



DISERTASI - TK186635

PRODUKSI BIOFUEL MELALUI SINTESIS FISCHER-TROPSCH BERBASIS KATALIS Fe-Co/KARBON AKTIF DAN Fe-Co/mesoHZSM-5

JIMMY
022115600010003

Dosen Pembimbing:
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
Prof. Dr. Ir. Suprpto, DEA

Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2020

LEMBAR PENGESAHAN DISERTASI

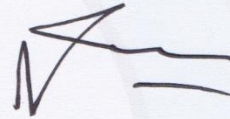
Disertasi ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Doktor Teknik Kimia
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:
Jimmy
NRP : 022115600010003

Tanggal Ujian : 2 April 2020
Periode Wisuda : September 2020

Disetujui oleh:
Pembimbing

1. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA.
NIP. 19500428 197903 1 002

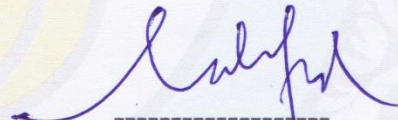


2. Prof. Dr. Ir. Suprpto, DEA.
NIP. 19600624 198701 1 001

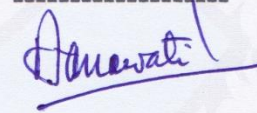


Penguji

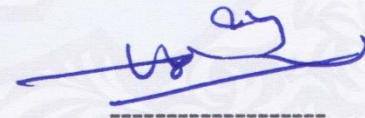
1. Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA.
NIP. 19610802 198601 1 001



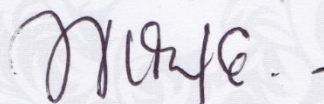
2. Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd.
NIP. 19510729 198603 2 001



3. Dr. rer. nat. Hery Haerudin



Kepala Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem,



Dr. Eng. Widiyastuti, ST., MT.
NIP. 19750306 200212 2002

PRODUKSI BIOFUEL MELALUI SINTESIS FISCHER-TROPSCH BERBASIS KATALIS Fe-Co/KARBON AKTIF DAN Fe-Co/mesoHZSM-5

Nama Mahasiswa : Jimmy
NRP : 022115600010003
Promotor : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
Co-Promotor : Prof. Dr. Ir. Suprpto, DEA

ABSTRAK

Studi sintesis Fischer-Tropsch (FT) yang terdiri dari dua tahap reaksi yaitu: FT dan perengkahan telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pembuatan karbon aktif dari bambu untuk katalis Fe-Co/karbon aktif, mempelajari pembuatan HZSM-5 mesopori untuk katalis Fe-Co/mesoHZSM-5, mempelajari pembuatan biofuel melalui sintesis FT satu tahap menggunakan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dan Fe-Co/karbon aktif. Sebagai tambahan, pengaruh urutan aktivasi pada karbon aktif dan sifat produk impregnasi juga diinvestigasi dalam penelitian ini. Karbon aktif diperoleh dari limbah bambu melalui berbagai urutan aktivasi (uap, asam fosfat, dan karbonisasi), kemudian diimpregnasi dengan loading logam 10%. Komposisi Fe dalam campuran logam awal bervariasi pada 0-40% (dari komposisi total). Setelah impregnasi, reduksi dilakukan dengan mengalirkan gas hidrogen pada suhu 400°C selama 10 jam. Urutan aktivasi karbonisasi-asam dan asam-karbonisasi memberikan luas permukaan yang identik (berturut-turut 2173 dan 2091 m²/g), jauh lebih besar daripada urutan aktivasi uap-karbonisasi-asam dan karbon-asam-karbonisasi (berturut-turut 427 dan 478 m²/g). Fungsionalisasi dengan asam nitrat menghasilkan gugus fungsi oksigen berupa karboksil, karbonil, alkohol dan fenol. Reduksi katalis memberikan Fe, Co, dan Fe-Co sebagai logam aktif dan sedikit oksida Fe₂O₃ dan Co₃O₄. Paduan Fe-Co yang lebih besar terbentuk dari katalis 30Fe-70Co/karbon aktif dan 40Fe-60Co/karbon aktif. Katalis HZSM-5 dibuat dari ammonium ZSM-5 melalui proses kalsinasi, desilikasi menggunakan larutan NaOH dan KOH. Impregnasi Fe dan Co pada HZSM-5 dilakukan dengan variasi kadar Fe dalam Fe-Co sebesar 10-40%. Hasilnya direduksi dengan hidrogen. Penggunaan larutan KOH menghasilkan volume mesopori yang lebih besar, namun merusak struktur kristal HZSM-5. Larutan NaOH meningkatkan luas permukaan mesopori mencapai 100% (266,28 m²/g menjadi 526,03 m²/g) dan meningkatkan volume mesopori dari 0,14 cc/g menjadi 0,486 cc/g. Reduksi katalis menghasilkan mayoritas logam Fe dan Co serta sedikit oksida Fe₂O₃ dan Co₃O₄. Sintesis FT pada gas sintesis A (15% CO, 30% H₂, 55% N₂) dengan variasi katalis (10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-70Co, 40Fe-60Co)/mesoHZSM-5 dan temperatur reaksi (225°C, 250°C, 275°C) menghasilkan fraksi cair alkana, alkena, alkohol, eter, aldehida, keton, asam karboksilat, ester, aromatik, dan siloksana. Katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 pada 250°C menghasilkan produk

terbaik dengan produk utama alkana (20,49%) dan alkohol sebagai produk samping (79,51%). Sintesis Fischer-Tropsch pada gas sintesis B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂) menggunakan 1 gram katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 pada 250°C, 20 bar, 96 jam menghasilkan 86,05% alkana yang memberikan selektivitas normal terhadap gasoline (19,15%), kerosin (55,18%), solar (11,72%). Reaksi FT menggunakan katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5, loading 10% pada 250°C, 20 bar, laju alir gas sintetik B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂) 25 mL/ menit mengikuti kinetika reaksi orde satu dengan persamaan laju reaksi $-r_A' = 9824,92 C_A$.

Kata kunci: *biofuel*, Fischer-Tropsch, katalis, Fe-Co/karbon aktif, Fe-Co/mesoHZSM-5

BIOFUEL PRODUCTION OVER FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS BASED ON Fe-Co/ACTIBATED CARBON AND Fe-Co/mesoHZSM-5

Student Name : Jimmy
Student Identity Number : 022115600010003
Supervisor : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
Co-Supervisor : Prof. Dr. Ir. Suprpto, DEA

ABSTRACT

A study of Fischer-Tropsch (FT) synthesis consisting of two-steps of reaction: FT and cracking reactions have been conducted. This research emphasized studying the manufacture of activated carbon from bamboo for Fe-Co/activated carbon catalysts, the manufacture of mesoporous HZSM-5 for Fe-Co/mesoHZSM-5 catalysts, the production of biofuels through one-stage FT synthesis using Fe-Co/mesoHZSM-5 catalysts and Fe-Co/activated carbon. Also, the effect of the activation sequence on the activated carbon and impregnation product properties was investigated. Activated carbon was obtained from bamboo waste through various activation sequences (steam, phosphoric acid, and carbonization), then it was impregnated with 10% metal loading. The Fe composition in the initial metal mixture was varied at 0-40% (from total composition). After impregnation, the reduction was applied by flowing hydrogen gas at 400°C for 10 hours. The activation treatment of carbonization-acid and acid-carbonization gave similar surface area (2173 and 2091 m²/g, respectively), much greater than the steam-carbonization-acid and steam-acid-carbonization (427 and 478 m²/g, respectively). Functionalization with nitric acid produced oxygen functional groups of carboxyl, carbonyl, alcohol, and phenol. Catalyst reduction gave Fe, Co and Fe-Co alloys as active metal and a less oxides Fe₂O₃, and Co₃O₄. The larger amount of Fe-Co alloys were formed from 30Fe-70Co/activated carbon and 40Fe-60Co/activated carbon catalyst. HZSM-5 catalyst was produced from ammonium ZSM-5 through the calcination process, desilication using NaOH and KOH solution. Impregnation of Fe and Co on HZSM-5 with varying Fe content in Fe-Co by 10-40%. After impregnation, the reduction was applied by flowing hydrogen gas. The use of KOH solution induced greater mesoporous volumes. However, it imposed a detrimental effect on the zeolite crystal structure. NaOH solutions, on the other hand, increased the mesopore area as high as 100%, indicated from surface area increase from 266.28 m²/g of HZSM-5, to 526.03 m²/g of NaOH-desilicated HZSM-5. In addition, the application of NaOH solution has increased pore volume from 0.14 cc/g to 0.486 cc/g. Further, more Fe-Co alloys and less iron oxide (Fe₂O₃) as well cobalt (Co₃O₄) had been commonly observed in the produced catalysts. The FT synthesis on synthesis gas A (15% CO, 30% H₂, 55% N₂) with catalyst variations (10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-70Co, 40Fe-60Co)/mesoHZSM-5 and reaction

temperature (225°C, 250°C, 275°C) produced liquid fractions of alkanes, alkenes, alcohols, ethers, aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, aromatics, and siloxanes. Catalyst 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 at 250°C produced the best product with the main alkane products (20.49%) and alcohol as a by-product (79.51%). The FT synthesis on synthesis gas B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂) using 1 gram of catalyst 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 at 250 ° C, 20 bar, 96 hours produced 86.05% alkane which gave normal selectivity to gasoline (19.15%), kerosene (55.18%), diesel oil (11.72%). The FT reaction using 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 catalyst, loading 10% at 250°C, 20 bar, 25 mL/min synthesis gas B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂) followed first-order kinetics reactions with the reaction rate equation $-r_A' = 9824.92 C_A$.

Keywords : *biofuel*, Fischer-Tropsch, catalyst, Fe-Co/activated carbon, Fe-Co/mesoHZSM-5

KATA PENGANTAR

Segala puji, hormat dan syukur kepada Allah Bapa, Putera dan Roh Kudus atas segala berkat dan anugerah yang diberikan, sehingga penelitian dan penulisan disertasi ini dapat terselesaikan dengan baik. Disertasi yang berjudul “*Produksi Biofuel melalui Sintesis Fischer-Tropsch Berbasis Katalis Fe-Co/ Karbon Aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5*” ini merupakan salah satu syarat untuk menyelesaikan pendidikan program doktoral (S3) Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Ucapan terimakasih yang tak terhingga penulis sampaikan kepada :

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA selaku promotor yang senantiasa mendampingi, mengarahkan dan memberikan motivasi dalam menghadapi berbagai kendala yang muncul selama penelitian dan penyusunan laporan disertasi ini.
2. Prof. Dr. Ir. Suprpto, DEA selaku co-promotor yang telah mengarahkan dan memberikan motivasi selama penelitian dan penyusunan laporan disertasi ini.
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA dan Ibu Prof. Dr. Ir. Danawati, M.Pd selaku penguji internal, serta Bapak Dr. rer. nat. Hery Haerudin (PT. Pertamina) selaku penguji eksternal yang telah banyak memberikan masukan, arahan dan berbagai wawasan baru untuk penyempurnaan laporan disertasi ini.
4. Ibu Dr. Eng. Widiyastuti, ST., MT. selaku Kepala Departemen Teknik Kimia FTIRS-ITS.
5. Bapak Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M Eng selaku Ketua Program Studi Pascasarjana Departemen Teknik Kimia FTIRS-ITS.
6. Istri tercinta, Anindita dan ananda Jonathan Valentino atas pengertian, dukungan dan doanya selama proses penyelesaian studi.
7. Bapak Firman Kurniawansyah, ST, M.Eng, Ph.D yang telah banyak membantu dalam konsultasi dan penulisan jurnal.
8. Bapak Teguh selaku administrasi Departemen Teknik Kimia FTIRS-ITS.
9. Tim penelitian dari Laboratorium Teknik Reaksi Kimia: Dhiyaul, Gagas, Aushaf, Warih, Rizka, Hana, Putri dan Rahadian.
10. Rekan-rekan mahasiswa dan laboran dari Laboratorium Teknik Reaksi Kimia.
11. Rekan-rekan mahasiswa S3 Angkatan 2016, 2015 dan 2014.
12. Direktorat Jenderal Sumber Daya Iptek dan Dikti atas bantuan Beasiswa Pendidikan Pascasarjana Dalam Negeri (BPPDN)
13. Rektor beserta seluruh civitas akademi Institut Teknologi Nasional Malang.

14. Bapak/Ibu Dosen dan karyawan di lingkungan Program Studi Teknik Kimia, ITN Malang yang selalu memberikan bantuan, dukungan, semangat dan kebersamaan dalam pelaksanaan penelitian disertasi ini.
15. Prof. Dr. Ir. Subagjo (Departemen Teknik Kimia, ITB) atas konsultasi perancangan katalis dan peralatan reaktor Fischer-Tropsch.
16. Bapak Hartono (PT. Hartono Energi Semesta, Sidoarjo) atas konsultasi dan pembuatan peralatan kontrol gas bertekanan tinggi.
17. Bapak Dede Mulyana dan Bapak Susanto (CV. Asia Pasifik, Sidoarjo) atas konsultasi dan pembuatan heater dan peralatan kontrol temperatur reaktor dan furnace.
18. Bapak Teguh Iman (CV. Teguh Jaya Teknik, Malang) dan Bapak Yasin (CV. Cahaya Mesin, Malang) atas konsultasi dan perancangan peralatan reaktor dan furnace secara keseluruhan.
19. Rekan-rekan lain yang tidak dapat penulis disebutkan satu-persatu.

Akhir kata, semoga laporan disertasi ini dapat memberikan manfaat seluas-luasnya, terutama pengembangan teknologi Fischer-Tropsch di Indonesia, sebagai alternatif pembuatan bahan bakar terbarukan dari biomassa, gas alam dan batubara yang banyak ditemukan di Indonesia. Penulis sangat terbuka untuk ruang diskusi, saran dan masukan untuk menyempurnakan hasil penelitian ini.

April 2020

Penulis

DAFTAR ISI

| | |
|--|-----|
| HALAMAN JUDUL | i |
| ABSTRAK | v |
| ABSTRACT | vii |
| KATA PENGANTAR | ix |
| DAFTAR ISI | xi |
| DAFTAR GAMBAR | xv |
| DAFTAR TABEL | xix |
| DAFTAR NOTASI DAN SINGKATAN | xxi |
| BAB 1 PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1. Latar Belakang | 1 |
| 1.2. Perumusan Masalah | 4 |
| 1.3. Tujuan dan Manfaat Penelitian | 5 |
| 1.4. Kontribusi dan Orisinalitas Penelitian | 6 |
| 1.5. Hipotesis | 7 |
| BAB 2 KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI | 9 |
| 2.1. Sintesis Fischer-Tropsch | 9 |
| 2.1.1. Reaksi Fischer-Tropsch | 9 |
| 2.1.2. Kinetika Reaksi Fischer-Tropsch | 10 |
| 2.1.3. Mekanisme Reaksi Fischer-Tropsch | 13 |
| 2.1.4. Selektivitas Produk Fischer-Tropsch | 15 |
| 2.2. Katalis Fischer-Tropsch | 16 |
| 2.2.1. Katalis Fischer-Tropsch | 16 |
| 2.2.2. Perbandingan Katalis Fe dan Co | 16 |
| 2.2.3. Katalis Fe-Co | 18 |
| 2.2.4. Preparasi Katalis | 19 |
| 2.2.5. Promotor | 19 |
| 2.2.6. Deaktivasi Katalis (<i>Poisoning</i>) | 20 |
| 2.3. Penyangga Katalis | 22 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4. Impregnasi Katalis | 22 |
| 2.5. Reduksi Katalis | 23 |
| 2.6. Karbon Aktif sebagai Kontrol Polimerisasi (Katalis Fe-Co/Karbon aktif) | 23 |
| 2.6.1. Bambu sebagai Bahan Baku Karbon Aktif | 25 |
| 2.6.2. Sintesis dan Aktivasi Karbon Aktif..... | 25 |
| 2.6.3. Fungsionalisasi Karbon Aktif..... | 28 |
| 2.6.4. Impregnasi Katalis Fe-Co dalam Karbon Aktif | 30 |
| 2.6.5. Reduksi dan Sintesis katalis Fe-Co/Karbon Aktif (Kebaruan) | 31 |
| 2.7. Penggabungan Reaksi Fischer-Tropsch dan Perengkahan (Fe-Co/ mesoHZSM-5) | 31 |
| 2.7.1 Zeolit ZSM-5..... | 32 |
| 2.7.2. Mesoporositas dan Keasaman ZSM-5..... | 34 |
| 2.7.3. Desilikasi..... | 35 |
| 2.7.4. Impregnasi Katalis Fe-Co dalam mesoHZSM-5 | 35 |
| 2.7.5. Reduksi dan Sintesis katalis Fe-Co/HZSM-5 (Kebaruan) | 36 |
| 2.8. Reaktor Fischer-Tropsch..... | 40 |
| 2.8.1. Jenis Reaktor Fischer-Tropsch | 40 |
| 2.8.2. Reaktor Unggun Tetap (<i>Fixed Bed</i>) | 40 |
| 2.8.3. Reaktor <i>Slurry</i> | 40 |
| 2.8.3. Reaktor Batch..... | 41 |
| BAB 3 METODE PENELITIAN | 43 |
| 3.1. Skema Penelitian..... | 43 |
| 3.2. Bahan dan Peralatan..... | 46 |
| 3.2.1. Bahan..... | 46 |
| 3.2.2. Peralatan | 46 |
| 3.3. Prosedur | 51 |
| 3.3.1. Sintesis Katalis Fe-Co/Karbon Aktif. | 51 |
| 3.3.2. Sintesis Fe-Co/mesoHZSM-5 | 51 |
| 3.3.3. Reaksi Fischer-Tropsch..... | 52 |
| 3.4. Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian..... | 56 |
| 3.4.1. Sintesis Katalis Fe-Co/Karbon Aktif | 56 |
| 3.4.2. Sintesis Fe-Co/HZSM-5 mesopori | 56 |

| | |
|---|------------|
| 3.4.3. Sintesis Fischer-Tropsch A | 57 |
| 3.4.4. Sintesis Fischer-Tropsch B | 58 |
| 3.5. Karakterisasi dan Analisis | 58 |
| 3.6. Perhitungan Impregnasi dan Pemodelan Kinetika Reaksi..... | 60 |
| 3.6. Rencana dan Jadwal Penelitian | 60 |
| BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN..... | 63 |
| 4.1. Sintesis Katalis Fe-Co/Karbon Aktif..... | 63 |
| 4.1.1. Sintesis Karbon Aktif dari Bambu | 63 |
| 4.1.2. Fungsionalisasi Karbon Aktif | 68 |
| 4.1.3. Impregnasi dan Reduksi..... | 73 |
| 4.2. Sintesis Katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 | 78 |
| 4.2.1. Sintesis HZSM-5 mesopori..... | 78 |
| 4.2.2. Impregnasi dan Reduksi..... | 83 |
| 4.2.3. Pengamatan Morfologi dengan SEM..... | 86 |
| 4.3. FTS dengan Katalis Fe-Co/mesoHZSM-5: Pengaruh Komposisi Katalis dan Temperatur | 88 |
| 4.3.1. Pengaruh Komposisi Katalis dan Temperatur Terhadap Komposisi Produk Cair | 89 |
| 4.3.2. Pengaruh komposisi katalis dan temperatur terhadap konversi gas CO | 96 |
| 4.4. Reaksi Fischer-Tropsch (10Fe-90Co/mesoHZSM-5, 250 ⁰ C, gas sintesis B, 20 bar)..... | 105 |
| 4.4.1. Pengaruh Variasi Berat Katalis Terhadap Komposisi Produk..... | 105 |
| 4.4.2. Normalisasi Selektivitas dan Konversi Reaksi | 111 |
| 4.4.3. Kinetika Reaksi..... | 113 |
| BAB 5 KESIMPULAN..... | 119 |
| DAFTAR PUSTAKA | 121 |
| LAMPIRAN..... | 131 |
| BIODATA PENULIS | 145 |

DAFTAR GAMBAR

| | |
|---|----|
| Gambar 2. 1. Profil deaktivasi secara umum untuk katalis cobalt dalam FTS (van Berge & Everson, 1997). | 22 |
| Gambar 2.2. Gugus fungsional mengandung oksigen pada permukaan karbon (Figueiredo & Serp, 2009) | 30 |
| Gambar 2.3. Struktur ZSM-5, rantai pentasil terinterkoneksi oleh jembatan oksigen membentuk lembaran bergelombang dengan lubang 10-cincin (a) struktur 3 dimensi; (b) struktur permukaan internal dan eksternal ZSM-5. | 33 |
| Gambar 2.4. Desain reaktor yang digunakan dalam sintesis Fischer-Tropsch | 41 |
| Gambar 2.5. Skema reaktor batch dengan pengaduk <i>Carberry spinning basket</i> ... | 42 |
| Gambar 3. 1. Skema penelitian pembuatan karbon aktif dan reaksi Fischer-Tropsch dengan katalis Fe-Co/karbon aktif | 44 |
| Gambar 3. 2. Skema penelitian pembuatan HZSM-5 mesopori dan reaksi Fischer-Tropsch dengan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 | 45 |
| Gambar 3. 3. Skema peralatan tubular furnace sebagai reaktor karbonisasi dan kalsinasi untuk preparasi katalis Fe-Co/karbon aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5 | 47 |
| Gambar 3. 4. Skema reaktor <i>fixed bed</i> kontinyu untuk sintesis Fischer-Tropsch dengan bahan baku gas sintesis CO dan H ₂ menggunakan katalis Fe-Co/karbon aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5 | 48 |
| Gambar 3. 5. Skema peralatan lengkap untuk sintesis Fischer-Tropsch dengan bahan baku gas sintesis CO dan H ₂ menggunakan katalis Fe-Co/karbon aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5 | 49 |
| Gambar 3. 6. Reaktor <i>fixed bed</i> kontinyu untuk sintesis Fischer-Tropsch dengan bahan baku gas sintesis CO dan H ₂ menggunakan katalis Fe-Co/karbon aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5 | 50 |
| Gambar 3. 7. Prosedur penelitian sintesis Fischer-Tropsch menggunakan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dan Fe-Co/karbon aktif | 55 |

| | |
|---|----|
| Gambar 4.1. Profil isoterm N ₂ pada 77 K karbon aktif (urutan aktivasi P3 dan P4) | 65 |
| Gambar 4.2. Profil distribusi ukuran pori adsorpsi BJH pada karbon aktif (urutan aktivasi P3 dan P4)..... | 66 |
| Gambar 4.3. Spektra XRD karbon aktif dengan variasi urutan aktivasi | 67 |
| Gambar 4.4. Spektra XRD karbon aktif (kurva c) (Fu et al, 2013)..... | 67 |
| Gambar 4.5. Hasil uji FTIR karbon aktif terfungsionalisasi pada berbagai urutan aktivasi | 69 |
| Gambar 4.6. Hasil uji FTIR fungsionalisasi karbon aktif serbuk dan ring sebelum dan sesudah aktivasi fisika (700 ⁰ C selama 2 jam) | 71 |
| Gambar 4.7. Perbandingan berat Fe dalam larutan dan berat Fe yang terimpregnasi pada penyangga karbon aktif..... | 74 |
| Gambar 4.8. Spektra XRD katalis logam terimpregnasi pada karbon aktif hasil reduksi | 76 |
| Gambar 4.9. Hasil analisis XRD pada berbagai variasi kadar Fe dalam Fe-Co/karbon aktif pada katalis setelah impregnasi dan reduksi dengan hidrogen pada 400 ⁰ C selama 10 jam. | 77 |
| Gambar 4.10. Profil isoterm N ₂ pada 77 K HZSM-5, mesoHZSM-5 (NaOH) dan mesoHZSM-5 (KOH)..... | 80 |
| Gambar 4.11. Profil distribusi ukuran pori adsorpsi BJH pada HZSM-5, meso-HZSM-5 (NaOH) dan meso-HZSM-5 (KOH) | 80 |
| Gambar 4.12. Spektra XRD pada HZSM-5, mesoHZSM-5 (NaOH) dan mesoHZSM-5 (KOH)..... | 82 |
| Gambar 4.13. Spektra ZSM-5 dan HZSM-5 (Al-Thawabeia & Hodali, 2015)..... | 82 |
| Gambar 4.14. Spektra XRD Fe-Co/HZSM-5 (NaOH) dengan variasi kadar Fe dalam Fe-Co hasil reduksi menggunakan aliran hidrogen. | 86 |
| Gambar 4.15. Struktur HZSM-5 mikropori, HZSM-5 mesopori hasil desilikasi NaOH dan KOH dan hasil impregnasi Fe-Co/HZSM-5 (NaOH) | 87 |
| Gambar 4. 16. Pengaruh komposisi besi dan cobalt (10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-70Co, 40Fe-60Co) berpenyangga HZSM-5 mesopori (berat katalis 1 gram) dalam reaksi FTS (225 ⁰ C, 20 bar, laju alir gas | |

| | |
|--|-----|
| sintetik 25 mL/menit, 120 jam) terhadap prosentase massa produk (%b/b) | 92 |
| Gambar 4. 17. Pengaruh komposisi besi dan cobalt (10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-70Co, 40Fe-60Co) berpenyangga HZSM-5 mesopori (berat katalis 1 gram) dalam reaksi FTS (250°C, 20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit, 120 jam) terhadap prosentase massa produk (%b/b) | 93 |
| Gambar 4. 18. Pengaruh komposisi besi dan cobalt (10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-70Co, 40Fe-60Co) berpenyangga HZSM-5 mesopori (berat katalis 1 gram) dalam reaksi FTS (275°C, 20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit, 120 jam) terhadap prosentase massa produk (%b/b) | 94 |
| Gambar 4. 19. Pengaruh variasi katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi FTS (20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit) terhadap konsentrasi CO (%) pada berbagai temperatur (225, 250, 275 ⁰ C). | 97 |
| Gambar 4. 20. Pengaruh variasi temperatur (225, 250, 275 ⁰ C). dalam reaksi FTS (20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit) terhadap konsentrasi CO (%) pada berbagai katalis Fe-Co/mesoHZSM-5..... | 97 |
| Gambar 4. 21. Pengaruh variasi katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi FTS (20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit) terhadap konversi CO (%) pada berbagai temperatur (225, 250, 275 ⁰ C). | 100 |
| Gambar 4. 22. Pengaruh variasi temperatur (225, 250, 275 ⁰ C). dalam reaksi FTS (20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit) terhadap konversi CO (%) pada berbagai katalis Fe-Co/mesoHZSM-5..... | 100 |
| Gambar 4. 23. Representasi pori katalis padat yang berbentuk silinder | 102 |
| Gambar 4. 24. Irisan elementer reaktor plug flow dengan katalis padat..... | 102 |
| Gambar 4. 25. Distribusi produk cair lapisan atas dari reaksi FT dengan katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5, loading 10%, gas sintetik B (30% CO, 60% H ₂ , 10% N ₂), 25 mL/menit, 250°C, 20 bar, 96 jam pada berbagai variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram) | 107 |
| Gambar 4. 26. Distribusi produk cair lapisan bawah dari reaksi FT dengan katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5, loading 10%, gas sintetik B (30% CO, | |

| | |
|--|-----|
| 60% H ₂ , 10% N ₂), 25 mL/menit, 250°C, 20 bar, 96 jam pada berbagai variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram)..... | 108 |
| Gambar 4. 27. Konversi gas CO hasil reaksi FT dengan katalis 10Fe-90Co/meso- HZSM-5, loading 10%, gas sintetik B (30% CO, 60% H ₂ , 10% N ₂), 25 mL/ menit, 250°C, 20 bar, 96 jam pada berbagai variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram) | 110 |
| Gambar 4. 28. Komposisi gas hasil reaksi FT dengan katalis 10Fe-90Co/meso- HZSM-5, loading 10%, gas sintetik B (30% CO, 60% H ₂ , 10% N ₂), 25 mL/ menit, 250°C, 20 bar, 96 jam pada berbagai variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram) | 110 |
| Gambar 4. 29. Selektivitas biofuel (gasoline, kerosin dan solar) terhadap berat katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi Fischer-Tropsch 250°C, 20 bar menggunakan gas sintesis (30% CO, 60% H ₂ , 10% N ₂) selama 96 jam. | 111 |
| Gambar 4. 30. Normalisasi selektivitas <i>biofuel</i> (gasoline, kerosin dan solar) terhadap berat katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi Fischer-Tropsch 250°C, 20 bar menggunakan gas sintesis (30% CO, 60% H ₂ , 10% N ₂) selama 96 jam. | 112 |
| Gambar 4. 31. Normalisasi konversi reaksi CO terhadap berat katalis 10Fe-90Co/ mesoHZSM-5 dalam reaksi Fischer-Tropsch 250°C, 20 bar menggunakan gas sintesis (30% CO, 60% H ₂ , 10% N ₂) selama 96 jam..... | 113 |
| Gambar 4. 32. Analisis integral dalam perhitungan laju reaksi FT dengan katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5, loading 10%, gas sintetik B (30% CO, 60% H ₂ , 10% N ₂), 25 mL/menit, 250°C, 20 bar, 96 jam pada berbagai variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram)..... | 117 |

DAFTAR TABEL

| | |
|---|----|
| Tabel 2. 1. Faktor-faktor yang mempengaruhi laju reaksi partikel (Levenspiel, 1999). | 13 |
| Tabel 2.2. Perbandingan mekanisme reaksi polimerisasi Fischer-Tropsch melalui disosiasi CO langsung dan disosiasi dengan bantuan H (Mukenz, 2011) | 15 |
| Tabel 2.3. Perbandingan katalis Fe dan Co dalam reaksi Fischer-Tropsch ditinjau dari berbagai parameter (Luo <i>et al.</i> , 2006) | 18 |
| Tabel 2.4. Analisis bambu, arang, karbon aktif (Asma <i>et al.</i> , 2011) | 26 |
| Tabel 2.5. Ringkasan jurnal model-model sintesis karbon aktif dari bambu..... | 27 |
| Tabel 2.6. Ringkasan Jurnal Fungsionalisasi Karbon Aktif..... | 30 |
| Tabel 2.7. Ringkasan Jurnal Pembuatan HZSM-5 mesopori amorf | 37 |
| Tabel 2.8. Ringkasan Jurnal Reduksi Katalis dan Sintesis Fischer-Tropsch..... | 38 |
| Tabel 3.1. Jadwal kegiatan penelitian produksi biofuel melali sintesis Fischer-Tropsch berbasis katalis Fe-Co/karbon aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5 | 61 |
| Tabel 4.1. Perbandingan adsorpsi metilen biru dan BET berbagai kombinasi aktivasi | 65 |
| Tabel 4.2. Perbandingan hasil uji BET <i>full isotherm</i> pada karbon aktif dengan urutan aktivasi P3 dan P4..... | 65 |
| Tabel 4.3. Gugus fungsi yang terbentuk setelah proses fungsionalisasi karbon aktif | 70 |
| Tabel 4.4. Gugus Fungsi Karbon Aktif sebelum dan sesudah aktivasi fisika..... | 72 |
| Tabel 4.5. Perbandingan luas permukaan karbon aktif sebelum dan sesudah impregnasi katalis logam (<i>loading</i> 10%, kadar Fe dalam Fe-Co sebesar 0%) | 73 |
| Tabel 4.6. Hasil analisis EDX pada berbagai variasi komposisi Fe pada katalis Fe-Co/Karbon aktif | 74 |
| Tabel 4.7. Katalis logam terimpregnasi pada penyangga karbon aktif pada berbagai variasi komposisi Fe dalam Fe-Co..... | 75 |

| | |
|---|-----|
| Tabel 4.8. Database uji XRD impregnasi Fe dan Co pada karbon aktif..... | 76 |
| Tabel 4.9. Perbandingan hasil uji BET untuk luas dan volume pori pada HZSM-5, mesoHZSM-5 (NaOH) dan mesoHZSM-5 (KOH)..... | 79 |
| Tabel 4.10. Rasio Si/Al pada HZSM-5 sebelum dan setelah desilikasi NaOH dan KOH (Uji EDX) | 81 |
| Tabel 4.11. Komposisi Fe dan Co hasil impregnasi berdasarkan uji XRF..... | 84 |
| Tabel 4.12. Komposisi Fe dan Co dalam Fe-Co/mesoHZSM-5 hasil impregnasi kering dengan <i>loading</i> 10% berdasarkan uji EDX..... | 84 |
| Tabel 4. 13. Perhitungan harga konstanta reaksi (k') untuk massa katalis 1 gram dalam reaktor diferensial orde 1 ($F_{A0} = 3,75$ mL/menit; $P_{A0} = 3$ bar; $\epsilon_A = -0,5613$) | 104 |
| Tabel 4. 14. Konsentrasi gas CO keluar reaktor setelah 96 jam dalam berbagai variasi berat katalis 10Fe-90Co/ mesoHZSM-5..... | 116 |
| Tabel 4. 15. Data perhitungan kinetika reaksi FT menggunakan pendekatan persamaan reaksi orde satu pada katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 dalam berbagai variasi berat katalis. | 116 |

DAFTAR NOTASI DAN SINGKATAN

Notasi

| | |
|---------------|--|
| a, b | grup parameter adsorpsi |
| BA | Berat Atom |
| BM | Berat Molekul |
| $C_{A,out}$ | konsentrasi gas A keluar reaktor |
| C_{A0} | konsentrasi gas A pada reaktan mula-mula |
| C_{As} | konsentrasi gas A pada ujung pori |
| $d_{average}$ | diameter pori rata-rata katalis |
| D_e | difusivitas efektif |
| F_A | laju alir mol gas A |
| F_{A0} | laju alir mol gas A dalam reaktan mula-mula |
| k | parameter kinetika (konstanta laju reaksi) |
| k' | konstanta laju reaksi berbasis berat katalis |
| k'' | konstanta laju reaksi berbasis luas permukaan katalis |
| k''' | konstanta laju reaksi berbasis volume partikel katalis |
| L | ukuran karakteristik partikel |
| M_T | modulus Thiele |
| n | banyaknya atom karbon |
| N_A | mol A |
| P | tekanan total |
| P_A | tekanan parsial reaktan gas A |
| Q | laju alir gas sintesis |
| R | konstanta gas ideal ($82,05745 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) |
| $-r_A'$ | laju reaksi berbasis berat katalis |
| $-r_A'''$ | laju reaksi berbasis volume partikel katalis |
| $-r_A''$ | laju reaksi berbasis luas permukaan katalis |
| S_{total} | luas permukaan total katalis |
| T | temperatur |

| | |
|---------------------|-----------------------------------|
| t | waktu |
| 2θ | sudut difraksi XRD |
| v | laju alir gas CO |
| V_{meso} | volume mesopori katalis |
| V_{mikro} | volume mikropori katalis |
| V_s | volume katalis padat |
| V_{total} | volume pori total katalis |
| $V_{x=0}$ | volume total saat konversi = 0 |
| $V_{x=1}$ | volume total saat konversi = 1 |
| W | berat katalis |
| w_n | fraksi berat |
| x_A | konversi reaktan A |
| $x_{A, \text{out}}$ | konversi reaktan A keluar reaktor |
| α | Probabilitas pertumbuhan rantai |
| ε_A | faktor kompresibilitas reaksi |
| τ | space time |

Singkatan

| | |
|--------|---|
| ASF | Anderson, Schulz, Florry |
| BET | Brunauer-Emmet-Teller |
| CTL | Coal to Liquid |
| EDX | Energy Dispersive X-Ray |
| FT | Fischer-Tropsch |
| FTIR | Fourier Transform-Infrared Spectroscopy |
| FTS | Fischer-Tropsch Synthesis |
| GCMS | Gas Chromatography Mass Spectrometry |
| GC-TCD | Gas Chromatography –Thermal Conductivity Detector |
| HTFT | High Temperature Fischer-Tropsch |
| IWI | incipient wetness impregnation |
| LTFT | Low Temperature Fischer Tropsch |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |

| | |
|-----|--------------------|
| TON | Turn Over Number |
| WGS | water-gas shift |
| XRD | X-Ray Diffraction |
| XRF | X-Ray Fluorescence |

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Pertumbuhan jumlah penduduk, perkembangan teknologi dan kemajuan perekonomian berdampak pada kenaikan kebutuhan energi secara global. Sintesis Fischer-Tropsch merupakan rute alternatif konversi biomassa, batubara atau gas alam menjadi bahan bakar cair yang cukup menjanjikan. Sampai saat ini, sebagian besar kebutuhan energi dunia masih didominasi oleh bahan bakar fosil. Selain tidak dapat diperbaharui, hasil pembakaran bahan bakar fosil akan menurunkan kualitas udara dengan penambahan emisi CO₂ yang memicu pemanasan global. Di samping itu, jumlah cadangan sumber bahan bakar fosil berbanding terbalik dengan meningkatnya kebutuhan energi seiring dengan meningkatnya jumlah populasi. Sintesis Fischer-Tropsch dari batubara dan gas alam merupakan alternatif untuk meningkatkan ketersediaan bahan bakar cair berbasis fosil seperti gasolin, kerosin dan solar. Biomassa merupakan salah satu sumber energi baru dan terbarukan generasi kedua yang tersedia dalam jumlah besar dan mampu menjaga siklus karbon di atmosfer. Biomassa dapat dikonversi menjadi sumber energi melalui berbagai rute menghasilkan bioetanol, biokerosin, biodiesel, biogas maupun biofuel. Biodiesel dan bioetanol yang dihasilkan dari transesterifikasi minyak dan fermentasi glukosa memiliki karakteristik pembakaran yang berbeda dari solar maupun bensin dari bahan bakar fosil. Penggunaan bahan bakar tersebut hanya bisa melalui pencampuran (*blending*) dengan bahan bakar fosil atau melalui modifikasi mesin pada kendaraan atau peralatan yang sudah ada. Penggunaan biomassa sebagai bahan baku sintesis Fischer-Tropsch akan menghasilkan biofuel yang identik dengan bahan bakar cair dari fosil, yaitu gasoline (C₅₋₉), kerosin (C₁₀₋₁₄) dan solar (C₁₅₋₁₉), sehingga dapat digunakan langsung pada kendaraan dan permesinan lain tanpa modifikasi. Sintesis Fischer-Tropsch merupakan rute alternatif untuk konversi biomassa menjadi bahan bakar cair yang cukup menjanjikan.

Sintesis Fischer-Tropsch ditemukan dan dikembangkan pada tahun 1923 oleh Franz Fischer dan Hans Tropsch, yang berhasil mengubah batubara menjadi

bahan bakar cair (*Coal to Liquid/ CTL*) menggunakan katalis besi dengan promotor alkali pada 10 bar dan 400-450°C. Pada tahun 1945-1955, ditemukan banyak kilang minyak baru (Arab Saudi, Alaska, dan sebagainya) yang melemahkan teknologi CTL. Pada 1955-1970, harga minyak semakin murah dan sintesis Fischer-Tropsch semakin dikesampingkan. Program energi Amerika Serikat, Jepang dan Eropa pada 1970-1980 mendorong kembali pengembangan CTL karena adanya boikot negara penghasil minyak. Sejak 1980 sampai sekarang, sintesis Fischer-Tropsch kembali tumbuh karena pertimbangan lingkungan, pengembangan teknologi dan cadangan energi fosil yang menurun.

Gasifikasi biomassa akan menghasilkan gas sintesis (CO dan H₂) yang merupakan bahan baku utama sintesis Fischer-Tropsch. Sintesis ini terdiri dari dua tahapan yaitu: (1) reaksi Fischer-Tropsch yang merupakan polimerisasi gas sintesis menjadi hidrokarbon rantai panjang (*wax*) dan (2) perengkahan menghasilkan hidrokarbon rantai pendek (C₅-C₁₉) yang merupakan produk biofuel. Gas CO dipolimerisasi membentuk hidrokarbon rantai panjang yang selanjutnya dipotong-potong secara selektif dalam proses perengkahan menghasilkan hidrokarbon rantai pendek (C₅-C₁₉) yang merupakan bahan bakar cair yang diinginkan. Katalis logam, seperti Co dan Fe banyak digunakan dalam reaksi Fischer-Tropsch, sedangkan zeolite HZSM-5 banyak digunakan dalam proses perengkahan (*hydrocracking*). Isu/masalah dalam sintesis Fischer-Tropsch adalah proses yang mahal sehingga perlu dilakukan kajian efisiensi melalui penggabungan tahapan proses, optimasi kondisi operasi dan model reaktor. Penggabungan sintesis Fischer-Tropsch dan perengkahan menggunakan katalis yang menghasilkan biofuel secara langsung (satu tahap) dengan modifikasi katalis merupakan salah satu kajian yang mulai dikerjakan oleh para peneliti untuk menyederhanakan proses. Alternatif yang akan dikaji dalam penelitian ini yaitu (1) pengontrolan polimerisasi dalam sintesis Fischer-Tropsch menggunakan katalis Fe-Co/karbon aktif dan (2) penggabungan sintesis Fischer-Tropsch dan perengkahan menggunakan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5. Kedua alternatif ini diharapkan menghasilkan biofuel secara langsung.

Karbon sudah digunakan secara luas dalam katalisis heterogen dengan peran sebagai penyangga katalis maupun sebagai katalis. Beberapa karakteristik yang

diinginkan adalah sifat inert, stabilitas, porositas, kimia permukaan dan sifat mekanik. Interaksi logam dan penyangga karbon yang lemah diduga mempermudah reduksi logam sehingga dapat membatasi polimerisasi. Pembatasan polimerisasi dalam sistesis Fischer-Tropsch dapat dilakukan dengan membangun sistem katalis bimetal Fe dan Co berpenyangga karbon aktif (Fe-Co/karbon aktif). Pembatasan ini merupakan usaha untuk mengontrol polimerisasi agar mencapai tahap terminasi pada produk hidrokarbon rantai pendek (C_5-C_{19}) yang menghasilkan *biofuel* secara langsung. Beberapa penelitian yang menggunakan karbon aktif sebagai penyangga katalis logam memberikan indikasi kenaikan selektivitas hidrokarbon rantai pendek (*biofuel*) dibandingkan penggunaan penyangga lain, namun selektivitas terhadap beberapa produk samping juga cukup tinggi. Fu *et al.* (2013) membuktikan bahwa katalis Co berpenyangga karbon aktif memberikan distribusi *biofuel* yang cukup tinggi dibandingkan penyangga karbon nanotube dan karbon mesopori. Ma *et al.* (2009) menggunakan katalis Fe berpenyangga karbon aktif dan memberikan selektivitas *biofuel* cukup tinggi, namun selektivitas produk samping CO_2 juga cukup tinggi. Hal inilah yang akan diatasi dengan optimasi properti karbon aktif sehingga produk samping bisa ditekan seminimal mungkin dan selektivitas *biofuel* dapat ditingkatkan. Salah satu sumber karbon aktif yang cukup potensial dan murah adalah limbah bambu, yang merupakan salah satu solusi untuk polimerisasi terbatas sekaligus menurunkan biaya katalis. Karbon aktif yang diolah dari bambu menunjukkan karakteristik permukaan dan porositas yang baik (Asma *et al.*, 2011).

Penggabungan reaksi Fischer-Tropsch dan perengkahan dilakukan dengan membuat sistem katalis yang dibentuk dari kombinasi logam Fe atau Co (katalis reaksi Fischer-Tropsch) dan zeolit HZSM-5 (katalis perengkahan). Sineva *et al.* (2015) menyatakan bahwa penggabungan tahapan sintesis Fischer-Tropsch dan perengkahan mampu menghasilkan *biofuel* mentah secara langsung. Pour *et al.* (2009) menggunakan katalis Fe/HZSM-5 dan mampu menghasilkan fraksi biofuel C_{5-19} sebesar 24,2%. Valero-Romero *et al.* (2016) menggunakan katalis Co/HZSM-5 menghasilkan C_{5-11} sebesar 48%. Penggunaan katalis Fe dan Co secara bersamaan (bimetalik) dapat meningkatkan aktivitas katalis dibandingkan menggunakan katalis logam secara sendiri (monometalik). Mukenz (2010), Ali *et al.* (2011), Mansouri and Atashi (2016) menggunakan kombinasi katalis Fe dan Co (katalis bimetal)

dengan penyangga konvensional TiO_2 , Al_2O_3 dan SiO_2 , berhasil meningkatkan konversi reaksi dan fraksi *biofuel* dibandingkan penggunaan katalis Fe dan Co secara terpisah. Berdasarkan kedua konsep di atas, campuran logam Fe dan Co yang dipadukan dengan HZSM-5 (Fe-Co/HZSM-5) diharapkan dapat meningkatkan aktivitas katalis, kenaikan selektivitas *biofuel* hidrokarbon $\text{C}_5\text{-C}_{19}$, dan penurunan selektivitas produk samping.

Kinetika reaksi sintesis Fischer-Tropsch yang kompleks dan melibatkan tekanan parsial CO dan H_2 serta koefisien adsorpsi masing-masing reaktan telah banyak dirumuskan dalam beberapa penelitian terdahulu (Yates & Satterfield, 1991; Dry, 1996; Mirzaei *et al.*, 2015; Sonal *et al.*, 2017). Perhitungan kinetika reaksi menggunakan korelasi persamaan laju sederhana pendekatan orde 1 atau n untuk menggambarkan reaksi permukaan yang dikemukakan oleh Levenspiel (1999) merupakan pendekatan yang belum pernah diuji sebelumnya untuk reaksi Fischer-Tropsch.

1.2. Perumusan Masalah

Permasalahan yang akan dikaji dalam penelitian ini adalah konversi gas sintesis menjadi *biofuel* dalam satu tahapan yang meliputi beberapa hal yaitu :

1. Studi pembuatan karbon aktif dari bambu. Beberapa parameter yang berpengaruh terhadap siapan karbon aktif untuk katalis adalah bentuk partikel, ukuran pori, luas permukaan, keberadaan gugus fungsi oksigen, struktur kristal dan sifat *amorf*. Parameter tersebut terbentuk dari metode aktivasi dan proses fungsionalisasi.
2. Studi pembuatan HZSM-5 mesopori dari amonium ZSM-5. Beberapa parameter yang berpengaruh terhadap siapan HZSM-5 mesopori adalah bentuk partikel, ukuran pori, luas permukaan, struktur kristal dan sifat *amorf*. Parameter tersebut terbentuk dari metode desilikasi dan proses asam.
3. Kinerja katalis Fe-Co/karbon aktif dalam reaksi Fischer-Tropsch. Polimerisasi terbatas dalam sintesis Fischer-Tropsch menggunakan katalis Fe-Co/ karbon aktif memiliki beberapa parameter yang berpengaruh. Dari sisi katalis terdapat beberapa parameter yaitu ukuran bambu, agen aktivasi, kondisi karbonisasi, urutan aktivasi, fungsionalisasi, metode impregnasi, komposisi logam Fe dan

Co, loading campuran logam terhadap karbon aktif dan reduksi. Sintesis Fischer-Tropsch dipengaruhi beberapa parameter seperti kondisi operasi (temperatur, tekanan, waktu), rasio CO/H₂, laju alir gas sintesis (CO dan H₂), dan jenis reaktor. Penelitian ini dibatasi pada variasi urutan aktivasi karbon aktif, kadar Fe dalam logam Fe-Co, kondisi reduksi dan kondisi reaksi Fischer-Tropsch

4. Kinerja katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi Fischer-Tropsch. Penggabungan reaksi Fischer-Tropsch dan perengkahan menggunakan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 memiliki beberapa parameter yang berpengaruh. Dari sisi katalis terdapat beberapa parameter yaitu pembentukan mesopori (desilikasi), pembentukan fasa *amorf*, metode impregnasi, komposisi logam Fe dan Co, loading campuran logam terhadap HZSM-5 mesopori dan reduksi. Sintesis Fischer-Tropsch dipengaruhi beberapa parameter seperti kondisi operasi (temperatur, tekanan, waktu), rasio CO/H₂, laju alir gas sintesis (CO dan H₂), dan jenis reaktor. Penelitian ini dibatasi pada variasi agen desilikasi, kadar Fe dalam logam Fe-Co, kondisi reduksi dan kondisi reaksi Fischer-Tropsch.

