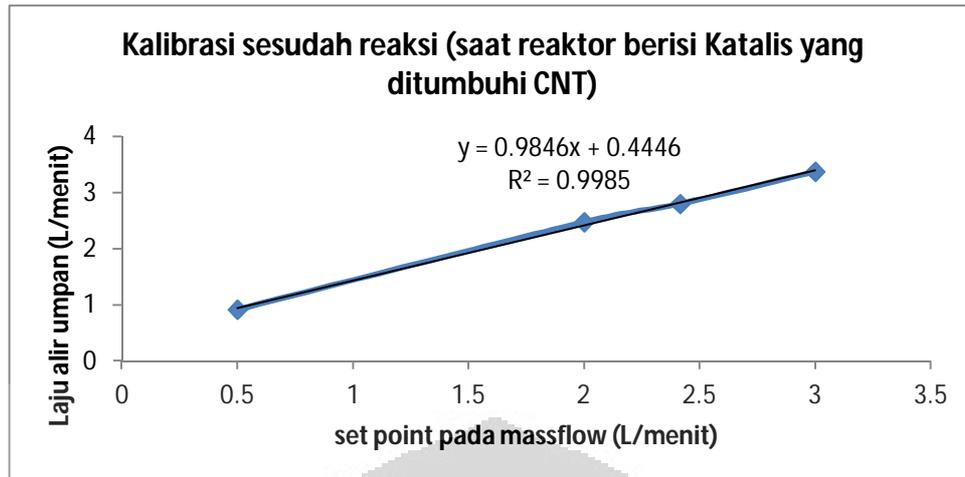




Gas	Retention Time	Response Factor	RRF
CH ₄	1.029	7000000000	3.500
C ₂ H ₆	2.496	7000000000	3.500
C ₂ H ₄	2.164	8000000000	4.000
C ₂ H ₂	3.151	2000000000	1.000
C ₄ H ₁₀	7.292	3000000000	1.500

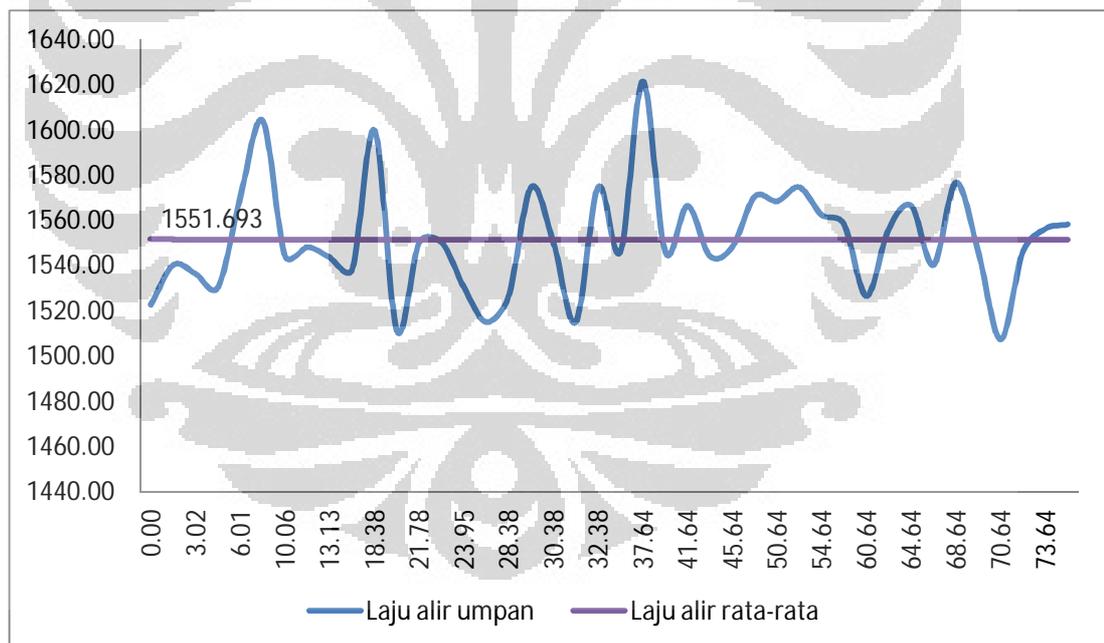
E. Hasil Kalibrasi massflow controller





F. Pengaruh Error laju alir umpan karena ketidakstabilan Massflow controller terhadap Carbon loss

Hasil uji kestabilan massflow meter selama 74 menit dengan mengalirkan gas N_2 yang diset pada laju alir konstan, dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar 4.3.1 Hasil uji kestabilan massflow meter selama 74 menit

Dari grafik di atas terlihat bahwa interval laju alir berada antara 1507.54-1621.62 ml/min. Untuk mengetahui error laju alir umpan karena ketidakstabilan massflow controller, dilakukan perhitungan laju alir rata-rata, deviasi standard, dan interval laju alir. Hasil perhitungan dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel Hasil perhitungan uji kestabilan massflowcontroller

Variabel	Nilai	Satuan
$Q_{rata-rata}$	1551.693	(mL/min)
Q_{max}	1621.622	(mL/min)
Q_{min}	1507.538	(mL/min)
$Q_{max} - Q_{min}$	114.084	(mL/min)
σ	23.962	(mL/min)
% Error Q_{umpan}	1.54	%

G. Hasil Perhitungan Error (Kesalahan relative) pada Pengukuran Laju alir umpan dengan bubble soap

Volum bubble	t (s)	Q (ml/s)	$(Q - Q_{rata-rata})^2$
100	7.95	12.579	0.000410665
	7.84	12.755	0.024404946
200	16.16	12.376	0.102751279
	15.82	12.642	0.002976902
	15.82	12.642	0.002976902
Q rata rata		12.599	ml/s
Deviasi standar (σ)		0.163	ml/s
relatif error		1.30%	

Volum bubble	t (s)	Q (ml/s)	$(Q - Q_{rata-rata})^2$
100	4.66	21.459	0.012871068
	4.63	21.598	0.063753928
	4.58	21.834	0.238421654
200	9.45	21.164	0.033035088
	9.45	21.164	0.033035088
	9.59	20.855	0.240805515
Q rata rata		21.346	ml/s
Deviasi standar (σ)		0.322	ml/s
relatif error		1.51%	

Volum bubble	t (s)	Q (ml/s)	(Q-Q rata-rata)^2
100	2.45	40.816	1.256253715
	2.51	39.841	0.021065087
	2.45	40.816	1.256253715
150	3.75	40.000	0.092720686
	3.78	39.683	0.000167951
	3.81	39.370	0.105898531
200	5.11	39.139	0.309754621
	5.16	38.760	0.875739162
	5.15	38.835	0.740542565
Q rata rata		39.695	ml/s
Deviasi standar (σ)		0.719	ml/s
relatif error		1.81%	

Volum bubble	t (s)	Q (ml/s)	(Q-Q rata-rata)^2
150	2.63	57.034	2.972510429
	2.74	54.745	0.319901092
	2.77	54.152	1.342119919
Q rata rata		55.310	ml/s
Deviasi standar (σ)		1.243	ml/s
relatif error		2.25%	

Laju alir		error
(mL/s)	(mL/min)	
12.599	755.932873	1.30%
21.346	1280.746604	1.51%
39.695	2381.729957	1.81%
55.310	3318.607413	2.25%