1.3. Tujuan dan Manfaat Penelitian

Penelitian ini memiliki beberapa tujuan yang dapat dijabarkan sebagai berikut :

- a) Mempelajari pembuatan karbon aktif dari bambu sebagai penyangga katalis logam dalam sintesis Fischer-Tropsch.
- b) Mempelajari pembuatan HZSM-5 mesopori dari amonium ZSM-5 dengan variasi agen desilikasi, sebagai penyangga katalis logam dalam sintesis Fischer-Tropsch.
- c) Mempelajari pembuatan biofuel melalui sintesis Fischer-Tropsch satu tahap menggunakan kombinasi katalis Fe-Co/karbon aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5
- d) Mempelajari kinetika reaksi reaksi Fischer-Tropsch menggunakan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5

Manfaat penelitian ini adalah memberikan alternatif penyediaan *biofuel* yang identik dengan bahan bakar fosil untuk mendukung program pemerintah dalam pengembangan energi baru dan terbarukan.

1.4. Kontribusi dan Orisinalitas Penelitian

Penelitian mengenai energi baru dan terbarukan sudah banyak dilakukan di Indonesia. Sintesis Fischer-Tropsch menawarkan produk bahan bakar yang identik dengan bahan bakar fosil, sehingga dapat menambah diversifikasi sintesis sumber energi baru dan terbarukan. Modifikasi katalis bimetal-karbon aktif (Fe-Co/karbon aktif) dan bimetal-bifungsi (Fe-Co/HZSM-5) dapat meningkatkan efisiensi proses melalui peningkatan selektivitas terbentuknya *biofuel* dan menyederhanakan proses menjadi satu tahap. Teknologi ini cukup potensial dalam pengembangan dan implementasi teknologi Fischer-Tropsch di Indonesia.

Kebaruan penelitian adalah penyederhanaan sintesis dalam reaksi Fischer-Tropsch menjadi satu tahap melalui pembatasan polimerisasi menggunakan katalis bimetal berpenyangga karbon aktif (Fe-Co/karbon aktif), penggabungan reaksi Fischer-Tropsch dan perengkahan menggunakan katalis bimetal berpenyangga zeolit HZSM-5 mesopori (Fe-Co/mesoHZSM-5), perhitungan kinetika reaksi menggunakan korelasi persamaan laju sederhana pendekatan orde 1 atau n untuk menggambarkan reaksi permukaan. Penelitian terdahulu menyatakan bahwa penggunaan katalis logam berpenyangga zeolit dan logam berpenyangga karbon aktif dapat menghasilkan *biofuel* secara langsung, serta kombinasi logam Fe dan Co menghasilkan *biofuel* dengan konversi yang lebih baik. Penelitian ini mencoba menggabungkan kedua konsep tersebut untuk mendapatkan efek sinergi. Masing-masing kelebihan tersebut akan digabungkan dalam sistem katalitik baru berupa kombinasi campuran katalis logam Fe dan Co berpenyangga zeolit HZSM-5 (Fe-Co/HZSM-5) dan kombinasi katalis logam Fe dan Co berpenyangga karbon aktif (Fe-Co/karbon aktif). Sistem katalis ini diharapkan dapat meningkatkan efisiensi proses dan selektivitas *biofuel*. Efisiensi proses secara keseluruhan ditandai dengan meningkatnya aktivitas katalis (kenaikan konversi reaktan CO), kenaikan selektivitas hidrokarbon C₅-C₁₉, penurunan selektivitas terhadap CO₂, CH₄ dan *wax*.

Secara garis besar, temuan/inovasi yang ditargetkan dalam penelitian ini adalah katalis yang dapat mengkonversi gas sintesis (CO dan H₂) menjadi *biofuel* melalui sintesis dalam reaksi Fischer-Tropsch satu tahap menggunakan kombinasi

katalis bimetal (logam Fe dan Co) berpenyangga karbon aktif dan zeolit HZSM-5 beserta kondisi operasi yang optimum.

1.5. Hipotesis

- a) Bambu dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan karbon aktif yang diaplikasikan sebagai penyangga logam Fe dan Co dalam sintesis dalam reaksi Fischer-Tropsch.
- b) Garam amonium ZSM-5 dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan HZSM-5 mesopori yang dapat diaplikasikan sebagai penyangga logam Fe dan Co dalam sintesis dalam reaksi Fischer-Tropsch.
- c) Penggunaan katalis Fe-Co/karbon aktif dan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dapat menggabungkan tahapan polimerisasi dan perengkahan sehingga meningkatkan distribusi biofuel dalam produk dalam reaksi Fischer-Tropsch.
- d) Reaksi Fischer-Tropsch memenuhi perhitungan kinetika reaksi menggunakan korelasi persamaan laju sederhana pendekatan orde 1 atau n yang menggambarkan reaksi permukaan.

BAB 2

KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1. Sintesis Fischer-Tropsch

2.1.1. Reaksi Fischer-Tropsch

Reaksi Fischer-Tropsch (FT) dapat mengkonversikan gas sintesis (campuran H₂ dan CO) yang bersumber dari gas alam, batubara atau biomassa, menjadi bahan bakar cair (*fuel oil*). Biomassa merupakan bahan baku energi terbarukan generasi kedua yang cukup menjanjikan. Konversi biomassa menjadi biofuel melalui rute sintesis Fischer-Tropsch secara umum dilakukan melalui tahapan gasifikasi biomassa menjadi gas sintesis (*syngas*), pembersihan dan pengkondisian gas, Sintesis Fischer-Tropsch (FTS) dan *perengkahan* menghasilkan *biofuel* (hidrokarbon rantai pendek C₅-C₁₉). Bahan bakar yang dihasilkan dengan teknologi ini lebih ramah lingkungan dibandingkan bahan bakar fosil karena bebas sulfur, senyawa nitrogen dan pembakaran yang lebih sempurna. Reaksi FT merupakan reaksi polimerisasi yang sangat kompleks karena beragam produk yang dihasilkan, seperti parafin, olefin, alkohol dan aldehida. Keberagaman ini diyakini tergantung dari katalis, kondisi reaksi dan desain prosesnya. Kriteria produk yang diinginkan adalah metana rendah, alkohol rendah, rasio olefin/parafin tinggi dan kadar C₅-C₁₉ tinggi yang dapat dikontrol dengan modifikasi kondisi operasi, pengembangan reaktor dan sistem katalis.

Gasifikasi merupakan proses yang berperan penting dalam konversi biomassa menjadi campuran gas, yang diolah lebih lanjut menjadi gas sintesis. Moulijn (2001) menyatakan bahwa proses produksi gas sintesis yang paling umum terdiri dari: (a) *steam reforming* gas alam atau hidrokarbon ringan, (b) oksidasi parsial hidrokarbon berat dengan steam dan oksigen serta (c) oksidasi parsial batubara dengan steam dan oksigen (gasifikasi). Brandberg (2000) melakukan gasifikasi biomassa berkayu pada 20 bar dan 950⁰C dengan komposisi produk gas H₂ (29,6%), CO (30,3%), CO₂ (28,3%), CH₄ (6,8%) dan sisanya berupa gas H₂S, N₂, H₂O, C₆H₆, COS dan HCN. Pengkondisian gas sintesis dilakukan dengan CH₄ reforming, *Water Gas Shift* (WGS) dan/atau pelepasan CO₂. WGS dilakukan untuk

menyesuaikan rasio H₂/CO yang merupakan parameter penting dalam reaksi FT. Banyak peneliti yang telah melakukan analisis proses gasifikasi biomassa dengan fokus pada agen gasifikasi, sistem penyediaan panas, tekanan proses, dan reaktor yang digunakan.

Sintesis Fischer-Tropsch merupakan reaksi polimerisasi eksotermik dan irreversibel yang mengkonversikan campuran hidrogen (H₂) dan karbon monoksida (CO) menjadi bahan bakar cair (*fuel oil*) yang berupa hidrokarbon linier. Reaksi utamanya sebagai berikut :



Reaksi polimerisasi ini melibatkan monomer CH₂, yang terbentuk dari hidrogenasi CO yang teradsorpsi, yang menghasilkan hidrokarbon dengan panjang rantai dan gugus fungsi beragam. Reaksi FT menghasilkan parafin, olefin dan alkohol serta reaksi lain yang menghasilkan CO₂, deposit karbon dan senyawa karbida pada permukaan katalis. Reaksi-reaksi tersebut dapat digambarkan sebagai berikut (Mukenz, 2010) :

- | | | |
|---|--------------------------|--|
| 1 | Parafin | $(2n+1)\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$ |
| 2 | Olefin | $2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$ |
| 3 | Alkohol | $2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ |
| 4 | Reaksi WGS | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ |
| 5 | Reaksi Boudouard | $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ |
| 6 | Oksidasi/Reduksi Katalis | $\text{M}_x\text{O}_y + y\text{H}_2 \rightarrow y\text{H}_2\text{O} + x\text{M}$ $\text{M}_x\text{O}_y + y\text{CO} \rightarrow y\text{CO}_2 + x\text{M}$ |
| 7 | Pembentukan Bulk Karbida | $y\text{C} + x\text{M} \rightarrow \text{M}_x\text{C}_y$ |

Air merupakan produk utama reaksi FT. Aktivitas WGS terjadi secara signifikan pada penggunaan katalis Fe dengan promotor K, namun reaksi ini dapat diabaikan pada reaksi yang menggunakan katalis Co atau Ru.

2.1.2. Kinetika Reaksi Fischer-Tropsch

Anderson, Schulz, Florry (ASF) mengemukakan model kinetika untuk mendeskripsikan distribusi produk sintesis FT. Probabilitas pertumbuhan rantai (α) merupakan parameter yang biasa digunakan untuk karakterisasi distribusi produk. Produk hasil reaksi dideskripsikan melalui persamaan distribusi ASF dan fraksi

berat, w_n dapat dinyatakan sebagai fungsi probabilitas pertumbuhan rantai sebagai berikut :

$$\frac{w_n}{n} = \frac{(1 - \alpha^2)}{\alpha} \alpha^n$$

Di mana n adalah banyaknya atom karbon. Untuk memaksimalkan produksi *wax* dan *hydrocracking* selektif terhadap *diesel oil*, proses FT harus dirancang untuk harga α yang sangat tinggi (Eilers, 1990; Sie 1999). Harga α dipengaruhi oleh parameter proses seperti temperatur, tekanan dan komposisi feed (misalnya rasio H₂/CO), waktu kontak dan properti katalis. Distribusi produk hasil eksperimen untuk katalis Co dapat mengalami deviasi dari distribusi ASF ideal. Selektivitas terhadap metana lebih tinggi dari prediksi dan terhadap etana lebih rendah. Pada katalis Fe, distribusi metana dan etana tidak mengalami deviasi signifikan dari distribusi ASF (Riedel et al., 2003; Schulz, Nie, & Ousmanov, 2002).

Reaksi FT merupakan reaksi irreversible sehingga tidak dibatasi kesetimbangan reaksi. Beberapa konsensus umum dalam literatur FT tradisional yaitu kinetika melalui katalis Co tidak dihambat oleh air dan memungkinkan diperolehnya konversi tinggi tiap lewatan (di atas 90% dalam reaktor slurry). Beberapa model kinetika yang melibatkan H₂, CO dan H₂O untuk katalis Fe dan Co telah dibuat oleh Espinosa *et al.* (2011). Aktivitas katalis Fe dihambat oleh keberadaan air sehingga memerlukan daur ulang gas buang (rasio recycle 2:1) setelah pelepasan air dan kondensat organik untuk mencapai konversi yang layak (Schulz, 1999; Dry, 2002).

Studi kinetika reaksi FT dan WGS diperlukan untuk optimasi proses. Pemahaman detil laju konsumsi umpan atau pembentukan produk digunakan untuk *scale-up* proses. Mekanisme adsorpsi dan disosiasi CO melalui katalis bimetal digunakan untuk menjelaskan kinetika reaksi (Sonal *et al.*, 2017). Laju konsumsi CO ditentukan dalam langkah aktivasi CO yang terdiri dari adsorpsi CO, disosiasi dan pembentukan monomer. Tahapan ini lebih lambat dibandingkan dengan pertumbuhan rantai dan desorpsi (van der Laan, 1999). Tahap desorpsi mengontrol panjang rantai (yang berpengaruh terhadap distribusi produk) (van Steen & Schulz, 1999). Reaksi dimulai dari adsorpsi CO pada sisi katalis (melalui disosiasi atau asosiasi). Permukaan katalis Co mengarahkan adsorpsi disosiasi CO, yang

terdisosiasi sebelum interaksi dengan H₂ (Botes, Van Dyk, & McGregor, 2009; van Steen & Schulz, 1999; Yates & Satterfield, 1991), sedangkan Fe mengarahkan adsorpsi CO dengan bantuan H₂ (Dry, 1996). Mirzaei mengembangkan sejumlah model untuk reaksi FT berdasarkan berbagai formasi monomer dan jalur distribusi rantai karbon dan menyimpulkan bahwa nilai parameter kinetik dan energi aktivasi dapat dikaitkan dengan metode preparasi katalis yang berbeda dan fase aktif katalis majemuk yang mempengaruhi mekanisme tersebut (Mirzaei et al., 2015).

Persamaan kinetika reaksi FT menggunakan katalis Fe dengan parameter kinetika (k) merupakan konstanta laju reaksi permukaan, sedangkan a mewakili koefisien adsorpsi (Dry, 1996) dapat dirumuskan sebagai berikut :

$$r = \frac{mP_{H_2}P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O}}$$

Persamaan kinetika reaksi FT menggunakan katalis Co dalam reaktor slurry dengan parameter kinetika (k) merupakan konstanta laju reaksi permukaan ($k_{220^\circ C}=8,85 \cdot 10^{-13}$ mol/(s.kg.Pa²); $k_{240^\circ C}=1,26 \cdot 10^{-12}$ mol/(s.kg.Pa²);, sedangkan b mewakili koefisien adsorpsi ($b_{220^\circ C}=2,23 \cdot 10^{-5}$ Pa⁻¹; $b_{240^\circ C}=1,16 \cdot 10^{-5}$ Pa⁻¹) diekspresikan sebagai berikut (Yates & Satterfield, 1991) :

$$r = \frac{kP_{H_2}P_{CO}}{(1 + bP_{CO})^2}$$

Studi kinetika reaksi FT dan WGS pada katalis Fe-Co akan menggabungkan efek sinergis kedua katalis tersebut serta peran dominan antara Co dan Fe pada mekanisme aktivasi CO. Model untuk FTS dikembangkan berdasarkan mekanisme aktivasi CO yang berbeda, dan persamaan laju reaksi dibentuk menggunakan tahapan penentu laju reaksi yang berbeda. Semua data eksperimen dikumpulkan saat katalis berada pada aktivitas tertinggi untuk memastikan data kinetika yang tepat (Mirzaei et al., 2015). Sonal et al. (2017) mengembangkan model kinetika reaksi untuk katalis bimetal Fe-Co menggunakan pendekatan mekanisme enol.

$$r_{FT} = \frac{kP_{CO}P_{H_2}^{1/2}}{(1 + aP_{CO} + bP_{H_2}^{1/2})^2}$$

Dimana k adalah grup parameter kinetika (konstanta laju reaksi), a dan b adalah grup parameter adsorpsi. Parameter-parameter ini dipengaruhi temperatur dan dapat

dinyatakan dalam bentuk persamaan Arrhenius dan konstanta persamaan kesetimbangan:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{RT}\right)$$

$$a = a_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right)$$

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right)$$

Levenspiel menggunakan korelasi persamaan laju paling sederhana yang tersedia seperti kinetika orde 1 atau orde n untuk menggambarkan reaksi permukaan (Levenspiel, 1999). Ringkasan spektrum rezim kinetika ditunjukkan dalam Tabel 2.1. reaksi FT yang menggunakan partikel katalis berpori hanya dipengaruhi oleh reaksi permukaan dan difusi pori.

Tabel 2. 1. Faktor-faktor yang mempengaruhi laju reaksi partikel (Levenspiel, 1999).

| Rate Influencing Factor | Porous Catalyst Particle | Catalyst Coated Surface | Burning of a Droplet of Fuel | Cells and Simple Living Creatures |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| ① Surface reaction | Yes | Yes | No | Yes |
| ② Pore diffusion | Yes | No | No | Maybe |
| ③ Particle ΔT | Not too likely | No | No | No |
| ④ Film ΔT | Sometimes | Rare | All important | No |
| ⑤ Film mass transfer | No | Yes | All important | Could be |

2.1.3. Mekanisme Reaksi Fischer-Tropsch

Mekanisme reaksi polimerisasi memiliki dua model yaitu disosiasi CO secara langsung dan disosiasi CO dengan bantuan hidrogen. Perbandingan kedua mekanisme tersebut disajikan pada Tabel 2.2. Mekanisme adsorpsi CO dan bentuk intermediate, berbeda antara katalis Fe dan Co, yang berpengaruh pada laju konsumsi CO. Mekanisme konsumsi CO pada reaksi FT dan WGS terhadap katalis ini telah dipelajari dengan mempertimbangkan efek sinergis karena adanya fase Fe dan Co.

Kinetika FTS memiliki banyak skema yang telah diajukan oleh banyak peneliti. Mekanisme karbida dan enolik paling banyak digunakan dibandingkan skema mekanisme lain. Mekanisme karbida atau karbena diusulkan oleh Fischer dan Tropsch pada tahun 1926. Dalam mekanisme ini, CO teradsorpsi akan terdisosiasi menjadi C dan O, selanjutnya karbida terhidrogenasi menjadi CH_x (monomer). Monomer metilena berpolimerisasi pada permukaan spesies alkil dan mengalami terminasi menjadi produk. Konsep mekanisme ini mendapatkan dukungan yang luas meskipun tidak memperhitungkan pembentukan senyawa oksigenat. Mekanisme hidroksikarbena atau enol diajukan oleh Storch *et al.* (1950). Pada mekanisme ini, adsorpsi disosiasi gas H_2 dan adsorpsi molekuler CO diikuti dengan hidrogenasi CO teradsorpsi oleh hidrogen teradsorpsi membentuk senyawa intermediate teroksigenasi yang bereaksi dengan hidrogen teradsorpsi lainnya membentuk air dan karbon teradsorpsi. Reaksi karbon yang dihasilkan dengan hidrogen teradsorpsi sama seperti pada mekanisme karbida.

Kedua mekanisme ini menjadi pertimbangan dalam menurunkan model persamaan yang akan diuji. Dalam menentukan model kinetika, enam mekanisme dianalisis berdasarkan berbagai bentuk monomer (reaksi elementer) dan jalur distribusi rantai karbon. Reaksi elementer yang ditetapkan pada situs katalis (*sites*) untuk masing-masing model diringkas dalam Tabel 2.2. Untuk menurunkan setiap model kinetika, pada awalnya salah satu reaksi elementer diasumsikan sebagai tahap penentuan laju reaksi dan semua tahapan lain berada pada kesetimbangan. Selanjutnya, semua model yang diperoleh dilakukan pencocokan secara terpisah terhadap data eksperimen.

Tabel 2.2. Perbandingan mekanisme reaksi polimerisasi Fischer-Tropsch melalui disosiasi CO langsung dan disosiasi dengan bantuan H (Mukenz, 2011)

| Disosiasi CO langsung | Disosiasi CO dengan bantuan H |
|---|---|
| <p>Monomer formation</p> $\text{CO}^* \xrightarrow[+\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}} \text{C}^* \xrightarrow{+\text{H}} \text{CH}^* \xrightarrow{-\text{H}} \text{CH}_2^*$ | <p>Chain initiation</p> <p><i>CO-insertion mechanism</i> [31]</p> $\text{CO}^* (\text{monomer}) \xrightarrow{+3\text{H}} \text{CH}_2\text{-OH}^* \xrightarrow[+\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}} \text{CH}_3$ <p><i>Enol mechanism</i> [32]</p> $\text{CO}^* \xrightarrow{+2\text{H}} \text{H-C-OH}^* (\text{chain initiator and monomer})$ $\text{H-C-OH}^* \xrightarrow{+\text{H}} \text{H-CH-OH}^* (\text{alternative monomer})$ |
| <p>Chain initiation</p> <p><i>Alkyl mechanism</i> [33]</p> $\text{CH}_2^* \xrightarrow{+\text{H}} \text{CH}_3^*$ <p><i>Alkenyl mechanism</i> [34]</p> $\text{CH}^* + \text{CH}_2^* \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}^*$ <p><i>Alkylidene mechanism</i> [35]</p> $\text{CH}_2^* + \text{CH}_2^* \rightarrow \text{CH}_2\text{-CH}_2^* \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}^*$ | <p>Chain Growth</p> <p><i>CO-insertion mechanism</i> [31]</p> $\text{R}^* + \text{CO}^* \rightarrow \text{R-CO}^* \xrightarrow[+\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}} \text{R-CH-OH}^* \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{R-CH}_2^*$ <p><i>Enol mechanism</i> [32]</p> $\text{R-C-OH}^* + \text{H-C-OH}^* \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}} \text{R-C-C-OH}^* \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{R-CH}_2\text{-C-OH}^*$ $\text{R-CH-OH}^* + \text{H-C-OH}^* \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{H}} \text{R-CH}_2\text{-C-OH}^*$ |
| <p>Chain growth</p> <p><i>Alkyl mechanism</i> [33]</p> $\text{R-CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-CH}_2^*$ <p><i>Alkenyl mechanism</i> [34]</p> $\text{R-CH}=\text{CH}^* + \text{CH}_2^* \rightarrow \text{R-CH}=\text{CH-CH}_2^* \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}^*$ <p><i>Alkylidene mechanism</i> [35]</p> $\text{R-CH}^* + \text{CH}_2^* \rightarrow \text{R-CH-CH}_2^* \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-CH}^*$ | <p>Termination</p> <p><i>CO-insertion mechanism</i> [31]</p> $\text{R-CH}_2^* \xrightarrow{-\text{H}} \text{R-CH}=\text{CH}_2 (\alpha\text{-olefin})$ $\text{R-CH}_2^* \xrightarrow{+\text{H}} \text{R-CH}_2\text{-CH}_3 (\text{n-paraffin})$ $\text{R-CH-OH}^* \xrightarrow{-\text{H}} \text{RCHO} (\text{aldehyde})$ $\text{R-CH-OH}^* \xrightarrow{+\text{H}} \text{RCH}_2\text{OH} (\text{n-alcohol})$ <p><i>Enol mechanism</i> [32]</p> $\text{R-CH}_2\text{-C-OH}^* \rightarrow \text{H-C-OH}^* + \text{R}=\text{CH}_2 (\alpha\text{-olefin})$ $\text{R-CH}_2\text{-C-OH}^* \rightarrow \text{RCH}_2\text{CHO} (\text{aldehyde})$ $\text{R-CH}_2\text{-C-OH}^* \xrightarrow{+2\text{H}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} (\text{alcohol})$ |
| <p>Termination</p> <p><i>Alkyl mechanism</i> [33]</p> $\text{R-CH}_2^* \xrightarrow{+\text{H}} \text{R-CH}_3 (\text{n-paraffin})$ $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2^* \xrightarrow{-\text{H}} \text{R-CH}=\text{CH}_2 (\alpha\text{-olefin})$ <p><i>Alkenyl mechanism</i> [34]</p> $\text{R-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}^* \xrightarrow{+\text{H}} \text{R-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2 (\alpha\text{-olefin})$ <p><i>Alkylidene mechanism</i> [35]</p> $\text{R-CH-CH}_2^* \rightarrow \text{R-CH}=\text{CH}_2 (\alpha\text{-olefin})$ | |

2.1.4. Selektivitas Produk Fischer-Tropsch

Sintesis FT selalu menghasilkan berbagai produk seperti olefin, parafin dan senyawa oksigenasi (alkohol, aldehida, asam dan keton). Variabel yang mempengaruhi penyebaran produk adalah temperatur, komposisi gas umpan, tekanan, jenis katalis dan promotor.

Untuk semua katalis FT, kenaikan temperatur operasi menyebabkan kenaikan selektivitas karbon dengan berat molekul rendah dan senyawa hidrogenasi lebih banyak terbentuk. Tingkat percabangan meningkat dan jumlah produk sekunder yang terbentuk seperti keton dan aromatik juga meningkat ketika temperatur dinaikkan. Pergeseran ini sejalan dengan harapan termodinamis dan stabilitas relatif dari produk. Karena Co adalah katalis hidrogenasi yang lebih aktif, produk pada umumnya lebih terhidrogenasi dan juga selektivitas CH₄ naik lebih cepat dengan peningkatan temperatur dibandingkan dengan katalis Fe.

Komposisi gas sintesis berpengaruh terhadap selektivitas produk. Semakin rendah tekanan parsial CO, semakin rendah cakupan permukaan oleh spesies CH₂, semakin rendah kemungkinan pertumbuhan rantai dan semakin tinggi kemungkinan desorpsi spesies CH₂. Semakin tinggi tekanan parsial H₂ meningkatkan peluang terminasi spesies menjadi parafin. Kenaikan rasio H₂/CO akan meningkatkan selektivitas hidrokarbon rantai pendek dan lebih jenuh.

Konversi CO, laju reaksi CO dan selektivitas produk dapat dinyatakan dalam persamaan berikut :

$$\text{Konversi CO (\%)} = \frac{\text{mol CO masuk} - \text{mol CO keluar}}{\text{mol CO masuk}}$$

$$\text{Laju reaksi CO} = \frac{\text{konversi fraksional CO} \times \text{input laju alir molar CO}}{\text{berat katalis}}$$

$$\text{Selektivitas produk (\%)} = \frac{\text{mol karbon dalam produk } C_i}{\text{total mol CO terkonversi}} \times 100$$

2.2. Katalis Fischer-Tropsch

2.2.1. Katalis Fischer-Tropsch

Katalis logam Fe, Ni, Co dan Ru memberikan aktivitas reaksi FT yang diperlukan secara komersial. Harga Fe paling murah dibandingkan katalis yang lain, disusul Ni, Co dan Ru. Katalis Ni menghasilkan Nikel karbonil pada tekanan tinggi sehingga menghasilkan terlalu banyak metana pada temperatur tinggi. Katalis Ru memiliki aktivitas katalitik yang tinggi namun tidak komersial karena sangat mahal (sekitar 50.000 kali lipat dibandingkan Fe) sehingga tidak ekonomis untuk aplikasi skala besar. Sehingga besi (Fe) dan cobalt (Co) merupakan pilihan katalis industri yang terbukti secara komersial.

2.2.2. Perbandingan Katalis Fe dan Co

Aktivitas katalis dapat dibandingkan menurut beberapa parameter seperti : (1) Menghitung aktivitas per situs (Turn Over Number/ TON), (2) Konversi/(g katalis), (3) Konversi/(volume katalis), (4) Konversi/(satuan komponen katalitik aktif) dan (5) Konversi/(luas permukaan). Katalis Fe aktif pada rentang tekanan dan *space velocity* yang lebih luas dan lebih aktif dibandingkan katalis Co. Selektivitas katalis Fe bervariasi dalam rentang lebar dengan penggunaan promotor. Sebaliknya, penggunaan promotor pada katalis Co untuk kontrol selektivitas sangat terbatas.

Unsur-unsur yang dapat mengubah selektivitas memberikan dampak yang merugikan aktivitas katalitik. Katalis Co menunjukkan 2 keuntungan pada beberapa aplikasi : (1) Ketiadaan reaksi WGS menghilangkan oksigen dalam CO sebagai air dan bukan CO₂ sehingga efisiensi karbon pada katalis Co hampir dua kali lipat dibandingkan katalis Fe, khususnya ketika dioperasikan pada tingkat konversi tinggi. (2) Katalis Co dapat ditambahkan pada penyangga yang dapat memberikan ketahanan yang tidak dimiliki katalis Fe dalam keadaan tidak berpenyangga (Davis, 2007).

Katalis Fe tidak terlalu mahal dan dapat menghasilkan hidrokarbon dan senyawa oksigenasi dengan berbagai tekanan, rasio H₂/CO dan temperatur. Katalis berbasis Fe digunakan pada proses *High Temperature Fischer-Tropsch* (HTFT), namun memiliki produktivitas rendah pada konversi tinggi, menghasilkan olefin lebih banyak, aktivitas *water-gas shift* (WGS) yang tinggi dan ketahanan rendah terhadap deaktivasi akibat *coking*, deposisi karbon, pembentukan besi karbida. Reaktor HTFT beroperasi pada temperatur 300-350⁰C dan tekanan 20 bar (Khodakov, Chu, & Fongarland, 2007). Sebagai pembanding, katalis Co merupakan pilihan optimal pada proses FT temperatur rendah, dengan aktivitas tinggi, selektivitas tinggi terhadap parafin linier, ketahanan tinggi terhadap deaktivasi, aktivitas *water-gas shift* yang rendah dan lain sebagainya. Katalis berbasis Co digunakan pada *Low Temperature Fischer Tropsch* (LTFT) yang beroperasi pada temperatur 200-240⁰C dan tekanan 27 bar (O. Borg *et al.*, 2007). Karena harga Co cukup mahal, maka penggunaannya diminimalkan dengan penggunaan logam lain sebagai penyangga seperti Al₂O₃, SiO₂ atau TiO₂ untuk memperoleh luas permukaan yang maksimal melalui dispersi pada penyangga tersebut.

Luo membuat perbandingan katalis Fe dan Co untuk berbagai parameter yang dapat dilihat dalam Tabel 2.3. (Luo *et al.*, 2006). Katalis Co cenderung menghasilkan hidrokarbon randai sedang, sedangkan katalis Fe memberikan produk yang lebih luas (hidrokarbon rantai pendek hingga rantai panjang). Hal ini merupakan kelebihan katalis Co dibandingkan Fe. Kelebihan katalis Co yang lain adalah aktivitas WGS sangat rendah, kemudahan pemisahan *wax*, ketahanan katalis sangat bagus. Sedangkan kelebihan katalis Fe adalah selektivitas olefin tinggi,

selektivitas metana sangat rendah, sensitivitas terhadap temperatur dan tekanan terhadap distribusi produk sangat sedikit, murah. Berbagai kelemahan dari katalis Fe dan Co perlu mendapatkan perhatian agar diperoleh efisiensi proses dan produk yang dihasilkan.

Tabel 2.3. Perbandingan katalis Fe dan Co dalam reaksi Fischer-Tropsch ditinjau dari berbagai parameter (Luo *et al.*, 2006)

| No | Parameter | Co | Fe |
|----|--|-----------------|----------------------|
| 1 | Probabilitas pertumbuhan rantai (α) | menengah | rendah - tinggi |
| 2 | Aktivitas | tinggi | tinggi |
| 3 | Selektivitas olefin | rendah | tinggi |
| 4 | Rasio H ₂ /CO | 1,0 sampai 2+ | 0,5 sampai 2+ |
| 5 | Aktivitas WGS dan selektivitas CO ₂ | sangat rendah | menengah-tinggi |
| 6 | Selektivitas metana | menengah | rendah-sangat rendah |
| 7 | Temperatur | rendah | rendah-tinggi |
| 8 | Sensitivitas temperatur, energi aktivasi | agak sensitif | agak sensitif |
| 9 | Sensitivitas temperatur, distribusi produk | sangat sensitif | sangat sedikit |
| 10 | Sensitivitas tekanan, distribusi produk | sangat sensitif | agak sensitif |
| 11 | Toleransi sulfur | sangat sedikit | menengah |
| 12 | Stabilitas, umur katalis | panjang | panjang |
| 13 | Harga | mahal | murah |
| 14 | Pemisahan dari wax | mudah | sangat sulit |
| 15 | Ketahanan (robustness) | sangat bagus | sangat buruk |

2.2.3. Katalis Fe-Co

Penggunaan Fe dan Co secara bersamaan diharapkan dapat bersinergi menggabungkan kelebihan dan mengurangi kelemahan masing-masing katalis dalam rangka meningkatkan selektivitas C₅₋₁₉ dan meningkatkan aktivitas katalis. Mukenz (2011) menggunakan kombinasi katalis Fe-Co/TiO₂ dan berhasil menurunkan selektivitas CO₂ dan CH₄ dengan kenaikan konversi reaktan dibandingkan penggunaan katalis Fe dan Co secara terpisah (selengkapnya bisa dilihat pada Tabel 2.8). Ali *et al.* (2011) menggunakan katalis Fe-Co/Al₂O₃ dan menghasilkan konversi CO lebih tinggi dibandingkan penggunaan Fe dan Co secara terpisah. Mansouri & Atashi (2016) menggunakan katalis Fe-Co/SiO₂ menghasilkan konversi CO yang lebih besar.

2.2.4. Preparasi Katalis

Metode dan teknik eksperimen dalam pembuatan katalis sangat penting karena komposisi kimia saja tidak cukup untuk menentukan aktivitas katalis. Properti fisik seperti luas permukaan, ukuran pori, ukuran partikel dan struktur partikel juga memiliki pengaruh. Properti ini sebagian besar ditentukan melalui prosedur preparasi katalis. Material katalis didispersikan pada penyangga untuk mendapatkan luas permukaan yang besar. Penyangga katalis menyediakan permukaan katalis yang besar dengan hanya sejumlah kecil material aktif.

Tahapan preparasi katalis yang diimpregnasi pada penyangga adalah (1) evakuasi penyangga, (2) kontak penyangga dengan larutan katalis, (3) mengeluarkan larutan berlebih, (4) pengeringan, (5) kalsinasi dan aktivasi. Kondisi penyangga dapat mempengaruhi aktivitas dan selektivitas katalis. Pengaruh ini diperkirakan meningkat karena penyangga dapat mempengaruhi struktur permukaan atom-atom agen katalitik terdispersi.

2.2.5. Promotor

Promotor adalah bahan yang ditambahkan saat preparasi katalis yang dapat meningkatkan aktivitas, selektivitas atau stabilitas sehingga dapat memperpanjang umur katalis. Beberapa promotor dipercaya dapat meningkatkan jumlah pusat aktif dan membuat permukaan katalis yang ada menjadi lebih aktif. Promotor ada dalam jumlah kecil dan dengan sendirinya memiliki aktivitas kecil. Inhibitor adalah kebalikan promotor yang keberadaannya akan mengurangi aktivitas, stabilitas atau selektivitas katalis. Inhibitor digunakan untuk mengurangi aktivitas katalis terhadap reaksi yang tidak diinginkan (Smith, 1981).

Katalis besi sangat dipengaruhi oleh kehadiran promotor dan penyangga. Kebiasaan permukaan merupakan hal yang sangat penting untuk katalis berbasis besi. Probabilitas pertumbuhan rantai meningkat dengan keberadaan promotor alkali. Promotor K meningkatkan aktivitas FT paling tinggi, diikuti berturut-turut Na, Rb dan Li. Promotor K dan Na dapat meningkatkan aktivitas dan selektivitas produk dengan berat molekul yang lebih tinggi (diikuti penurunan selektivitas metana), produk yang lebih beroksigen (asam, alkohol dan keton) dan rasio alkena yang lebih tinggi terhadap alkana (Steynberg & Dry, 2004). Aktivitas katalis Co tidak terlalu dipengaruhi kehadiran promotor dan penyangga. Promotor Ru dan Pt

dapat meningkatkan aktivitas katalis namun tidak mempengaruhi selektivitas produk (Holmen *et al.*, 1995; Kogelbauer *et al.*, 1996).

2.2.6. Deaktivasi Katalis (*Poisoning*)

Aktivitas katalis secara normal menurun berdasarkan waktu. Dalam perkembangan katalis, jangka waktu penggunaan katalis menjadi pertimbangan ekonomi yang utama. Sehingga pemahaman tentang bagaimana katalis kehilangan aktivitasnya menjadi isu penting. Contohnya, katalis perengkahan dan beberapa reaksi hidrokarbon akan kehilangan aktivitasnya dalam beberapa detik. Penurunan aktivitas disebabkan oleh racun (*poison*) yang didefinisikan sebagai bahan (yang terkandung dalam reaktan atau produk hasil reaksi) yang menurunkan aktivitas katalis. Regenerasi kontinyu katalis perengkahan diperlukan karena deposisi satu produk (karbon) pada permukaan katalis.

Deaktivasi lambat biasanya disebabkan kemisorpsi reaktan, produk atau impuritis dalam aliran liquida. Deaktivasi cepat (*fouling*) disebabkan pembentukan deposit yang menutup sisi aktif katalis. Deaktivasi bisa juga disebabkan perubahan struktur permukaan katalis (*sintering*) karena katalis terpapar temperatur tinggi terlalu lama selama reaksi berlangsung. Akselerator adalah material yang ditambahkan pada aliran reaktan untuk meningkatkan unjuk kerja katalis. Akselerator merupakan pasangan (penetralsir) racun.

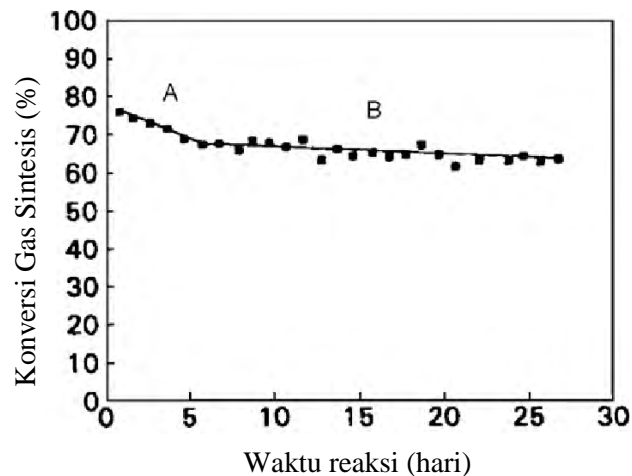
Peracunan (*poisoning*) katalis dapat dipicu oleh beberapa kondisi yang dapat diklasifikasikan sebagai berikut (Smith, 1981):

- a) Peracunan deposit (*deposited poisons*). Karbon menutupi sisi aktif katalis dan secara parsial menutup pori. Peracunan ini bersifat sedikit reversibel dan regenerasi dapat dilakukan melalui pembakaran menjadi CO dan CO₂ dengan udara dan/atau steam. Proses regenerasi sendiri merupakan reaksi heterogen, gas-solid, nonkatalitik. Proses regenerasi ini harus diperhitungkan dalam perancangan reaktor.
- b) Peracunan kimia (*chemisorbed poisons*). Senyawa sulfur dan material lain sering teradsorpsi secara kimia pada katalis nikel, tembaga dan platina. Penurunan aktivitas terhenti ketika kesetimbangan tercapai antara racun dalam aliran reaktan dan pada permukaan katalis. Jika ikatan adsorpsi tidak terlalu

kuat, aktivitas akan diperoleh kembali jika racun dilepaskan dari katalis. Apabila adsorpsi kuat, maka peracunan bersifat permanen.

- c) Peracunan selektivitas (*selectivity poisons*). Selektivitas permukaan solid untuk mengkatalisis sebuah reaksi terhadap reaksi lain tidak diketahui dengan baik. Beberapa material reaktan akan melekat pada permukaan katalis dan dikatalisis melalui reaksi yang tidak diinginkan, sehingga menurunkan selektivitas. Pada proses perengkahan, logam-logam ini menjadi deposit pada katalis dan bertindak sebagai katalis dehidrogenasi. Hal ini akan meningkatkan yield hidrogen dan kokas dan menurunkan yield gasolin.
- d) Peracunan stabilitas (*stability poisons*). Apabila uap air ada dalam campuran SO₂-udara yang dimasukkan pada katalis Pt-Al, terjadi penurunan aktivitas oksidasi. Peracunan tipe ini disebabkan pengaruh air pada struktur penyangga alumina. Temperatur juga memberikan pengaruh pada peracunan stabilitas. Sintering dan pelelehan lokal mungkin terjadi saat temperatur naik dan akan mengubah struktur katalis.
- e) Peracunan difusi (*diffusion poisons*). Penutupan mulut pori mencegah reaktan berdifusi ke dalam permukaan dalam.

Pada sintesis FT, deaktivasi katalis dapat disebabkan oleh kehadiran *wax* dan/atau karbon aromatik dalam pori katalis yang menghalangi difusi, *fouling* pada permukaan katalis karena deposit karbon, peracunan umpan gas seperti H₂S atau senyawa belerang organik, *sintering* hidrotermal, oksidasi logam aktif/karbida menjadi oksida yang tidak aktif, dan deposisi karbon Boudouard. Pengukuran aktivitas katalis pada FTS berbasis cobalt terdiri dari 2 rezim deaktivasi (van Berge & Everson, 1997). Kedua rezim deaktivasi tersebut ditunjukkan dalam Gambar 2.1. Rezim pertama berkaitan dengan deaktivasi reversible yang terjadi selama beberapa hari pertama, sedangkan rezim kedua berkaitan dengan deaktivasi irreversible dan terjadi dalam waktu yang sangat lama.



Gambar 2. 1. Profil deaktivasi secara umum untuk katalis cobalt dalam FTS (van Berge & Everson, 1997).

2.3. Penyangga Katalis

Penyangga katalis ditambahkan dengan tujuan memberikan luas permukaan yang besar untuk pembentukan dan stabilisasi kristalit logam yang kecil dalam katalis. Karena interaksi logam-penyangga yang kuat, penyangga mungkin juga memiliki pengaruh besar pada aktivitas katalis dan selektivitasnya. Sifat kimia penyangga, tekstur dan keasaman permukaan dapat mempengaruhi dispersi logam, properti reduksi, sebanding dengan interaksi antara logam dan penyangga. Pada katalis Fe, penyangga diberikan sebagai perekat (*binder*) untuk meningkatkan properti fisik katalis melawan erosi katalis (Bukur *et al.*, 1990). Sebagian besar penelitian proses FT menggunakan logam berpenyangga silika, alumina atau titania.

2.4. Impregnasi Katalis

Metode impregnasi yang sering digunakan untuk preparasi katalis adalah impregnasi basah (*wet impregnation*) dan impregnasi kering (*incipient wetness impregnation/ IWI*). Dalam impregnasi basah, material penyangga dikontakkan dengan larutan berlebih yang mengandung prekursor katalis logam. Selanjutnya, larutan dievaporasi, dikeringkan dan direduksi. Umumnya, impregnasi basah menghasilkan partikel yang besar karena sebagian besar prekursor logam dalam larutan berada di luar sistem pori penyangga. Selama pengeringan, prekursor

seringkali mengendap pada permukaan luar penyangga, menghasilkan kristal yang besar (Figueiredo & Serp, 2009).

Impregnasi kering lebih efektif dalam hal penggunaan struktur pori penyangga. IWI dilakukan dengan melarutkan prekursor logam dalam pelarut secukupnya untuk mengisi pori penyangga. Metode ini memberikan kontak yang lebih baik antara prekursor logam dan penyangga yang menghasilkan partikel lebih kecil apabila pengeringan, kalsinasi dan reduksi dilakukan secara berhati-hati. Selama impregnasi, ion logam akan teradsorpsi pada penyangga, yang diikuti nukleasi dan pertumbuhan partikel selama pengeringan. Ketika ditambahkan larutan berlebih namun pengeringan diganti dengan filtrasi larutan berlebih, hanya ion teradsorpsi yang membentuk fasa aktif. Metode ini dikenal sebagai adsorpsi ion (*ion adsorption*).

2.5. Reduksi Katalis

Sebelum digunakan dalam sintesis FT, katalis direduksi untuk mengubah oksida logam menjadi logam aktif. Reduksi dilakukan dengan aliran gas hidrogen dengan laju alir 20-30 mL/menit, selama 5-24 jam, temperatur 350-400⁰C pada tekanan atmosfer. Kondisi reduksi selengkapnya dapat dilihat pada Tabel 2.8.

2.6. Karbon Aktif sebagai Kontrol Polimerisasi (Katalis Fe-Co/Karbon aktif)

Penyangga silika, alumina dan titania yang banyak digunakan dalam sintesis FT memberikan interaksi logam-penyangga yang kuat untuk katalis Fe dan Co sehingga menghasilkan deaktivasi katalis yang permanen (Bukur, Ma, Carreto Vazquez, Nowicki, & Adeyiga, 2003; van der Laan, 1999). Penggunaan penyangga karbon disarankan dapat mengatasi masalah ini (Dalai & Davis, 2008). Penyangga karbon masih jarang digunakan meskipun memiliki karakteristik fisik yang baik sebagai penyangga (luas permukaan yang besar, struktur pori, sifat inert terhadap bahan kimia). Hal ini disebabkan kurangnya pemahaman berbagai aspek material karbon dalam katalisis. Berbagai penelitian penggunaan material karbon dalam sintesis Fischer-Tropsch mendorong peneliti lain untuk mengungkapkan konsep fundamental karbon dalam peranannya sebagai penyangga katalis maupun sebagai katalis itu sendiri. Beberapa kelebihan material karbon sebagai penyangga katalis, seperti: tekstur penyangga, kimia permukaan dan variasi material karbon yang baru.

Material karbon memiliki permukaan inert dan kemungkinan membentuk produk reduksi cukup rendah. Material ini dapat dipertimbangkan sebagai penyangga baru dalam reaksi Fischer-Tropsch karena properti yang unik seperti distribusi ukuran pori yang seragam, struktur pori mikro dan meso, properti permukaan inert dan ketahanan terhadap lingkungan basa dan asam (Bezemer *et al.*, 2006; Surisetty *et al.*, 2010). Jung *et al.* (1982) melaporkan bahwa katalis Fe berpenyangga karbon menghasilkan produk per unit volume yang lebih baik daripada katalis Fe tidak berpenyangga. Penggunaan karbon sebagai penyangga dalam sistem katalis bifungsi (Co/HZSM-5) terbukti meningkatkan selektivitas terhadap fraksi gasoline dan menurunkan selektivitas CH₄. Valero-Romero *et al.* (2016) menggunakan logam Co dengan menambahkan penyangga karbon yang digabungkan dengan zeolite HZSM-5 melalui preparasi tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) yang dilanjutkan dengan deposisi pirolitik karbon. Penyangga karbon juga diduga dapat membatasi polimerisasi sampai pada hidrokarbon rantai pendek. Fu *et al.* (2013) menggunakan tiga material karbon (karbon nanotube, karbon mesopori dan karbon aktif) sebagai penyangga katalis berbasis Co dalam proses FT. Hasilnya, katalis Co berpenyangga karbon aktif menghasilkan hidrokarbon C₅-C₁₀ (hingga 66%), lebih tinggi dibandingkan material karbon lain. Fraksi C₁₁-C₁₇ juga cukup tinggi (mencapai 30%), sehingga secara keseluruhan menghasilkan fraksi *biofuel* yang cukup menjanjikan. Ma *et al.* (2004) membuktikan bahwa sintesis Fischer-Tropsch dengan katalis Co berpenyangga karbon aktif menghasilkan selektivitas *biofuel* yang cukup bagus (C₄-C₁₁ 71,4% dan C₁₂-C₂₀ 28,6%) dengan *loading* Co 20%, temperatur 240⁰C, tekanan 2.4MPa, laju alir reaktan 650/jam dan rasio H₂/CO = 2. Pada kondisi ini, konversi reaktan mencapai 70%, namun selektivitas masih cukup tinggi (20-23%). Penambahan promotor K, Ce dan Zr terbukti meningkatkan dispersi Co serta meningkatkan interaksi Co-oksida dan permukaan karbon aktif. Ma *et al.* (2005) menggunakan katalis Fe berpenyangga karbon aktif dan memberikan selektivitas C₁₅-C₁₈ yang lebih rendah (sekitar 40%) karena selektivitas produk samping meningkat (CH₄ 12,8-15,1% dan C₂-C₄ 42,4-46,1%). Penggunaan promotor Cu dan K terbukti memperbesar aktivitas katalis dengan memperkuat interaksi dengan permukaan karbon aktif. Karbon aktif pada kedua penelitian di atas dikalsinasi pada 300⁰C selama 5 jam, logam Fe dan Co

diimpregnasi menggunakan metode *incipient wetness impregnation* dalam kondisi vakum dan atmosferik. Setelah impregnasi, katalis dievaporasi pada temperatur kamar selama satu minggu dan dikeringkan pada tekanan atmosferik pada 110-120°C selama 8 jam. Ma *et al.* (2007) melakukan penelitian lebih lanjut mengenai penggunaan promotor K pada katalis Fe berpenyangga karbon aktif. Promotor K dapat menekan pembentukan metana dan metanol serta meningkatkan selektivitas biofuel (C₅₊) dan alkohol (C₂-C₅) secara signifikan. Selain itu, promotor K dapat mengubah distribusi parafin dan olefin dalam produk biofuel, serta mengurangi ketergantungan terhadap pengaruh temperatur.

2.6.1. Bambu sebagai Bahan Baku Karbon Aktif

Bambu tergolong jenis tanaman rumput-rumputan yang mempunyai rongga dan ruas pada batangnya. Melalui sistem *rhizoma-dependent* unik, dalam sehari bambu dapat tumbuh sepanjang 60 cm atau lebih, tergantung iklim dan kondisi tanahnya. Pertumbuhan bambu merupakan salah satu yang tercepat di dunia. Bambu memiliki lebih dari 10 genus dan 1450 spesies. Beberapa spesies bambu yang dapat ditemukan di Indonesia, khususnya di pulau Jawa adalah bambu tali, tulup, kuning, wulung, ampel, petung. Tanaman bambu memiliki beberapa ciri seperti: berakar serabut, berkembang biak dengan tunas (beberapa ada yang distek), memiliki rongga batang, memiliki ruas batang, bertulang daun sejajar.

Batang bambu merupakan bahan baku pembuatan karbon aktif yang sangat potensial karena pertumbuhan yang sangat cepat dan ketersediaan yang melimpah. Karena bentuk yang tidak beraturan, karbon aktif dihancurkan menjadi serbuk yang bisa digunakan langsung atau dibentuk menjadi pellet. Beberapa spesies bambu berdiameter kecil atau cabang bambu yang berdiameter kecil dapat dibentuk menjadi karbon aktif model cincin (*raschig ring*) sehingga dapat digunakan dalam industri sebagai penyangga katalis logam maupun sebagai katalis.

2.6.2. Sintesis dan Aktivasi Karbon Aktif

Karbon aktif dapat dibuat melalui aktivasi kimia dan aktivasi fisik. Secara kimia, karbon aktif diaktivasi secara simultan menggunakan agen aktivasi seperti: H₃PO₄, H₂SO₄, H₂O₂. Secara fisik, karbon aktif dibuat dari arang karbon yang menggunakan steam dan/atau CO₂ pada 800-1100°C. Asma *et al.* (2011) melakukan

aktivasi fisik terhadap karbon dari bambu dan menyatakan bahwa karbon aktif yang diperoleh dari bambu menunjukkan karakteristik permukaan dan porositas yang baik. Luas permukaan BET mencapai 719 m²/g diperoleh pada kondisi terbaik pada temperatur aktivasi 800⁰C dan waktu aktivasi 120 menit. Karakterisasinya meliputi analisis proksimat dan ultimat, *thermogravimetric analysis*, bilangan Iodine, persentase berat pembakaran habis (*burn-off weight percentage*) dan Brunauer-Emmet-Teller (BET). Hasil analisis proksimat dan ultimat ditunjukkan pada Tabel 2.4. Cheung *et al.* (2012) menggunakan bambu bekas bangunan gedung untuk memproduksi karbon aktif melalui karbonasi pada 600⁰C dan 900⁰C dengan aliran gas nitrogen. Yield 18% diperoleh pada 600⁰C dan 13,6% pada 900⁰C. Kenaikan temperatur akan menurunkan yield karbon. Karbon dimodifikasi lebih lanjut secara kimia menggunakan asam dan basa melalui refluks selama 6 jam. Untuk sebagian besar karbon yang dimodifikasi secara kimia, luas permukaan mikropori dan volume pori telah meningkat dibandingkan dengan karbon 600⁰C, sedangkan luas permukaan mesopori dan volume sedikit menurun. Karbon yang sudah dimodifikasi asam, terdapat sejumlah besar gugus asam dalam karbon setelah diaktifkan oleh asam fosfat dan yang diolah lebih lanjut dengan 2 M asam nitrat dan kalsium hidroksida. Meskipun karbon diaktivasi dengan 2 M dan 5 M asam nitrat dengan tingkat keasaman tinggi, luas permukaan dan volume pori yang relatif rendah, karena rusaknya pori-pori dengan oksidasi asam nitrat. Penurunan porositas dapat menurunkan kapasitas adsorpsi. Beberapa model pembuatan karbon aktif dari bambu dapat diringkas dalam Tabel 2.5.

Tabel 2.4. Analisis bambu, arang, karbon aktif (Asma *et al.*, 2011)

| Analisis | Komponen Analisis | Bambu (%) | Arang Bambu (%) | Karbon Aktif Bambu (%) |
|-----------|-------------------|-----------|-----------------|------------------------|
| Proksimat | Moisture | 15,50 | 4,26 | 5,27 |
| | Material volatil | 70,12 | 16,21 | 10,64 |
| | Abu | 1,76 | 5,14 | 7,22 |
| | Karbon terikat | 11,32 | 73,15 | 76,86 |
| Ultimat | Nitrogen | - | 0,54 | 0,23 |
| | Belerang | 0,07 | 0,16 | 1,71 |
| | Karbon | 38,40 | 74,27 | 69,85 |

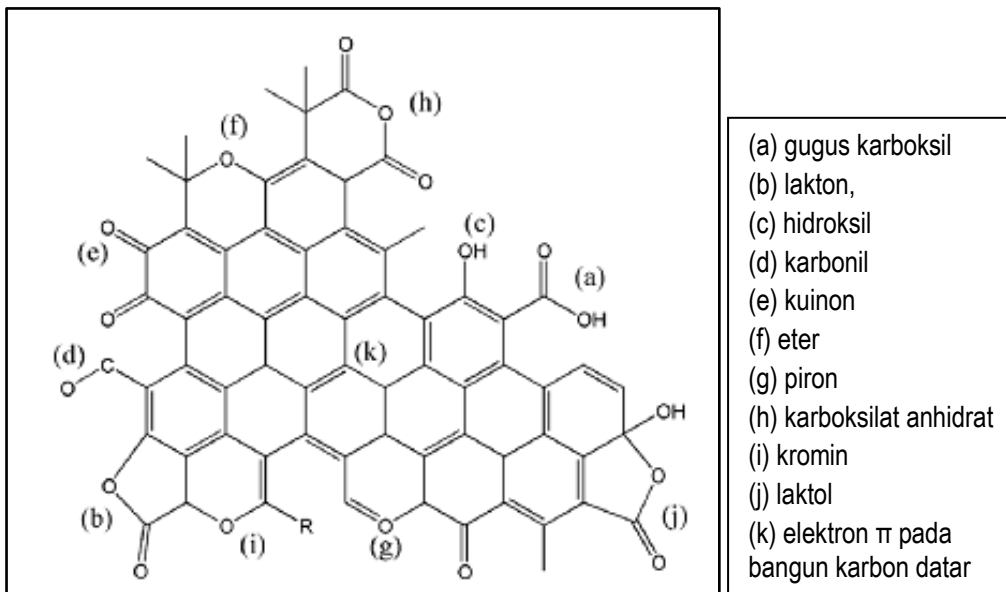
Tabel 2.5. Ringkasan jurnal model-model sintesis karbon aktif dari bambu

| Penulis | Karbonisasi | Agen aktivasi | Rasio agen aktivasi/ karbon | Kondisi Impregnasi | Kondisi aktivasi | Hasil | | | |
|---|--|--|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------------|---|----------------------|
| | | | | | | Bil Iodine mg/g | S _{BET} m ² /g | V _{mikropori} cm ³ /g | Abu % |
| Asma <i>et al.</i> (2011) | 400°C, 2 jam | Steam | | | 800°C, 2 jam | | 719 | | |
| Miranti (2012) | 400°C, 2 jam | H ₃ PO ₄ KOH Fisika | 3/1 3/1 - | 200°C, 1 jam | 700°C, 1 jam | 772,08 744,92 283,38 | | | |
| Mui <i>et al.</i> (2010) | 900°C, 2 jam 900°C, 2 jam 900°C, 2 jam | HCl HNO ₃ H ₂ SO ₄ | 4/1 4/1 1/1 | 105°C, 24 jam (simultan) | | | 499 489 553 | 0,220 0,219 0,239 | 0,68 3,13 1,51 |
| Molina-Sabio and Rodríguez-Reinoso (2004) | 450°C 500°C 800°C | H ₃ PO ₄ ZnCl ₂ KOH | 2/1 3/1 | 85°C (simultan) | | | | 0,6 0,5 0,4 | |
| Liu <i>et al.</i> (2014) | 400°C, 2 jam | H ₃ PO ₄ 45% | 8/1 (g/mL) | 85°C, 1 jam (simultan) | | | 1692 | 0,94 | |
| Ip <i>et al.</i> (2008) | 600°C, 4 jam | H ₃ PO ₄ 85% | 2/1 | 150°C, 1 jam (simultan) | | | 2123 | 0,586 | |
| Cheung (2006) | 600°C, 4 jam | H ₃ PO ₄ 85% | | 150°C, 2 jam (simultan) | | | 2471 | 1,023 | |
| Cheung <i>et al.</i> (2012) | 600°C, 4 jam | NaOH 2M | 2,5/1 | 150°C, 2 jam | 600°C, 4 jam | | 332,47 | 0,117 | |
| Melania (2012) | 400°C, 2 jam | KOH 65% Fisika | 3/1 - | 200°C, 1 jam | 800°C, ½ jam 700°C, 1 jam | 802,60 283,39 | 824,83 291,23 | | |
| Horikawa <i>et al.</i> (2010) | 800°C, 1 jam | K ₂ CO ₃ Fisik, CO ₂ | 2/1 | 100°C, 24 jam (simultan) | | | 2175 391 | 0,85 0,15 | |

2.6.3. Fungsionalisasi Karbon Aktif

Material karbon bersifat inert, namun beberapa mengandung gugus fungsi yang melekat pada permukaannya. Gugus fungsi juga dapat dibuat sesuai keperluan dengan berbagai jenis agen fungsionalisasi. Sisi aktif pada permukaan dapat berupa retakan pada permukaan atau gugus permukaan yang mengandung heteroatom seperti oksigen, sulfur atau nitrogen. Penyangga karbon aktif diproses melalui berbagai *pretreatment* sebelum *loading* logam aktif untuk meningkatkan unjuk kerja katalis. Gugus yang mengandung oksigen merupakan gugus fungsi yang paling banyak ditemukan pada permukaan karbon. Struktur permukaan penyangga karbon diubah melalui berbagai perlakuan oksidasi, yang menyebabkan pembentukan gugus yang mengandung oksigen. Berbagai gugus yang mengandung oksigen seperti gugus karbonil, lakton, hidroksil, karbonil, kuinon, eter, piron, anhidrat karboksilat, kromin, laktol dan densitas electron π pada karbon permukaan datar yang diringkas pada Gambar 2.2 (Figueiredo & Serp, 2009). Alfarra *et al.* (2004) menyatakan bahwa permukaan datar pada struktur karbon sebagai pusat yang lemah untuk menjebak ion lemah, di mana permukaan yang mengandung gugus oksigen diusulkan sebagai sisi kuat yang mengarahkan ion logam kuat. Selanjutnya, ion yang diberikan akan teradsorpsi pada permukaan yang mendarat atau oleh gugus permukaan oksigen. Gugus fungsi yang mengandung oksigen berada dalam bentuk asam atau basa. Gugus permukaan yang bersifat asam terbentuk saat permukaan karbon kontak dengan oksigen Selanjutnya, ion yang diberikan melalui reaksi dengan agen oksidator, baik fasa cair maupun gas, temperatur kamar maupun tinggi. Berbagai metode digunakan untuk menambahkan gugus fungsi (fungsionalisasi) pada karbon aktif. Oksidasi permukaan karbon merupakan metode yang paling banyak digunakan dalam modifikasi permukaan karbon. Oksidasi fasa cair lebih kompleks dan menghasilkan berbagai muatan dalam kimia permukaan karbon. Agen oksidasi yang dapat digunakan terdiri dari asam nitrat, hidrogen peroksida, kalium permanganat, asam sulfat dan natrium peroksidisulfida. Oksidasi dilakukan dalam bejana terbuka pada temperatur tinggi dan oksidator kuat untuk meningkatkan oksidasi pada permukaan karbon. Oksidasi menggunakan asam nitrat pada temperatur didihnya dapat merusak struktur karbon yang menghasilkan berbagai senyawa humat yang larut dalam air. Dari berbagai

penelitian, oksidator kuat seperti asam nitrat atau natrium peroksidisulfat menghasilkan karbon dengan dominasi gugus karboksilat (Bandosz et al, 1992; Salame and Bandosz, 2001), sedangkan perlakuan dengan peroksida meningkatkan gugus fenol. Tujuan utama fungsionalisasi adalah menambatkan unsur logam (Fe dan Co) pada penyangga karbon pada saat impregnasi katalis. Xiong, *et al.* (2010) menggunakan logam Fe sebagai katalis dan melakukan fungsionalisasi pada 1 gram karbon bola (*carbon sphere*) menggunakan 100 mL asam nitrat (55% volume) dengan hasil terbaik pada temperatur 90⁰C selama 17 jam (BET surface area 2,6 m²/g dan volume pori 0,0046 cm³/g). Logam Fe sebanyak 10% berat dipreparasi menggunakan metode *incipient wetness impregnation*. Larutan Fe(NO₃)₂ (0,81 gram Fe dilarutkan dalam 10 mL akuadest) dimasukkan dalam karbon bola sebanyak 1 gram dan diperoleh BET surface area 25,5 m²/g; volume pori 0,036 cm³/g; loading Fe 9,5%). Fu *et al.* (2013) menggunakan logam Co sebagai katalis dan melakukan fungsionalisasi pada karbon aktif menggunakan larutan asam nitrat 28% pada 80⁰C selama 4 jam (BET surface area 1897 m²/g; volume pori 1,00 cm³/g; ukuran pori 0,9 nm). Logam Co sebanyak 20% berat dipreparasi menggunakan metode *incipient wetness impregnation*. Larutan Co(NO₃)₂ dimasukkan dalam karbon aktif dengan ultrasonikasi selama 30 menit dan diperoleh BET surface area 854 m²/g; volume pori 0,44 cm³/g; ukuran pori 1,4 nm. Karbon aktif memberikan karakteristik BET dan volume pori lebih baik dibandingkan karbon bola. Ringkasan jurnal mengenai fungsionalisasi karbon aktif dapat dilihat pada Tabel 2.6.



Gambar 2.2. Gugus fungsional mengandung oksigen pada permukaan karbon (Figueiredo & Serp, 2009)

Tabel 2.6. Ringkasan Jurnal Fungsionalisasi Karbon Aktif

| Penulis | Katalis | Karbon aktif | Fungsionalisasi | Hasil Fungsionalisasi | | | Impregnasi | Hasil Impregnasi | | |
|----------------------------|---------|--------------|---|------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|---|------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| | | | | S _{BET} m ² /g | V _{mikro} cm ³ /g | D _{pori} nm | | S _{BET} m ² /g | V _{mikro} cm ³ /g | D _{pori} nm |
| Xiong <i>et al.</i> (2010) | Fe | Bola karbon | Larutan HNO ₃ 55% 90°C, 17 jam | 2,6 | 0,0046 | | IW Fe(NO ₃) ₂ Loading 10% | 25,5 | 0,036 | |
| Fu <i>et al.</i> (2013) | Co | Karbon aktif | Larutan HNO ₃ 28% 80°C, 4 jam | 1897 | 1,00 | 0,9 | IW Co(NO ₃) ₂ Loading 20% 30 menit | 854 | 0,44 | 1,4 |

2.6.4. Impregnasi Katalis Fe-Co dalam Karbon Aktif

Metode impregnasi kering (*incipient wetness*) lebih sesuai digunakan untuk penyangga katalis berupa serbuk karena larutan yang disemprotkan memiliki peluang besar untuk menempel secara merata pada seluruh permukaan serbuk. Metode impregnasi basah (*wet*) dan adsorpsi ion lebih sesuai untuk penyangga katalis berupa pelet atau ring karena semprotan larutan garam logam katalis tidak bisa menjangkau seluruh bagian penyangga.

2.6.5. Reduksi dan Sintesis katalis Fe-Co/Karbon Aktif (Kebaruan)

Berdasarkan berbagai *state of the art* di atas, akan dirancang alur penelitian lengkap dalam rangka memperoleh kondisi operasi optimal untuk sistem katalis baru yang merupakan gabungan konsep katalis bimetal Fe-Co (Ali *et al.*, 2011; M. Mansouri & Atashi, 2016; Mukenz, 2010) dan penggunaan karbon aktif sebagai penyangga (Fu *et al.*, 2013; Xiong *et al.*, 2010). Penggunaan berbagai jenis katalis dan kondisi operasi (reduksi dan reaksi FT), serta komposisi produk yang dihasilkan dapat dilihat selengkapnya dalam Tabel 2.8. Katalis Fe-Co/Karbon Aktif ini diharapkan dapat bersinergi meningkatkan aktivitas katalis (ditandai dengan konversi reaktan CO), kenaikan selektivitas hidrokarbon C₅-C₁₉, penurunan selektivitas terhadap produk samping CO₂, CH₄ dan *wax*.

2.7. Penggabungan Reaksi Fischer-Tropsch dan Perengkahan (Fe-Co/mesoHZSM-5)

Penggunaan katalis logam dan zeolit (bifungsi) akan menyatukan dua tahapan reaksi Fischer-Tropsch dan perengkahan dalam sebuah reaktor. Hidrokarbon panjang (*wax*) yang terbentuk dari CO dan H₂ pada sisi katalis logam, dapat dilanjutkan pada proses perengkahan pada sisi asam dari zeolite sehingga dihasilkan hidrokarbon cair yang merupakan fraksi gasoline, kerosin dan solar (Sineva *et al.*, 2015). Pada saat yang sama, isomerisasi dan alkilasi yang menghasilkan alkana bercabang (yang meningkatkan bilangan oktan gasoline) dapat terjadi pada sisi asam dari zeolit. Beberapa penelitian yang menggabungkan reaksi Fischer-Tropsch dan perengkahan disajikan pada Tabel 2.8. Bhuana *et al.* (2015) menggunakan Fe/HZSM-5 dan menyatakan bahwa pencampuran fisik Fe dan zeolite tidak terlalu berpengaruh pada aktivitas katalitik dan distribusi produk. Pour *et al.* (2009) menggunakan katalis Fe/HZSM-5 menghasilkan konversi CO 79,8% dan kadar C₅₋₁₉ mencapai 24,2% dengan susunan logam dan penyangga berupa pelet. Pencampuran kedua katalis memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan penggunaan katalis secara terpisah. Namun selektivitas terhadap CH₄ (15,1%) dan CO₂ (43,5%) masih cukup tinggi. Valero-Romero *et al.* (2016) menggunakan Co/HZSM-5 dan menghasilkan konversi CO 55% dan produk hidrokarbon C₅₋₁₁ sebesar 48%, selektivitas CO₂ 1%; CH₄ 21%. Konsentrasi produk

samping tinggi memerlukan perbaikan agar selektivitas terhadap hidrokarbon C₅-C₁₉ meningkat, selektivitas CO₂ dan CH₄ menurun. Salah satunya adalah melalui modifikasi katalis baru dan optimasi kondisi operasi dalam reaksi.

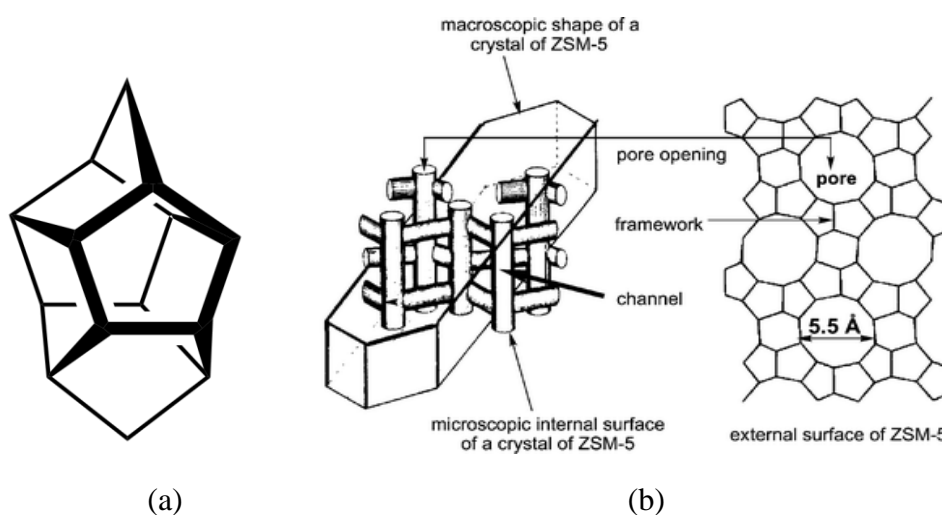
2.7.1 Zeolit ZSM-5

Zeolit ditemukan 250 tahun lalu saat ahli kimia dan mineral Swedia Axel F. Cronstedt memperkenalkan istilah zeolit untuk mineral baru yang menunjukkan perilaku sangat aneh saat mengalami aksi pipa tiup (*blowpipe*). Mineral tersebut melepaskan sejumlah besar air pada proses pemanasan, dan diserap lagi dari atmosfer pada proses pendinginan tanpa perubahan yang berarti. Keluarga mineral zeolit yang diperkenalkan Cronstedt terdiri dari aluminosilikat kristal yang dibentuk oleh unit tetrahedral TO₄ (T=Si,Al; rasio Si/Al ≥1) yang berhubungan melalui atom-atom oksigen membentuk struktur tiga dimensi yang mengandung fraksi besar rongga dalam dimensi molekuler di mana kation harus hadir untuk mengimbangi muatan negatif kerangka karena kehadiran atom-atom aluminium. Kehadiran rongga-rongga ini merupakan faktor struktural kunci yang membedakan zeolit dari tektosilikat tiga dimensi terkait lainnya, seperti felspar. Berdasarkan pengetahuan geologis permukaan zeolit alam, zeolit sintesis dapat dibuat di laboratorium dan memperluas bidang aplikasi mineral zeolit. Aplikasi zeolit dalam industri kimia pada prinsipnya tergantung dua faktor yaitu (1) keberadaan pusat aktif yang mencukupi dalam kristal serta arsitektur, ukuran dan geometri rongga dalam, yang berperan terhadap selektivitas bentuk yang ditunjukkan oleh katalis zeolit dan (2) variasi reaksi katalitik. Pusat aktif dapat berupa situs asam, terkait keberadaan proton-proton dalam kerangka kerja (*framework*) yang mengimbangi muatan negatif karena unsur-unsur trivalensi yang terkoordinasi secara tetrahedral dalam kerangka kerja, seperti Al³⁺ (Garcia-Martinez & Li, 2015).

Zeolit digunakan secara luas dalam proses adsorpsi, pemisahan dan katalitik karena sifatnya yang unik dan memiliki mikropori yang homogen, stabilitas termal yang tinggi, bersifat asam, dan kemampuan unik untuk menstabilkan spesies logam (Wang *et al.*, 2016).

ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) memiliki kerangka kerja tipe MFI, merupakan zeolit aluminosilikat yang tergabung dalam keluarga zeolit pentasil. Zeolit ini memiliki rumus kimia Na_nAl_nSi_{96-n}O₁₉₂·16H₂O (0<n<27), dipatenkan

oleh Mobil Oil Company pada tahun 1975. ZSM-5 terdiri dari beberapa unit pentasil yang terhubung satu sama lain dengan jembatan oksigen membentuk rantai-rantai pentasil yang dapat dilihat pada Gambar 2.3a. Unit pentasil terdiri dari delapan cincin beranggotakan lima. Dalam cincin ini, simpul Al atau Si dan sebuah O diasumsikan terikat antar simpul. Rantai pentasil terinterkoneksi oleh jembatan oksigen membentuk lembaran bergelombang dengan lubang 10-cincin. (Cejka & van Bekkum, 2005). Ukuran pori yang diperkirakan dari saluran yang berjalan sejajar dengan kerut adalah 5,4–5,6 Å (Catlow *et al.*, 1995). Gambar 2.3b. menunjukkan struktur permukaan internal dan eksternal ZSM-5 yang membentuk rongga pori.



Gambar 2.3. Struktur ZSM-5, rantai pentasil terinterkoneksi oleh jembatan oksigen membentuk lembaran bergelombang dengan lubang 10-cincin (a) struktur 3 dimensi; (b) struktur permukaan internal dan eksternal ZSM-5.

Katalis ZSM-5 pertama kali disintesis oleh Argauer dan Landolt pada tahun 1969 (Argauer *et al.*, 1972). Ini adalah zeolit pori menengah dengan saluran yang ditentukan oleh cincin beranggota sepuluh. Sintesis ini melibatkan tiga larutan berbeda. Larutan pertama adalah sumber alumina, ion natrium, dan ion hidroksida; dengan adanya kelebihan basa, alumina akan membentuk ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ yang dapat larut. Larutan kedua memiliki kation tetrapropilamonium yang bertindak sebagai agen *templating*. Larutan ketiga adalah sumber silika, salah satu blok bangunan dasar untuk struktur kerangka zeolit. Pencampuran ketiga larutan menghasilkan

tetrapropilammonium ZSM-5 lewat jenuh, yang dapat dipanaskan untuk rekristalisasi dan menghasilkan padatan.

2.7.2. Mesoporositas dan Keasaman ZSM-5

Zeolit HZSM-5 mikropori gagal dalam melakukan katalisis molekul-molekul besar, karena keterbatasan difusi pada kanal mikropori dan deposisi karbon dalam sistem pori. Konstruksi material HZSM-5 dengan ukuran pori yang berbeda dapat meningkatkan efisiensi reaksi dan meminimalkan penutupan kanal. Ukuran pori material dapat dibedakan menjadi mikropori (diameter pori lebih kecil dari 2 nm), mesopori (diameter pori 2-50 nm) dan makropori (diameter pori lebih besar dari 50 nm). Struktur mesopori memberikan ruang yang lebih besar kepada katalis logam agar lebih banyak menempati pori-pori penyangga.

Mesoporositas dan keasaman berpengaruh terhadap selektivitas pembentukan produk gasolin. Rasio Si/Al rendah (keasaman rendah) menghasilkan selektivitas lebih tinggi terhadap produk gasolin (isoparafin dan olefin) pada penggunaan katalis Fe/ZSM-5 (300°C, 10 bar, H₂/CO =2). Rasio Si/Al rendah (keasaman tinggi) menghasilkan selektivitas lebih tinggi terhadap produk aromatik. Mesoporositas menghasilkan sedikit peningkatan C₂-C₄. Zeolit yang bersifat asam akan meningkatkan kadar parafin C₂-C₄ karena terjadi *overcracking* molekul berat akibat peningkatan transportasi ke situs asam (*acid site*) melalui mesopori. Penambahan Na⁺ (*ionic exchange*) pada zeolit akan mengurangi keasaman dan menghasilkan produk dalam kisaran parafin (Pallejà *et al.*, 2016).

Pembuatan zeolit mesopori dapat dilakukan melalui prosedur *top-down* (ekstraksi silika/desilikasi atau ekstraksi aluminium/dealuminasi), prosedur *bottom-up* yang membuat *template* (seperti surfaktan, karbon berpori, karbon nanopori dan polimer kation ukuran nano) dan modifikasi lebih lanjut meliputi sintesis kristal zeolit nanopori, zeolitisasi material mesopori dan rekristalisasi. Zeolit mesopori dikenal juga sebagai zeolit hirarki karena mengandung campuran mikropori dan mesopori dalam strukturnya.

Dealuminasi merupakan pelepasan atom Al dari kerangka zeolit yang membentuk porositas bimodal menggunakan asam sebagai agen dealuminasi. Ekstraksi atom Al yang selektif memberikan perubahan keasaman yang signifikan.

Desilikasi merupakan metode paling efektif untuk menciptakan zeolite mesopori. Jumlah atom silikon pada kerangka yang dapat dilepaskan tanpa merusak struktur diatur menggunakan ciri yang melekat pada zeolit (rasio Si/Al dan topologi kerangka) dan menggunakan kondisi perlakuan alkali (jenis dan konsentrasi agen desilikasi). Agen desilikasi tidak hanya menciptakan mesopori namun juga berpengaruh terhadap keasaman zeolit hirarki, memodifikasi jumlah situs asam, sifat dan kemudahan aksesnya.

Konsentrasi, distribusi, kekuatan dan stabilitas hidrotermal situs asam juga merupakan faktor keputusan untuk aplikasi katalis zeolit terdesilikasi. Informasi lengkap terhadap keasaman zeolit hasil perlakuan alkali dapat diperoleh dari analisis daerah vibrasi peregangan (*stretching*) hidroksil dari spektrum *Infra Red* (IR).

Pembentukan fasa amorf bertujuan untuk meningkatkan perekatan katalis logam pada penyangga HZSM-5 mesopori. Beberapa metode preparasi disajikan dalam Tabel 2.7. Sun *et al.* (2016) dan Valero-Romero *et al.* (2016) mengubah struktur HZSM-5 mesopori menjadi amorf dengan penambahan larutan asam nitrat.

2.7.3. Desilikasi

Desilikasi alkali merupakan metode yang paling banyak digunakan untuk membuat mesoporositas pada zeolit melalui pengurangan kadar silikon dalam kerangka zeolit. Parameter yang mempengaruhi desilikasi adalah jenis alkali, konsentrasi alkali, temperatur, waktu, rasio Si/Al. Agen desilikasi yang digunakan berupa basa TPAOH atau NaOH. Penggunaan basa lain seperti KOH masih dimungkinkan dalam proses desilikasi ini. Penggunaan TPAOH memberikan luasan mesopori lebih besar daripada NaOH, namun NaOH memberikan volume pori yang lebih besar (Sartipi *et al.*, 2013). TPAOH yang mahal dan sulit ditemui di pasar, membuat penggunaan NaOH lebih menarik. Beberapa proses desilikasi menggunakan NaOH dan TPAOH dapat dilihat pada Tabel 2.7.

2.7.4. Impregnasi Katalis Fe-Co dalam mesoHZSM-5

Metode impregnasi kering (*incipient wetness*) lebih sesuai digunakan untuk penyangga zeolite HZSM-5 mesopori. Penyangga HZSM-5 yang digunakan berupa serbuk sehingga prekursor (larutan campuran garam yang mengandung logam

katalis) dapat terdistribusi secara merata saat disemprotkan (*spray*) pada penyangga tersebut.

2.7.5. Reduksi dan Sintesis katalis Fe-Co/HZSM-5 (Kebaruan)

Berdasarkan berbagai *state of the art* di atas, akan dirancang alur penelitian lengkap dalam rangka memperoleh kondisi operasi optimal untuk sistem katalis baru yang merupakan gabungan konsep katalis bimetal Fe-Co (Ali et al., 2011; M. Mansouri & Atashi, 2016; Mukenz, 2010) dan konsep bifungsi HZSM-5 (Pour et al., 2009; Valero-Romero et al., 2016). Penggunaan berbagai jenis katalis dan kondisi operasi (reduksi dan reaksi FT), serta komposisi produk yang dihasilkan dapat dilihat selengkapnya dalam Tabel 2.8. Katalis Fe-Co/HZSM-5 ini diharapkan dapat bersinergi meningkatkan aktivitas katalis (ditandai dengan konversi reaktan CO), kenaikan selektivitas hidrokarbon C₅-C₁₉, penurunan selektivitas terhadap produk samping CO₂, CH₄ dan *wax*.

Tabel 2.7. Ringkasan Jurnal Pembuatan HZSM-5 mesopori amorf

| Penulis | Zeolite | Kalsinasi (Mikropori) | Desilikasi | Kondisi Pengeringan | Kalsinasi (Mesopori) | Treatment Asam (Amorf) | Si/Al | S _{BET} m ² /g | | V cm ³ /g | | Diameter | |
|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---|---------------------|----------------------|--|-------|------------------------------------|------|----------------------|------|----------|-------|
| | | | | | | | | Total | Meso | Mikro | Meso | Mikro | Meso |
| Valero-Romero <i>et al.</i> (2016) | ZSM-5 zeolyst CBV-8014 Si/Al = 40 | 550°C, 5 jam | TPAOH 1 M 8 cm ³ TPAOH/ g HZSM-5 70°C, 1 jam | 120°C, 12 jam | 550°C, 5 jam | HNO ₃ 1 M 28,6 mL HNO ₃ / g HZSM-5 70°C, 2 jam | 41 | 723 | | 0,105 | | | |
| | | 550°C, 5 jam | TPAOH 1 M 8 cm ³ TPAOH/ g HZSM-5 70°C, 1 jam | 120°C, 12 jam | 550°C, 5 jam | | 22 | 700 | | 0,113 | | | |
| | | 550°C, 5 jam | | | | | 41 | 425 | | 0,170 | | | |
| Ying Wang, <i>et al.</i> (2016) | | | ZSM-5 | | | | 63,62 | 358 | | 0,09 | 0,29 | | |
| | | | ZSM-5 (desilikasi NaOH) | | | | 38,30 | 394 | | 0,09 | 0,89 | | |
| | | | ZSM-5 (desilikasi gel) | | | | 38,99 | 382 | | 0,09 | 0,71 | | |
| Sun (2015) | ZSM-5 zeolyst CBV-8014 Si/Al = 40 | 550°C, 5 jam | TPAOH 1 M 8 cm ³ TPAOH/ g HZSM-5 70°C, 1 jam, dalam oil bath | 120°C, 12 jam | 550°C, 5 jam | HNO ₃ 1 M 28,6 mL HNO ₃ / g HZSM-5 70°C, 2 jam | 40 | 717 | 491 | 0,1 | 0,52 | | |
| Sartipi (2013) | ZSM-5 zeolyst CBV-8014 Si/Al = 40 | 550°C, 5 jam | NaOH 1 M (plus ion exchange NH ₄ NO ₃) | 120°C, 12 jam | 550°C, 5 jam | | | | 309 | | 1,08 | | 15-32 |
| | | | TPAOH 1 M 8 cm ³ basa/ g HZSM-5 70°C, 1 jam, dalam oil bath | | | | | | 414 | | 0,52 | | |
| Abello (2009) | ZSM-5 zeolyst CBV-8014 Si/Al = 42 | 550°C, 5 jam | NaOH 0,2 M; 65°C 30 menit | | | | | | 277 | | 0,09 | | |
| | | | TPAOH 1 M; 65°C 30 menit | | | | | | 40 | | 80 | | |

Tabel 2.8. Ringkasan Jurnal Reduksi Katalis dan Sintesis Fischer-Tropsch

| Penulis | Katalis | Kondisi reaksi | Susunan | Konversi CO | Selektivitas | |
|------------------------------------|--|--|--|---|--|--|
| | | | | | Produk Utama | Produk Samping |
| Mansouri and Atashi (2016) | Fe-Co/SiO ₂ /K (loading 10%) | Komposisi : 40% Fe – 60% Co Reduksi katalis : 1 g; 350°C; 16 jam dgn aliran H ₂ 30 mL/min dan N ₂ 30 mL/min, 1 bar Sintesis FT : 260°C, 16 bar, GHSV 4500 SCCM/(h.g), H ₂ /CO = 1,25:1 | | 22,39% | C ₅₊ 14,06% | CH ₄ 12% |
| Valero-Romero <i>et al.</i> (2016) | Co/ HZSM-5 Co/ HZSM-5 (C) | 240°C, 15 bar H ₂ /CO = 2:1 12 m ³ /jam.kg(katalis) | | 55% 63% | C ₅₋₁₁ 48% C ₅₋₁₁ 57% | CO ₂ 1%; CH ₄ 21% CO ₂ 1%; CH ₄ 17% |
| Kim <i>et al.</i> (2014) | Co/ NS-MFI zeolite | Reduksi katalis : 0,5 g; 400°C; 12 jam dgn aliran H ₂ 2 bar, 50 mL/min, didinginkan 275°C Sintesis FT : 220°C, 20 bar, 20 mL/min, H ₂ /CO/Ar = 6:3:1 Ar : standar internal utk analisis produk, GC Cold trap : 5°C, 100 jam sampling | | 11,2 | Olefin C ₂₋₄ 2.2%; n-Parafin C ₂₋₄ 3.2% Olefin C ₅₋₁₁ 35.6% i-Parafin C ₅₋₁₁ 28.4% n-Parafin C ₅₋₁₁ 9.8% Olefin + Parafin C ₁₂₊ 7.2% Lain-lain 1.1 | CO ₂ 4,6%; CH ₄ 7,9% |
| Mukenz (2010) | Co/TiO ₂ Fe/TiO ₂ Co/TiO ₂ -Fe/TiO ₂ Fe-Co/ TiO ₂ (loading 10%) | Reduksi katalis : 1 g; 350°C; 24 jam dgn aliran H ₂ 30 mL/min dan N ₂ 30 mL/min, 1 bar Sintesis FT : 1 g, 250°C, 20 bar, GHSV 30 mL/min, H ₂ /CO/N ₂ = 6:3:1 | Camp Fisik 0Fe-100Co 1Fe-99Co 5Fe-95Co 10Fe-90Co | 53% 22% 67% 55% 54% 34% 31% | | CO ₂ 1,5%; CH ₄ 21% CO ₂ 14%; CH ₄ 13% CO ₂ 15%; CH ₄ 35% CO ₂ 1,9%; CH ₄ 22% CO ₂ 2%; CH ₄ 18% CO ₂ 4,9%; CH ₄ 15,5% CO ₂ 10,1%; CH ₄ 11,5% |
| Ali <i>et al.</i> (2011) | Fe/Al ₂ O ₃ Co/Al ₂ O ₃ 30Fe-70Co/Al ₂ O ₃ (loading 5%) | Reduksi katalis : 0,03 g; 380°C; 5 jam dgn aliran H ₂ 30 mL/min, 1 bar Sintesis FT : 270°C, 1 bar, GHSV 12 L/(h.g), H ₂ /CO = 2:1 | | 4,6% 6,3% 8,1% | C ₅₊ 1,6% C ₅₊ 3,5% C ₅₊ 3,2% | C ₂₋₄ 70,9%; CH ₄ 27,5% C ₂₋₄ 80,9%; CH ₄ 15,6% C ₂₋₄ 80,7%; CH ₄ 16,1% |

Tabel 2.8. Ringkasan Jurnal Reduksi Katalis dan Sintesis Fischer-Tropsch (Lanjutan)

| Penulis | Katalis | Kondisi reaksi | Susunan | Konversi CO | Selektivitas | |
|----------------------------|---|---|----------------------------------|--------------------------|---|--|
| | | | | | Produk Utama | Produk Samping |
| Pour <i>et al.</i> (2009) | Fe/ HZSM-5 | Reduksi katalis : 5% (v/v) H ₂ /N ₂ ; 15,1 nL/jam/gram Fe, 1 bar, 400°C (laju pemanasan 5°C/min), ditahan 1 jam, diturunkan 270°C Sintesis FT : 290°C, 17 bar., H ₂ /CO = 1:1; 5,04 nL/jam.g(Fe) | Seri Camp Biasa Camp Pelet | 66,4% 75,3% 79,8% | C ₅₋₁₁ 19,9%; C ₁₁₋₁₉ 6,0%; C ₁₉₊ 1,2% C ₅₋₁₁ 21,1%; C ₁₁₋₁₉ 3,0%; C ₁₉₊ 0,7% C ₅₋₁₁ 20,8%; C ₁₁₋₁₉ 3,4%; C ₁₉₊ 0,6% | CO ₂ 42,8%; CH ₄ 14,2% CO ₂ 43,5%; CH ₄ 15,1% CO ₂ 42,6%; CH ₄ 16,5% |
| Bessell (1995) | Co/ZSM-5 Co/ZSM-11 Co/ZSM-12 Co/ZSM-34 | Reduksi katalis : 350°C dgn aliran H ₂ GHSV 5000/jam Sintesis FT : 240°C; 20 bar, H ₂ /CO = 2:1, GHSV 1000/jam | | 60% 61% 79% 45% | C ₂₊ 78% C ₂₊ 80% C ₂₊ 78% C ₂₊ 81% | CO ₂ 1%; CH ₄ 21% CO ₂ 1%; CH ₄ 20% CO ₂ 3%; CH ₄ 19% CO ₂ 1%; CH ₄ 18% |
| Fu <i>et al.</i> (2013) | Co/ Karbon aktif | Reduksi katalis : 0.8 g; 1 bar; 400°C (laju pemanasan 10°C/min); aliran H ₂ 100 mL/min; 10 jam, didinginkan 180°C Sintesis FT : 230°C (0.5°C/min); 20 bar; H ₂ /CO = 2:1 (Ar 10%), WHSV 6750 mL/(h.g) Katalis + quartz sand untuk mengurangi hot spot Hot trap : 170°C; 20 bar Cold trap : -4°C; 20 bar | | 60% | C ₅₋₁₀ 51,3%; C ₁₁₋₁₇ 23,3%; C ₁₈₊ 3,1% | CO ₂ 0%; CH ₄ 18,9% |
| Xiong <i>et al.</i> (2010) | Fe/Karbon bola Loading 10% | Reduksi katalis : 0,1 g; 370°C; 20 jam dgn aliran H ₂ 2 bar, 30 mL/min, didinginkan 275°C Sintesis FT : 275°C, 8 bar, GHSV 2760/jam, H ₂ /CO/N ₂ = 6:3:1 N ₂ : standar internal utk akurasi neraca massa Hot trap : 150°C Cold trap : 25°C | | | C ₅₊ 55,2% | CO ₂ 21,1%; CH ₄ 24% |

2.8. Reaktor Fischer-Tropsch

2.8.1. Jenis Reaktor Fischer-Tropsch

Sintesis FT yang digunakan saat ini dapat dibagi menjadi dua bagian besar yaitu proses temperatur tinggi (300-350⁰C) dan proses temperatur rendah (200-240⁰C). Proses temperatur tinggi menggunakan katalis besi untuk produksi gasolin dan olefin linier dengan berat molekul rendah. Proses temperatur rendah menggunakan basis kobalt sebagai katalis untuk produksi hidrokarbon linier dengan berat molekul besar (*wax*). Reaksi FT sangat eksotermis sehingga diperlukan metode untuk mengambil panas dari partikel katalis untuk mencegah *overheating* yang meningkatkan laju deaktivasi katalis karena *sintering* dan *fouling* serta meningkatkan produksi metana. Laju pertukaran panas yang tinggi dapat dilakukan dengan meningkatkan laju gas sintesis melalui reaktor fixed bed dengan pipa berdiameter kecil dan panjang sehingga tercapai aliran turbulen. Reaktor fluidized bed memberikan performa lebih baik (Dry, 2002). Beberapa desain reaktor untuk sintesis FT dapat dilihat pada Gambar 2.4.

2.8.2. Reaktor Unggun Tetap (*Fixed Bed*)

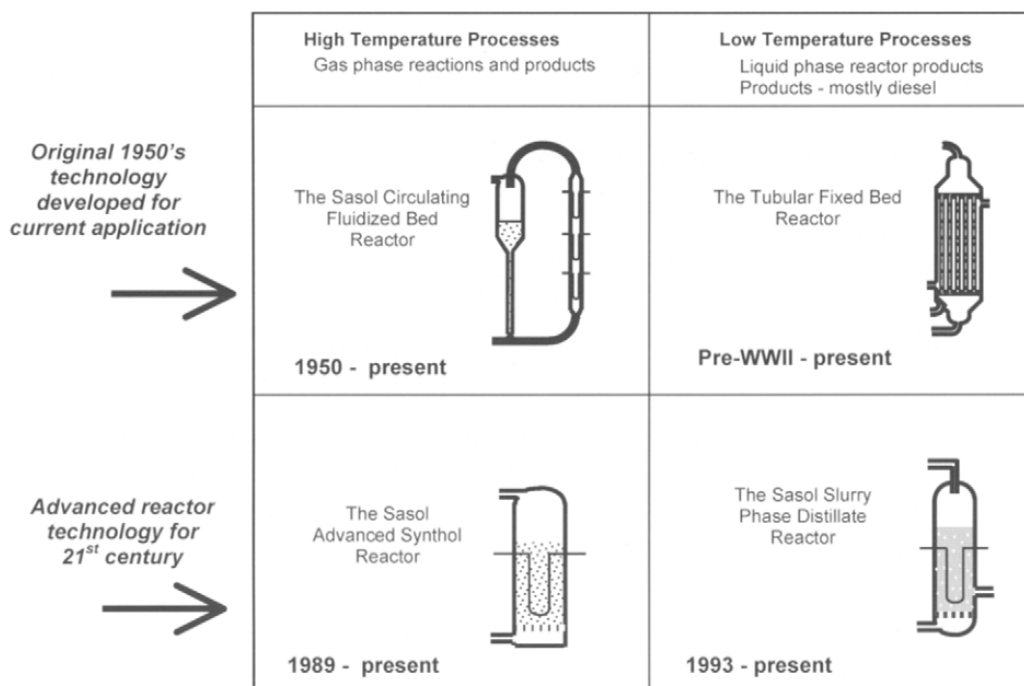
Reaktor fixed bed mengalami kendala dalam pengambilan panas reaksi yang dihasilkan untuk mempertahankan agar temperatur operasi tetap konstan. Katalis diletakkan dalam pipa dengan diameter kecil. Reaktor ini dapat memberikan laju alir yang besar dan hasil daur ulang yang tinggi, temperatur 220-250⁰C, tekanan 27 bar, umur katalis 350 hari, produksi *wax* besar.

2.8.3. Reaktor *Slurry*

Reaktor *slurry* untuk sintesis FT telah dikembangkan sejak tahun 1950. Pada reaktor ini, gas dilewatkan melalui larutan dengan sedikit partikel katalis dalam cairan yang tekanannya rendah. Keuntungan reaktor *slurry* dibandingkan reaktor multitubular sebagai berikut : (1) harga reaktor lebih murah, hanya 25% dari sistem multitubular, (2) tekanan diferensial pada reaktor empat kali lebih rendah sehingga menurunkan biaya kompresi gas, (3) loading katalis yang rendah menghemat konsumsi katalis empat kali lipat untuk setiap ton produk, (4) permukaan *slurry* lebih isothermal sehingga dapat dioperasikan pada temperatur

lebih tinggi menghasilkan konversi lebih tinggi, (5) penggantian katalis dapat dilakukan secara online sehingga memungkinkan reaktor beroperasi lebih lama. Kekurangan sistem *fluidized* adalah apabila terdapat peracunan melalui bahan baku, seperti H₂S, maka akan mendeaktivasi seluruh katalis. Sedangkan pada sistem *fixed bed*, racun akan tertahan pada katalis lapisan atas dan menyisakan katalis lapisan bawah tetap aktif (Dry, 2002).