H. Hasil Perhitungan Neraca Massa Karbon secara keseluruhan

Waktu (menit)	Waktu (jam)	Volume bubble (ml)	Input			Output			
			flow (ml/min)	flow correction by delta P	mol/h	Waktu bubble (detik)	Flow terukur	error bubble soap	mol/hr
0.00	0.00	200	0.00						
5.48	0.09	200	1266.84	1266.84	3.087707325	5.71	2188.50	1.78%	5.334106801
9.42	0.16	150	2919.61	2919.64	7.116134507	2.43	3856.23	2.52%	9.398893744
15.46	0.26	150	2919.61	2907.87	7.08744677	3.02	3102.86	2.16%	7.562686026
20.42	0.34	100	2919.61	2898.21	7.063888629	2.03	3084.98	2.15%	7.519114995
24	0.40	100	2919.61	2891.23	7.04688497	2.05	3044.39	2.13%	7.420179271
28	0.47	100	2919.61	2883.44	7.027886469	2.07	3017.92	2.12%	7.355655973
36	0.60	100	2919.61	2867.85	6.989889467	2.23	2798.87	2.02%	6.821777717
46	0.77	100	2919.61	2848.36	6.942393214	2.20	2839.58	2.04%	6.921003575
55	0.92	100	2919.61	2830.82	6.899646587	2.19	2855.81	2.05%	6.960552167
60	1.00	100	2919.61	2821.08	6.875898461	2.40	2602.95	1.94%	6.344253277
65	1.08	100	2919.61	2811.33	6.852150335	2.31	2704.37	1.98%	6.591431976
70	1.17	100	2919.61	2801.59	6.828402208	2.40	2602.95	1.94%	6.344253277

Waktu	Peak Area GC TCD					Komposisi gas (y, %) GC TCD				
	CH4	H2	CO	CO2	un iden	CH4	H2	CO	CO2	un iden
0.00										
5.48	38453	2860417				0.04024	0.95976	0.00000	0.00000	0
9.42	261115	1987762				0.29064	0.70936	0.00000	0.00000	0
15.46	210961.6	1605965.4				0.29064	0.70936	0.00000	0.00000	0
20.42	640665	1031770				0.65948	0.34052	0.00000	0.00000	0
24.00	0.438752	0.561248				0.70915	0.29085	0.00000	0.00000	0
28.00	724010	727477	699651	729941	21	0.13121	0.04227	0.36433	0.46219	7.3E-06
36.00	753773	619698				0.79140	0.20860	0.00000	0.00000	0
46.00	786540	493736				0.83246	0.16754	0.00000	0.00000	0
55.00	795850	458940				0.84396	0.15604	0.00000	0.00000	0
60.00	806637	411162				0.85953	0.14047	0.00000	0.00000	0
65.00	811692	391828				0.86597	0.13403	0.00000	0.00000	0
70.00	811105	366658	1121			0.87039	0.12615	0.00346	0.00000	0

Waktu	PEAK GC FID							KOMPOSISI %						
	CH4	C2H2	C2H4	C2H6	C3H8	C4H10	no name	CH4	C2H2	C2H4	C2H6	C3H8	C4H10	no name
0.00														
5.48	222651103	2298	7806	11713	0	0	106371	0.999880607	3.61195E-05	3.06733E-05	5.26E-05	0	0	0.000477473
9.42	1213631166	7817	144069	173879	0	0	476044	0.999730387	2.25374E-05	0.000103842	0.0001432	0	0	0.000391989
15.46	2627644759	0	440018	525990	0	0	960880	0.99965342	0	0.000146474	0.0002001	0	0	0.000365413
20.42	1551413888	479449	296058	395008	0	14042	378174	0.998477972	0.001079994	0.000166723	0.0002542	0	2.109E-05	0.000243516
24.00	2467167767	3092	515920	724390	0	33619	4316	0.999487494	4.38416E-06	0.000182881	0.0002935	0	3.178E-05	1.74847E-06
28.00	2700816816	10734	711336	965676	0	35291	892358	0.999367995	1.39014E-05	0.00023031	0.0003573	0	3.047E-05	0.000330083
36.00	2583711339	6002	1012065	1161066	0	69825	935589	0.99913743	8.12354E-06	0.00034245	0.000449	0	6.3E-05	0.000361665
46.00	2611241869	17330	1871505	1481888	0	172164	964000	0.998630185	2.31966E-05	0.000626263	0.0005667	0	0.0001536	0.000368537
55.00	19015731	1063070	404576	195919	0		2105	0.816602473	0.159781897	0.015202179	0.0084135	0	0	0.000101782
60.00	1678356687	14351	2212295	1172375	0	243977	497369	0.997783915	2.98609E-05	0.001150809	0.000697	0	0.0003384	0.000295614
65.00	58939236	0	133626	47978	0	22797	0	0.996313327	0	0.001976471	0.000811	0	0.0008992	0
70.00	2387464794	35737	4192334	2800819	0	3302388	3064	0.994046143	5.20782E-05	0.001527332	0.0011662	0	0.0032083	1.27784E-06