Ishida menggunakan reaktor *slurry batch* untuk sintesis FT. Katalis direduksi dalam aliran H₂ pada 400⁰C selama 3 jam. Reaktor *slurry batch* diisi dengan katalis dan dekana sebagai pelarut. Reaktor diisi dengan syngas pada laju aliran 20 mL/menit sampai tekanan mencapai 60 bar (tekanan awal), diaduk dengan kecepatan 1000 rpm, dipanaskan dan tekanan diturunkan sampai 30 bar (Ishida *et al.*, 2013). O'Shea *et al.* (2007) menggunakan n-heksadekana sebagai pelarut dalam reaktor *slurry*.

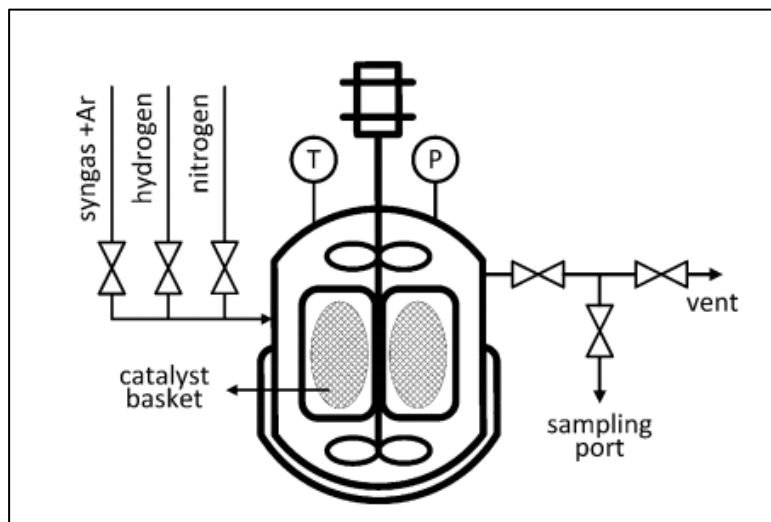


Gambar 2.4. Desain reaktor yang digunakan dalam sintesis Fischer-Tropsch

2.8.3. Reaktor Batch

Azadi *et al.* (2015) menggunakan reaktor batch dengan volume 296 mL untuk sintesis FT, katalis Co/Al₂O₃ diletakkan dalam pengaduk *Carberry spinning*

basket, kecepatan pengadukan 260 rpm, tekanan 20 bar, temperatur 196-211⁰C. Parameter katalis yang digunakan antara lain : luas permukaan BET 129 m²/g, volume pori 0,55 cm³/g, diameter pori 12,2 nm, diameter pelet 3 mm, loading kobalt 12% dan dispersi 11,1%. Model mikrokinetik berhasil dibuat untuk memprediksi distribusi produk FT (parafin, olefin dan CO₂) pada konversi maksimal menggunakan rasio H₂/CO antara 1,8 dan 2,9. Pada gambar 2.5. dapat dilihat bahwa pengaduk keranjang digunakan untuk penempatan katalis. Reaktor batch dilengkapi dengan indikator tekanan dan termokontrol untuk mengatur temperatur reaksi. Sampling produk cair dan gas dapat dilakukan tanpa harus menghentikan proses.



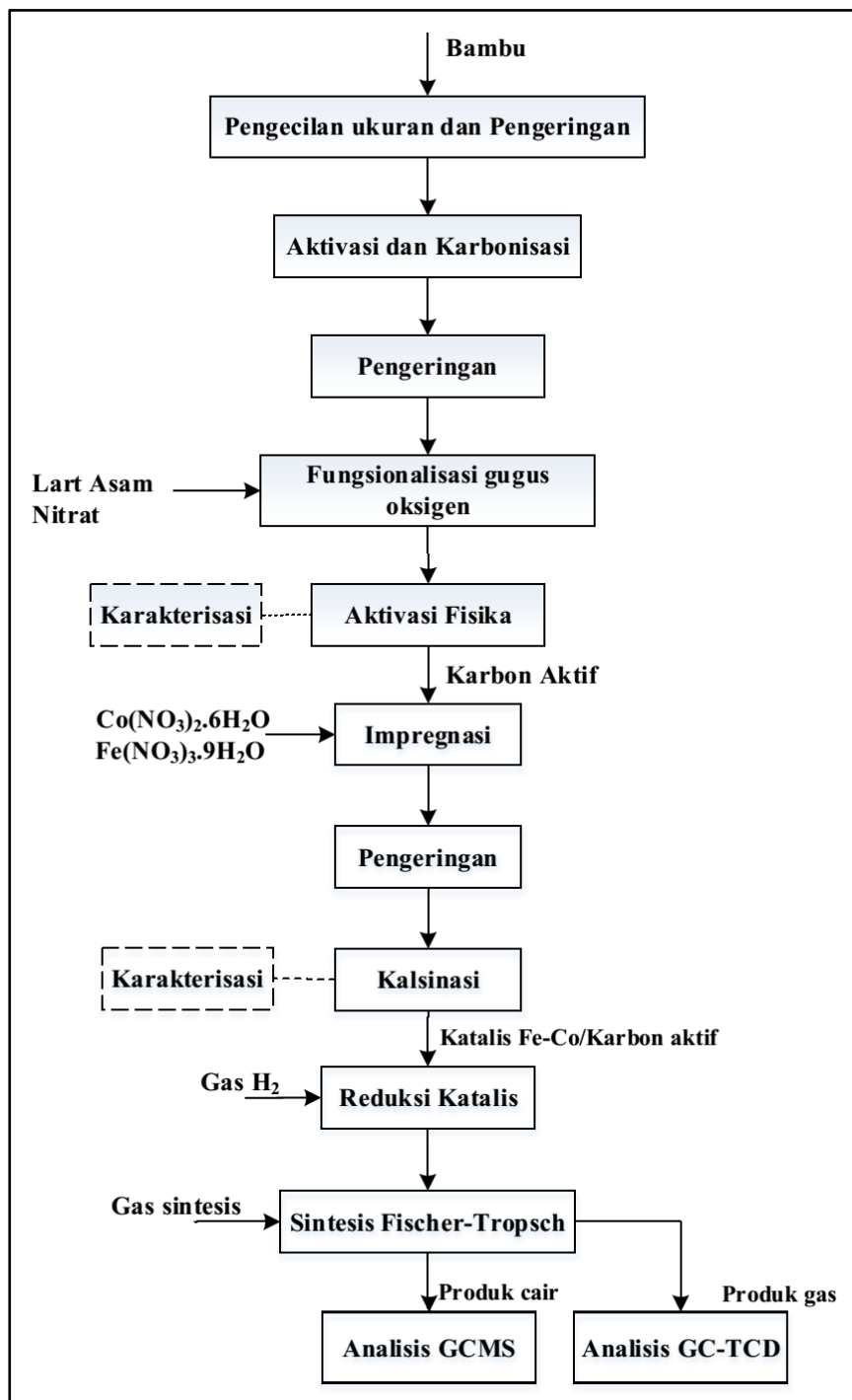
Gambar 2.5. Skema reaktor batch dengan pengaduk *Carberry spinning basket*

BAB 3

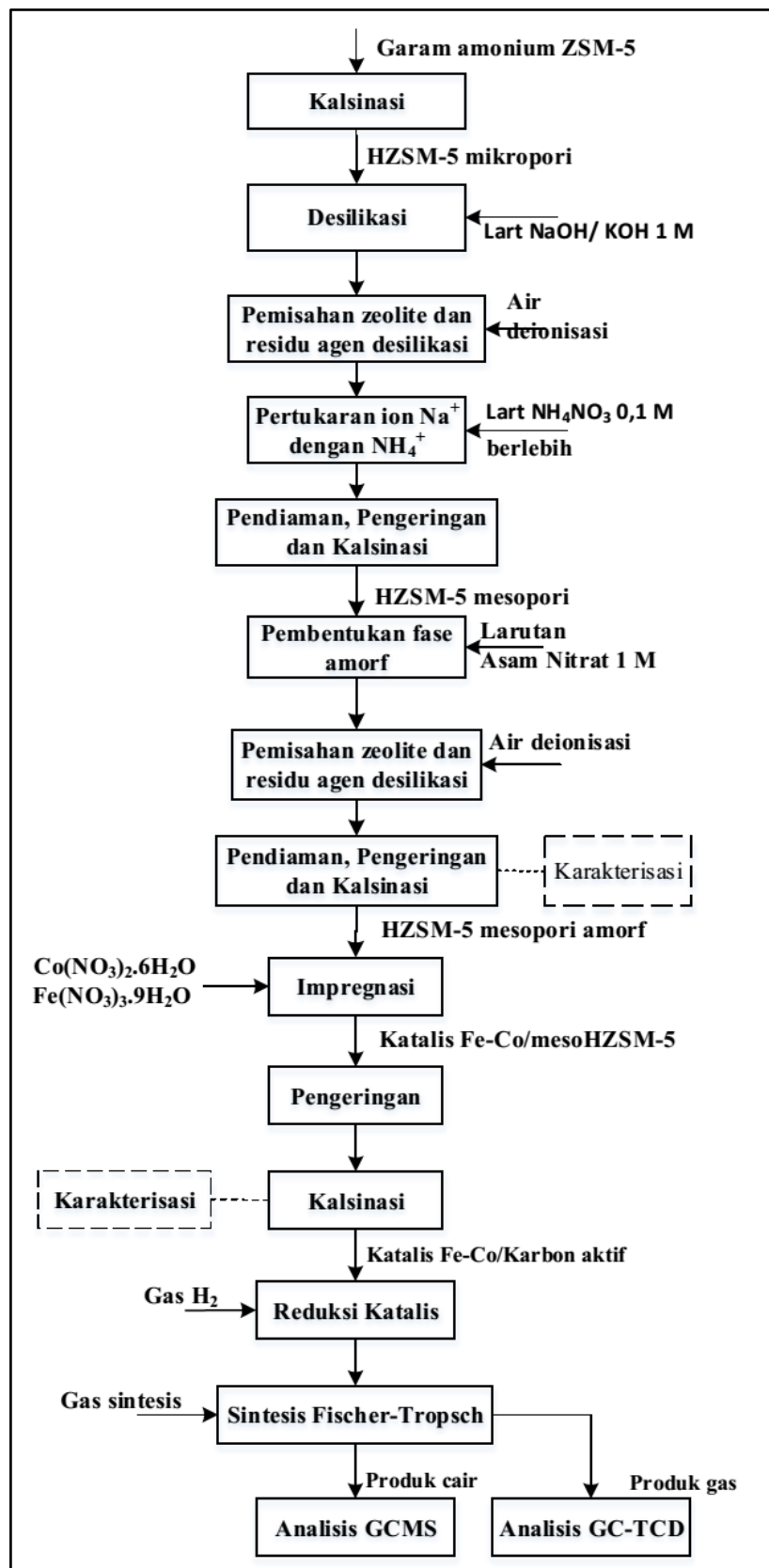
METODE PENELITIAN

3.1. Skema Penelitian

Metode penelitian yang diajukan adalah penelitian secara eksperimen yang dilaksanakan di laboratorium Teknik Reaksi Kimia, ITS Surabaya. Penelitian ini dibagi menjadi dua bagian besar yaitu pembuatan karbon aktif yang digunakan dalam reaksi Fischer-Tropsch dengan katalis Fe-Co/karbon aktif (Gambar 3.1) dan pembuatan HZSM-5 mesopori yang digunakan dalam reaksi Fischer-Tropsch dengan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 (Gambar 3.2). Pembuatan katalis Fe-Co/karbon aktif diawali dengan pembuatan karbon aktif dari limbah bambu. Limbah bambu dikarbonisasi dan diaktivasi menggunakan metode aktivasi asam dan aktivasi fisika. Impregnasi logam Fe dan Co ke dalam karbon aktif menghasilkan katalis Fe-Co/karbon aktif yang selanjutnya diuji unjuk kerjanya dalam reaktor Fischer-Tropsch. Pembuatan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 diawali pembuatan HZSM-5 mesopori (mesoHZSM-5). Garam ammonium ZSM-5 dikalsinasi menjadi HZSM-5 mikropori yang selanjutnya didesilikasi untuk mendapatkan HZSM-5 mesopori. Impregnasi logam Fe dan Co ke dalam HZSM-5 mesopori menghasilkan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 yang selanjutnya diuji unjuk kerjanya dalam reaktor Fischer-Tropsch. Katalis yang dihasilkan dikarakterisasi untuk mengetahui properti katalis yang dihasilkan. Produk cair dari reaktor dianalisis menggunakan GCMS untuk mendapatkan variasi dan komposisi produk cair yang dihasilkan. Produk gas dianalisis menggunakan GC-TCD untuk mengetahui konsentrasi CO dan beberapa gas lain dalam gas buang.



Gambar 3. 1. Skema penelitian pembuatan karbon aktif dan reaksi Fischer-Tropsch dengan katalis Fe-Co/karbon aktif



Gambar 3. 2. Skema penelitian pembuatan HZSM-5 mesopori dan reaksi Fischer-Tropsch dengan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5

3.2. Bahan dan Peralatan

3.2.1. Bahan

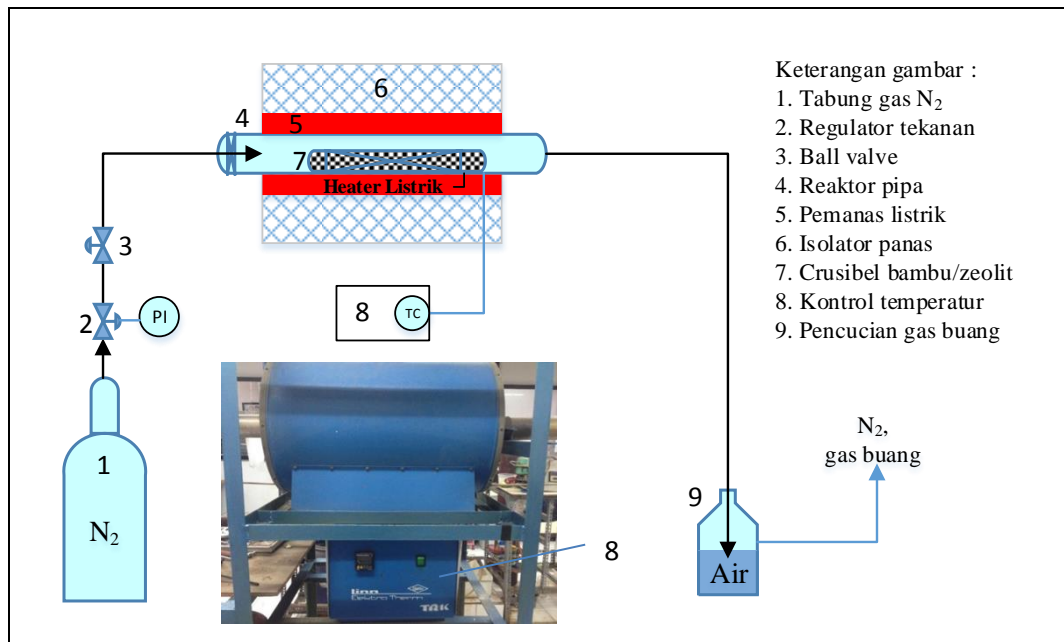
Bahan-bahan yang digunakan adalah bambu petung (*Dendrocalamus asper*), garam zeolit amonium ZSM-5 (CBV 8014, Amberlyst International), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), H_3PO_4 p.a. (Merck), NaOH p.a. (Merck), KOH p.a. (Merck), asam nitrat p.a. (Merck), KNO_3 p.a. (Merck), aquadest, *glass beads* 2 mm (Marienfeld), *glass wool*, gas N_2 , gas H_2 , gas sintesis (15% CO , 30% H_2 , 55% N_2) dan gas sintesis (30% CO , 60% H_2 , 10% N_2) dari PT. Samator Gas Industry, Surabaya, Indonesia.

3.2.2. Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *tubular furnace* untuk proses kalsinasi dan karbonisasi (Gambar 3.3), *quartz furnace crucible*, *hotplate magnetic stirrer*, penyaring vakum, kompresor udara, *hot air oven*, *precursor sprayer*, reaktor Fischer-Tropsch *fixed bed* kontinyu (Gambar 3.4), *hot trap*, *cold trap*, *bubble soap meter*, desikator, *syringe* 10 mL, botol gas vakum (*vacutainer*) 10 mL, timbangan digital, dan peralatan gelas standar.

3.2.2.1. Tubular Furnace

Tubular furnace (Linn Elektro Term) digunakan untuk proses kalsinasi zeolit ZSM-5 menjadi HZSM-5 dan karbonisasi bambu menjadi karbon aktif. Bahan yang diproses dalam furnace ini diletakkan dalam *quartz furnace crucible*. Proses berjalan secara kontinyu dengan aliran udara kompresor untuk perlakuan zeolit dan aliran gas hidrogen untuk perlakuan karbon aktif. Gas buang dilewatkan air melalui *vacuum fest* sebelum dibuang ke udara bebas untuk mengurangi polutan. Skema peralatan ini ditunjukkan dalam Gambar 3.3.

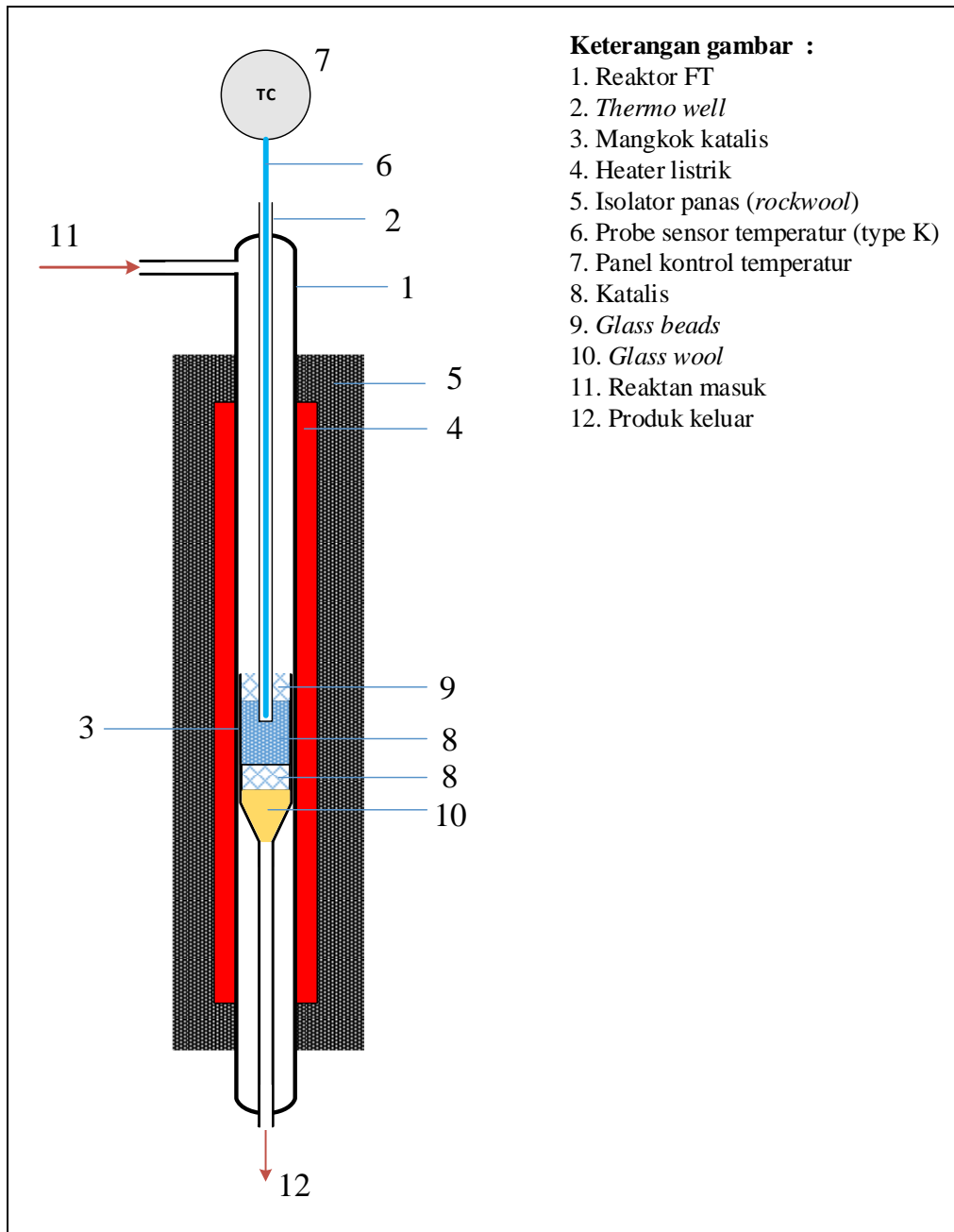


Gambar 3. 3. Skema peralatan tubular furnace sebagai reaktor karbonisasi dan kalsinasi untuk preparasi katalis Fe-Co/karbon aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5

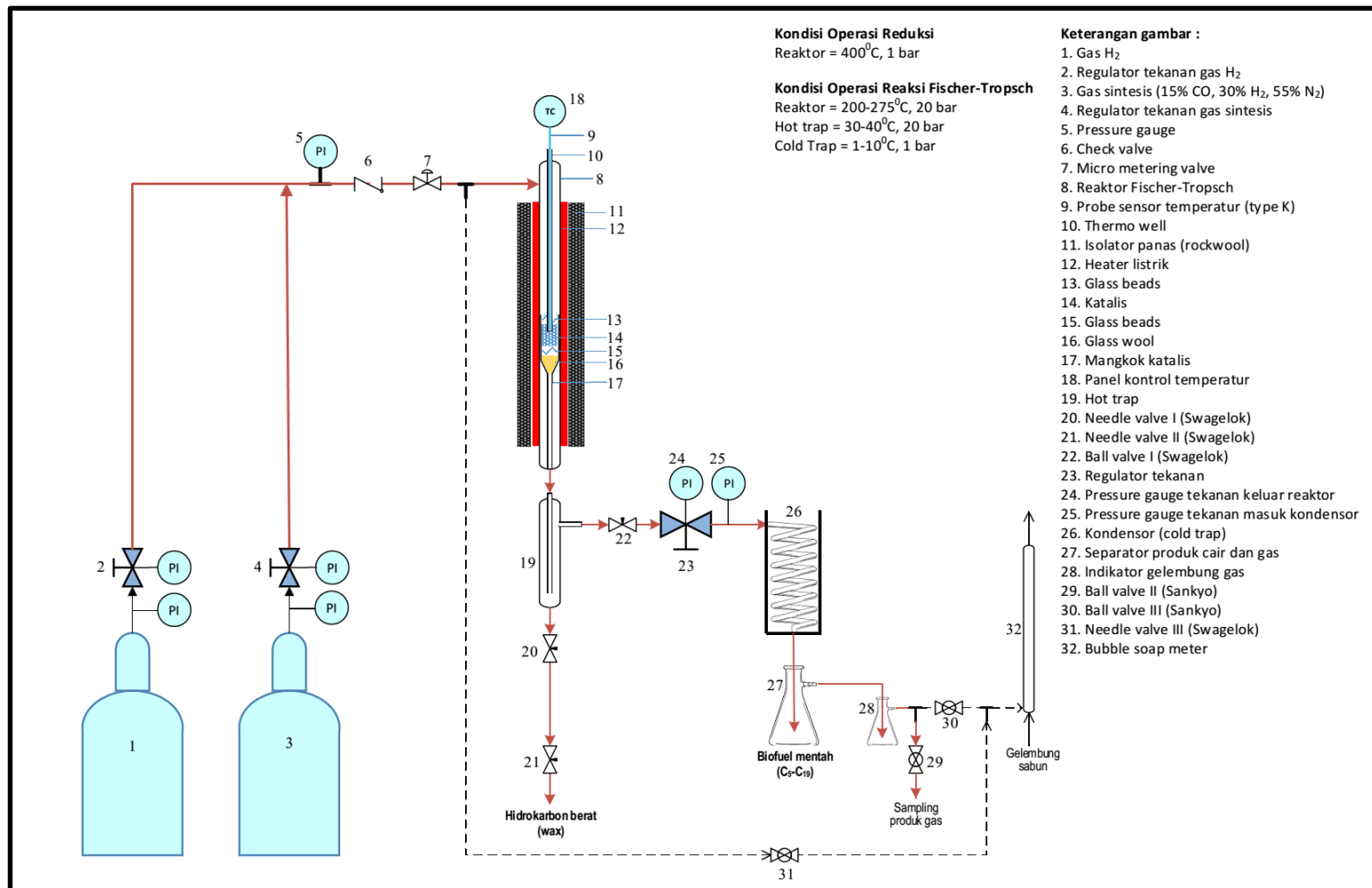
3.2.2.2. Reaktor Fischer-Tropsch

Reaktor Fischer-Tropsch yang digunakan (Gambar 3.4) terbuat dari material stainless steel SS316 dengan ketebalan dinding 2 mm, ID 8 mm, panjang 80 mm. Reaktan gas sintesis masuk secara horizontal dari bagian samping atas reaktor (11) dan keluar dari bawah reaktor (12). Reaktor dilengkapi *thermo well* (2) yang merupakan lubang untuk memasukkan batang sensor (6) sehingga ujung sensor berada dekat dengan katalis Fe-Co/karbon aktif atau Fe-Co/mesoHZSM-5 yang digunakan selama reaksi. Temperatur katalis merupakan acuan dalam kontrol temperatur reaksi. Katalis diletakkan dalam mangkok katalis (3) yang dimasukkan dari bawah reaktor untuk memudahkan penggantian katalis. *Glass wool* diletakkan di bagian bawah mangkok katalis untuk mencegah serbuk katalis terbawa gas reaktan keluar dari reaktor. Katalis dicampur *glass beads* (9) sebanyak 5-8 kali berat katalis, menyesuaikan dengan volume mangkok katalis. *Glass beads* berfungsi untuk menurunkan *pressure drop* dan mengurangi *hotspot* dalam katalis selama reaksi berlangsung.

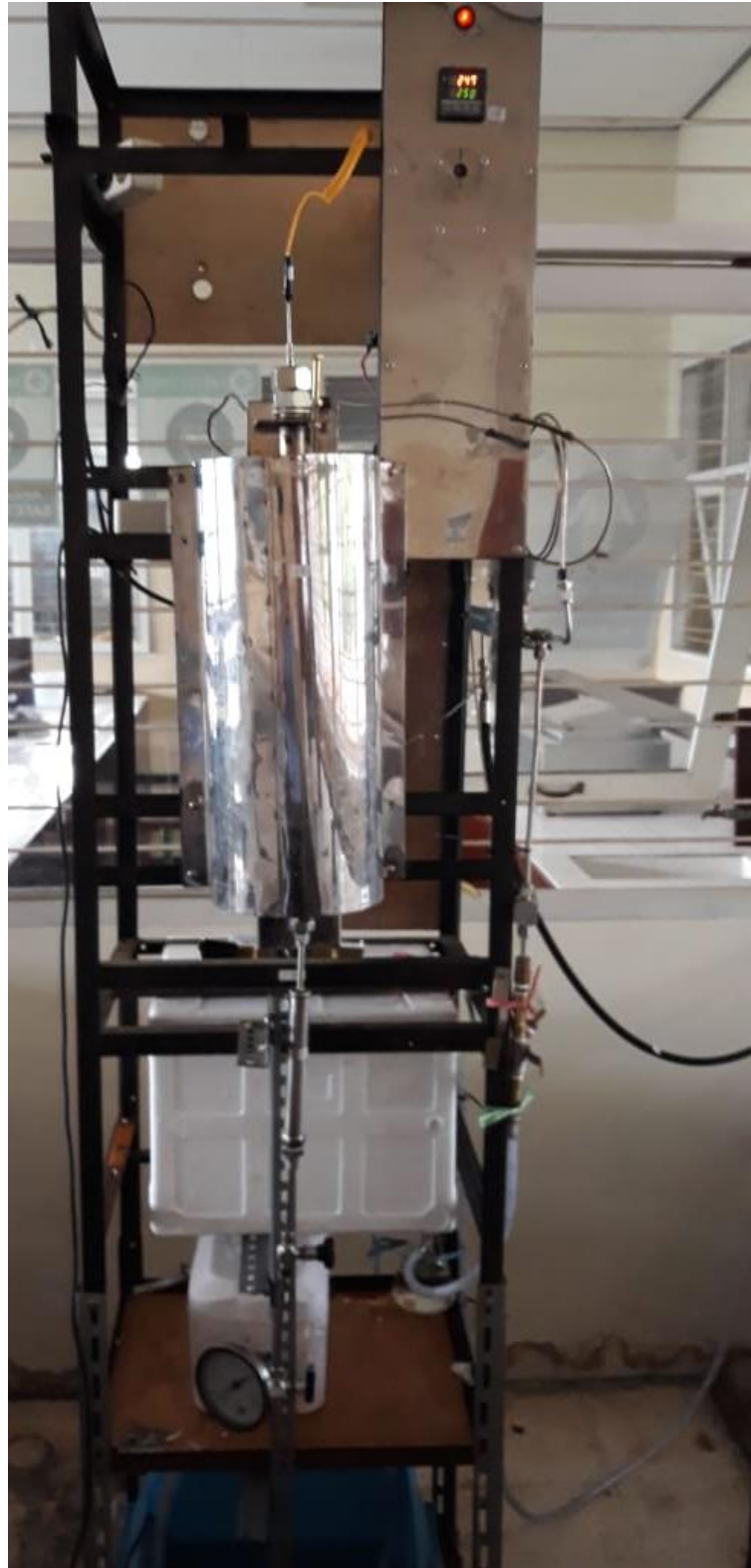
Skema peralatan lengkap yang digunakan dalam reaksi Fischer-Tropsch secara keseluruhan dapat dilihat pada Gambar 3.5.



Gambar 3. 4. Skema reaktor *fixed bed* kontinu untuk sintesis Fischer-Tropsch dengan bahan baku gas sintesis CO dan H₂ menggunakan katalis Fe-Co/karbon aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5



Gambar 3. 5. Skema peralatan lengkap untuk sintesis Fischer-Tropsch dengan bahan baku gas sintesis CO dan H₂ menggunakan katalis Fe-Co/karbon aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5



Gambar 3. 6. Reaktor fixed bed kontinyu untuk sintesis Fischer-Tropsch dengan bahan baku gas sintesis CO dan H₂ menggunakan katalis Fe-Co/karbon aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5

3.3. Prosedur

3.3.1. Sintesis Katalis Fe-Co/Karbon Aktif.

Pembuatan karbon aktif dari bambu dilakukan dengan variasi kombinasi aktivasi Steam-Karbonisasi- H_3PO_4 (P1), Steam- H_3PO_4 -Karbonisasi (P2) Karbonisasi- H_3PO_4 (P3), dan H_3PO_4 -Karbonisasi (P4). Bambu dikecilkan dalam bentuk cincin (*raschig ring*) berdiameter 8-10 mm, selanjutnya dikeringkan hingga kadar airnya 13-15% dan diarangkan pada 500°C dengan aliran gas nitrogen dalam *tubular furnace*. Karbonisasi dilakukan selama 2 jam. Arang bambu ditambah larutan asam fosfat (H_3PO_4) 85% sebagai *activating agent* dengan perbandingan bambu : H_3PO_4 sebesar 1:5 dan diaduk selama 1 jam pada suhu 85°C , kemudian dilakukan pencucian sampai pH netral dan pengeringan di dalam *oven* pada suhu $\pm 110^\circ\text{C}$ selama ± 2 jam. Setelah pengeringan, sampel difungsionalisasi dengan larutan HNO_3 65%. Tujuan utama fungsionalisasi adalah membentuk gugus fungsi oksigen yang akan memperkuat penambatan unsur logam Fe dan Co pada penyangga karbon pada impregnasi katalis. Setelah difungsionalisasi, dilakukan pencucian sampai pH netral dengan air distilasi untuk menghilangkan sisa-sisa *activating agent*. Setelah dicuci, sampel dikeringkan pada oven suhu $\pm 110^\circ\text{C}$ selama 24 jam dan dikalsinasi selama 2 jam suhu 700°C . Sampel karbon aktif yang didapatkan kemudian disimpan dalam desikator untuk menjaga karbon aktif tetap kering.

Katalis Fe dan Co diimpregnasi menggunakan metode *incipient wetness impregnation* (IWI) pada karbon aktif dengan prekursor berupa larutan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan/atau larutan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Sample terimpregnasi dikeringkan di dalam oven selama 12 jam, didiamkan dalam desikator, kemudian dikalsinasi dengan gas N_2 pada 500°C selama 2 jam. Katalis logam yang masih berupa oksida direduksi dengan gas H_2 pada 400°C selama 5 jam. Hasil karakterisasi katalis dianalisis kelayakannya sebelum digunakan.

3.3.2. Sintesis Fe-Co/mesoHZSM-5

Garam amonium dari ZSM-5 dikalsinasi pada 550°C selama 5 jam untuk mendapatkan zeolit HZSM-5 mikropori. Desilikasi serbuk HZSM-5 dilakukan dengan menambahkan larutan 1 M KOH dan NaOH dengan pengadukan pada 70°C

selama 1 jam. Residu dipisahkan dari kristalit zeolit melalui dispersi lanjutan dalam air deionisasi dan difiltrasi sampai pH netral. Sampel didiamkan 24 jam pada 50°C dan dikeringkan pada 120°C selama 12 jam, selanjutnya dikalsinasi pada 550°C selama 5 jam. Produknya adalah HZSM-5 mesopori. Setelah perlakuan panas, fraksi mesopori HZSM-5 diolah menggunakan larutan HNO₃ 1 M pada 70°C selama 2 jam dan diaduk untuk membentuk fase *amorf*. Selanjutnya, sampel dicuci dengan air deionisasi, dikeringkan dan dikalsinasi dengan prosedur yang sama pasca desilikasi di atas. Logam Fe dan Co, dalam bentuk larutan Co(NO₃)₂.6H₂O dan/atau larutan Fe(NO₃)₃.9H₂O, diimpregnasi menggunakan metode *incipient wetness impregnation* (IWI) pada mesoHZSM-5 *amorf*. Sampel terimpregnasi didiamkan dalam desikator pada temperatur kamar selama 24 jam, dikeringkan dalam oven pada 120°C selama 12 jam dan selanjutnya dikalsinasi pada 550°C selama 2 jam. Kemudian diakhiri dengan reduksi menggunakan aliran kontinyu gas H₂ dengan suhu 400°C, tekanan 1 bar selama 10 jam.

3.3.3. Reaksi Fischer-Tropsch

Sintesis Fischer-Tropsch dilakukan dalam rangkaian reaktor dengan skema yang ditunjukkan pada Gambar 3.5. dan foto reaktor ditunjukkan pada Gambar 3.6. Sebelum memulai eksperimen, dilakukan uji *rig* dengan udara kompresor 25 bar dan ditahan selama 2 jam untuk memastikan tidak ada kebocoran. Katalis yang akan digunakan, ditimbang sesuai variasi berat dan dicampur dengan *glass beads* sebanyak 6 kali berat katalis. Campuran katalis dan *glass beads* dimasukkan ke dalam mangkok katalis yang ditahan dengan *glass wool* di bagian bawah dan atas katalis untuk mencegah katalis keluar dari mangkok. Semua katalis direduksi *in situ* dalam reaktor *fixed bed* dengan campuran gas H₂ yang mengalir secara kontinyu dengan laju 25 mL/menit pada tekanan 1 bar, temperatur 400°C selama 10 jam. Pengaturan laju alir gas H₂ menggunakan regulator gas yang terpasang pada unit reaktor dan besaran laju alir diukur menggunakan *bubble soap meter*. Aliran gas keluar reaktor dilewatkan dalam air sebelum dibuang ke udara terbuka. Metode ini digunakan untuk menetralkan gas dari senyawa-senyawa beracun yang terbawa dalam aliran gas, dan sebagai indikator aliran gas selama proses berlangsung. Pada akhir prosedur reduksi, reaktor didinginkan hingga 250°C dan aliran gas hidrogen dihentikan untuk digantikan dengan aliran gas sintesis. Laju alir gas sintesis diatur

dengan *valve* pada regulator tekanan yang sudah dimodifikasi sehingga berfungsi sebagai pengatur tekanan reaktor. Besaran laju alir dikalibrasi menggunakan *bubble soap meter* sehingga diperoleh besaran laju alir 25 mL/menit pada tekanan dan temperatur operasi yang digunakan. Reaksi dilakukan selama 120 jam (5 hari) dengan pengambilan sampel gas setiap 24 jam dan pengambilan sampel cair pada akhir reaksi secara keseluruhan. Sampel gas diambil menggunakan *syringe* 10 mL dan diinjeksikan ke dalam botol vakum (*vacutainer*) 10 mL.

3.3.3.1. Uji katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dengan variasi komposisi katalis dan temperatur.

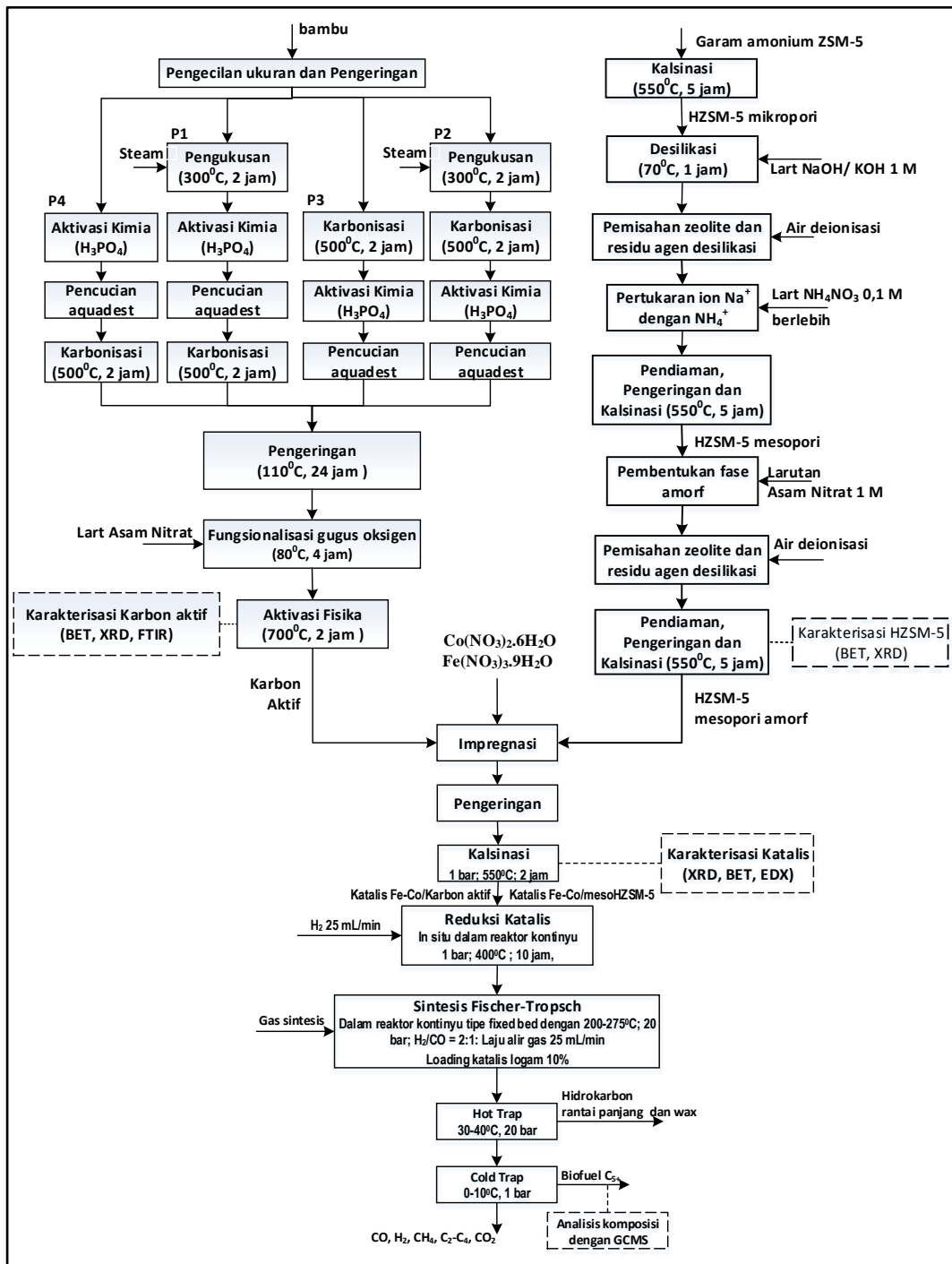
Pengujian kinerja katalis ini dilakukan dalam reaktor *fixed bed* kontinyu menggunakan 1 gram Fe-Co/mesoHZSM-5, gas sintesis komposisi A (15% CO, 30% H₂, 55% N₂), laju air gas sintesis 25 mL/menit, tekanan 20 bar. Variasi komposisi katalis (10Fe-90Co/mesoHZSM-5, 20Fe-80Co/mesoHZSM-5, 30Fe-70Co/mesoHZSM-5, 40Fe-60Co/mesoHZSM-5) dan variasi temperatur (225⁰C, 250⁰C, 275⁰C) digunakan dalam keseluruhan reaksi Fischer-Tropsch pada bagian ini. Regulator tekanan dipasang setelah reaktor untuk mempertahankan tekanan 20 bar. Sebagian fraksi hidrokarbon mengembun dalam *hot trap* dengan pada 40⁰C dan 20 bar. Fraksi hidrokarbon bertitik didih rendah akan terembunkan dalam *cold trap* (1-10⁰C, 1 bar).

3.3.3.2. Uji katalis Fe-Co/karbon aktif dengan variasi komposisi katalis dan temperatur

Pengujian kinerja katalis ini dilakukan dalam reaktor *fixed bed* kontinyu menggunakan 1 gram Fe-Co/karbon aktif, gas sintesis komposisi A (15% CO, 30% H₂, 55% N₂), laju air gas sintesis 25 mL/menit, tekanan 20 bar. Variasi komposisi katalis (10Fe-90Co/karbon aktif, 20Fe-80Co/karbon aktif, 30Fe-70Co/karbon aktif, 40Fe-60Co/ karbon aktif) dan variasi temperatur (225⁰C, 250⁰C, 275⁰C) digunakan dalam keseluruhan reaksi Fischer-Tropsch pada bagian ini. Regulator tekanan dipasang setelah reaktor untuk mempertahankan tekanan 20 bar. Sebagian fraksi hidrokarbon mengembun dalam *hot trap* dengan pada 40⁰C dan 20 bar. Fraksi hidrokarbon bertitik didih rendah akan terembunkan dalam *cold trap* (1-10⁰C, 1 bar). Prosedur pengujian katalis selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 3.7.

3.3.3.3. Uji katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dengan variasi berat katalis.

Pengujian kinerja katalis ini dilakukan dalam reaktor *fixed bed* kontinyu menggunakan katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5, gas sintesis komposisi B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂), laju air gas sintesis 25 mL/menit, temperatur 250°C, tekanan 20 bar. Variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram) digunakan dalam keseluruhan reaksi Fischer-Tropsch pada bagian ini. Regulator tekanan dipasang setelah reaktor untuk mempertahankan tekanan 20 bar. Sebagian fraksi hidrokarbon mengembun dalam *hot trap* dengan pada 40°C dan 20 bar. Fraksi hidrokarbon bertitik didih rendah akan terembunkan dalam *cold trap* (1-10°C, 1 bar). Prosedur pengujian katalis selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 3.7.



Gambar 3. 7. Prosedur penelitian sintesis Fischer-Tropsch menggunakan katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dan Fe-Co/karbon aktif

3.4. Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian

3.4.1. Sintesis Katalis Fe-Co/Karbon Aktif

Variabel Tetap

- Kondisi karbonisasi : 500⁰C, 2 jam
- Agen aktivasi : Asam fosfat (H₃PO₄) 85%
- Kondisi aktivasi steam : 105⁰C, 2 jam
- Kondisi aktivasi asam : 85⁰C, 1 jam
- Agen fungsionalisasi : Asam Nitrat (HNO₃) 65 %
- Kondisi fungsionalisasi : 80⁰C, 4 jam
- Loading katalis logam 10 %
- Metode impregnasi : *incipient wetness*

Variabel Berubah

- Urutan aktivasi =
 1. Steam-H₃PO₄-Karbonisasi (P1),
 2. Steam-Karbonisasi-H₃PO₄ (P2),
 3. Karbonisasi-H₃PO₄ (P3),
 4. H₃PO₄-Karbonisasi (P4)
- Dimensi bambu :
 1. *raschig ring* (OD 8-10 mm, ID 6-8 mm, tinggi 4-5 mm),
 2. serbuk
- Komposisi katalis =
 1. 0Fe-100Co/karbon aktif
 2. 10Fe-90Co/karbon aktif
 3. 20Fe-80Co/karbon aktif
 4. 30Fe-70Co/karbon aktif
 5. 40Fe-60Co/karbon aktif

3.4.2. Sintesis Fe-Co/HZSM-5 mesopori

Variabel tetap :

- Dimensi ZSM-5 : serbuk
- Kondisi kalsinasi (pembentukan mikropori) : 550⁰C, 5 jam

- Kondisi desilikasi : 70⁰C, 1 jam, konsentrasi agen 1 M
- Agen pembentukan fasa amorf : larutan 1 M HNO₃
- Kondisi pembentukan fasa amorf : 70⁰C, 2 jam
- Loading katalis logam : 10%
- Metode impregnasi : *incipient wetness*

Variabel berubah :

- Agen desilikasi :
 1. NaOH
 2. KOH
- Komposisi katalis =
 1. 10Fe-90Co/mesoHZSM-5
 2. 20Fe-80Co/mesoHZSM-5
 3. 30Fe-70Co/mesoHZSM-5
 4. 40Fe-60Co/mesoHZSM-5

3.4.3. Sintesis Fischer-Tropsch A

Variabel tetap :

- Reaktor kontinyu *fixed bed* (SS316, ID 10 mm, tebal 3 mm, panjang 40 cm)
- Massa katalis : 1 gram
- Kondisi reduksi : 1 bar, 400⁰C, 10 jam
- Kondisi reaksi FT : 20 bar
- Komposisi gas sintesis = komposisi A (15% CO, 30% H₂, 55% N₂)
- Laju alir gas : 25 mL/menit
- Kondisi *hot trap* : 30-40⁰C, 20 bar
- Kondisi *cold trap* : 0-10⁰C, 1 bar

Variabel berubah :

- Jenis katalis :
 1. 10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-70Co, 40Fe-60Co, 50Fe-50Co berpenyangga karbon aktif.
 2. 10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-80Co, 40Fe-60Co berpenyangga mesoHZSM-5.

- Temperatur reaksi FT = 225⁰C, 250⁰C, 275⁰C

3.4.4. Sintesis Fischer-Tropsch B

Variabel tetap :

- Reaktor kontinyu *fixed bed* (SS316, ID 10 mm, tebal 3 mm, panjang 40 cm)
- Kondisi reduksi : 1 bar, 400⁰C, 10 jam
- Kondisi reaksi FT : 250⁰C , 20 bar
- Jenis katalis : 10Fe-90Co/mesoHZSM-5
- Komposisi gas sintesis = komposisi B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂)
- Laju alir gas : 25 mL/menit
- Kondisi *hot trap* : 30-40⁰C, 20 bar
- Kondisi *cold trap* : 0-10⁰C, 1 bar

Variabel berubah :

- Massa katalis = 1 g; 1,2 g; 1,4 g; 1,6 g

3.5. Karakterisasi dan Analisis

Karakterisasi dan analisis dalam penelitian ini dilakukan terhadap material katalis dan produk-produk hasil reaksi yang dapat diuraikan sebagai berikut :

1. Karakterisasi karbon aktif meliputi
 - a. BET full isotherm digunakan untuk mengukur luas permukaan, diameter pori, volume pori pada karbon aktif. Uji ini dilakukan di Laboratorium Robotika, ITS Surabaya.
 - b. XRD digunakan untuk menentukan struktur kristal karbon aktif, yang dilakukan di Divisi Karakterisasi Material, ITS Surabaya.
 - c. FTIR digunakan untuk mengukur gugus fungsi yang melekat pada karbon aktif, yang dilakukan di Laboratorium Kimia MIPA, ITS Surabaya.
2. Karakterisasi Fe-Co/karbon aktif
 - a. XRD digunakan untuk melihat komponen logam (Fe dan Co) dan oksida logam yang berhasil terimpregnasi dalam katalis. Uji ini dilakukan di Divisi Karakterisasi Material, ITS Surabaya.

- b. EDX digunakan untuk mengukur komposisi katalis Fe dan Co yang terimpregnasi dalam karbon aktif.
- 3. Karakterisasi HZSM-5 mesopori
 - a. BET full isotherm digunakan untuk mengukur luas permukaan, diameter pori, volume pori HZSM-5 mesopori. Uji ini dilakukan di Laboratorium Robotika, ITS Surabaya.
 - b. XRD digunakan untuk menentukan struktur kristal HZSM-5 sebelum dan sesudah proses desilikasi. Uji ini dilakukan di Divisi Karakterisasi Material, ITS Surabaya.
- 4. Karakterisasi Fe-Co/mesoHZSM-5
 - a. XRD digunakan untuk melihat komponen logam (Fe dan Co) dan oksida logam yang berhasil terimpregnasi dalam katalis. Uji ini dilakukan di Divisi Karakterisasi Material, ITS Surabaya.
 - b. EDX digunakan untuk mengukur komposisi katalis Fe dan Co yang terimpregnasi dalam karbon aktif.
- 5. Analisis produk cair reaksi Fischer-Tropsch
 - a. GCMS digunakan untuk mengukur komposisi hidrokarbon yang terbentuk selama reaksi Fischer-Tropsch menggunakan katalis Fe-Co/karbon aktif maupun katalis Fe-Co/mesoHZSM-5. Uji ini dilakukan di PT. Gelora Djaja Surabaya dan Pusat Layanan Kimia LIPI Jakarta.
- 6. Analisis gas buang dari reaktor Fischer-Tropsch
 - a. GC-TCD digunakan untuk mengukur kadar CO sisa, CO₂ dan CH₄. Kadar CO sisa akan digunakan untuk menghitung konversi CO selama reaksi berlangsung dan kinetika reaksi (persamaan laju reaksi Fischer-Tropsch). Uji ini dilakukan di Laboratorium ADIN, Universitas Gajah Mada Yogyakarta.

3.6. Perhitungan Impregnasi dan Pemodelan Kinetika Reaksi

3.6.1. Perhitungan berat prekursor impregnasi

1. Perhitungan berat prekursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$W_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = \frac{BM_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}}{BA_{\text{Fe}}} \times \text{berat Fe} \times \frac{1}{\text{kemurnian prekursor}}$$

2. Perhitungan berat prekursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$W_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{BM_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{BA_{\text{Co}}} \times \text{berat Co} \times \frac{1}{\text{kemurnian prekursor}}$$

3. Perhitungan volume prekursor

- a. Volume prekursor = $W_{\text{karbon aktif}} \times \text{Volume pori rata-rata karbon aktif (BET)}$
- b. Volume prekursor = $W_{\text{mesoHZSM-5}} \times \text{Volume pori rata-rata HZSM-5 (BET)}$

3.6.2. Pemodelan Kinetika Reaksi

Persamaan laju reaksi FT dihitung menggunakan pendekatan korelasi persamaan laju sederhana yang tersedia dengan orde bilangan bulat (orde 1, orde 2 dan seterusnya) untuk menggambarkan reaksi permukaan (Levenspiel, 1999). Gas CO sebagai reaktan pembatas yang akan digunakan sebagai acuan dalam seluruh perhitungan kinetika, disimbolkan dengan symbol huruf A. Persamaan unjuk kerja reaktor *plug flow* yang mengandung partikel katalis berpori dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\frac{W}{F_A} = \int_0^{X_{A,out}} \frac{dX_A}{-r'_A}$$

Persamaan laju reaksi orde 1 digunakan sebagai asumsi awal untuk menguji data konversi gas CO dari gas luaran reaktor :

$$-r'_A = k' C_A$$

3.6. Rencana dan Jadwal Penelitian

Rencana, jadwal penelitian dan penyusunan disertasi yang akan dilakukan disajikan secara lengkap pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1. Jadwal kegiatan penelitian produksi biofuel melali sintesis Fischer-Tropsch berbasis katalis Fe-Co/karbon aktif dan Fe-Co/mesoHZSM-5

| No | Kegiatan | Tahun 2016 | | | | Tahun 2017 | | | | Tahun 2018 | | | | Tahun 2019 | | | | Tahun 2020 | |
|----|--|----------------|---|---|---|----------------|---|---|---|----------------|---|---|---|----------------|---|---|---|----------------|---|
| | | (triwulan ke-) | | | | (triwulan ke-) | | | | (triwulan ke-) | | | | (triwulan ke-) | | | | (triwulan ke-) | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 |
| 1 | Studi pustaka | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Penyusunan proposal penelitian | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Seminar proposal | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Persiapan bahan & alat pembuatan katalis | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | Pembuatan dan karakterisasi katalis Fe-Co/karbon aktif | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | Pembuatan dan karakterisasi katalis Fe-Co/HZSM-5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | Perancangan reaktor FT | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | Seminar kemajuan I | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | Uji katalis dalam sintesis FT (variasi katalis) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | Analisis produk biofuel dan gas sisa reaksi | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | Seminar Kemajuan II | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | Publikasi I (Jurnal Nasional) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 13 | Seminar Kemajuan III | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | Publikasi II (Seminar Internasional) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | Publikasi III (Korean Chemical Engineering Research) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 16 | Seminar Kemajuan IV | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 17 | Publikasi IV (Journal of Applied Engineering Science) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 18 | Analisis data dan penulisan laporan disertasi | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Seminar Kemajuan V | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 | Sidang tertutup | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | Sidang terbuka (promosi doktor) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Sintesis Katalis Fe-Co/Karbon Aktif

4.1.1. Sintesis Karbon Aktif dari Bambu

Pembuatan karbon aktif menggunakan kombinasi aktivasi kimia dan fisika dengan variasi urutan aktivasi meliputi : steam-karbonisasi- H_3PO_4 (P1), steam- H_3PO_4 -karbonisasi (P2), karbonisasi- H_3PO_4 (P3), dan H_3PO_4 -karbonisasi (P4). Luas permukaan, ukuran pori dan gugus fungsi merupakan parameter penting bagi karbon aktif yang akan digunakan sebagai penyangga katalis.

Luas permukaan, diameter dan volume pori diperoleh dari analisis BET yang divalidasi menggunakan uji adsorpsi terhadap metilen biru (Tabel 4.1). Hasil ini menunjukkan bahwa urutan aktivasi berpengaruh terhadap luas permukaan karbon aktif yang terbentuk. Luas permukaan karbon aktif terbesar diperoleh pada urutan aktivasi P3 dan P4 dengan luas permukaan berturut-turut sebesar $2173 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $2091,525 \text{ m}^2/\text{g}$. Sebagai penegasan terhadap uji luas permukaan pada karbon aktif hasil berbagai urutan aktivasi, dilakukan uji adsorpsi metilen biru. Besaran konsentrasi metilen biru yang terserap berbanding lurus dengan luas permukaan pada karbon aktif, namun tidak bisa membedakan penyerapan mikropori dan mesopori. Uji adsorpsi metilen biru pada karbon aktif menunjukkan kecenderungan yang sama yaitu urutan aktivasi P3 dan P4 menyerap metilen biru lebih banyak yang menandakan luas permukaan lebih besar. Luas permukaan yang sangat besar merupakan kelebihan dari karbon aktif yang dihasilkan menggunakan larutan H_3PO_4 85% sebagai agen aktivasi. Hasil ini menunjukkan hasil serupa dengan Ip, *et al* (2008) dan Cheung, *et al* (2006). Namun penggunaan kombinasi aktivasi steam dan asam dalam urutan aktivasi P1 dan P2, menghasilkan karbon aktif dengan luas permukaan yang jauh lebih kecil (berturut-turut $477,964$ dan $427,042 \text{ m}^2/\text{g}$). Proses penggelembungan (pemuaiian/ *swelling*) karena masuknya air ke dalam struktur karbon, mengakibatkan pengecilan ukuran pori yang sudah terbentuk, yang mengurangi volume pori sehingga mengakibatkan menurunnya luas permukaan. Pengecilan ukuran pori bersifat permanen sehingga akan bertahan meskipun sudah

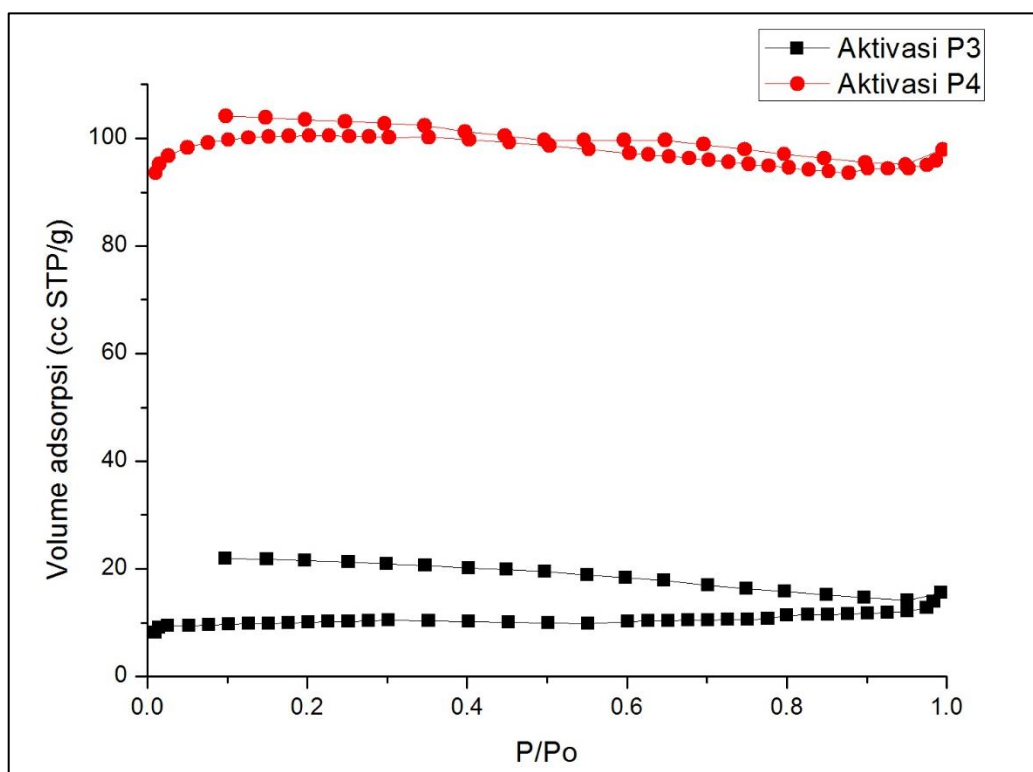
melalui karbonisasi dan pemanasan lanjutan. Penggunaan aktivasi kimia sebelum dan setelah karbonisasi (P3 dan P4) menunjukkan hasil yang identik dengan luas permukaan hampir sama. Pengujian lebih lanjut pada karbon aktif dengan urutan aktivasi P3 dan P4 menggunakan BET *full isotherm* dapat dilihat pada Tabel 4.2. Urutan aktivasi P3 menghasilkan diameter pori yang lebih besar (diameter 15,4 nm; volume mikropori 0,015 cc/g) dibandingkan urutan aktivasi P4 (diameter 10,1 nm; volume mikropori 0,149 cc/g). Profil isotherm gas N₂ yang ditunjukkan Gambar 4.1. menunjukkan karakteristik material yang mengandung mesopori. Urutan aktivasi P3 memberikan volume penyerapan yang lebih besar sehingga memiliki luasan mesopori yang lebih besar dibandingkan urutan aktivasi P4. Urutan perlakuan karbonisasi dan aktivasi asam tidak berpengaruh pada besarnya luas permukaan yang terbentuk. Distribusi pori pada Gambar 4.2. menunjukkan kecenderungan terbentuknya mesopori pada struktur karbon aktif. Karbon aktif yang dihasilkan pada urutan aktivasi P3 memiliki volume mikropori dan mesopori yang hampir sama yang ditunjukkan dengan besaran volume mikropori sebesar 0,015 cc/g sedangkan mesopori sebesar 0,009 cc/g. Aktivasi P3 berhasil memberikan distribusi mesopori lebih besar dibandingkan urutan aktivasi P4. Distribusi mesopori sebesar 93,71% untuk urutan aktivasi P3 dan 78,42% untuk urutan aktivasi P4. Bambu yang sudah diubah menjadi karbon sudah kehilangan material lain selain karbon dan menghasilkan struktur yang lebih lemah, sehingga lebih mudah diaktivasi oleh asam dengan memperbesar pori yang sudah ada. Aktivasi asam pada bambu kurang efisien karena bambu masih memiliki struktur yang rapat dengan sedikit pori, sehingga lebih sulit ditembus oleh larutan asam yang diberikan. Selanjutnya, karbon aktif dari urutan aktivasi P3 dan P4 akan digunakan lebih lanjut dalam pembuatan katalis Fe-Co/karbon aktif untuk mengetahui pengaruh ukuran pori terhadap karakteristik katalis yang dihasilkan.

Tabel 4.1. Perbandingan adsorpsi metilen biru dan BET berbagai kombinasi aktivasi

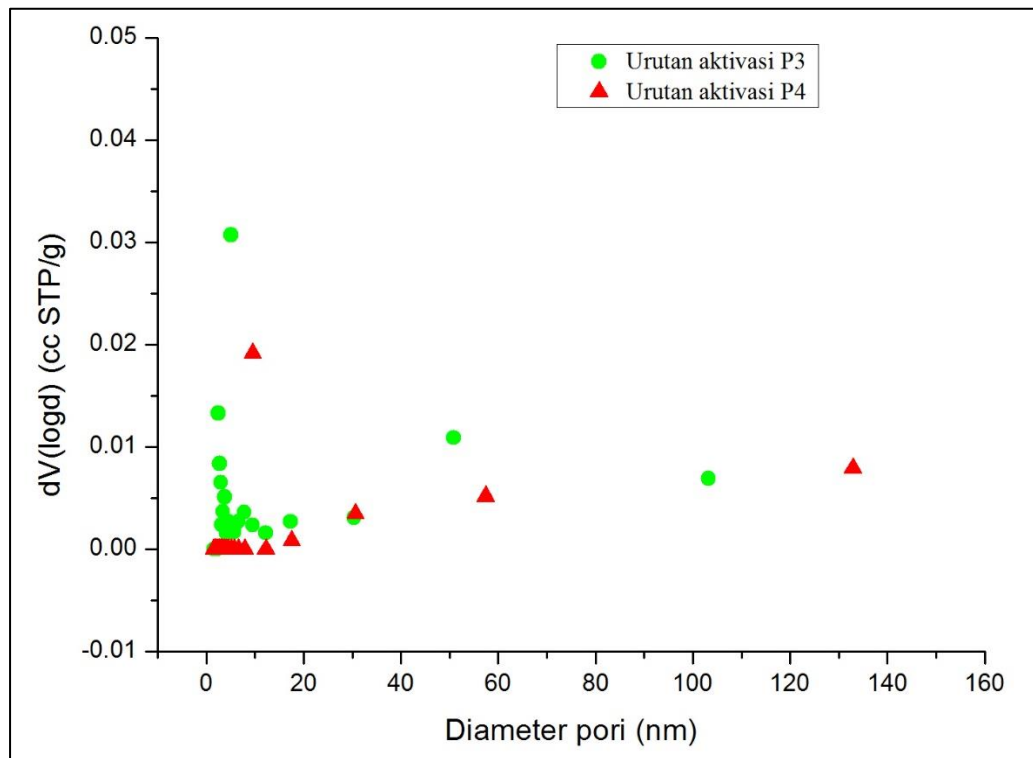
| Urutan Aktivasi | Waktu (menit) | Absorbansi terbaca | Konsentrasi Terserap (ppm) | Metilen terserap (%) | S _{BET} (m ² /g) |
|-----------------|---------------|--------------------|----------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| P1 | 60 | 0,942 | 4,8065 | 24,03 | 477,964 |
| P2 | | 0.957 | 4,5645 | 22,83 | 427,042 |
| P3 | | 0,041 | 19,3387 | 96,69 | 2173 |
| P4 | | 0,070 | 18,8710 | 94,36 | 2091,525 |

Tabel 4.2. Perbandingan hasil uji BET *full isotherm* pada karbon aktif dengan urutan aktivasi P3 dan P4

| Sampel | S _{total} m ² /g | V _{total} cc/g | V _{mikro} cc/g | V _{meso} cc/g | d _{average} nm |
|--------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| P3 | 2173 | 0.02402 | 0.015 | 0.00902 | 15.4107 |
| P4 | 2091.525 | 0.1514 | 0.149 | 0.0024 | 10.1103 |

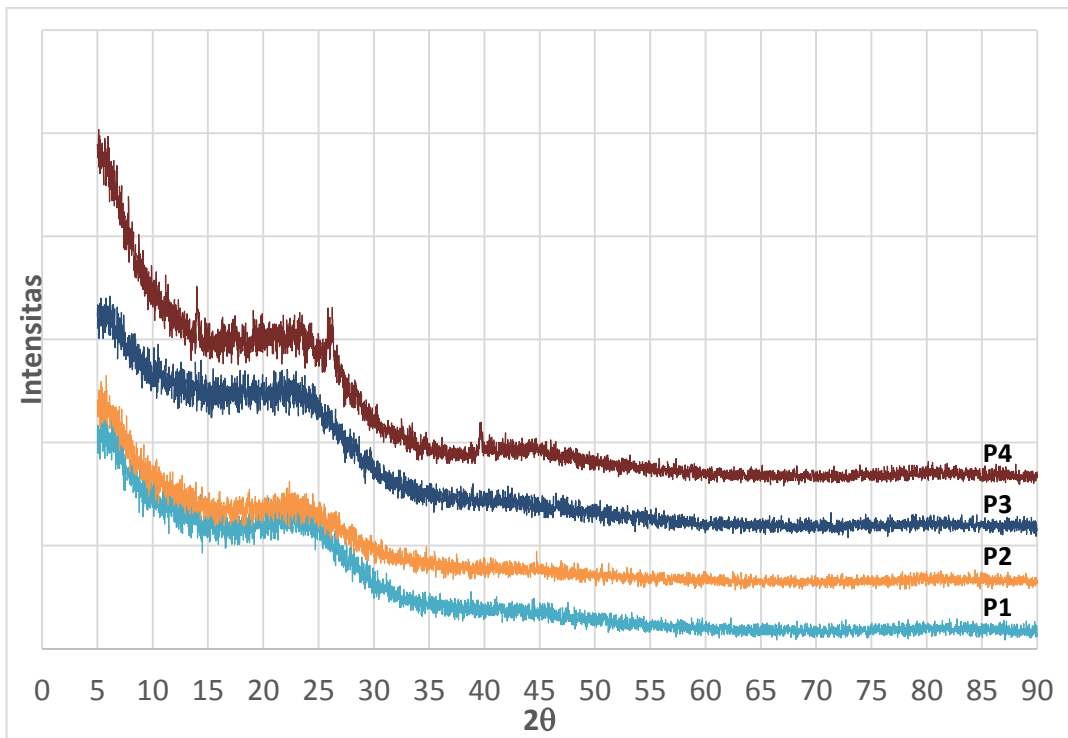


Gambar 4.1. Profil isoterm N₂ pada 77 K karbon aktif (urutan aktivasi P3 dan P4)

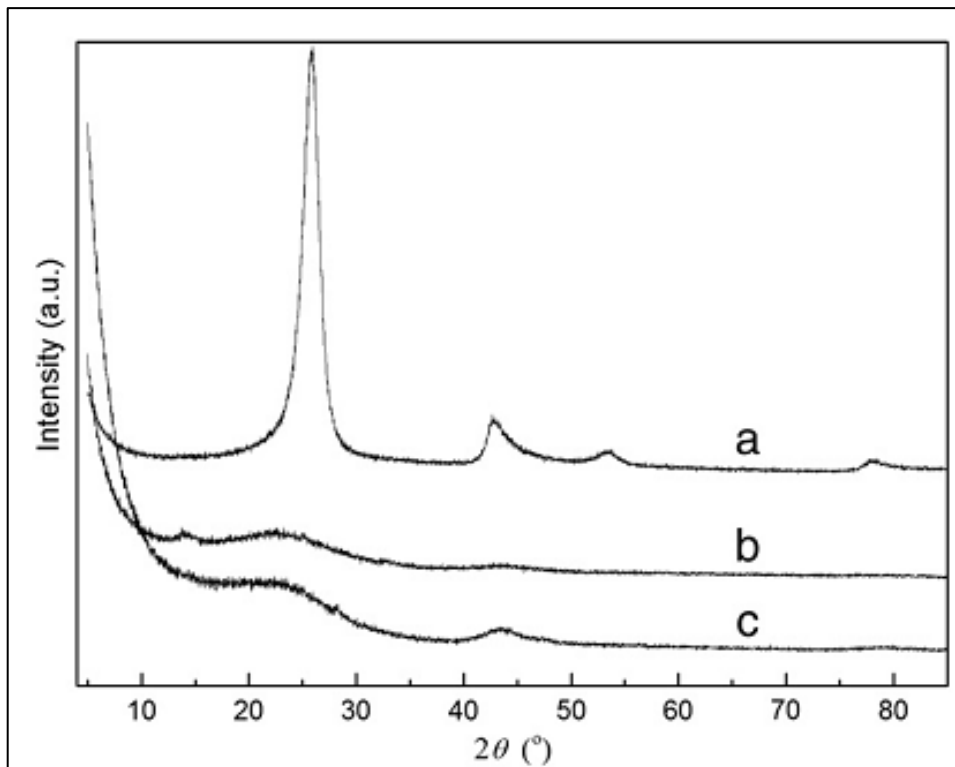


Gambar 4.2. Profil distribusi ukuran pori adsorpsi BJH pada karbon aktif (urutan aktivasi P3 dan P4)

Struktur kristal pada karbon aktif dianalisis menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*). Untuk mengetahui struktur kristal pada puncak tertentu, dilakukan pencocokan dengan database dari berbagai jurnal. Profil karbon aktif pada analisis XRD dengan variasi urutan aktivasi ditunjukkan pada Gambar 4.3. Pola spektra XRD karbon aktif yang terbentuk identik dengan pola spektra XRD karbon aktif hasil penelitian Fu et al (2013) seperti terlihat pada Gambar 4.4. Puncak tajam terjadi pada sudut difraksi 2θ di bawah 10° dan puncak landai berada pada sudut difraksi 2θ antara 20° dan 25° . Karbon aktif hasil berbagai urutan aktivasi memiliki profil XRD yang identik dan sudah menunjukkan spektra khas untuk karbon aktif.



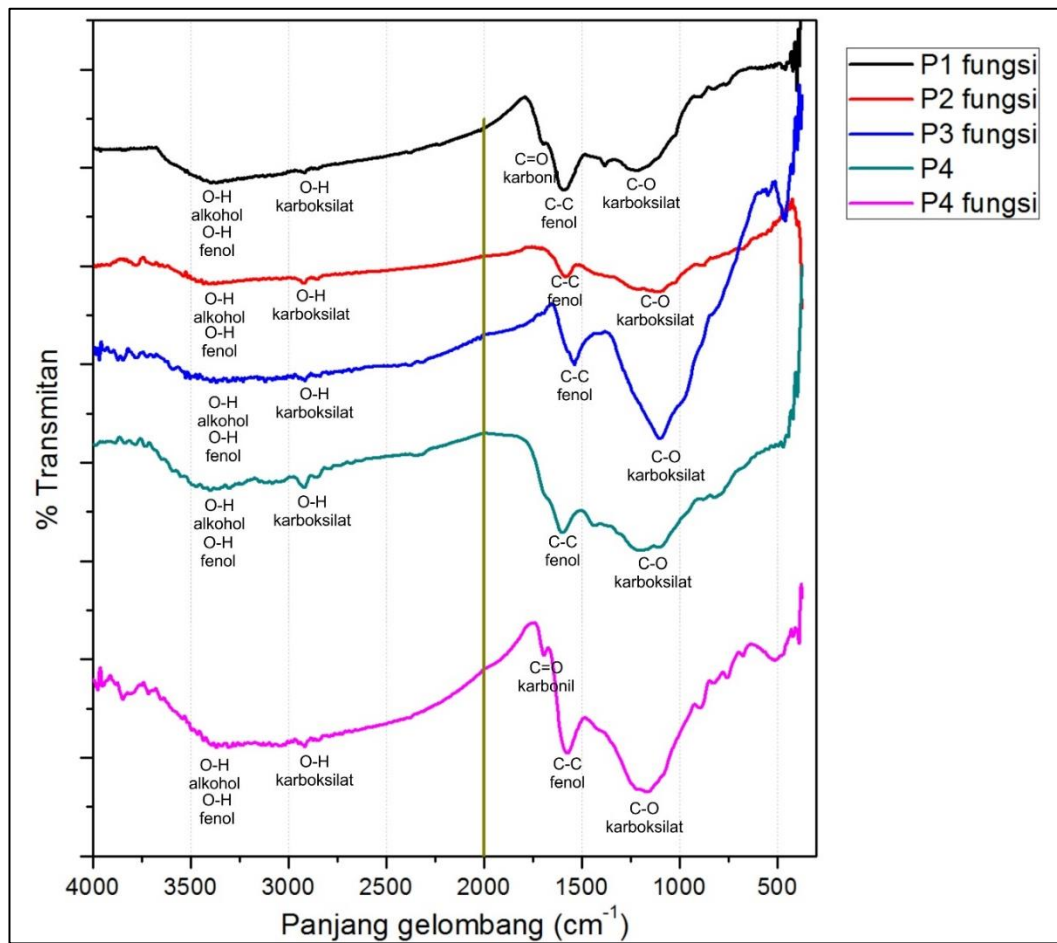
Gambar 4.3. Spektra XRD karbon aktif dengan variasi urutan aktivasi



Gambar 4.4. Spektra XRD karbon aktif (kurva c) (Fu et al, 2013)

4.1.2. Fungsionalisasi Karbon Aktif

Proses fungsionalisasi karbon aktif bertujuan untuk membentuk gugus oksigen pada permukaan karbon aktif sebagai lokasi pelekatan katalis logam saat impregnasi. Uji FTIR digunakan untuk mengetahui apakah gugus fungsi oksigen berhasil terbentuk setelah proses fungsionalisasi. Hasil uji FTIR karbon aktif bambu yang sudah difungsionalisasi dapat dilihat pada Gambar 4.5. Gugus fungsi oksigen yang terbentuk berupa gugus karboksilat, karbonil, alkohol dan fenol dengan besaran panjang gelombang puncak diringkas dalam Tabel 4.3. Sebelum fungsionalisasi, sudah terdapat gugus O-H karboksilat, O-H alkohol dan fenol karena proses aktivasi yang menggunakan asam lemah H_3PO_4 memungkinkan terbentuknya gugus fungsi meskipun kecil. Setelah fungsionalisasi, kehadiran gugus karbonil C=O karboksilat mempertegas dan melengkapi kehadiran gugus fungsi oksigen berupa asam karboksilat. Perbandingan spektra FTIR sebelum dan setelah fungsionalisasi dilakukan pada karbon aktif hasil aktivasi P4. Berdasarkan Gambar 4.5., gugus O-H fenol dan O-H karboksilat sudah terlihat pada spektra dengan luas area yang relatif kecil. Setelah fungsionalisasi, luas area kedua gugus tersebut semakin besar dan dipertegas dengan kehadiran C=O karbonil sehingga mempertegas kehadiran gugus karboksilat pada permukaan karbon aktif. Karbon aktif dengan urutan aktivasi P3 dan P4 menunjukkan luas area gugus karboksilat dan fenol yang jauh lebih besar dibandingkan P1 dan P2. Luas permukaan yang kecil pada P1 dan P2 (seperti yang ditunjukkan hasil uji BET) berpengaruh pada sedikitnya gugus fungsi yang terbentuk. Luas permukaan yang kecil akan memberikan sisi aktif yang kecil sehingga gugus fungsi yang terbentuk dibatasi oleh kondisi ini. Perlakuan P3 dan P4 yang memiliki luas permukaan sangat besar secara otomatis memberikan gugus fungsi yang besar pula. Perbandingan urutan aktivasi P3 dan P4 memberikan spektra yang identik dan hanya dibedakan oleh area gugus C=O karbonil dan luas area gugus O-H karboksilat dan O-H fenol yang lebih besar pada P4. Dari hasil uji FTIR ini, urutan aktivasi P4 memberikan hasil yang lebih baik karena gugus fungsi yang terbentuk lebih banyak dibandingkan urutan aktivasi yang lain.

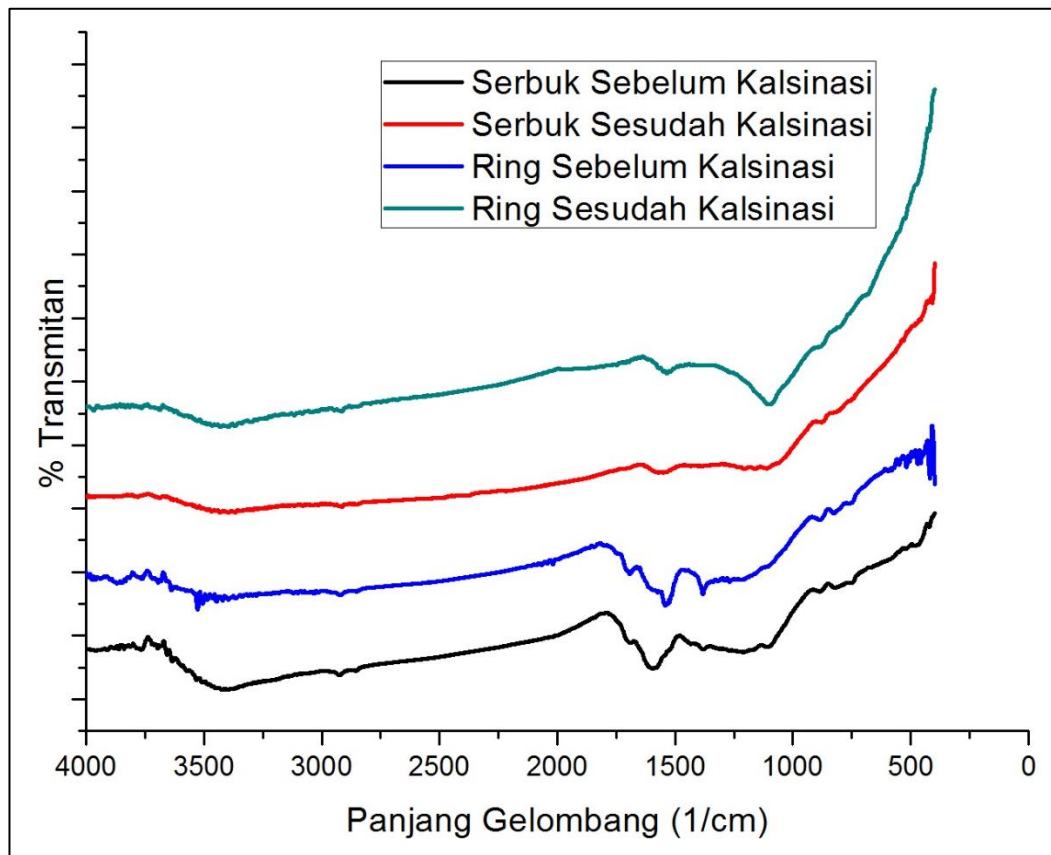


Gambar 4.5. Hasil uji FTIR karbon aktif terfungsionalisasi pada berbagai urutan aktivasi

Tabel 4.3. Gugus fungsi yang terbentuk setelah proses fungsionalisasi karbon aktif

| Urutan Aktivasi | peak (1/cm) | Luas Area | Gugus Fungsi (primer) | Gugus Fungsi (sekunder) |
|-----------------|----------------|----------------|------------------------|-------------------------|
| P1 fungsi | 1209,41 | 137,856 | C-O karboksilat | |
| | 1383,01 | 23,747 | C-C alkana | |
| | 1591,33 | 100,818 | C-C aromatik | C-C alkena |
| | 1695,49 | 43,535 | C=O karbonil | |
| | 2448,96 | 6,063 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 2916,47 | 13,246 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 3394,83 | 12,611 | O-H alkohol | O-H fenol |
| P2 fungsi | 1030,02 | 53,792 | C-O karboksilat | |
| | 1091,75 | 28,881 | C-O karboksilat | |
| | 1207,48 | 7,503 | C-O karboksilat | |
| | 1410,01 | 9,894 | C-C alkana | |
| | 1572,04 | 23,123 | C-C aromatik | C-C alkena |
| | 2850,88 | 24,502 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 2918,4 | 26,541 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 3371,68 | 12,915 | O-H alkohol | O-H fenol |
| P3 fungsi | 1101,39 | 283,9165 | C-O karboksilat | |
| | 1535,39 | 55,3799 | C-C aromatik | C-C alkena |
| | 2837,38 | 7,8607 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 2897,18 | 10,8244 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 3323,46 | 6,9519 | O-H alkohol | O-H fenol |
| P4 fungsi | 1165,04 | 176,678 | C-O karboksilat | |
| | 1217,12 | 155,406 | C-O karboksilat | |
| | 1572,04 | 98,333 | C-C aromatik | C-C alkena |
| | 1693,56 | 30,158 | C=O karbonil | |
| | 2916,47 | 31,138 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 3365,9 | 14,573 | O-H alkohol | O-H fenol |
| P4 | 1433,16 | 58,337 | C-C aromatik | C-C alkana |
| | 1599,04 | 263,331 | C-C aromatik | C-C alkena |
| | 2347,45 | 188,871 | C=N nitril | C=C alkana |
| | 2862,46 | 36,46 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 2918,4 | 43,682 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 3400,62 | 19,569 | O-H alkohol | O-H fenol |

Pengujian FTIR dilakukan pada sampel karbon aktif sebelum dan sesudah proses aktivasi fisika 700⁰C. Hal ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh proses aktivasi fisika 700⁰C terhadap gugus fungsi oksigen yang telah terbentuk. Selain itu, pengaruh perbedaan ukuran karbon aktif antara serbuk dan ring juga dipelajari dalam penelitian ini.



Gambar 4.6. Hasil uji FTIR fungsionalisasi karbon aktif serbuk dan ring sebelum dan sesudah aktivasi fisika (700°C selama 2 jam)

Ukuran material karbon aktif tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap keberadaan gugus fungsi oksigen yang terbentuk. Gambar 4.6. menunjukkan bahwa karbon aktif serbuk maupun ring menghasilkan jenis gugus fungsi yang sama (gugus karboksilat dan alkohol). Kuantitas gugus fungsi dapat dilihat dari luas area yang terbentuk (Tabel 4.4). Karbon aktif serbuk memberikan kuantitas gugus fungsi lebih banyak daripada karbon aktif ring. Permukaan karbon aktif serbuk lebih mudah diakses oleh asam nitrat sebagai oksidator kuat yang digunakan sebagai agen fungsionalisasi sehingga memperbesar peluang terbentuknya gugus fungsi oksigen pada sisi aktif katalis.

Perlakuan aktivasi fisika 700°C dalam atmosfer N_2 memberikan pengaruh terhadap degradasi gugus fungsi oksigen yang telah terbentuk selama proses fungsionalisasi. Gambar 4.6. menunjukkan bahwa beberapa gugus oksigen sudah terbentuk pada permukaan karbon aktif sebelum aktivasi fisika. Asam nitrat

merupakan oksidator kuat, akan mengoksidasi atom karbon sehingga karbon kehilangan elektron dan menjadi bermuatan positif sehingga karbon akan menarik anion seperti molekul oksigen untuk dan membentuk gugus oksida. Kuantitas dan jenis gugus fungsi yang terbentuk dapat dilihat pada Tabel 4.4. Gugus fungsi yang terbentuk setelah proses aktivasi fisika menjadi berkurang sehingga dapat disimpulkan bahwa proses aktivasi fisika akan menghilangkan gugus fungsi yang sudah ada (C=O karbonil) dan mengurangi kuantitas gugus fungsi yang sudah terbentuk (O-H karboksilat dan O-H karboksilat).

Tabel 4.4. Gugus Fungsi Karbon Aktif sebelum dan sesudah aktivasi fisika

| Urutan Aktivasi | peak (1/cm) | Area | Gugus Fungsi (primer) | Gugus Fungsi (sekunder) |
|-------------------------|-------------|---------|------------------------|-------------------------|
| Ring Sebelum Aktivasi | 1213.27 | 131.063 | C-O karboksilat | |
| | 1383.01 | 39.404 | C-H alkana | |
| | 1523.82 | 25.22 | C-C aromatik | C-C alkena |
| | 1575.89 | 8.243 | C-C aromatik | C-C alkena |
| | 1691.63 | 7.046 | C=O karbonil | |
| | 2852.81 | 28.305 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 2920.32 | 28.511 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 3462.34 | 9.27 | O-H alkohol | O-H fenol |
| Ring Sesudah Aktivasi | 1103.32 | 162.383 | C-O karboksilat | |
| | 1535.39 | 8.619 | C-C aromatik | C-C alkena |
| | 2852.81 | 21.288 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 2914.54 | 25.186 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 3396.76 | 11.6 | O-H alkohol | O-H fenol |
| Serbuk Sebelum Aktivasi | 1109.11 | 97.086 | C-O karboksilat | |
| | 1211.34 | 59.86 | C-O karboksilat | C-C alkena |
| | 1381.08 | 31.511 | C-H alkana | |
| | 1433.16 | 27.557 | C-H alkana | |
| | 1587.47 | 3.77 | C-C aromatik | C-C alkena |
| | 1693.56 | 39.842 | C=O karbonil | |
| | 2856.67 | 62.976 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 2924.18 | 35.21 | O-H karboksilat | C-H alkana |
| | 3400.62 | 18.749 | O-H alkohol | O-H fenol |
| Serbuk Sesudah Aktivasi | 1111.03 | 34.992 | C-O karboksilat | |
| | 1163.11 | 21.241 | C-O karboksilat | |
| | 1550.82 | 7.456 | C-C aromatik | C-C alkena |
| | 3396.76 | 12.189 | O-H alkohol | O-H fenol |

4.1.3. Impregnasi dan Reduksi

Impregnasi katalis logam Fe dan Co dilakukan pada karbon aktif ring dan serbuk. Impregnasi katalis logam pada karbon aktif ring dilakukan dengan metode perendaman karena struktur penyangga karbon aktif berupa cincin sehingga tidak memungkinkan untuk metode *incipient wetness impregnation*. Perubahan luas permukaan setelah impregnasi logam katalis Fe dan Co pada karbon aktif dapat dilihat pada Tabel 4.4. Penurunan luas permukaan yang cukup besar (lebih dari 50%) disebabkan karena radius pori karbon aktif cukup kecil (1-1,5 nm) sehingga tertutup oleh oksida logam yang berukuran besar. Reduksi yang sempurna akan menghasilkan logam bebas Fe dan Co yang berukuran kecil untuk masuk ke dalam pori karbon aktif (Fe = 0,126 nm; Co = 0,125 nm).

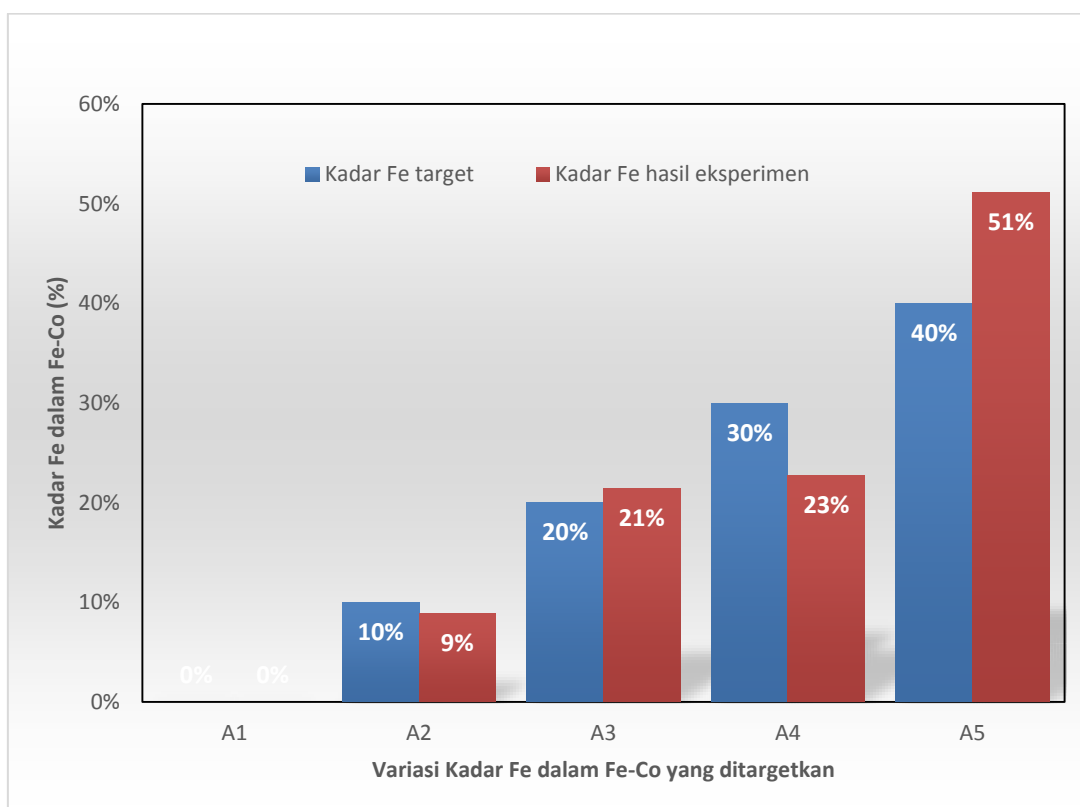
Tabel 4.5. Perbandingan luas permukaan karbon aktif sebelum dan sesudah impregnasi katalis logam (*loading* 10%, kadar Fe dalam Fe-Co sebesar 0%)

| Urutan Aktivasi | Luas Permukaan (m ² /g) | |
|-----------------|-------------------------------------|--------------------|
| | Sebelum Impregnasi | Setelah Impregnasi |
| P3 | 2173 | 807 |
| P4 | 2091,525 | 791 |

Impregnasi katalis logam Fe dan Co pada karbon aktif serbuk dilakukan dengan metode *incipient wetness impregnation* karena bentuk serbuk akan memberikan distribusi larutan katalis logam yang lebih merata pada seluruh permukaannya dibandingkan pada impregnasi pada penyangga karbon aktif ring. Hasil impregnasi pada karbon aktif ring menghasilkan logam Fe dan Co terimpregnasi yang sangat kecil, sehingga percobaan dilakukan kembali menggunakan karbon aktif serbuk dengan variasi larutan impregnasi 0, 10, 20, 30, 40% Fe dalam Fe-Co. Komposisi Fe dan Co dianalisis menggunakan EDX. Kadar Fe dalam Fe-Co berkisar antara 0 dan 51,12% (Tabel 4.6). Besaran ini tidak jauh berbeda dibandingkan dengan target kadar Fe dalam Fe-Co yang dibuat meskipun *loading* logam terimpregnasi relatif rendah (Gambar 4.7). Prosentase katalis logam Fe-Co terimpregnasi berkisar antara 26,59% sampai 63,58% (Tabel 4.7).

Tabel 4.6. Hasil analisis EDX pada berbagai variasi komposisi Fe pada katalis Fe-Co/Karbon aktif

| Variabel | | Impregnasi | | | | | | Hasil Eksperimen |
|----------|--------------------|----------------------------------|------|-------|----------------------------------|-------|-------|--------------------|
| Notasi | Fe dalam Fe-Co (%) | Berat logam dalam larutan (gram) | | | Berat logam terimpregnasi (gram) | | | Fe dalam Fe-CO (%) |
| | | Fe | Co | Fe-Co | Fe | Co | Fe-Co | |
| A1 | 0% | 0 | 0,4 | 0,4 | 0 | 0,198 | 0,198 | 0 |
| A2 | 10% | 0,04 | 0,36 | 0,4 | 0,009 | 0,097 | 0,106 | 8.90 |
| A3 | 20% | 0,08 | 0,32 | 0,4 | 0,033 | 0,120 | 0,152 | 21.46 |
| A4 | 30% | 0,12 | 0,28 | 0,4 | 0,038 | 0,128 | 0,165 | 22.72 |
| A5 | 40% | 0,16 | 0,24 | 0,4 | 0,13 | 0,124 | 0,254 | 51.12 |



Gambar 4.7. Perbandingan berat Fe dalam larutan dan berat Fe yang terimpregnasi pada penyangga karbon aktif

Tabel 4.7. Katalis logam terimpregnasi pada penyangga karbon aktif pada berbagai variasi komposisi Fe dalam Fe-Co

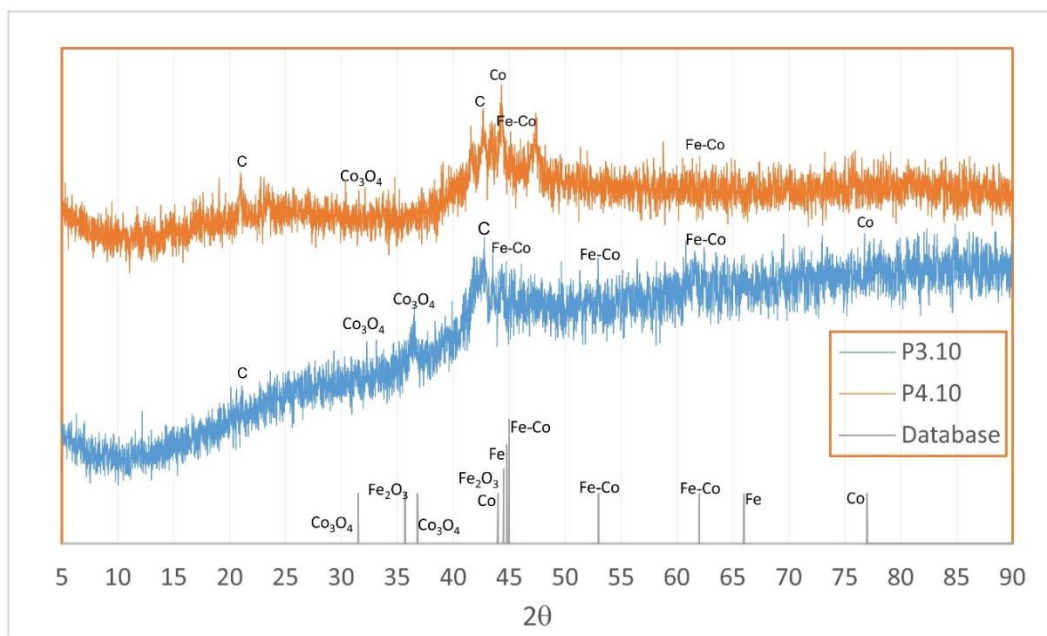
| Notasi | Fe dalam Fe-Co (%) | Katalis logam terimpregnasi (%) | | |
|--------|--------------------|---------------------------------|-------|-------|
| | | Fe | Co | Fe-Co |
| A1 | 0% | 0.00 | 49.56 | 49.56 |
| A2 | 10% | 23.67 | 26.92 | 26.59 |
| A3 | 20% | 40.83 | 37.36 | 38.06 |
| A4 | 30% | 31.28 | 45.61 | 41.31 |
| A5 | 40% | 81.25 | 51.79 | 63.58 |

Karbon aktif ring terimpregnasi direduksi untuk mendapatkan katalis logam pada permukaan karbon aktif. Analisis XRD digunakan untuk mengamati hasil reduksi yang diwakili oleh sampel P3 dengan komposisi katalis 10Fe-90Co (P3.10) dan sampel P4 dengan komposisi katalis 10Fe-90Co (P4.10) dengan hasil yang ditunjukkan pada Gambar 4.8.