	KOMPOSISI SEBENARNYA (%)									
Waktu	CH4	H2	CO	CO2	un iden	C2H2	C2H4	C2H6	C3H8	C4H10
0.00										
5.48	4.0242%	95.9754%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0001%	0.0001%	0.0002%	0.0000%	0.0000%
9.42	29.0614%	70.9308%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0007%	0.0030%	0.0042%	0.0000%	0.0000%
15.46	29.0607%	70.9292%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0043%	0.0058%	0.0000%	0.0000%
20.42	65.8819%	34.0176%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0713%	0.0110%	0.0168%	0.0000%	0.0014%
24.00	70.8897%	29.0740%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0003%	0.0130%	0.0208%	0.0000%	0.0023%
28.00	13.1202%	4.2267%	36.4295%	46.2153%	0.0007%	0.0002%	0.0030%	0.0047%	0.0000%	0.0004%
36.00	79.0857%	20.8460%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0006%	0.0271%	0.0355%	0.0000%	0.0050%
46.00	83.1509%	16.7350%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0019%	0.0521%	0.0472%	0.0000%	0.0128%
55.00	70.9484%	13.1176%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	13.8822%	1.3208%	0.7310%	0.0000%	0.0000%
60.00	85.7893%	14.0202%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0026%	0.0989%	0.0599%	0.0000%	0.0291%
65.00	86.3206%	13.3600%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.1712%	0.0703%	0.0000%	0.0779%
70.00	86.5880%	12.5495%	0.3438%	0.0000%	0.0000%	0.0045%	0.1330%	0.1016%	0.0000%	0.2795%

NeracaAtom H						
Waktu	Laju masuk	in (mol)	laju keluar (ml/hr)	out (mol)	% loss	Konsentrasi HC skunde
0.00						
5.48	12.3508293	0.564021205	11.09757729	0.506789363	10.1471%	0.0005%
9.42	28.4645380	1.340104561	24.26281579	1.160999573	14.7613%	0.0078%
15.46	28.3497871	2.859654364	19.52331668	2.203902001	31.1342%	0.0101%
20.42	28.2555545	2.339687453	24.95324214	1.838364431	11.6873%	0.1004%
24.00	28.1875399	1.683885649	25.37007885	1.501312409	9.9954%	0.0363%
28.00	28.1115459	1.876636192	4.4854068	0.995182855	84.0443%	0.0083%
36.00	27.9595579	3.738073583	24.44977277	1.929011971	12.5531%	0.0683%
46.00	27.7695729	4.644094227	25.37912423	4.152408083	8.6082%	0.1141%
55.00	27.5985863	4.15261194	24.18529764	3.71733164	12.3676%	15.9340%
60.00	27.5035938	2.295924175	23.61641502	1.991738027	14.1333%	0.1905%
65.00	27.4086013	2.288008133	24.64457715	2.010874674	10.0845%	0.3194%
70.00	27.3136088	2.28009209	23.81552375	2.019170871	12.8071%	0.5186%
	Total	30.06279357		24.0270859	20.0770%	

NERACA MASSA CARBON				
Waktu	laju masuk (gram/hr)	laju keluar (gram/hr)	Akumulasi masuk	Akumulasi keluar
0.00				
5.48	37.0524879	2.576447211	1.692063614	0.117657756
9.42	85.39361408	32.79505226	4.020313682	1.161364233
15.46	85.04936124	26.39153213	8.578963091	2.979058081
20.42	84.76666354	59.62859469	7.019062358	3.555498575
24.00	84.56261964	63.19042526	5.051656948	3.664100762
28.00	84.33463763	84.54507216	5.629908576	4.924516581
36.00	83.8786736	64.86054635	11.21422075	9.960374567
46.00	83.30871857	69.26921880	13.93228268	11.17748043
55.00	82.79575905	81.87911376	12.45783582	11.63612494
60.00	82.51078153	65.64668889	6.887772524	6.313575111
65.00	82.22580401	68.90572643	6.864024398	5.606350638
70.00	81.9408265	67.39038483	6.840276271	5.679004636
Total	957.8199473		90.18838071	66.77510631