Database yang digunakan berdasarkan database dari Tavasoli *et al* (2009). Spektrum karbon terbaca pada 25° dan 43° . Impregnasi Fe dan Co secara bersamaan membentuk paduan logam Fe-Co yang memiliki spektrum tersendiri pada 45° , 53° dan 62° . Spektrum XRD menunjukkan sudah terbentuknya Fe-Co pada katalis dengan kadar Fe dalam Fe-Co sebesar 10%, meskipun *peak* yang terbentuk relatif kecil. Keberadaan Co juga ditunjukkan pada 44° dan 77° sedangkan Fe tidak ditemukan pada spektrum XRD. Jumlah Fe yang hanya 10% telah habis bergabung dengan Co sehingga tidak ditemukan lagi dalam bentuk Fe, sedangkan Co terbaca dalam spektrum XRD karena jumlahnya lebih banyak sehingga masih menyisakan Co murni. Keberadaan oksida Fe_2O_3 dan Co_3O_4 menunjukkan bahwa proses reduksi belum sempurna sehingga diperlukan perbaikan/modifikasi agar sisa oksida dapat ditekan sekecil mungkin.

Tabel 4.8. Database uji XRD impregnasi Fe dan Co pada karbon aktif

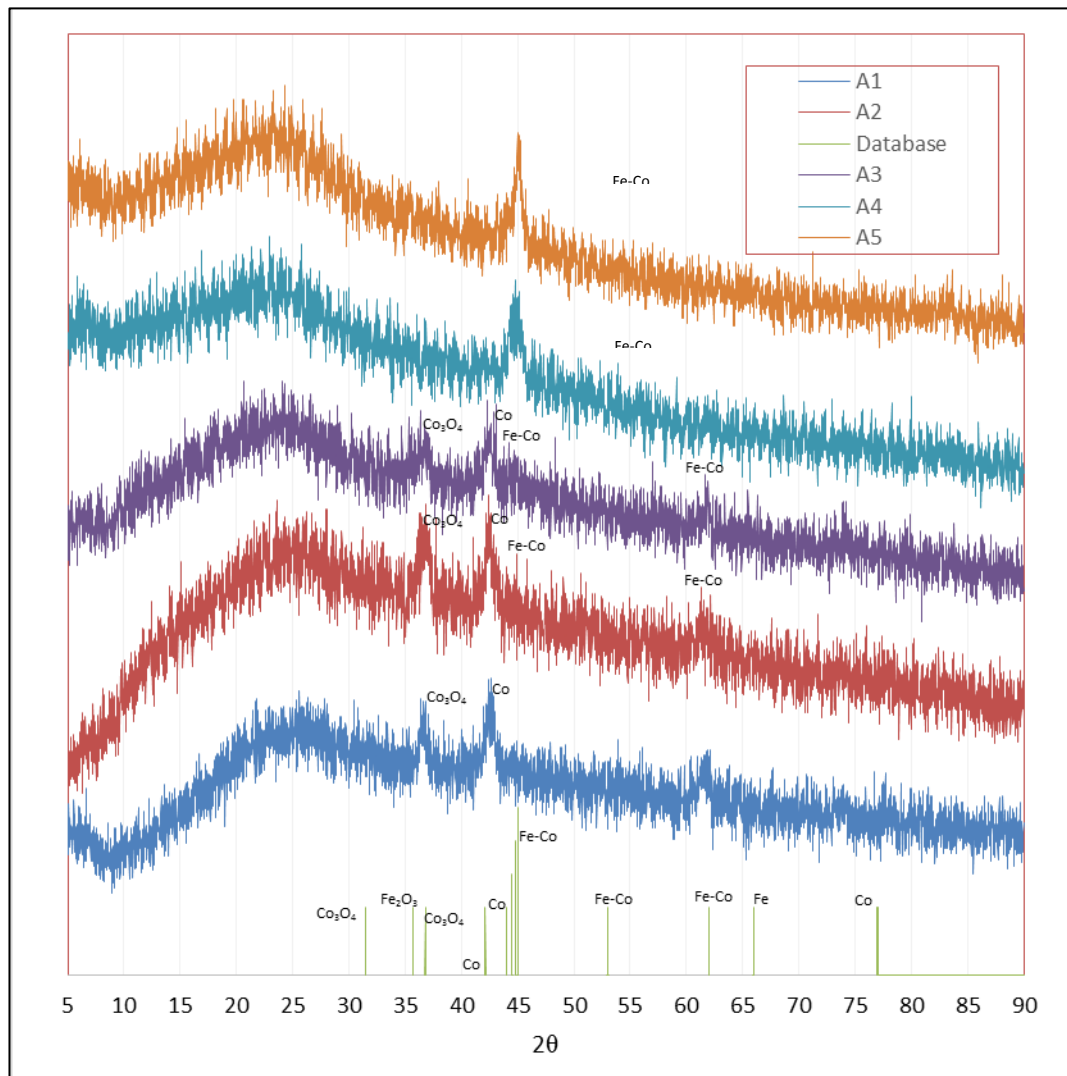
| Komponen | 2θ Tavasoli (2009) | 2θ Sonal (2017) | 2θ Ali (2011) |
|--------------------------------|---|---|--|
| CNT | 25 ⁰ ; 43 ⁰ | | |
| Al ₂ O ₃ | | | 46°; 66° |
| Co ₃ O ₄ | 31,5 ⁰ ; 36,8 ⁰ | 19,7 ⁰ ; 31,6 ⁰ ; 37,3 ⁰ ; 39 ⁰ ; 45 ⁰ ,2 ⁰ ; 59,8 ⁰ ; 65,7 ⁰ | 28.5°, 34°, 35.5°, 42°, 53°, 62.5°; 66° |
| Fe ₂ O ₃ | 35,7 ⁰ ; 44,5 ⁰ | 33 ⁰ ; 39 ⁰ ; 56,14 ⁰ | 16°, 28.5°, 35°, 44°, 51°, 56.5°, 61° |
| Co | 44 ⁰ ; 77 ⁰ | 42,12 ⁰ ; 45,24 ⁰ | |
| Fe | 44,8 ⁰ ; 66 ⁰ | | |
| Fe-Co | 45 ⁰ ; 53 ⁰ ; 62 ⁰ | 45 ⁰ ; 65 ⁰ | |
| CoO | | 65,5 ⁰ dan 75,5 ⁰ | |



Gambar 4.8. Spektra XRD katalis logam terimpregnasi pada karbon aktif hasil reduksi

Reduksi katalis logam terimpregnasi pada karbon aktif serbuk menghasilkan spektra XRD seperti ditunjukkan pada gambar 4.9. Paduan logam Fe-Co dan Co bebas pada katalis Fe-Co/karbon aktif sudah terbentuk pada semua variasi yang dikerjakan. Namun masih ditemukan adanya senyawa oksida seperti Fe₂O₃ dan CO₃O₄. Adanya kandungan Fe₂O₃ dan CO₃O₄ pada katalis Fe-Co/karbon aktif menunjukkan bahwa proses reduksi senyawa oksida menjadi logam belum

berjalan secara sempurna. Laju alir gas hidrogen yang terlalu besar dan sistem pemanasan yang kurang sempurna tidak mampu memanaskan gas hidrogen sebagai agen reduksi mencapai temperatur 400°C . Paduan logam Fe-Co mayoritas terbentuk pada 30Fe-70Co dan 40Fe-60Co (variasi A4 dan A5). Perbandingan berat Fe dan Co yang hampir sama memberikan jumlah yang cukup untuk pembentukan paduan Fe-Co yang lebih banyak dibandingkan variasi A1, A2 dan A3 (0Fe-100Co, 10Fe-90Co dan 20Fe-80Co). Variasi A1, A2 dan A3 masih menyisakan logam bebas Co dalam jumlah yang cukup besar. Variasi A4 dan A5 tidak menyisakan oksida Fe_2O_3 dan Co_3O_4 pada katalis dibandingkan variasi lainnya.



Gambar 4.9. Hasil analisis XRD pada berbagai variasi kadar Fe dalam Fe-Co/karbon aktif pada katalis setelah impregnasi dan reduksi dengan hidrogen pada 400°C selama 10 jam.

4.2. Sintesis Katalis Fe-Co/mesoHZSM-5

4.2.1. Sintesis HZSM-5 mesopori

Garam amonium ZSM-5 (rasio Si/Al = 40) dikonversi menjadi HZSM-5 mikropori melalui proses kalsinasi pada 550⁰C selama 5 jam dengan aliran udara. Pembentukan struktur mesopori dilakukan melalui proses desilikasi. Desilikasi merupakan proses pengurangan silikon pada kerangka zeolit. Secara teori, silikon dan aluminium dalam kerangka zeolit dapat larut dalam basa kuat (NaOH dan KOH). Namun Si lebih banyak larut dalam NaOH dan KOH membentuk Si(OH)₄. Aluminium lebih sedikit larut dalam larutan basa kuat karena muatan negatif pada tetrahedral aluminium membatasi interaksi Al dan basa kuat. Proses desilikasi akan menurunkan rasio Si/Al pada HZSM-5 (Groen et al, 2007). Desilikasi HZSM-5 mikropori dilakukan dengan menambahkan larutan NaOH dan KOH 1M, diaduk pada 70⁰C selama 1 jam. Filtrat dipisahkan dari kristalit HZSM-5 menggunakan filtrasi vakum pada tekanan 0,4 bar, selanjutnya sampel dicuci, difiltrasi berulang sampai pH netral. Sampel didiamkan 24 jam pada 50⁰C dan dikeringkan pada 120⁰C selama 12 jam, selanjutnya dikalsinasi pada 550⁰C selama 5 jam. Perlakuan terakhir menghasilkan HZSM-5 mesopori. Untuk mengetahui efektivitas pembentukan mesopori, dilakukan analisis BET dan XRD.

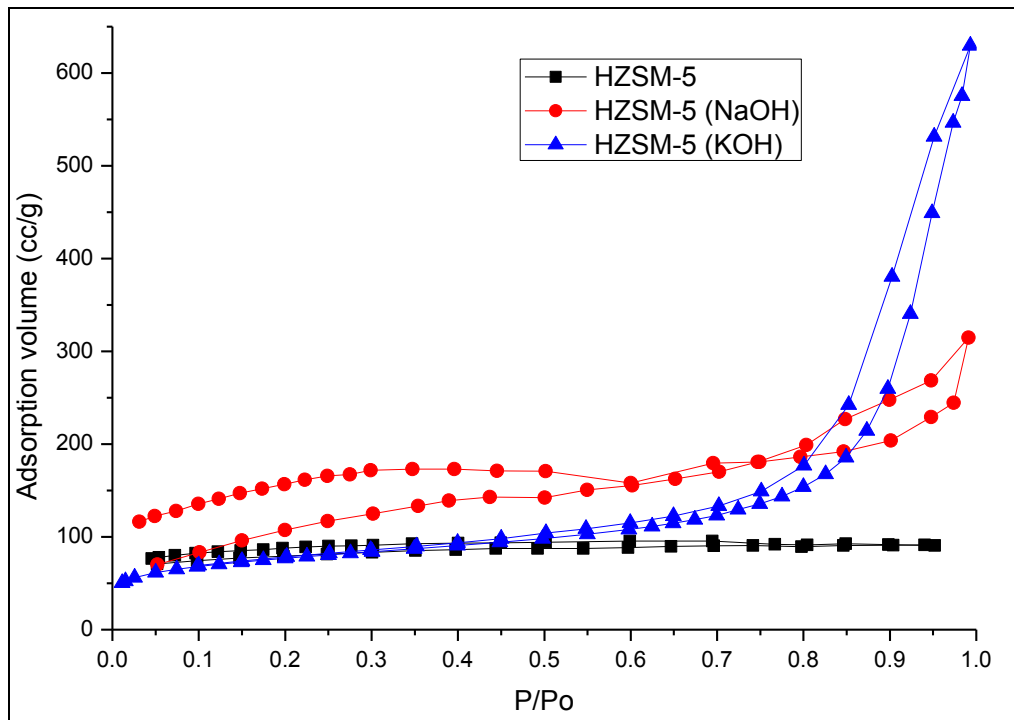
Analisis BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) digunakan untuk menentukan luas permukaan, ukuran pori dan isoterm adsorpsi pada HZSM-5 mikropori dan mesopori yang dihasilkan. Kondisi mesopori tercapai apabila diameter pori berada di kisaran 2-50 nm. Hasil uji BET terhadap HZSM-5 mikropori dan HZSM-5 mesopori disajikan pada Tabel 4.9. Selama proses desilikasi dengan larutan NaOH, diameter pori mengalami kenaikan dari 3,4-12,4 nm menjadi 6,1-147,6 nm. Volume mesopori juga mengalami kenaikan cukup besar dari 0,0161 menjadi 0,3496 cc/g. Luas permukaan pori naik dari 266,288 menjadi 526,035 cc/g. Gambar 4.10 menunjukkan profil adsorpsi isoterm N₂ pada HZSM-5 sebelum dan sesudah proses desilikasi. Profil HZSM-5 menunjukkan volume adsorpsi yang kecil dan cenderung konstan pada berbagai tekanan, yang merupakan konfirmasi karakter mikropori. Karakter mesopori pada HZSM-5 hasil desilikasi NaOH dan KOH ditunjukkan dengan kenaikan volume adsorpsi gas N₂ dengan kenaikan tekanan. Hal ini

merupakan indikasi pembentukan sistem pori gabungan antara mikropori dan mesopori.

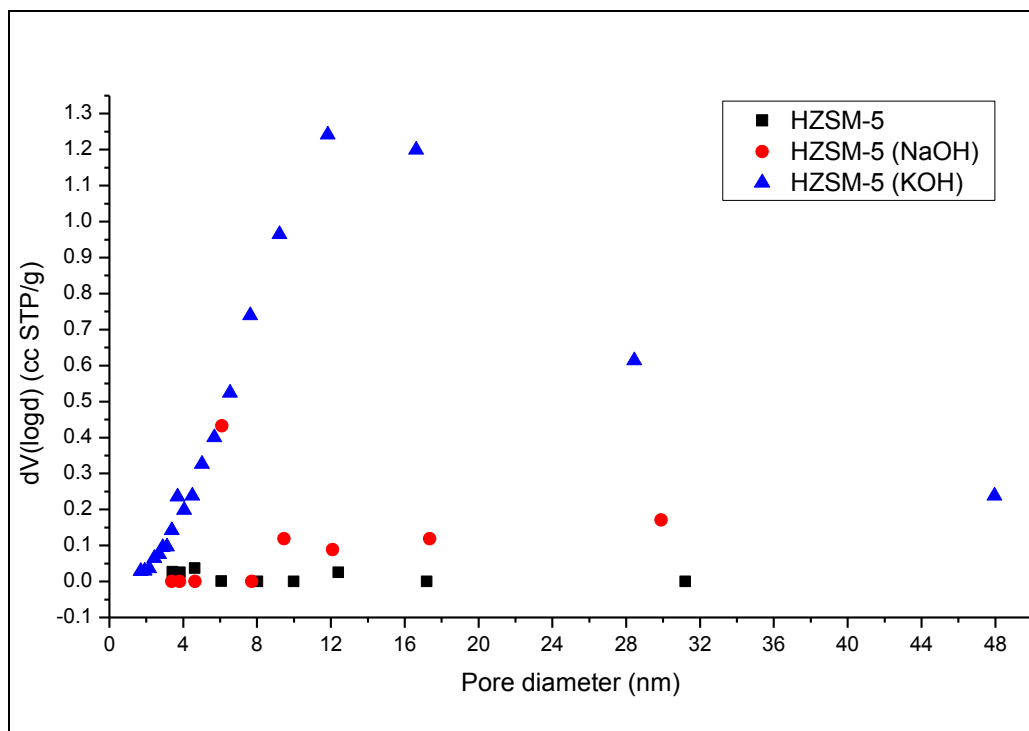
Awalnya, HZSM-5 hasil kalsinasi sudah memiliki struktur mesopori meskipun distribusinya kecil. Volume mesopori meningkat dari 0,0161 cc/g menjadi 0,3496 cc/g (desilikasi NaOH) dan menjadi 0,8887 cc/g (desilikasi KOH). Volume mesopori hasil desilikasi KOH lebih besar dibandingkan desilikasi NaOH karena KOH melarutkan lebih banyak Si pada struktur HZSM-5. Pembentukan mesopori yang ditunjukkan dengan kenaikan volume mesopori tersebut disebabkan ion OH⁻ alkali yang berikatan secara selektif pada kerangka silikon (Groen *et al.*, 2005). Berdasarkan Tabel 4.10, rasio Si/Al yang dihasilkan juga mengalami penurunan dari bahan baku awal (amonium ZSM-5) yang sebesar 40 menjadi 27,9832 setelah kalsinasi membentuk HZSM-5, kemudian mengalami penurunan lebih lanjut menjadi 22,1059 pada desilikasi NaOH dan menjadi 16,3032 pada desilikasi KOH. Kekuatan basa KOH (pK_b = 0,5) lebih besar dibandingkan NaOH (pK_b = 0,2) sehingga larutan KOH lebih kuat dalam hal melarutkan Si dalam kerangka struktur zeolit HZSM-5. Semakin besar pK_b, semakin banyak ion OH⁻ yang terlepas dan melarutkan Si pada kerangka zeolit HZSM-5 dan menghasilkan volume mesopori yang lebih besar.

Tabel 4.9. Perbandingan hasil uji BET untuk luas dan volume pori pada HZSM-5, mesoHZSM-5 (NaOH) dan mesoHZSM-5 (KOH)

| Sampel | S _{total} m ² /g | V _{total} cc/g | V _{mikro} cc/g | V _{meso} cc/g | d _{meso} nm |
|--------------------|---|----------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| HZSM-5 | 266.288 | 0.1401 | 0.124 | 0.0161 | 3.4-12.4 |
| meso-HZSM-5 (NaOH) | 526.035 | 0.4866 | 0.137 | 0.3496 | 6.1-147.6 |
| meso-HZSM-5 (KOH) | 258.47 | 0.9737 | 0.085 | 0.8887 | 1.7-99.8 |



Gambar 4.10. Profil isoterm N₂ pada 77 K HZSM-5, mesoHZSM-5 (NaOH) dan mesoHZSM-5 (KOH)

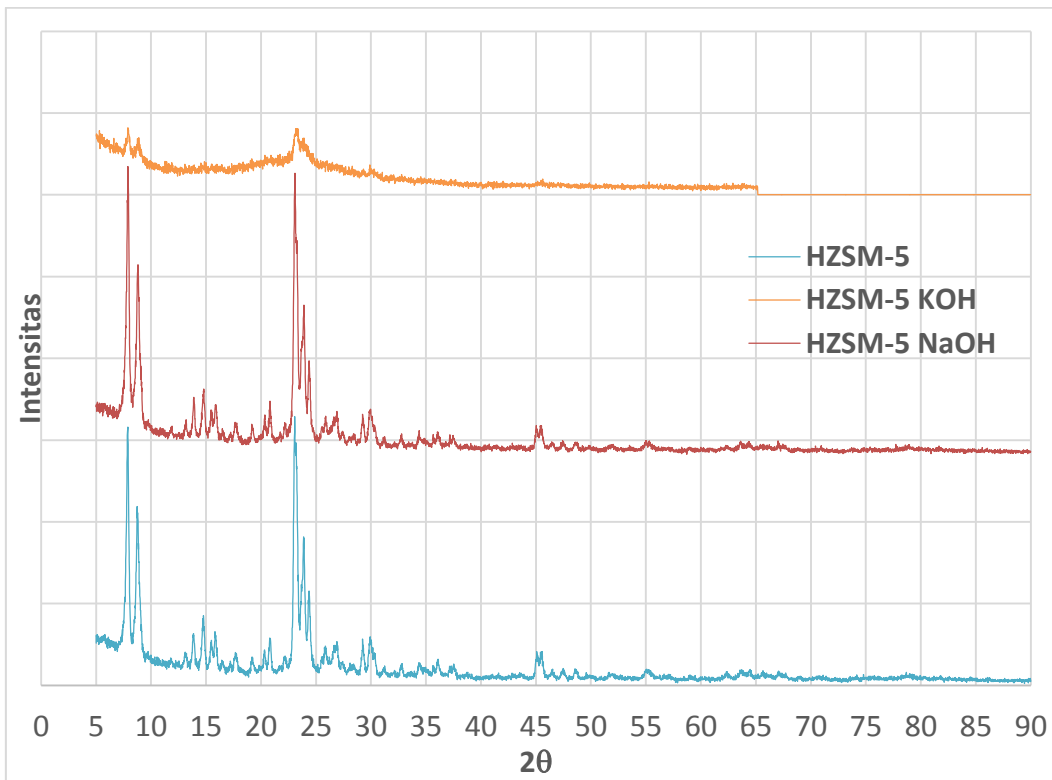


Gambar 4.11. Profil distribusi ukuran pori adsorpsi BJH pada HZSM-5, meso-HZSM-5 (NaOH) dan meso-HZSM-5 (KOH)

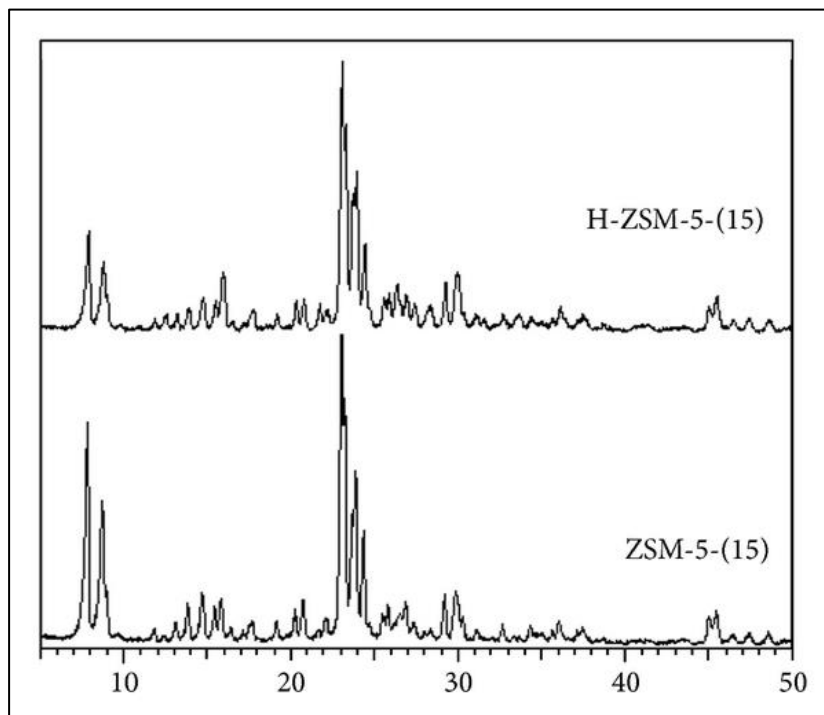
Tabel 4.10. Rasio Si/Al pada HZSM-5 sebelum dan setelah desilikasi NaOH dan KOH (Uji EDX)

| Sampel | Unsur | % Berat rata-rata | Rasio Si/Al |
|--------------------|-------|-------------------|-------------|
| HZSM-5 | O | 39.7900 | 27.9832 |
| | Al | 2.0775 | |
| | Si | 58.1350 | |
| meso-HZSM-5 (NaOH) | O | 37.8425 | 22.1059 |
| | Al | 2.6900 | |
| | Si | 59.4650 | |
| meso-HZSM-5 (KOH) | O | 38.3575 | 16.3032 |
| | Al | 3.5625 | |
| | Si | 58.0800 | |

Pengujian XRD dilakukan untuk menganalisis kristalinitas dan jenis komponen berdasarkan sudut 2θ pada spektra difraksi sinar-X. Pengujian XRD dilakukan pada HZSM-5 mikropori, HZSM-5 mesopori (desilikasi NaOH dan KOH) serta Fe-Co/HZSM-5 hasil impregnasi dan reduksi. Perbandingan kristalinitas HZSM-5 mikropori, HZSM-5 mesopori (desilikasi NaOH dan KOH) dapat dilihat pada Gambar 4.12. Kristalinitas HZSM-5 mikropori dan HZSM-5 mesopori (desilikasi NaOH) menunjukkan pola spektra yang identik dengan puncak-puncak tajam terbentuk pada sudut 2θ sebesar $7,89^{\circ}$; $8,08^{\circ}$; 23° ; $23,27^{\circ}$ dan $23,91^{\circ}$. Spektra ZSM-5 dan HZSM-5 standar ditunjukkan pada Gambar 4.13. dengan area puncak-puncak tajam terjadi pada kisaran sudut 2θ sebesar $7-8^{\circ}$ dan $23-24^{\circ}$ yang merupakan puncak khas HZSM-5 (Al-Thawabeia and Hodali, 2015). Hasil ini menunjukkan bahwa desilikasi HZSM-5 menggunakan larutan NaOH 1 M tetap mempertahankan struktur kristal seperti semula. Fenomena yang berbeda ditunjukkan hasil desilikasi HZSM-5 menggunakan larutan KOH 1 M. Meskipun puncak-puncak spektra memiliki posisi sudut 2θ yang sama dengan spektra sebelumnya, namun intensitasnya jauh lebih kecil. Hal ini menunjukkan kristalinitas HZSM-5 yang didesilikasi dengan larutan KOH menurun cukup besar karena penyerapan Si yang cukup besar yang ditunjukkan dengan penurunan rasio Si/Al dari 40 menjadi 16,3032 seperti ditunjukkan pada Tabel 4.10.



Gambar 4.12. Spektra XRD pada HZSM-5, mesoHZSM-5 (NaOH) dan mesoHZSM-5 (KOH)



Gambar 4.13. Spektra ZSM-5 dan HZSM-5 (Al-Thawabeia & Hodali, 2015)

Pembentukan fase amorf pada fraksi mesopori HZSM-5 menggunakan larutan HNO_3 1 M pada 70°C selama 2 jam pengadukan. Selanjutnya, sampel dicuci dengan air deionisasi, dikeringkan dan dikalsinasi dengan prosedur yang sama pasca proses desilikasi di atas. Terbentuknya fasa amorf ditandai dengan spektra XRD dengan puncak-puncak tajam yang tersebar pada semua sudut 2θ seperti ditunjukkan Gambar 4.12.

4.2.2. Impregnasi dan Reduksi

Impregnasi logam Fe dan Co dilakukan menggunakan metode *incipient wetness impregnation* (IW) dengan larutan prekursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Agar proses impregnasi optimal, volume larutan yang dibuat sama dengan volume pori yang besarnya diperoleh pada analisis BET pada Tabel 4.9. Kedua larutan garam dicampurkan berdasarkan kadar Fe dalam campuran Fe-Co. Campuran larutan garam diinjeksi menggunakan *syringe* secara perlahan dan diaduk dalam *hotplate magnetic stirrer* dengan kecepatan rendah. Homogenitas campuran dapat diamati dari perubahan warna dari putih menjadi coklat kehitaman yang merata pada semua bagian zeolit HZSM-5. *Loading* campuran katalis Fe dan Co sebesar 10% terhadap HZSM-5 mesopori. Kadar Fe dalam Fe-Co divariasikan 10, 20, 30, 40 dan 50% yang selanjutnya dilakukan uji XRF untuk mengetahui komposisi logam Fe dan Co yang terimpregnasi pada HZSM-5 mesopori tersebut. Pengujian dengan X-Ray Fluorescence (XRF) dapat digunakan untuk menentukan komposisi dari unsur-unsur suatu material. Teknik pengujian ini sangat cepat dan tidak merusak material dan sampel yang diuji, selain itu teknik pengujian ini dipilih untuk diaplikasikan di lapangan dan industri untuk kontrol suatu material. Tabel 4.11 menunjukkan data hasil pengujian XRF pada sampel hasil impregnasi katalis logam pada berbagai variasi konsentrasi logam Fe dalam campuran Fe-Co.

Tabel 4.11. Komposisi Fe dan Co hasil impregnasi berdasarkan uji XRF

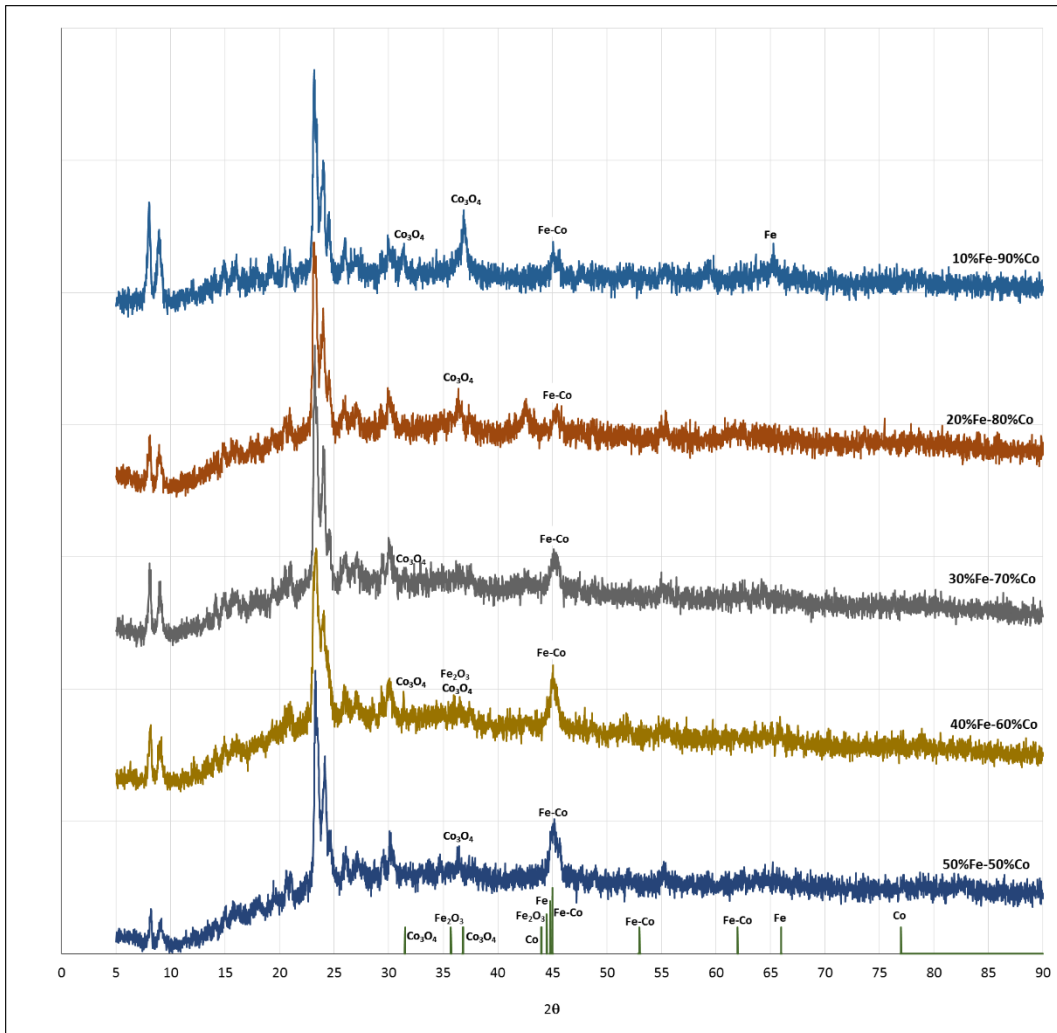
| Agen Desilikasi | Kadar Fe dalam Fe-Co | Hasil Uji XRF | | | |
|-----------------|----------------------|---------------|--------|------------------------|------------------------|
| | | Fe | Co | Kadar Fe Terimpregnasi | Kadar Co Terimpregnasi |
| NaOH | 10% | 4.150 | 26.800 | 13.41% | 86.59% |
| | 20% | 11.000 | 51.430 | 17.62% | 82.38% |
| | 30% | 15.800 | 45.230 | 25.89% | 74.11% |
| | 40% | 21.400 | 40.000 | 34.85% | 65.15% |
| | 50% | 27.100 | 33.300 | 44.87% | 55.13% |
| KOH | 10% | 1.805 | 16.198 | 10.03% | 89.97% |
| | 20% | 3.219 | 14.149 | 18.53% | 81.47% |
| | 30% | 4.818 | 12.146 | 28.40% | 71.60% |
| | 40% | 6.512 | 10.897 | 37.40% | 62.60% |
| | 50% | 8.841 | 9.365 | 48.56% | 51.44% |

Sampel mesoHZSM-5 (NaOH) dengan berbagai variasi impregnasi sudah mengalami proses pengujian XRF dan hasil pengujian terlihat pada Tabel 4.11. Berdasarkan dari hasil uji XRF, dapat dibandingkan konsentrasi Fe yang diinginkan dan didapatkan. Kadar Fe terimpregnasi dalam campuran Fe-Co berturut-turut 13,41%, 17,62%, 25,89%, 34,85%, 44,87%. Hasil ini sesuai dengan variasi kadar Fe dalam Fe-Co yang dibuat meskipun kadar Fe sedikit lebih kecil dari kadar yang dibuat. Penyerapan larutan Fe-nitrat lebih kecil dibandingkan penyerapan Co-nitrat pada pori HZSM-5 mesopori sehingga kadar Fe yang diperoleh lebih kecil dari rancangan yang dibuat. Besaran *loading* dan komposisi logam Fe dan Co dapat dilihat dari hasil analisis EDX (Tabel 4.12). Loading katalis hasil uji melebihi 10% menunjukkan bahwa impregnasi logam pada HZSM-5 tidak merata sehingga pengujian EDX yang hanya mengambil tiga titik pada area pengujian memberikan besaran *loading* yang berbeda.

Tabel 4.12. Komposisi Fe dan Co dalam Fe-Co/mesoHZSM-5 hasil impregnasi kering dengan *loading* 10% berdasarkan uji EDX.

| Katalis | Pembuatan | | | Hasil | | |
|----------------------|-----------|--------|-------------|---------|---------|-------------|
| | Fe (%) | Co (%) | Loading (%) | Fe (%) | Co (%) | Loading (%) |
| 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 | 10 | 90 | 10 | 10,1909 | 89,8091 | 16,11 |
| 30Fe-70Co/mesoHZSM-5 | 30 | 70 | 10 | 20,6542 | 79,3458 | 13,22 |
| 50Fe-50Co/mesoHZSM-5 | 50 | 50 | 10 | 38,4509 | 61,5491 | 11,71 |

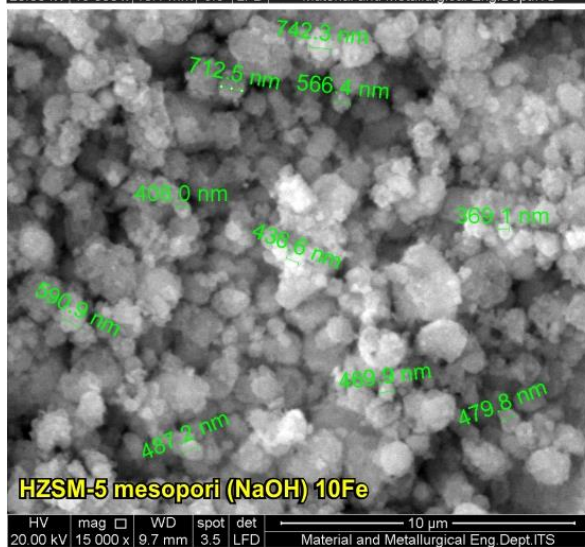
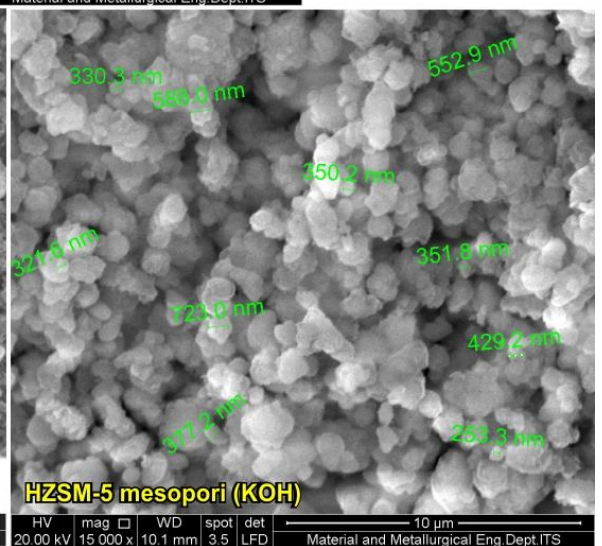
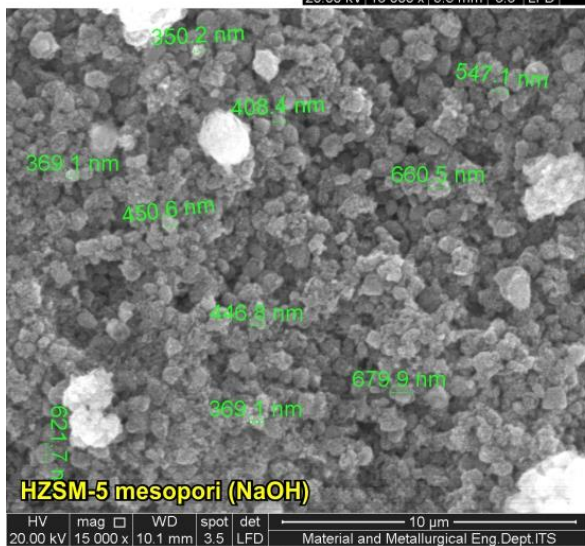
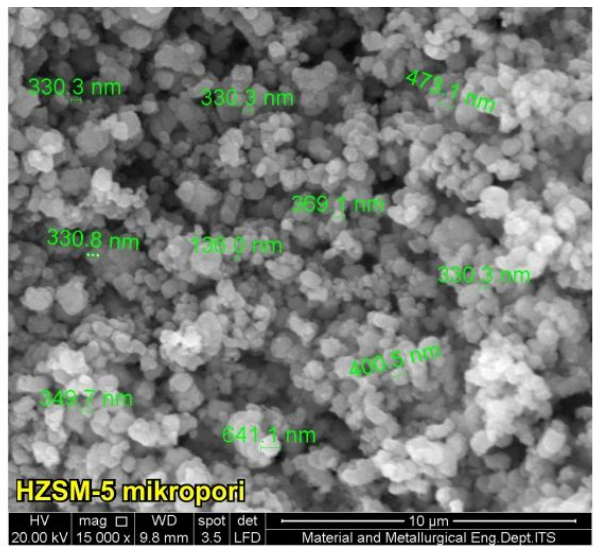
HZSM-5 mesopori terimpregnasi selanjutnya direduksi untuk mendapatkan katalis logam pada permukaan aktif. Reduksi dilakukan dalam furnace menggunakan aliran hidrogen berlebih pada 400⁰C selama 8 jam. Analisis XRD digunakan untuk mengamati hasil reduksi. Posisi sudut difraksi puncak-puncak logam mengacu pada database spektrum dari Tavasoli et al (2009) seperti disajikan pada Tabel 4.9. Gambar 4.14. menunjukkan spektra logam Fe, Co dan paduan Fe-Co yang terbentuk. Selain itu juga masih terlihat adanya oksida Fe₂O₃ dan Co₃O₄ yang masih ada pada katalis, yang mengindikasikan proses reduksi yang kurang sempurna. Hasil reduksi pada komposisi 30Fe-70Co, 40Fe-60Co, 50Fe-50Co menunjukkan terbentuknya paduan Fe-Co yang dominan terhadap oksida Fe₂O₃ dan Co₃O₄. Fe dan Co tidak terlihat pada spektra karena ada kemungkinan muncul di sekitar sudut difraksi 45⁰ yang dekat sekali dengan sudut difraksi Fe-Co. Hasil sebaliknya diperoleh pada hasil pada komposisi 10Fe-90Co dan 20Fe-80Co. Keberadaan oksida Co₃O₄ lebih dominan dibandingkan paduan logam Fe-Co yang terbentuk. Apabila dilihat secara keseluruhan, hanya oksida Co₃O₄ yang cenderung terbentuk. Hal ini menunjukkan bahwa kondisi reduksi yang digunakan lebih sesuai untuk reduksi Fe dibandingkan Co. Pada pekerjaan selanjutnya, akan dilakukan perbaikan proses reduksi. Reduksi akan dilakukan secara *in situ* dalam reaktor Fischer-Tropsch dengan indikator aliran hidrogen sehingga pengulangan variasi dapat memberikan hasil yang lebih konstan. Posisi katalis yang mengisi seluruh penampang reaktor juga memastikan seluruh katalis mengalami kontak secara kontinyu dengan gas hidrogen. Sebaliknya penggunaan *crusibel* pada reaktor furnace memungkinkan aliran gas hidrogen hanya melewati permukaan tumpukan katalis pada crusibel, tidak menembus katalis pada bagian bawah.



Gambar 4.14. Spektra XRD Fe-Co/HZSM-5 (NaOH) dengan variasi kadar Fe dalam Fe-Co hasil reduksi menggunakan aliran hidrogen.

4.2.3. Pengamatan Morfologi dengan SEM

Pengujian SEM untuk penelitian ini dilakukan pada zeolit HZSM-5 setelah kalsinasi, zeolit setelah desilikasi yaitu meso-HZSM-5 (NaOH), dan meso-HZSM-5 (KOH) setelah impregnasi dengan 10% logam Fe dan 90% logam Co. Pengamatan perubahan morfologi HZSM-5 sebelum dan sesudah desilikasi dilakukan melalui foto SEM pada perbesaran 15.000 kali dapat dilihat pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15. Struktur HZSM-5 mikropori, HZSM-5 mesopori hasil desilikasi NaOH dan KOH dan hasil impregnasi Fe-Co/HZSM-5 (NaOH)

4.3. FTS dengan Katalis Fe-Co/mesoHZSM-5: Pengaruh Komposisi Katalis dan Temperatur

Kinerja katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 diuji dalam reaktor fixed bed pada 20 bar, laju alir gas sintesis (15% CO, 30% H₂, 55% N₂) 25 mL/menit dengan variasi komposisi katalis besi dan kobalt (10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-70Co, 40Fe-60Co) dan temperatur reaksi (225°C, 250°C, 275°C) selama 120 jam. Sampling gas buang dilakukan setiap 24 jam sedangkan sampling produk cair dilakukan setelah 120 jam.

Beberapa peneliti (Mansouri & Athasi, 2016; Ali et al, 2011 dan Mukenz, 2010) yang menggunakan kombinasi Fe-Co dalam FTS yang menghasilkan produk terbaik pada temperatur 220-270°C. Komposisi katalis Co lebih besar daripada Fe sehingga dapat diperkirakan reaksi akan berjalan baik di kisaran kondisi optimal katalis Co (200-240°C). Namun karena komposisi Fe yang divariasikan dari 0-40%, maka temperatur divariasikan juga sedikit di atas LTFT yaitu 225-275°C.

Pada awal percobaan karena belum stabilnya *temperature controller* yang digunakan, maka terjadi *noise* temperatur dari setting 250°C menjadi 350°C sebelum kembali ke 225°C dan naik lagi dengan noise yang besar. Setelah 30 menit, tekanan menjadi 40 bar lebih karena terjadi kebuntuan pipa pada preheater yang berbahan SS-316 (Saat itu digunakan *preheater* supaya temperatur masuk reaktor sesuai dengan kondisi yg divariasikan). Ternyata ada banyak karbon yang terbentuk di sepanjang penampang pipa preheater. Gas CO yang berkontak dengan besi material pipa preheater akan tereduksi menjadi karbon pada temperatur di atas 286°C (Dwyer, 1984). Sehingga pada proses selanjutnya dilakukan perbaikan dan kalibrasi TC supaya noise tidak terlalu besar (berhasil menghasilkan noise ±2°C saja). Katalis yang digunakan juga mengandung besi sehingga berpeluang mereduksi CO menjadi deposit karbon yang meracuni katalis Fe-Co/mesoHZSM-5. Khodakov *et al.*, (2007) menyatakan bahwa katalis berbasis Fe memiliki ketahanan rendah terhadap deaktivasi akibat coking, deposisi karbon, pembentukan besi karbida namun katalis Fe memiliki selektivitas rendah terhadap metana dan memiliki aktivitas tinggi. Sehingga untuk menurunkan coking, temperatur reaksi sebaiknya dilakukan di bawah 286°C.

Secara termodinamika, reaksi FT bersifat eksotermis sehingga diperlukan metode pengambilan panas reaksi selama proses. Namun untuk sistem yang digunakan dalam penelitian ini, efek tersebut dapat diabaikan karena tidak terjadi lonjakan temperatur yang besar (noise $\pm 2^{\circ}\text{C}$). Efek eksotermis dapat dikendalikan dari kombinasi *heat loss* selama reaksi, pencampuran dengan *feed* gas sintesis yang dimasukkan tanpa preheater dan pengaruh kendali TC.

4.3.1. Pengaruh Komposisi Katalis dan Temperatur Terhadap Komposisi Produk Cair

Produk cair dianalisis menggunakan GCMS untuk mengukur senyawa hidrokarbon yang dihasilkan. Pengaruh variasi katalis dan temperatur terhadap prosentase berat produk cair yang dihasilkan disajikan dalam diagram batang untuk masing-masing gugus fungsi.

Gambar 4.16 menunjukkan komposisi produk cair dari reaksi Fischer-Tropsch yang dilakukan pada 225°C . Katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 hanya menghasilkan produk keton. Senyawa alkana baru terbentuk pada katalis 20Fe-80Co/mesoHZSM-5 (29,5%), 30Fe-70Co/mesoHZSM-5 (55,0%), 40Fe-60Co/mesoHZSM-5 (58,8%) yang prosentasenya semakin tinggi dengan semakin banyaknya Fe dalam campuran katalis. Alkana merupakan produk utama yang diinginkan. Katalis 20Fe-80Co/mesoHZSM-5 menghasilkan produk samping asam karboksilat, sedangkan 2 katalis yang lain menghasilkan produk samping yang lebih bervariasi dengan jumlah total di bawah 50%. Katalis 30Fe-70Co/mesoHZSM-5 menghasilkan eter, aldehida, senyawa aromatik dan siloksana sebagai produk samping. Katalis 40Fe-60Co/mesoHZSM-5 menghasilkan alkana dan aldehida sebagai produk samping. Pada temperatur 225°C , semakin banyak Fe dalam katalis (40Fe-60Co/mesoHZSM-5) akan menghasilkan produk alkana (58,8%) dan alkana (12,08%) lebih banyak dibandingkan katalis yang lain.

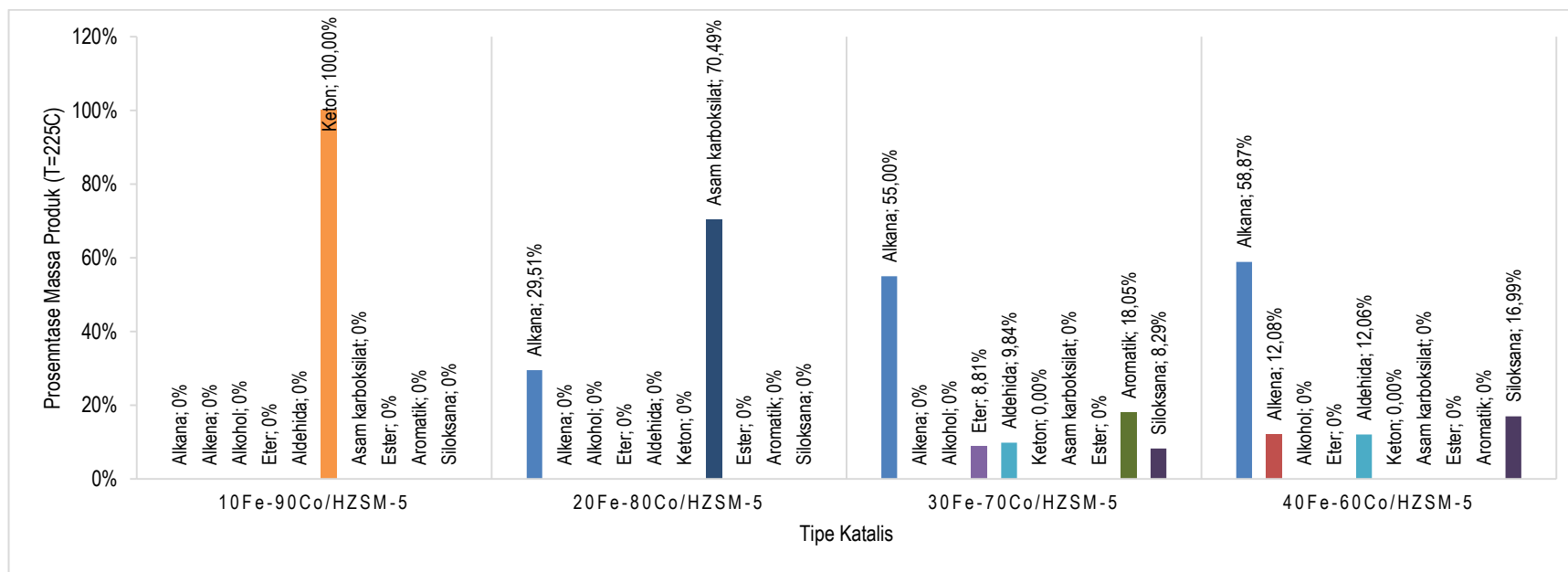
Gambar 4.17 menunjukkan komposisi produk cair dari reaksi Fischer-Tropsch yang dilakukan pada 250°C . Katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 hanya menghasilkan produk alkana (20,4%) sebagai produk dari reaksi utama dan alkohol (79,51%) sebagai produk samping. Alkana juga terbentuk pada katalis 30Fe-70Co/

mesoHZSM-5 (18,01%), 40Fe-60Co/mesoHZSM-5 (41,2%). Pada kondisi ini, katalis yang mengandung besi paling banyak (40Fe-60Co/mesoHZSM-5) menghasilkan performa paling baik yang ditandai dengan produk alkana paling banyak dibandingkan katalis lain.

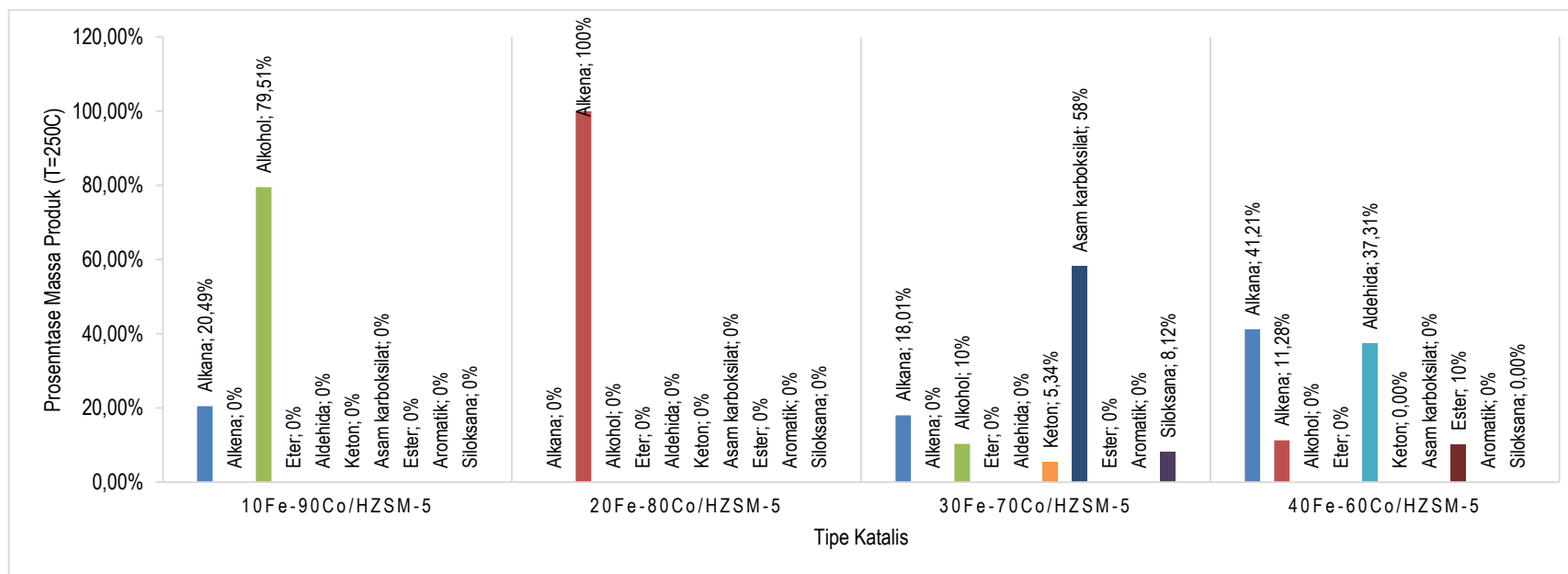
Gambar 4.18 menunjukkan komposisi produk cair dari reaksi Fischer-Tropsch yang dilakukan pada 275⁰C. Data komposisi produk untuk katalis 30Fe-70Co/mesoHZSM-5 tidak ada karena sampel mengalami kerusakan selama pengiriman. Pada kondisi ini, alkana hanya terbentuk dalam jumlah yang sangat sedikit pada reaksi Fischer-Tropsch yang menggunakan katalis 40Fe-60Co/mesoHZSM-5. Ester yang merupakan produk reaksi perengkahan memiliki komposisi tertinggi dibandingkan produk perengkahan yang lain seperti eter, aldehida dan siloksana. Katalis ini menunjukkan performa lebih baik dibandingkan katalis yang lain. Katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 hanya menghasilkan asam karboksilat yang merupakan produk perengkahan. Hal ini menunjukkan bahwa keseluruhan senyawa yang dihasilkan dari reaksi Fischer-Tropsch direngkah menjadi asam karboksilat. Katalis 20Fe-80Co/mesoHZSM-5 hanya menghasilkan alkana yang merupakan produk dari salah satu reaksi utama Fischer-Tropsch. Katalis terbaik adalah 40Fe-60Co/mesoHZSM-5 dengan produk alkana 8,30% dan alkena 6,52%. Reaksi pembentukan parafin (alkana) dan olefin (alkena) merupakan reaksi utama yang terjadi dalam reaksi Fischer-Tropsch. Senyawa hidrokarbon rantai panjang (*wax*) tidak ditemukan setelah 120 jam reaksi. Hal ini menunjukkan bahwa keseluruhan *wax* yang dihasilkan selama proses polimerisasi, berhasil direngkah menjadi senyawa-senyawa hidrokarbon rantai pendek. Reaksi utama dalam FTS menghasilkan produk cair utama alkana dan alkena, sedangkan reaksi samping menghasilkan alkohol. Produk samping lain berupa senyawa oksigenasi seperti eter, keton, asam karboksilat, ester dan siloksana merupakan senyawa yang dihasilkan dari proses perengkahan. Reaksi Fischer-Tropsch yang dilakukan pada temperatur 225⁰C menghasilkan produk alkana paling banyak dibandingkan kedua variasi temperatur yang lain. Kenaikan temperatur pada reaksi Fischer-Tropsch akan meningkatkan terbentuknya senyawa hidrogenasi, sehingga meningkatkan terbentuknya produk samping seperti keton dan aromatik. Secara teori, katalis Co

merupakan katalis hidrogenasi yang lebih aktif saat berjalan optimal pada temperatur rendah (LTFT). Komposisi gas sintesis mempengaruhi selektivitas produk. Penggunaan gas sintesis dengan tekanan parsial CO sebesar 15% menurunkan cakupan permukaan oleh spesies CH_2 sehingga menurunkan kemungkinan pertumbuhan rantai dan semakin tinggi desorpsi spesies CH_2 . Hal inilah yang menjadi salah satu alasan relatif rendahnya alkana sebagai produk utama pada hampir semua katalis. Masing-masing katalis memiliki karakter yang berbeda pada kenaikan temperatur.

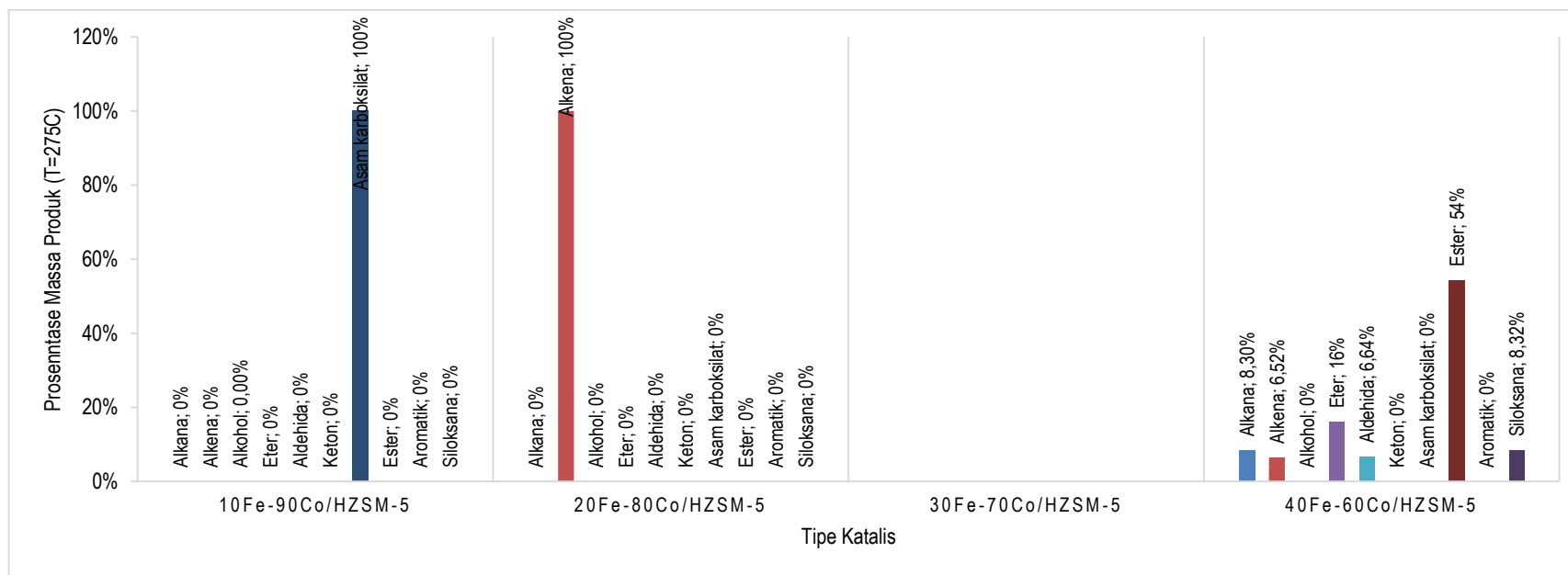
Katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 lebih sesuai digunakan pada 250°C dengan produk utama alkana (20,49%) dan alkohol sebagai produk samping (79,51%). Alkohol merupakan produk samping yang memiliki nilai ekonomi tinggi sehingga reaksi ini dapat digunakan sebagai alternatif rute untuk produksi alkohol. Katalis 20Fe-80Co/mesoHZSM-5, 30Fe-70Co/mesoHZSM-5, 40Fe-60Co/mesoHZSM-5 lebih sesuai digunakan pada $225\text{-}250^\circ\text{C}$ karena pada kondisi tersebut, alkana sebagai produk utama diperoleh dalam komposisi yang relatif besar dibandingkan senyawa lain. Kadar katalis cobalt yang lebih besar pada semua katalis dapat berjalan lebih baik pada temperatur rendah. Aktivitas Co yang cenderung membentuk olefin dapat ditekan dengan kombinasi Fe dalam komposisi yang lebih kecil, sehingga dapat kita lihat pada $225\text{-}250^\circ\text{C}$ tersebut hampir tidak ditemukan olefin pada setiap variasi.



Gambar 4. 16. Pengaruh komposisi besi dan cobalt (10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-70Co, 40Fe-60Co) berpenyangga HZSM-5 mesopori (berat katalis 1 gram) dalam reaksi FTS (225°C, 20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit, 120 jam) terhadap prosentase massa produk (%b/b)



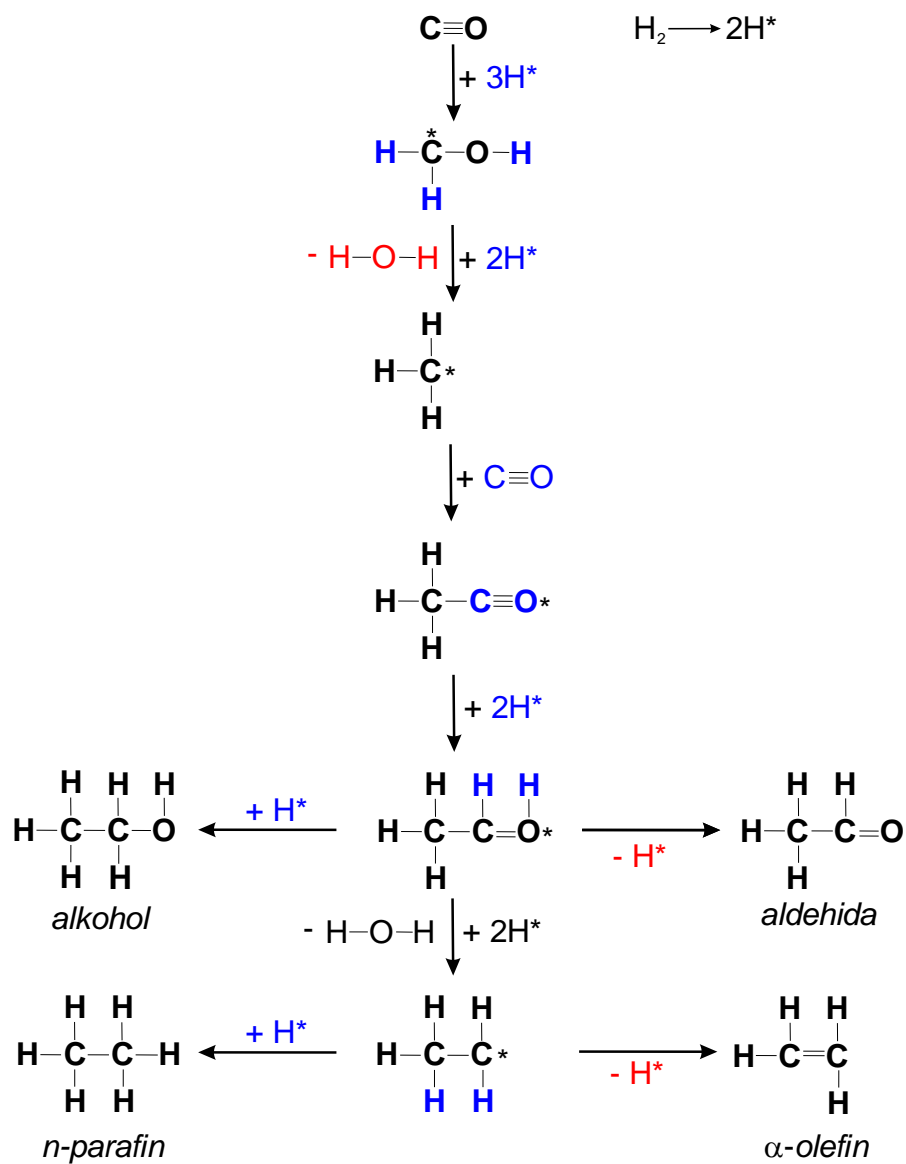
Gambar 4. 17. Pengaruh komposisi besi dan cobalt (10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-70Co, 40Fe-60Co) berpenyangga HZSM-5 mesopori (berat katalis 1 gram) dalam reaksi FTS (250°C, 20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit, 120 jam) terhadap prosentase massa produk (%b/b)



Gambar 4. 18. Pengaruh komposisi besi dan cobalt (10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-70Co, 40Fe-60Co) berpenyangga HZSM-5 mesopori (berat katalis 1 gram) dalam reaksi FTS (275°C, 20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit, 120 jam) terhadap prosentase massa produk (%b/b)

Penggunaan Fe-Co/HZSM-5 akan mengarahkan kepada pertumbuhan rantai hidrokarbon panjang (*wax*) yang direngkah oleh HZSM-5 saat terdesorpsi keluar dari katalis. Apabila reaksi terjadi di dalam pori, maka *wax* akan terjebak di dalam pori dan baru bisa keluar saat sudah direngkah menjadi molekul yang lebih kecil.

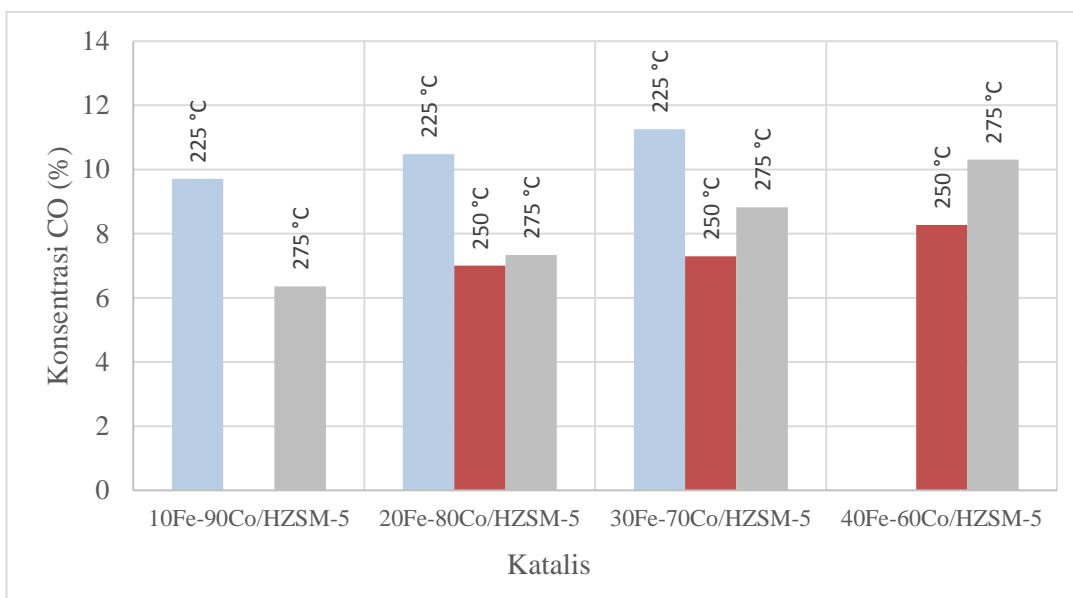
Berdasarkan variasi produk yang dihasilkan, reaksi FT yang terjadi mengikuti mengalami disosiasi CO dengan bantuan hidrogen dan cenderung mengarah ke mekanisme *CO-insertion*. Mekanisme pembentukan parafin, olefin, aldehida dan alkohol dapat dituliskan sebagai berikut:



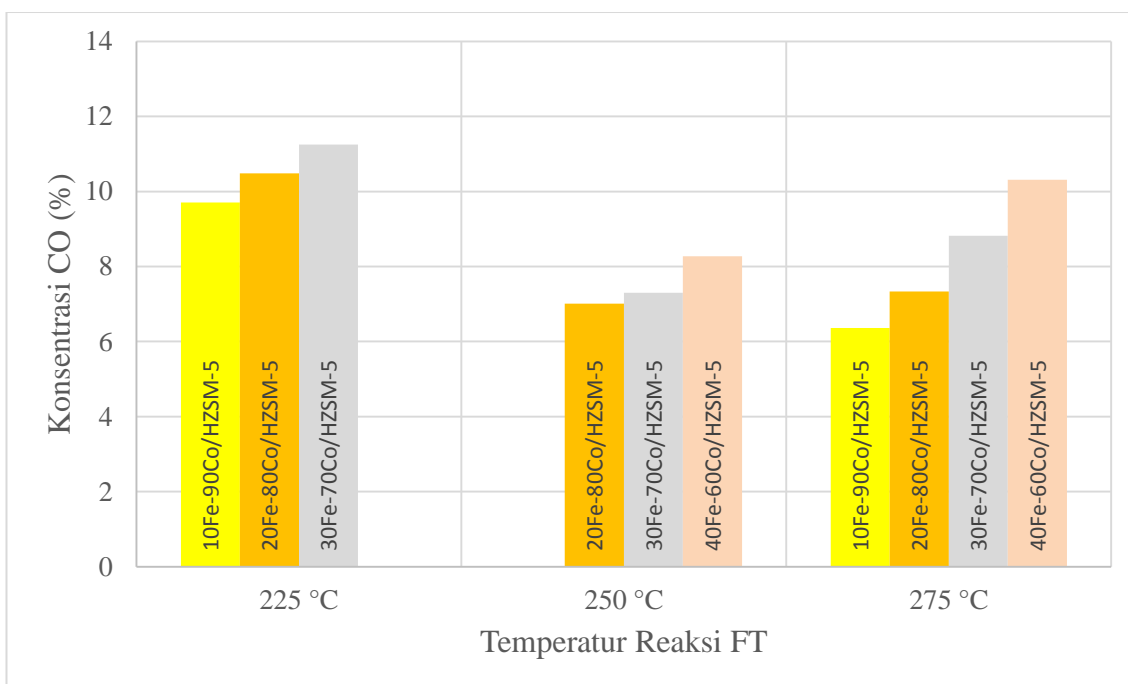
4.3.2. Pengaruh komposisi katalis dan temperatur terhadap konversi gas CO

Konsentrasi gas CO sisa reaksi diukur dari gas buang yang diambil setiap 24 jam selama 120 jam. Sampel gas disimpan dalam *vacutainer* 10 mL untuk selanjutnya dianalisis menggunakan GC-TCD. Konsentrasi gas CO dalam gas sintesis mula-mula sebesar 15%.

Gambar 4.19. menunjukkan pengaruh variasi katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi FTS (20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit) terhadap konsentrasi CO (%) pada berbagai temperatur (225, 250, 275°C). Sampel gas produk katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 sengaja dikosongkan karena kerusakan sampel selama pengiriman. Namun harga konsentrasi gas CO pada kondisi ini dapat diekstrapolasi dari 3 data yang lain karena menunjukkan trend yang teratur. Prediksi harga konsentrasi gas CO pada 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 adalah 6,26%. Semakin rendah konsentrasi CO dalam aliran gas keluar memberikan indikasi bahwa konsumsi reaktan CO semakin banyak sehingga reaksinya makin sempurna. Trend ini juga dapat ditinjau dari grafik konversi CO pada berbagai temperatur seperti ditunjukkan dalam Gambar 4.21. Pada semua katalis yang digunakan, kondisi terbaik tercapai pada temperatur 250°C. Reaksi FT yang dilakukan pada 250°C menghasilkan konsentrasi CO paling rendah (konversi reaksi paling tinggi) dibandingkan temperatur yang lain (225 dan 275°C) untuk keseluruhan variasi katalis. Konsentrasi CO yang tersisa pada 275°C lebih rendah daripada konsentrasi CO pada 225°C. Katalis Fe merupakan katalis HTFT yang beroperasi dengan baik pada temperatur 300-350°C (Khodakov et al., 2007), sedangkan Co merupakan katalis LTFT yang beroperasi dengan baik pada 200-240°C (Ø. Borg et al, 2007). Kombinasi katalis Fe dan Co diharapkan dapat beroperasi dengan baik di kisaran temperatur LTFT dan HTFT. Kondisi optimum akan tercapai pada temperatur menengah dan cenderung mendekati temperatur optimum katalis Co (200-240°C), sehingga kondisi temperatur terbaik pada reaksi FT yang dilakukan tercapai pada 250°C.

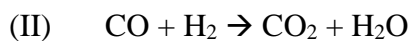


Gambar 4. 19. Pengaruh variasi katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi FTS (20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit) terhadap konsentrasi CO (%) pada berbagai temperatur (225, 250, 275⁰C).

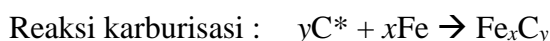
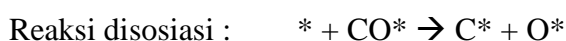


Gambar 4. 20. Pengaruh variasi temperatur (225, 250, 275⁰C). dalam reaksi FTS (20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit) terhadap konsentrasi CO (%) pada berbagai katalis Fe-Co/mesoHZSM-5

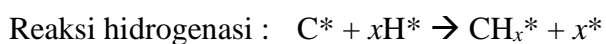
Gambar 4.20. menunjukkan pengaruh variasi temperatur (225, 250, 275°C). dalam reaksi FTS (20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit) terhadap konsentrasi CO (%) pada berbagai katalis Fe-Co/mesoHZSM-5. Konsentrasi CO dalam gas keluar reaktor semakin tinggi dengan kenaikan kadar Fe dalam campuran katalis. Hal ini dapat disebabkan oleh reaksi WGS dan pembentukan deposit karbon pada permukaan katalis. Seperti sudah dijelaskan di atas bahwa katalis Fe memicu terjadinya reaksi WGS yang mengkonversi reaktan CO menjadi CO₂ dan uap air. Reaksi ini merupakan kompetitor reaksi utama gas sintesis menjadi hidrokarbon. Persamaan reaksi dapat digambarkan sebagai berikut :



Kondisi ini akan menurunkan laju reaksi secara keseluruhan. Semakin besar komposisi Fe dalam campuran katalis akan meningkatkan peluang terjadinya reaksi WGS. Reaksi WGS menghasilkan uap air yang akan mengurangi tekanan parsial reaktan CO dan H₂ sehingga laju reaksi FT akan menurun. Hal ini dikonfirmasi dengan konsentrasi CO yang tersisa semakin besar (konversi CO semakin kecil) pada temperatur yang sama. Logam Fe dapat mengadsorpsi CO pada permukaan aktifnya (digambarkan sebagai *) dan selanjutnya mendisosiasinya. Spesies karbon yang teradsorpsi dapat bereaksi lebih lanjut dengan spesies besi membentuk *bulk* besi karbida dengan reaksi sebagai berikut (De Smit & Weckhuysen, 2008):



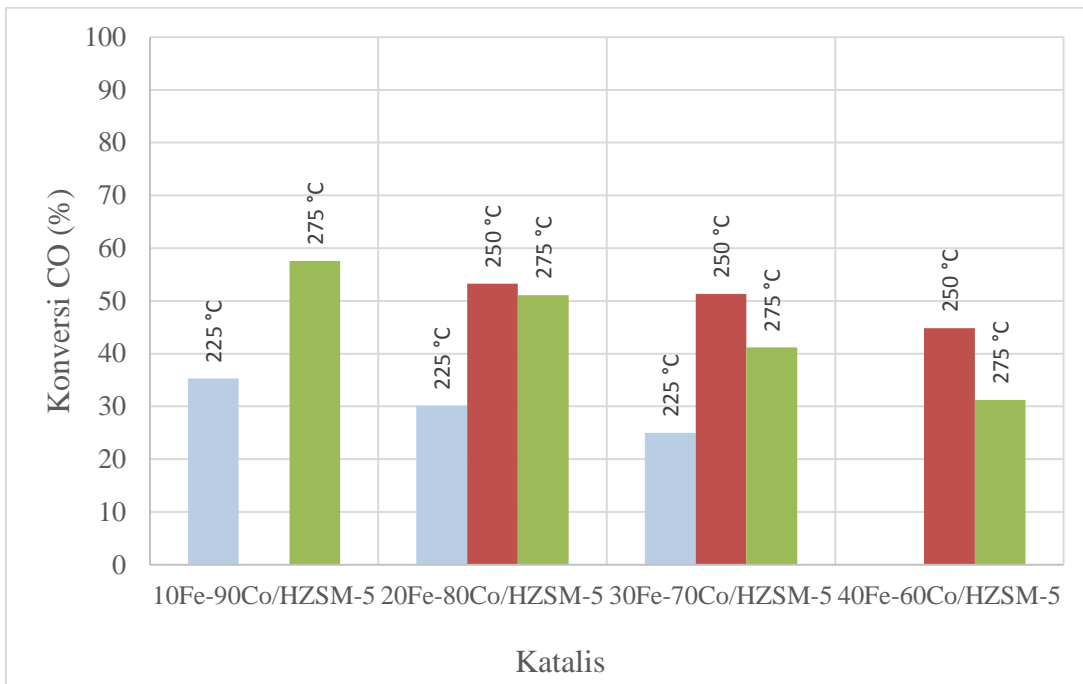
Reaksi karburisasi memiliki energi aktivasi rendah (43,9-69,0 kJ/mol) dan lebih mudah terjadi pada permukaan besi (De Smit & Weckhuysen, 2008). Disosiasi CO dapat terkonversi melalui dua reaksi berikut :



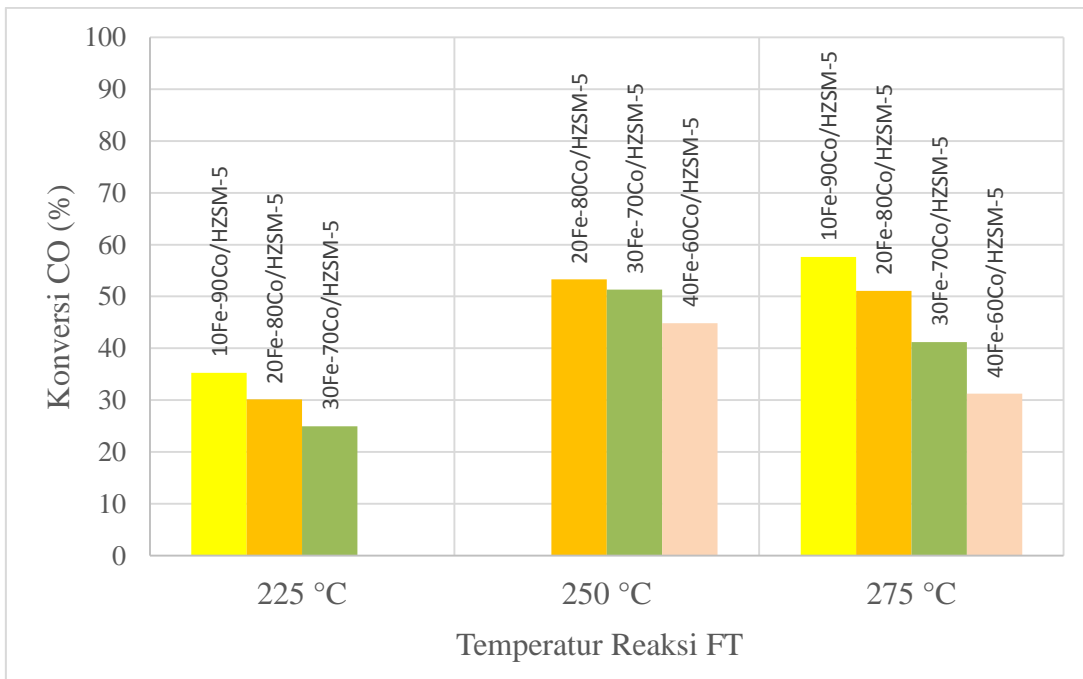
Reaksi hidrogenasi terjadi jika ada hidrogen, molekul hidrogen dapat terdisosiasi pada permukaan katalis dan spesies karbida. Spesies CH_x dapat bereaksi lebih lanjut satu sama lain membentuk rantai hidrokarbon yang lebih panjang. Apabila tekanan parsial H₂ menurun, reaksi karbon kopling akan terjadi dan membentuk C_i yang merupakan spesies karbon yang tidak aktif. Spesies inilah yang menyebabkan

blocking pada permukaan aktif dan menurunkan aktivitas katalis secara keseluruhan. Reduksi CO menjadi grafit (C) pada katalis Fe juga dilaporkan oleh Dwyer & Hardenbergh (1984) meskipun rasio $H_2/CO = 3$ (H_2 sangat berlebih). Profil konversi katalis pada berbagai variasi katalis dapat dilihat pada Gambar 4.25. Katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 memberikan hasil terbaik dengan konsentrasi CO mencapai 6,36% pada 275°C (konversi 57,60%).

Penggunaan gas sintesis dengan tekanan parsial CO yang lebih rendah (15%, lebih rendah daripada beberapa penelitian sebelumnya yang sebesar 30%) mempengaruhi aktivitas katalis. Semakin kecil tekanan parsial reaktan, semakin kecil peluang tumbukan antar molekul dan berpengaruh terhadap aktivitas reaksi. Deaktivasi katalis yang cepat dipengaruhi oleh katalis mesopori yang digunakan. Penggunaan katalis mesopori memberikan peluang terbentuknya deposit karbon pada pori katalis sehingga menurunkan aktivitas katalis. Variasi terbaik dalam penelitian ini adalah penggunaan katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 pada temperatur 250°C, tekanan 20 bar, laju alir gas sintesis 25 mL/menit selama 120 jam. Data konversi pada 250°C diperoleh dari interpolasi 3 data lainnya yang menunjukkan trend konversi yang menurun dengan bertambahnya kadar Fe dalam katalis. Prediksi harga konversi gas CO pada 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 adalah 58,26%.



Gambar 4. 21. Pengaruh variasi katalis Fe-Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi FTS (20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit) terhadap konversi CO (%) pada berbagai temperatur (225, 250, 275⁰C).



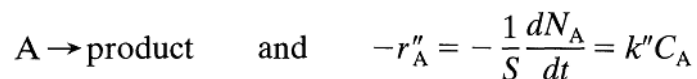
Gambar 4. 22. Pengaruh variasi temperatur (225, 250, 275⁰C). dalam reaksi FTS (20 bar, laju alir gas sintetik 25 mL/menit) terhadap konversi CO (%) pada berbagai katalis Fe-Co/mesoHZSM-5.

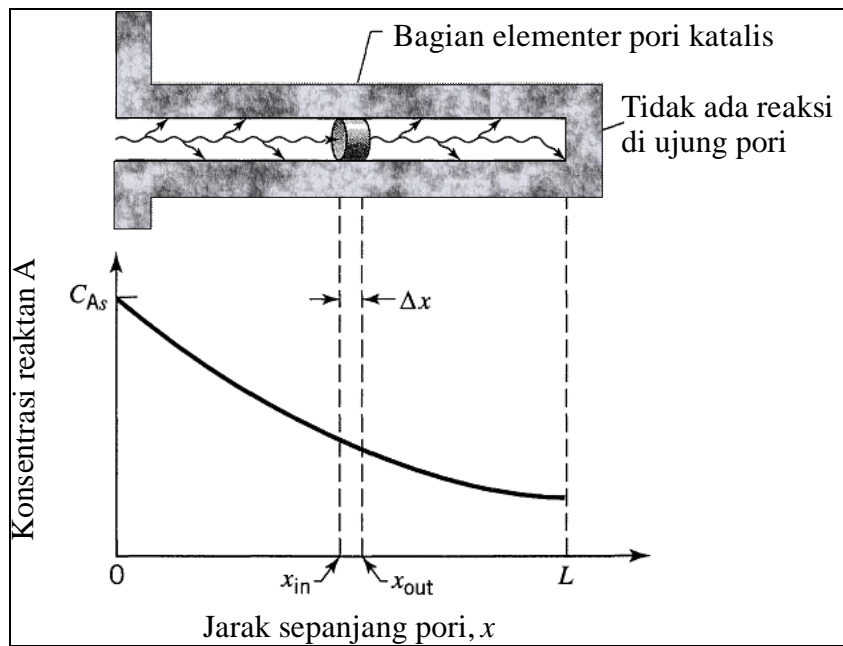
Konversi CO dapat dihitung dari data fraksi mol gas CO menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\text{Konversi CO (\%)} = \frac{\text{mol CO masuk} - \text{mol CO keluar}}{\text{mol CO masuk}}$$

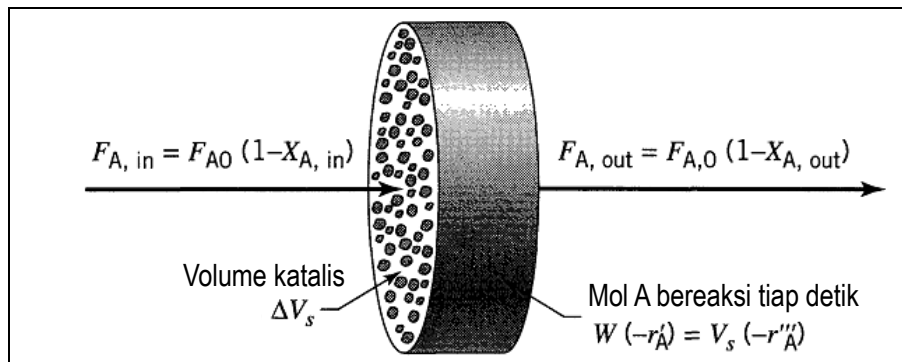
Konversi CO dalam reaksi Fischer-Tropsch mengalami penurunan pada 2-7 hari pertama (rezim A) karena adanya deaktivasi reversible dan selanjutnya mengalami deaktivasi irreversible (rezim B) yang berada pada konversi yang sama dalam jangka waktu lama dan menentukan umur katalis (Van Berge & Everson, 1997) seperti ditunjukkan pada Gambar 2.1.

Secara kinetika, harga konstanta laju reaksi untuk masing-masing kondisi dapat dihitung dengan asumsi : reaksi orde satu, model reaktor mengikuti reaktor diferensial, kondisi operasi berjalan *steady state*. Menurut Levenspiel (1999), spektrum rezim kinetika untuk reaksi menggunakan katalis berpori hanya dipengaruhi oleh resistansi reaksi permukaan dan difusi pori. Pori katalis padat dapat diasumsikan berbentuk silinder dengan mekanisme reaksi direpresentasikan pada Gambar 4.23. Pori silinder sepanjang L, dengan reaktan A berdifusi ke dalam pori dan bereaksi pada permukaan, produk berdifusi keluar pori.





Gambar 4. 23. Representasi pori katalis padat yang berbentuk silinder



Gambar 4. 24. Irisan elementer reaktor plug flow dengan katalis padat

Persamaan unjuk kerja reaksi dengan partikel katalis berpori yang dilakukan dalam reaktor *plug flow* sebagai berikut :

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Aout}} \frac{dX_A}{-r'_A} \quad \text{or} \quad \frac{V_s}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Aout}} \frac{dX_A}{-r''_A}$$

Analogi dengan reaksi homogen memberikan :

$$\frac{WC_{A0}}{F_{A0}} = \tau' \quad \left[\frac{\text{kg} \cdot \text{s}}{\text{m}^3} \right]$$

$$\frac{V_s C_{A0}}{F_{A0}} = \tau''' \quad \left[\frac{\text{m}^3 \cdot \text{s}}{\text{m}^3} \right]$$

Pada reaksi orde satu menghasilkan persamaan :

$$k' \tau' = k''' \tau''' = (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_{Aout}} - \varepsilon_A X_{Aout} \quad [-]$$

$$W = \frac{F_{A0}}{k C_{A0}} \left[(1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A \right]$$

Perhitungan harga konstanta reaksi (k') untuk katalis seberat 1 gram (W) dalam reaktor diferensial orde 1 ($F_{A0} = 3,75$ mL/menit; $P_{A0} = 3$ bar; $\varepsilon_A = -0,5613$) dapat dilihat pada Tabel 4.13. Konstanta reaksi terbesar (55438,85) diperoleh pada katalis 20Fe-80Co/mesoHZSM-5 pada temperatur 250°C. Namun demikian, apabila dianalisis trend konstanta reaksi pada masing-masing katalis dan kesesuaian dengan pembahasan sebelumnya mengenai konversi, harga k' terbaik diperoleh dari aplikasi katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 pada temperatur 250°C. Harga k' pada titik tersebut dapat diprediksi menggunakan ekstrapolasi nilai k' menggunakan data komposisi katalis yang lain pada temperatur yang sama (250°C) sehingga diperoleh harga 94210 (ekstrapolasi pangkat dua).

Tabel 4. 13. Perhitungan harga konstanta reaksi (k') untuk massa katalis 1 gram dalam reaktor diferensial orde 1 ($F_{A0} = 3,75$ mL/menit; $P_{A0} = 3$ bar; $\varepsilon_A = -0,5613$)

| Katalis | T (°C) | C_{A0} (mol/mL) | %CO out (%Aout) | C_A (mol/mL) | X_A | $(1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_{Aout}} - \varepsilon_A X_{Aout}$ | $\frac{WC_{A0}}{F_{A0}} = \tau'$ | k' |
|------------------|--------|----------------------|-----------------------|----------------|--------|---|----------------------------------|----------|
| 10Fe-90Co/HZSM-5 | 225 | 7,3E-05 | 0,08790 | 4,3007E-05 | 0,4140 | 0,46683 | 1,957E-05 | 23853,23 |
| | 250 | 7E-05 | | | | | | |
| | 275 | 6,7E-05 | 0,05818 | 2,5869E-05 | 0,6121 | 0,75907 | 1,779E-05 | 42678,35 |
| 20Fe-80Co/HZSM-5 | 225 | 7,3E-05 | 0,10108 | 4,9456E-05 | 0,3261 | 0,35622 | 1,957E-05 | 18201,52 |
| | 250 | 7E-05 | 0,03724 | 1,735E-05 | 0,7517 | 1,03314 | 1,864E-05 | 55438,85 |
| | 275 | 6,7E-05 | 0,08577 | 3,8137E-05 | 0,4282 | 0,48556 | 1,779E-05 | 27300,59 |
| 30Fe-70Co/HZSM-5 | 225 | 7,3E-05 | 0,11677 | 5,7132E-05 | 0,2215 | 0,23421 | 1,957E-05 | 11967,17 |
| | 250 | 7E-05 | 0,06849 | 3,1909E-05 | 0,5434 | 0,64892 | 1,864E-05 | 34821,26 |
| | 275 | 6,7E-05 | 0,08336 | 3,7066E-05 | 0,4443 | 0,50708 | 1,779E-05 | 28510,60 |
| 40Fe-60Co/HZSM-5 | 225 | 7,3E-05 | | | | | | |
| | 250 | 7E-05 | 0,07311 | 3,4061E-05 | 0,5126 | 0,60299 | 1,864E-05 | 32356,96 |
| | 275 | 6,7E-05 | 0,10010 | 4,4509E-05 | 0,3327 | 0,36416 | 1,779E-05 | 20474,91 |

4.4. Reaksi Fischer-Tropsch (10Fe-90Co/mesoHZSM-5, 250°C, gas sintesis B, 20 bar)

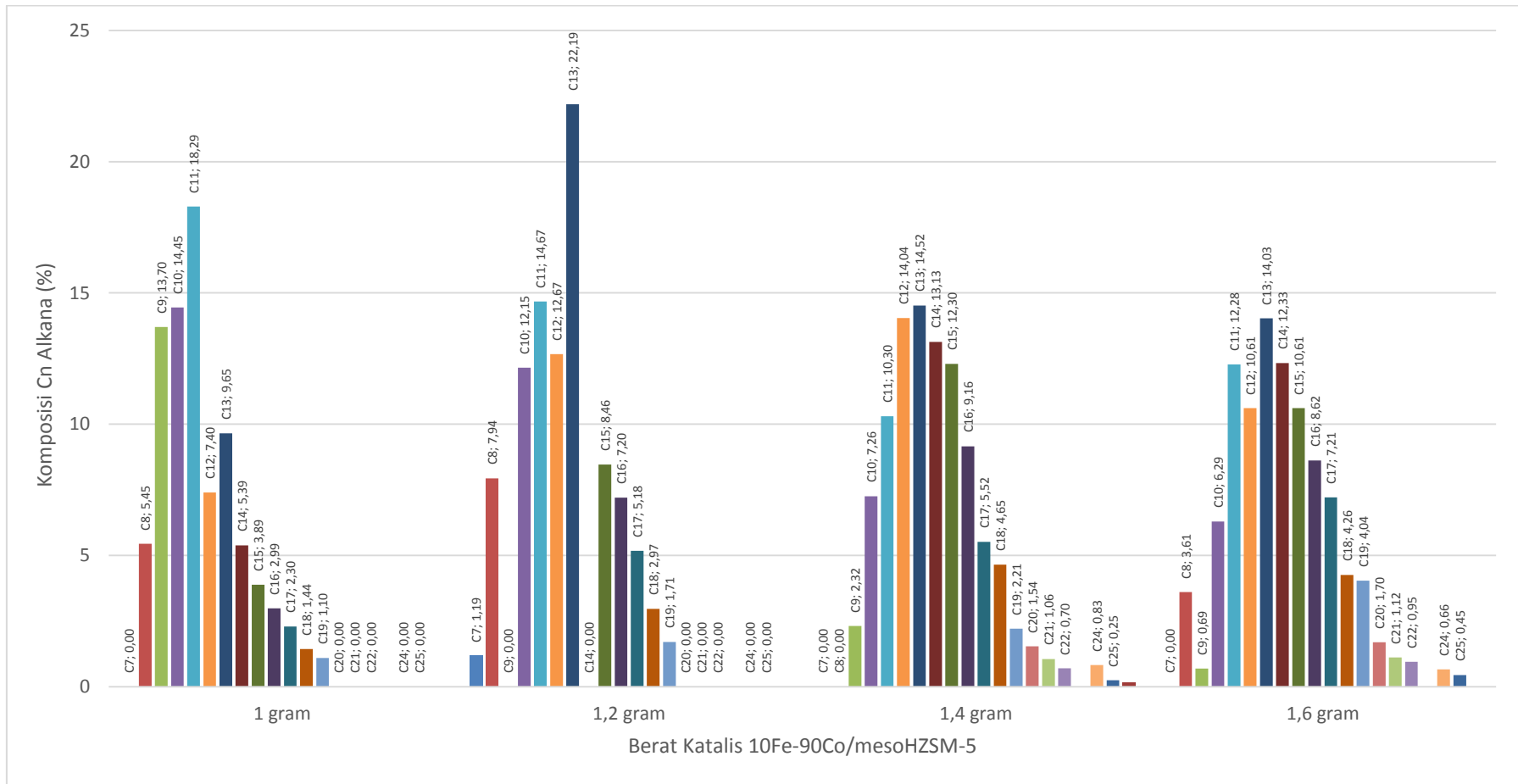
Kinetika reaksi lanjut dilakukan dengan variasi berat katalis (1: 1,2; 1,4 dan 1,6 gram), sehingga dapat dihitung laju reaksi FTS yang sudah dilakukan. Reaksi tersebut dilakukan menggunakan gas sintesis komposisi B yang mengandung 30% CO, 60% H₂ dan sisanya N₂. Hal ini dilakukan karena penggunaan gas sintesis komposisi A dengan fraksi CO hanya 15% menghasilkan konversi reaksi yang relatif rendah. Kenaikan fraksi CO diharapkan dapat meningkatkan tumbukan antar molekul reaktan sehingga aktivitas meningkat dan berpengaruh pada kenaikan konversi reaksi dan ketahanan katalis. Katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 yang dikerjakan pada 250°C merupakan katalis terbaik, yang selanjutnya digunakan untuk perhitungan persamaan laju reaksi. Reaksi FTS dilakukan selama 96 jam dengan asumsi pada jangka waktu tersebut, reaksi sudah *steady state* dengan indikator besaran konsentrasi yang keluar sudah relatif sama.

4.4.1. Pengaruh Variasi Berat Katalis Terhadap Komposisi Produk

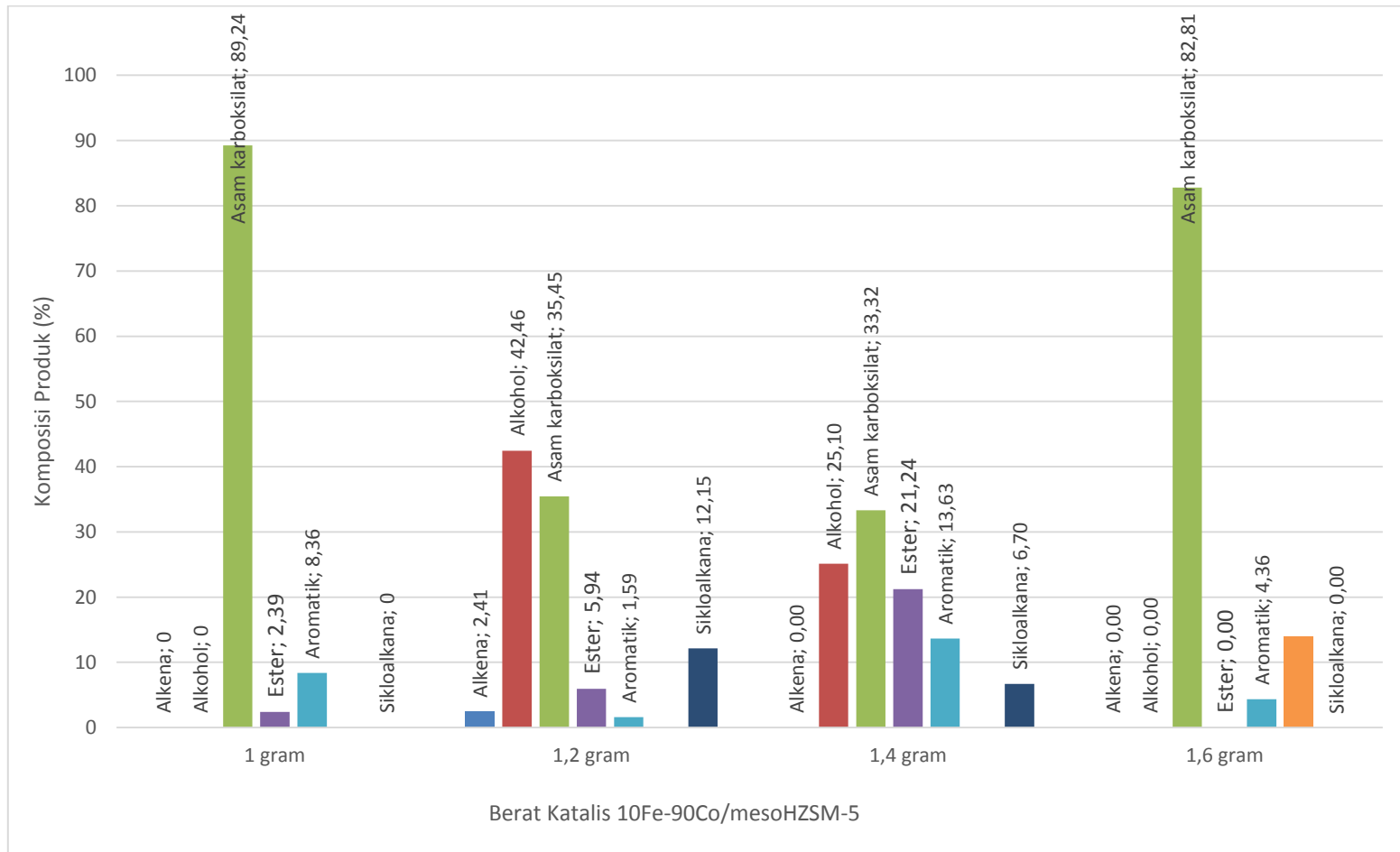
Reaksi FTS menghasilkan produk cair yang terdiri dari 2 lapisan yang masing-masing memiliki bau menyengat melalui *hot trap* (30-40°C). Lapisan atas berwarna kuning jernih, sedangkan lapisan bawah tidak berwarna dengan kekentalan yang sama dengan lapisan atas. Analisis GCMS digunakan untuk mengukur komposisi komponen produk secara kualitatif dan kuantitatif. Lapisan atas mengandung mayoritas alkana (parafin) dan sedikit alkena (olefin). Lapisan bawah mengandung asam karboksilat, alkohol serta sebagian kecil ester. Semakin banyak katalis, selektivitas alkana semakin tinggi. Pada penggunaan 1 gram katalis diperoleh 85,04% alkana dan 7,56% alkena. Komposisi alkana naik menjadi 96,33% pada penggunaan 1,2 gram katalis dan meningkat lagi menjadi 99,96% pada 1,4 dan 1,6 gram katalis. Selektivitas hidrokarbon rantai lurus cukup besar yaitu 57-72%. Katalis 1,6 gram memberikan selektivitas paling besar (72,03%) apabila dibandingkan dengan 57,14% pada berat katalis 1 gram. Semakin banyak katalis yang digunakan, semakin besar permukaan aktif yang terlibat dalam reaksi sehingga kinerja katalis juga semakin baik. Reaktan mengandung H₂ yang dua kali lebih banyak daripada CO dengan luas permukaan aktif yang lebih besar

menyebabkan konsentrasi radikal bebas hidrogen relatif berlebihan sehingga mekanisme reaksi cenderung mengarah pada pembentukan parafin dan asam karboksilat. Selain alkana dan alkena yang mayoritas berada pada lapisan atas produk Fischer-Tropsch, asam karboksilat, alkohol, ester dan senyawa aromatik ditemukan pada produk lapisan bawah.

Penggabungan katalis logam (Fe-Co) dan perengkahan (mesoHZSM-5) dalam sintesis FT bertujuan untuk memproduksi hidrokarbon jenuh C₅-C₁₉ yang merupakan fraksi gasolin, kerosin dan solar. Distribusi produk berdasarkan panjang rantai karbon pada lapisan atas dan lapisan bawah dapat dilihat pada Gambar 4.25 dan Gambar 4.26. Produk lapisan atas didominasi oleh hidrokarbon alkana dengan panjang rantai karbon C₇-C₂₅ (Gambar 4.25). Penggunaan katalis sebanyak 1 dan 1,2 gram menghasilkan hidrokarbon C₇-C₁₉ sedangkan penggunaan katalis yang lebih banyak menghasilkan hidrokarbon C₂₀-C₂₅ dalam jumlah yang minoritas (di bawah 1,7%). Pada katalis 1 dan 1,2 gram ada kemungkinan terbentuk C₂₀-C₂₅ dalam jumlah yang sangat kecil sehingga tidak terdeteksi GCMS. Semakin banyak jumlah katalis meningkatkan peluang terjadinya reaksi di permukaan aktif sehingga produk yang dihasilkan lebih banyak (konversi lebih tinggi) sehingga keberadaan hidrokarbon C₂₀-C₂₅ bisa terukur menggunakan GCMS.

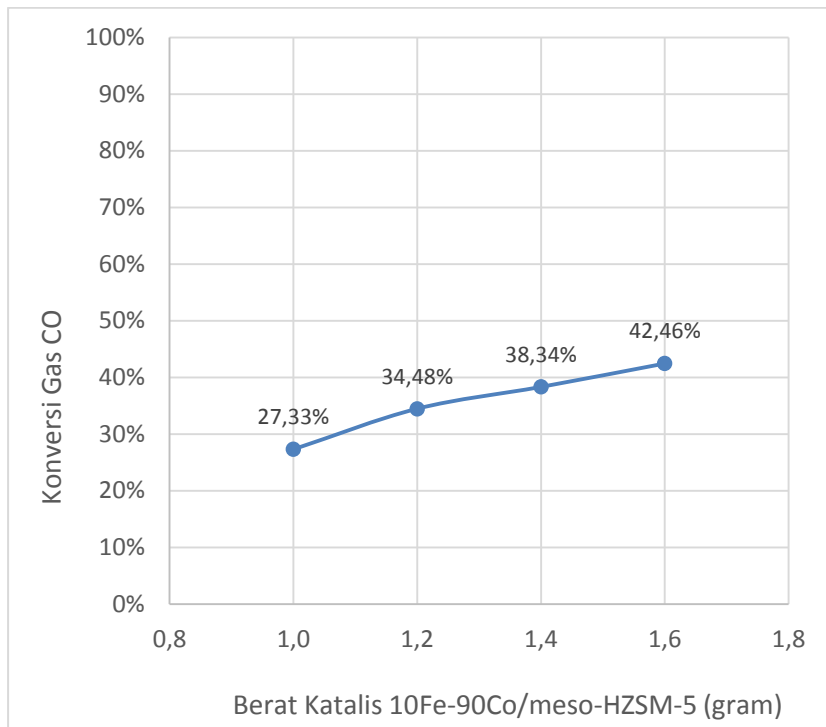


Gambar 4. 25. Distribusi produk cair lapisan atas dari reaksi FT dengan katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5, loading 10%, gas sintetik B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂), 25 mL/menit, 250°C, 20 bar, 96 jam pada berbagai variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram)

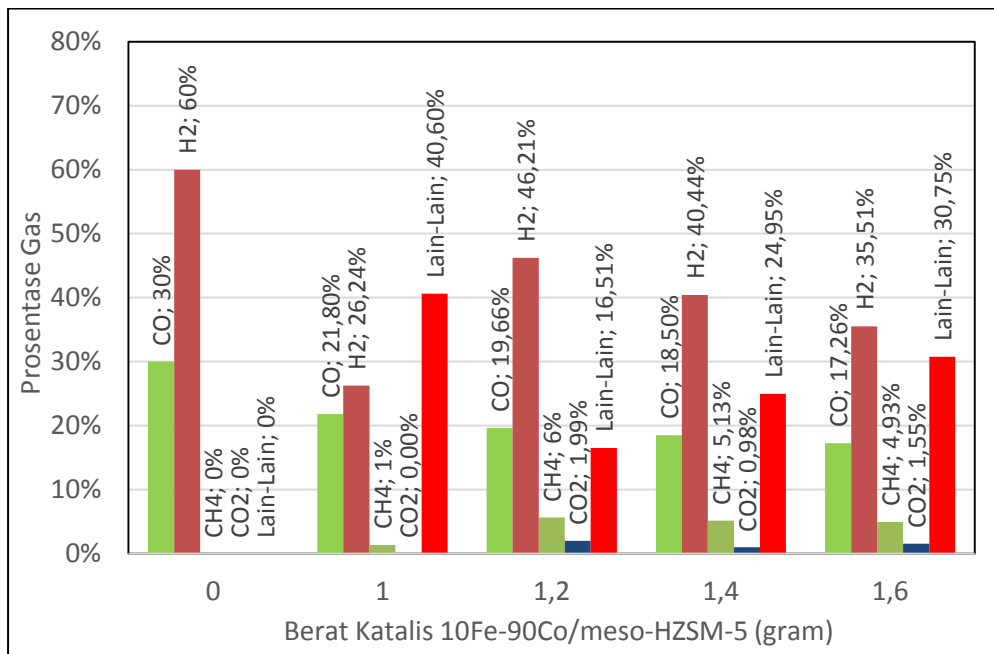


Gambar 4. 26. Distribusi produk cair lapisan bawah dari reaksi FT dengan katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5, loading 10%, gas sintetik B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂), 25 mL/menit, 250°C, 20 bar, 96 jam pada berbagai variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram)

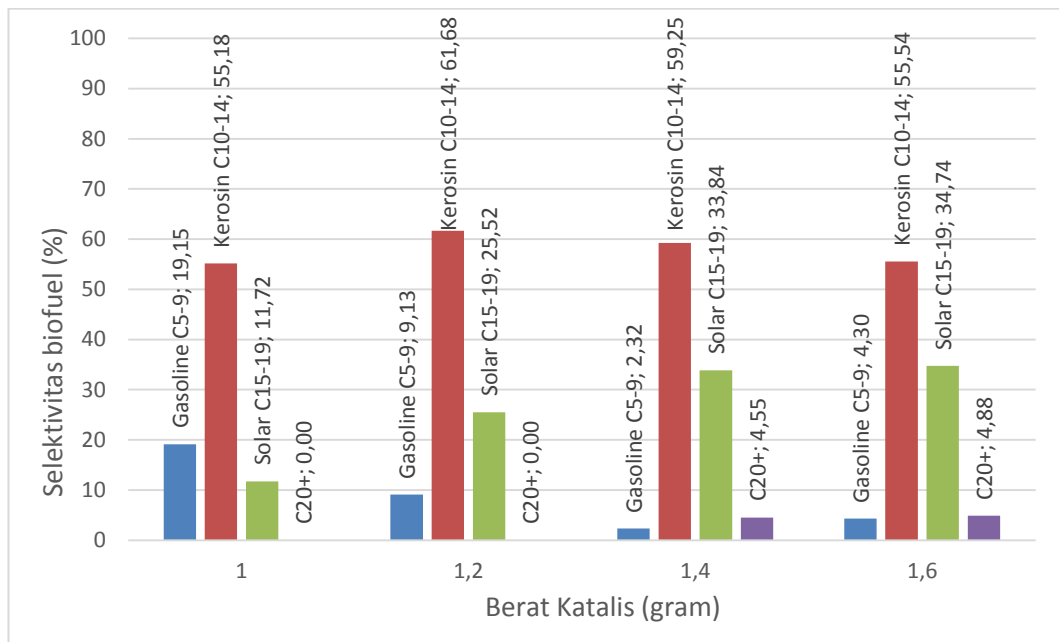
Semakin banyak katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 yang digunakan dalam reaksi FT menunjukkan peningkatan konversi reaksi gas CO (Gambar 4.27). Konversi akan meningkat dengan semakin banyaknya jumlah katalis yang digunakan karena luas permukaan aktif yang semakin besar sehingga peluang terjadinya reaksi juga semakin besar. Permukaan aktif yang semakin besar meningkatkan disosiasi CO yang merupakan tahap inisiasi dalam proses polimerisasi. Konversi gas CO pada 1 gram katalis adalah 27,33% yang meningkat hingga 42,46% pada penggunaan 1,6 gram katalis. Komposisi gas sisa reaksi yang terdiri dari CO, H₂, CO₂ dan CH₄ dari hasil pengujian GC-TCD ditunjukkan pada Gambar 4.28. Penurunan fraksi CO dalam gas sisa reaksi menunjukkan konsumsi CO semakin meningkat dengan semakin banyaknya katalis yang digunakan. Pembentukan gas CO₂ yang relatif kecil menunjukkan bahwa reaksi WGS tidak dominan pada kondisi dan katalis yang digunakan. Katalis Co yang dominan (90%) dalam bimetal Fe-Co cenderung tidak menimbulkan reaksi WGS. Namun dengan bertambahnya berat katalis, berat Fe juga semakin banyak sehingga pada penggunaan katalis 1,2-1,6 gram atau lebih terpantau terbentuknya gas CO₂ dalam kisaran 1-2%. Namun dengan semakin banyaknya kandungan Co dalam bimetal Fe-Co, pembentukan metana tidak dapat dihindari. Hasil analisis menunjukkan metana terbentuk pada semua variasi berat katalis dengan jumlah yang tidak signifikan. Pada penggunaan 1 gram katalis hanya terbentuk 1% metana, sedangkan penggunaan katalis yang lebih banyak menghasilkan metana 5-6%. Kolaborasi bimetal Fe-Co berpenyangga HZSM-5 mesopori berhasil mengurangi terbentuknya metana secara signifikan dibandingkan penelitian sebelumnya (Kim et al., 2014; M. Mansouri & Atashi, 2016; Valero-Romero et al., 2016) yang menghasilkan metana di kisaran 7,9-21%). Gas lain-lain yang tidak terpantau memiliki jumlah cukup banyak (16-40%). Gas ini terdiri dari hidrokarbon C₂-C₅ yang tidak dapat dianalisis menggunakan GC-TCD karena keterbatasan kolom yang tersedia pada laboratorium pengujian.



Gambar 4. 27. Konversi gas CO hasil reaksi FT dengan katalis 10Fe-90Co/meso-HZSM-5, loading 10%, gas sintetik B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂), 25 mL/ menit, 250°C, 20 bar, 96 jam pada berbagai variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram)



Gambar 4. 28. Komposisi gas hasil reaksi FT dengan katalis 10Fe-90Co/meso-HZSM-5, loading 10%, gas sintetik B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂), 25 mL/ menit, 250°C, 20 bar, 96 jam pada berbagai variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram)



Gambar 4. 29. Selektivitas biofuel (gasoline, kerosin dan solar) terhadap berat katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi Fischer-Tropsch 250°C, 20 bar menggunakan gas sintesis (30% CO, 60% H₂, 10% N₂) selama 96 jam.

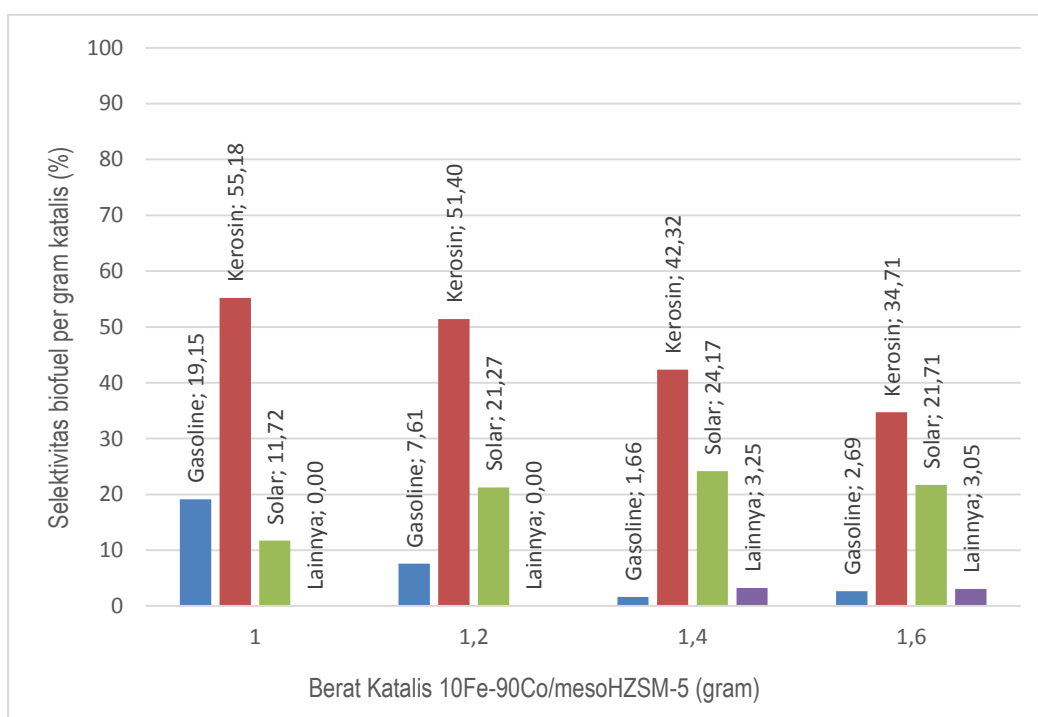
4.4.2. Normalisasi Selektivitas dan Konversi Reaksi

Normalisasi selektivitas produk cair dan konversi reaksi terhadap berat katalis merupakan analisis yang dilakukan untuk mengetahui efisiensi dan efektivitas penggunaan katalis. Kedua besaran tersebut dibagi dengan berat katalis yang divariasikan dalam penelitian ini. Tren berdasarkan normalisasi ini memberikan hasil yang lebih baik dari segi efisiensi dan efektivitas katalis secara ekonomi apabila dikomersialisasi

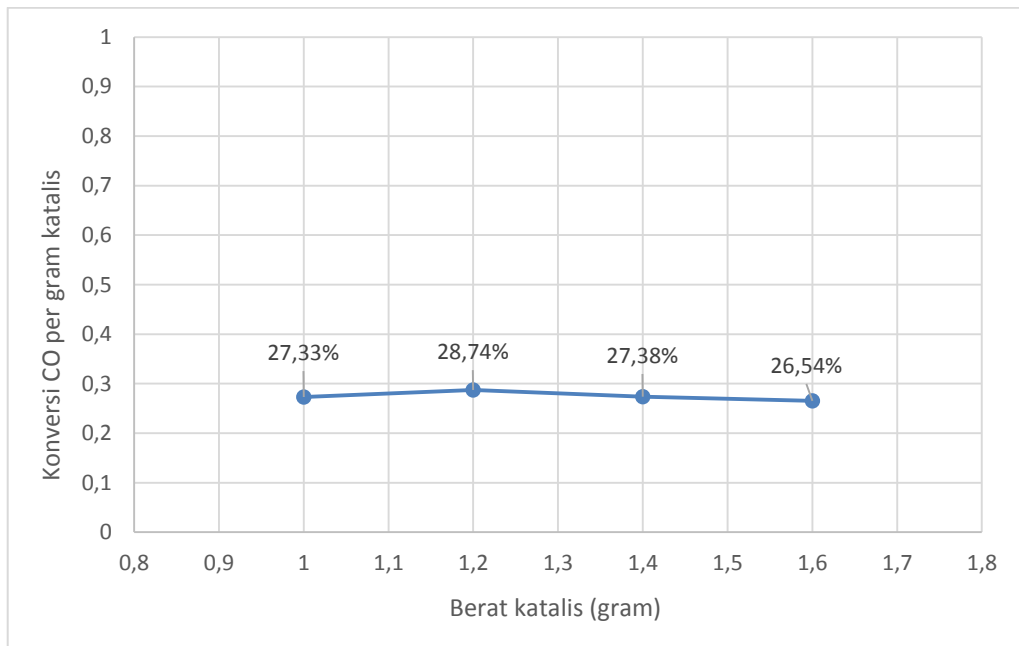
Normalisasi selektivitas *biofuel* (gasoline, kerosin dan solar) terhadap berat katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi Fischer-Tropsch 250°C, 20 bar menggunakan gas sintesis (30% CO, 60% H₂, 10% N₂) selama 96 jam ditunjukkan pada Gambar 4.30. Berat katalis sebanyak 1 gram memberikan selektivitas terbesar terhadap gasoline (19,15%) dan kerosin (55,18%). Sedangkan fraksi solar terbesar (24,17%) diperoleh dari penggunaan 1,4 gram katalis.

Normalisasi konversi reaksi CO terhadap berat katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi Fischer-Tropsch 250°C, 20 bar menggunakan gas

sintesis (30% CO, 60% H₂, 10% N₂) selama 96 jam ditunjukkan pada Grafik 4.31. Konversi normal yang dihasilkan hampir sama untuk semua katalis yaitu di kisaran 0,26-0,28. Variasi berat katalis menghasilkan konversi yang relatif sama selama 96 jam reaksi, sehingga penggunaan 1 gram katalis lebih menguntungkan dari segi ekonomi. Hasil ini sejalan dengan selektivitas normal produk gasoline dan kerosin yang mencapai harga tertinggi pada penggunaan 1 gram katalis.



Gambar 4. 30. Normalisasi selektivitas *biofuel* (gasoline, kerosin dan solar) terhadap berat katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 dalam reaksi Fischer-Tropsch 250°C, 20 bar menggunakan gas sintesis (30% CO, 60% H₂, 10% N₂) selama 96 jam.



Gambar 4. 31. Normalisasi konversi reaksi CO terhadap berat katalis 10Fe-90Co/ mesoHZSM-5 dalam reaksi Fischer-Tropsch 250°C, 20 bar menggunakan gas sintesis (30% CO, 60% H₂, 10% N₂) selama 96 jam.

4.4.3. Kinetika Reaksi

Persamaan laju reaksi FT dihitung menggunakan pendekatan korelasi persamaan laju sederhana yang tersedia dengan orde bilangan bulat (orde 1, orde 2 dan seterusnya) untuk menggambarkan reaksi permukaan (Levenspiel, 1999). Gas CO sebagai reaktan pembatas yang akan digunakan sebagai acuan dalam seluruh perhitungan kinetika, disimbolkan dengan symbol huruf A. Persamaan unjuk kerja reaktor *plug flow* yang mengandung partikel katalis berpori dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\frac{W}{F_A} = \int_0^{X_{A,out}} \frac{dX_A}{-r'_A}$$

Persamaan laju reaksi orde 1 digunakan sebagai asumsi awal untuk menguji data konversi gas CO dari gas luaran reaktor :

$$-r'_A = k'C_A$$

$$-r'_A = k'C_{A0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

Substitusi persamaan laju ke dalam persamaan unjuk kerja menghasilkan persamaan berikut :

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_{A,out}} \frac{dX_A}{k' C_{A0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}}$$

$$k' \frac{C_{A0} W}{F_{A0}} = \int_0^{X_{A,out}} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A) dX_A}{1 - X_A}$$

Parameter konsentrasi gas CO awal (C_{A0}), laju alir molar gas CO awal (F_{A0}) dan konversi gas CO yang keluar reaktor (X_A) dapat dihitung menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V} = \frac{P_{A0}}{RT}$$

$$F_{A0} = C_{A0} v$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

$$X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A0}}}{1 + \varepsilon_A \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)}$$

Dimana P_{A0} adalah tekanan parsial gas CO awal yang besarnya sama dengan fraksi mol gas CO mula-mula, T adalah temperatur reaksi (250°C), R adalah konstanta gas ideal (82,05745 cm³.atm.K⁻¹.mol⁻¹), v adalah laju alir gas CO (mL/menit) dan ε_A adalah faktor kompresibilitas gas selama reaksi berlangsung (-0,5613).

Hasil integrasi persamaan di atas adalah :

$$k' \frac{C_{A0} W}{F_{A0}} = (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A$$

Persamaan ini identik dengan persamaan linier $y = mx$ dengan :

$$m \sim k'$$

$$x \sim \frac{C_{A0} W}{F_{A0}}$$

$$y \sim (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A$$

Sehingga plot grafik $\left\{ (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A \right\}$ vs $\left\{ \frac{C_{A0} W}{F_{A0}} \right\}$

akan berupa garis linier dengan slope k' jika reaksi yang terjadi memiliki orde satu.

Pada reaksi FT dengan katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5, loading 10%, gas sintetik B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂), 25 mL/menit, 250°C, 20 bar, 96 jam pada berbagai variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram) dapat dituliskan parameter yang digunakan dalam perhitungan sebagai berikut :

| | | |
|-------------------------|--|--|
| Tekanan total | P = 20 bar | |
| Tekanan parsial CO awal | P _{A0} = 6 bar | |
| Konstanta gas ideal | R = 82,05745 cm ³ .atm/K/mol | |
| Temperatur reaksi | T = 250°C (523,15 K) | |
| Konsentrasi CO awal | C _{A0} = 0,00014 mmol/mL ; | $C_{A0} = \frac{n}{V} = \frac{P_{A0}}{RT}$ |
| Laju alir gas sintesis | Q = 25 mL/menit | |
| Fraksi mol gas CO awal | % n _{A0} = 0,3 | |
| Laju mol gas CO | F _{A0} = % n _{A0} x Q = 7,5 mmol/menit | |
| Faktor kompresibilitas | ε _A = -0,5613 | |

Harga faktor kompresibilitas (ε_A) untuk reaksi FT merupakan rata-rata dari harga faktor kompresibilitas pembentukan alkana C₁-C₂₅ sesuai dengan komposisi produk cair yang dihasilkan dari reaksi ini (Gambar 4.25). Perhitungan selengkapnya dapat dilihat pada lampiran 3.

Perhitungan kinetika reaksi FT menggunakan variasi berat katalis 10Fe-90Co/ mesoHZSM-5 sebesar 1-1,6 gram. Sampling gas keluar reaktor dilakukan pada hari ke-4 (96 jam) karena data sebelumnya menunjukkan bahwa reaksi mencapai kondisi *steady state* terjadi sejak hari ke-3. Fraksi mol gas CO yang keluar dari reaktor pada berbagai berat katalis ditunjukkan dalam Tabel 4.14. Perhitungan kinetika reaksi FT menggunakan pendekatan korelasi persamaan orde satu ditunjukkan dalam Tabel 4.15.

Tabel 4. 14. Konsentrasi gas CO keluar reaktor setelah 96 jam dalam berbagai variasi berat katalis 10Fe-90Co/ mesoHZSM-5.

| Run | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Berat katalis, g | 1 | 1,2 | 1,4 | 1,6 |
| Fraksi mol CO | 21,80% | 19,66% | 18,50% | 17,26% |
| $C_{A\text{ out}}$, mol/liter | 0,000102 | 9,16E-05 | 8,62E-05 | 8,04E-05 |

Tabel 4. 15. Data perhitungan kinetika reaksi FT menggunakan pendekatan persamaan reaksi orde satu pada katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 dalam berbagai variasi berat katalis.

| $C_{A\text{ out}}$ mol/liter | $X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$ | $(1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_{A\text{out}}} - \varepsilon_A X_{A\text{out}}$ | W gram | $\frac{WC_{A0}}{F_{A0}}$ |
|---------------------------------|-------------------------------------|---|-------------|--------------------------|
| 0,0001016 | 0,273267 | 0,186380 | 1,0 | 1,8636E-05 |
| 9,157E-05 | 0,344833 | 0,237870 | 1,2 | 2,2363E-05 |
| 8,619E-05 | 0,383367 | 0,266742 | 1,4 | 2,6090E-05 |
| 8,042E-05 | 0,424600 | 0,298819 | 1,6 | 2,9817E-05 |

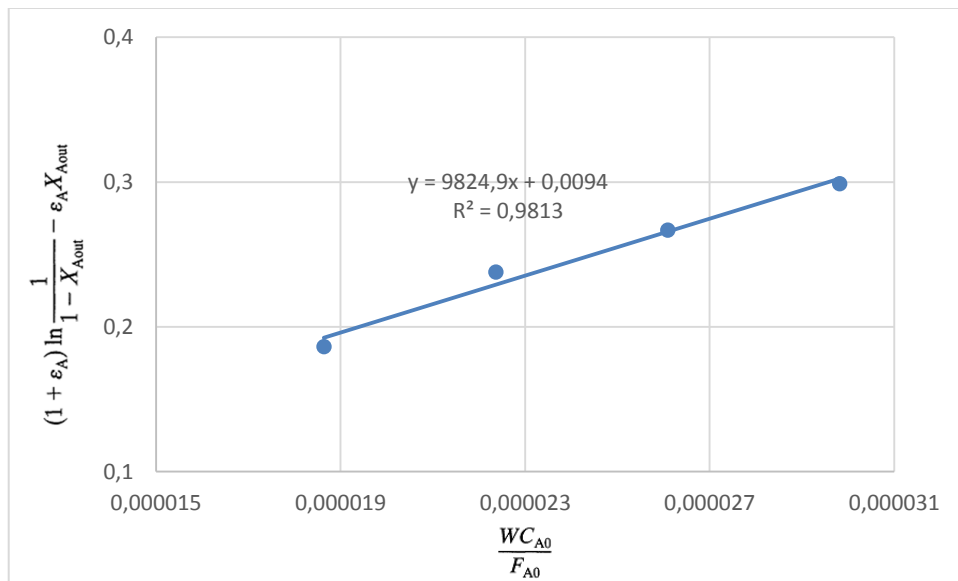
Plot grafik $\left\{ (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A \right\}$ vs $\left\{ \frac{C_{A0}W}{F_{A0}} \right\}$ ditunjukkan dalam Gambar 4.32.

Hasil regresi berupa garis linier dengan slope k' sebesar 9824,92 ($R^2 = 0,9813$) sehingga dapat disimpulkan bahwa reaksi FT dengan kondisi di atas memenuhi reaksi orde satu. Persamaan laju reaksi Fischer-Tropsch ini dapat dituliskan sebagai berikut :

$$-r'_A = \left(9824,92 \frac{\text{mL}}{\text{min. g cat}} \right) \left(C_A, \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right)$$

Laju reaksi Fischer-Tropsch dengan katalis berpori dipengaruhi oleh spektrum rejim reaksi permukaan dan resistansi difusi pori (Levenspiel, 1999). Kinetika permukaan meliputi adsorpsi reaktan A pada permukaan katalis, reaksi pada permukaan dan desorpsi produk ke badan gas. Resistansi difusi pori berpeluang juga dalam memberikan pengaruh laju reaksi yang menyebabkan bagian dalam partikel kekurangan reaktan yang akan bereaksi. Modulus Thiele (M_T) merupakan besaran yang digunakan untuk menguji apakah laju suatu reaksi dipengaruhi oleh resistansi difusi pori. Perhitungan modulus Thiele untuk reaksi FT menggunakan 1 gram katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM berupa serbuk 100 mesh pada

250°C, 20 bar, 196 jam mengambil asumsi partikel katalis berbentuk bola. Dimensi reaktor meliputi diameter dalam 9 mm, tinggi bed katalis 24 mm. Perhitungan lengkap pada Lampiran 4 menunjukkan hasil Modulus Thiele sebesar 0,1458. Harga modulus Thiele yang lebih kecil dari 0,4 ini, menunjukkan bahwa reaksi FT yang dilakukan hanya bekerja pada rejim reaksi permukaan dan tidak dipengaruhi oleh resistansi difusi pori (*diffusion free regime*). Rendahnya harga M_T ini menunjukkan kedangkalan pori, reaksi yang lambat atau difusi yang cepat.



Gambar 4. 32. Analisis integral dalam perhitungan laju reaksi FT dengan katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5, loading 10%, gas sintetik B (30% CO, 60% H₂, 10% N₂), 25 mL/menit, 250°C, 20 bar, 96 jam pada berbagai variasi berat katalis (1; 1,2; 1,4; 1,6 gram).

BAB 5

KESIMPULAN

1. Kombinasi aktivasi asam dan karbonisasi menghasilkan karbon aktif dengan luas permukaan yang jauh lebih besar dibandingkan kombinasi steam. Fungsionalisasi asam nitrat menghasilkan gugus fungsi oksigen berupa gugus karboksil, karbonil, alkohol dan fenol. Reduksi katalis menghasilkan mayoritas logam Fe dan Co serta sedikit Fe_2O_3 dan Co_3O_4
2. Desilikasi NaOH berhasil mempertahankan struktur kristal HZSM-5, sedangkan KOH mengubah struktur kristal HZSM-5. Volume mesopori meningkat dari 0,0161 cc/g menjadi 0,3496 cc/g (desilikasi NaOH) dan menjadi 0,8887 cc/g (desilikasi KOH). Reduksi katalis menghasilkan mayoritas logam Fe dan Co serta sedikit oksida Fe_2O_3 dan Co_3O_4 .
3. Sintesis Fischer-Tropsch pada gas sintesis A (15% CO, 30% H_2 , 55% N_2) dengan variasi katalis (10Fe-90Co, 20Fe-80Co, 30Fe-70Co, 40Fe-60Co)/mesoHZSM-5 dan temperatur reaksi (225°C , 250°C , 275°C) menghasilkan fraksi cair alkana, alkena, alkohol, eter, aldehida, keton, asam karboksilat, ester, aromatik dan siloksana. Katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 pada 250°C menghasilkan produk terbaik dengan produk utama alkana (20,49%) dan alkohol sebagai produk samping (79,51%). Sintesis Fischer-Tropsch pada gas sintesis B (30% CO, 60% H_2 , 10% N_2) menggunakan 1 gram katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5 pada 250°C , 20 bar, 96 jam menghasilkan 86,05% alkana yang memberikan selektivitas normal terhadap gasoline (19,15%), kerosin (55,18%), solar (11,72%).
4. Reaksi Fischer-Tropsch menggunakan katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5, loading 10% pada 250°C , 20 bar, laju alir gas sintesis B (30% CO, 60% H_2 , 10% N_2) 25 mL/ menit hanya dipengaruhi oleh rejim reaksi permukaan (modulus Thiele 0,1458) dan mengikuti kinetika reaksi orde satu dengan persamaan laju reaksi $-r_A' = 9824,92 C_A$

DAFTAR PUSTAKA

- Alfarra, A., Frackowiak, E., & Béguin, F. (2004). The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. *Applied Surface Science*, 228(1–4), 84–92.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.033>
- Ali, S., Mohd Zabidi, N., & Subbarao, D. (2011). Correlation between Fischer-Tropsch catalytic activity and composition of catalysts. *Chemistry Central Journal*, 5(1), 68. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-68>
- Argauer, R. J., Md., K., Landolt, G. R., & Audubon N.J. (1972). Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing The Same. *US Patent*.
- Asma, I. W., Rafidah, J., Puad, E., & Shaharuddin, H. (2011). Production of Activated Carbon from Industrial Bamboo Wastes, 23(4), 417–424.
- Azadi, P., Brownbridge, G., Kemp, I., Mosbach, S., Dennis, J. S., & Kraft, M. (2015). Microkinetic modeling of the Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts. *ChemCatChem*. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402662>
- Bandosz, T. J.; Jagielo, J.; Amankwah, K. A. G.; Schwarzdz, J. A. (1992). Chemical and Structural Properties of Clay Minerals Modified by Inorganic and Organic Material. *Clay Minerals*, 27(4), 435–444.
<https://doi.org/10.1180/claymin.1992.027.4.04>
- Bessell, S. (1995). Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 126(2), 235–244.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00040-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00040-2)
- Bezemer, G. L., Bitter, J. H., Kuipers, H. P. C. E., Oosterbeek, H., Holewijn, J. E., Xu, X., ... De Jong, K. P. (2006). Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 128(12), 3956–3964.
<https://doi.org/10.1021/ja058282w>
- Bhuana, D., Zhang, J., Li, F., Cooper, M., & Brantley, T. (2015). Development of Hybrid Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts for Direct Production of Synthetic Gasoline from Coal-Based Syngas: An Indonesian Perspective. *Modern Applied Science*, 9(7), 47. <https://doi.org/10.5539/mas.v9n7p47>

- Borg, O., Eri, S., Blekkan, E. A., Storslter, S., Wigum, H., Rytter, E., & Holmen, A. (2007). Fischer-Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. *Journal of Catalysis*, 248(1), 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.008>
- Borg, Ø., Rønning, M., Storslter, S., van Beek, W., & Holmen, A. (2007). *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalyst and Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis*. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80482-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80482-4)
- Botes, F. G., Van Dyk, B., & McGregor, C. (2009). The development of a macro kinetic model for a commercial Co/Pt/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(23), 10439–10447. <https://doi.org/10.1021/ie900119z>
- Bukur, D. B., Lang, X., Mukesh, D., Zimmerman, W. H., Rosynek, M. P., & Lii, C. (1990). Binder / Support Effects on the Activity and Selectivity of Iron Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie00104a003>
- Bukur, D. B., Ma, W. P., Carreto Vazquez, V. H., Nowicki, L., & Adeyiga, A. A. (2003). Spray dried iron catalysts for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 48(2), 727–728.
- Catlow, C. R. A., Bell, R. G., Gale, J. D., & Lewis, D. W. (1995). Modelling of structure and reactivity in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81877-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81877-X)
- Cejka, J., & van Bekkum, H. (Eds.). (2005). *Zeolites and ordered mesoporous material: progress and prospects*. Elsevier B.V.
- Cheung, W. H., Chan, L. S., Lau, K. S. T., Allen, S. J., & McKay, G. (2006). Production of High Surface Area Activated Carbons from Waste Bamboo Scaffolding, 1–22.
- Cheung, W. H., Lau, S. S. Y., Leung, S. Y., Ip, A. W. M., & McKay, G. (2012). Characteristics of Chemical Modified Activated Carbons from Bamboo Scaffolding, 20(3), 515–523.
- Dalai, A. K., & Davis, B. H. (2008). Fischer-Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 348(1), 1–15.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.021>

- Davis, B. H. (2007). Fischer-Tropsch synthesis: Comparison of performances of iron and cobalt catalysts. In *Industrial and Engineering Chemistry Research* (Vol. 46, pp. 8938–8945). <https://doi.org/10.1021/ie0712434>
- de la Peña O’Shea, V. A., Álvarez-Galván, M. C., Campos-Martín, J. M., & Fierro, J. L. G. (2007). Fischer-Tropsch synthesis on mono- and bimetallic Co and Fe catalysts in fixed-bed and slurry reactors. *Applied Catalysis A: General*. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.037>
- De Smit, E., & Weckhuysen, B. M. (2008). The renaissance of iron-based Fischer–Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour. *Chemical Society Reviews*, 37, 2758–2781. <https://doi.org/10.1039/b805427d>
- Dry, M. E. (1996). Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. *Applied Catalysis A: General*, 138(2), 319–344. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00306-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00306-1)
- Dry, M. E. (1999). Fischer-Tropsch reactions and the environment. *Applied Catalysis A: General*, 189(2), 185–190. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00275-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00275-6)
- Dry, M. E. (2002). The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. In *Catalysis Today*. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9)
- Dwyer, D. J., & Hardenbergh, J. H. (1984). The catalytic reduction of carbon monoxide over iron surfaces: A surface science investigation. *Journal of Catalysis*. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90168-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90168-4)
- Espinosa, G., Domínguez, J. M., Morales-Pacheco, P., Tobon, A., Aguilar, M., & Benítez, J. (2011). Catalytic behavior of Co/(Nano β -Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer-Tropsch reactions. *Catalysis Today*, 166(1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.025>
- Figueiredo, J. L., & Serp, P. (2009). *Carbon Material for Catalysis*. Hoboken New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Fu, T., Jiang, Y., Lv, J., & Li, Z. (2013). Effect of carbon support on Fischer-Tropsch synthesis activity and product distribution over Co-based catalysts. *Fuel Processing Technology*, 110, 141–149.

- <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.12.006>
- Garcia-Martinez, J., & Li, K. (2015). *Mesoporous Zeolites : Preparation, Characterization and Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Holmen, A., Schanke, D., Vada, S., Blekkan, E. A., Hilmen, A. M., & Hoff, A. (1995). Study of Pt-Promoted Cobalt CO Hydrogenation Catalysts. *Journal of Catalysis*. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1234>
- Horikawa, T., Kitakaze, Y., Sekida, T., Hayashi, J., & Katoh, M. (2010). Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo. *Bioresource Technology*, *101*(11), 3964–3969. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.032>
- Ip, A. W. M., Barford, J. P., & McKay, G. (2008). Production and comparison of high surface area bamboo derived active carbons. *Bioresource Technology*, *99*(18), 8909–8916. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.076>
- Ishida, T., Yanagihara, T., Liu, X., Ohashi, H., Hamasaki, A., Honma, T., ... Tokunaga, M. (2013). Synthesis of higher alcohols by Fischer-Tropsch synthesis over alkali metal-modified cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General*. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.042>
- Jung, H. J., Walker, P. L., & Vannice, A. (1982). CO hydrogenation over well-dispersed carbon-supported iron catalysts. *Journal of Catalysis*, *75*(2), 416–422. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90223-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90223-8)
- Khodakov, A. Y., Chu, W., & Fongarland, P. (2007). Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical Reviews*, *107*(5), 1692–1744. <https://doi.org/10.1021/cr050972v>
- Kim, J. C., Lee, S., Cho, K., Na, K., Lee, C., & Ryoo, R. (2014). Mesoporous MFI zeolite nanosponge supporting cobalt nanoparticles as a Fischer-Tropsch catalyst with high yield of branched hydrocarbons in the gasoline range. *ACS Catalysis*, *4*(11), 3919–3927. <https://doi.org/10.1021/cs500784v>
- Kogelbauer, A., Goodwin, J. G., & Oukaci, R. (1996). Ruthenium promotion of Co/Al₂O₃Fischer-Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0130>

- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering - third edition. Chemical Engineering Science*. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(64\)85017-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(64)85017-X)
- Liu, S., Wang, Y., & Lu, K. (2014). Preparation and Pore Characterization of Activated Carbon from Ma Bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*) by H₃PO₄ Chemical Activation. <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9792-9>
- Luo, Bao, Keogh, Sarkar, Jacobs, & Davis, B. H. (2006). Fischer Tropsch synthesis: A comparison of iron and cobalt catalysts. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*. <https://doi.org/10.1021/ie0712434>
- Ma, W., Ding, Y., Yang, J., Liu, X., & Lin, L. (2005). Study of Activated Carbon Supported Iron Catalysts for Teh Fischer-Tropsch Synthesis, *84*(1), 11–19.
- Ma, W., Kugler, E. L., & Dadyburjor, D. B. (2007). Potassium effects on activated-carbon-supported iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Energy and Fuels*, *21*(4), 1832–1842. <https://doi.org/10.1021/ef060654e>
- Ma, W. P., Ding, Y. J., & Lin, L. W. (2004). Fischer-Tropsch synthesis over activated-carbon-supported cobalt catalysts: Effect of Co loading and promoters on catalyst performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *43*(10), 2391–2398. <https://doi.org/Doi 10.1021/Ie034116q>
- Ma, X., Sun, Q., Ying, W., & Fang, D. (2009). Effects of promoters on catalytic performance of Fe-Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*, *18*(3), 354–358. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60115-2](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60115-2)
- Mansouri, M., & Atashi, H. (2016). Fischer-tropsch synthesis over potassium-promoted Co-Fe/SiO₂ catalyst. *Indian Journal of Chemical Technology*.
- Mansouri, Mohsen, & Atashi, H. (2016). Fischer-Tropsch synthesis over potassium-promoted Co-Fe / SiO₂ catalyst, *23*, 453–461.
- Melania, M. S. (2012). Produksi Karbon Aktif dari Bambu dengan Aktivasi Menggunakan Kalium Hidroksida. *Skripsi Fakultas Teknik Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia*, 1–41.
- Miranti, S. T. (2012). Metode Aktivasi Terkontrol Menggunakan Activating Agent H₃PO₄ Dan KOH. *Skripsi Fakultas Teknik Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia*.

- Mirzaei, A. A., Sarani, R., Azizi, H. R., Vahid, S., & Torshizi, H. O. (2015). Kinetics modeling of Fischer-Tropsch synthesis on the unsupported Fe-Co-Ni (ternary) catalyst prepared using co-precipitation procedure. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.093>
- Molina-Sabio, M., & Rodríguez-Reinoso, F. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241(1–3), 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.007>
- Mui, E. L. K., Cheung, W. H., Valix, M., & McKay, G. (2010). Activated carbons from bamboo scaffolding using acid activation. *Separation and Purification Technology*, 74(2), 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.06.007>
- Mukenz, T. M. (2010). FISCHER-TROPSCH REACTION : Towards understanding the mixed iron-cobalt catalyst systems. *Dissertation*, 2010.
- Plana-Pallejà, J., Abelló, S., Berruoco, C., & Montané, D. (2016). Effect of zeolite acidity and mesoporosity on the activity of Fischer-Tropsch Fe/ZSM-5 bifunctional catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 515, 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.004>
- Pour, A. N., Zare, M., Kamali Shahri, S. M., Zamani, Y., & Alaei, M. R. (2009). Catalytic behaviors of bifunctional Fe-HZSM-5 catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1(6), 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2009.11.003>
- Riedel, T., Schulz, H., Schaub, G., Jun, K. W., Hwang, J. S., & Lee, K. W. (2003). Fischer-Tropsch on iron with H₂/CO and H₂/CO₂ as synthesis gases: The episodes of formation of the Fischer-Tropsch regime and construction of the catalyst. *Topics in Catalysis*. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000012986.46680.28>
- Salame, I. I., & Bandosz, T. J. (2001). Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240(1), 252–258. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7596>
- Sartipi, S., Parashar, K., Makkee, M., Gascon, J., & Kapteijn, F. (2013). Breaking the Fischer–Tropsch synthesis selectivity: direct conversion of syngas to

- gasoline over hierarchical Co/H-ZSM-5 catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 3(3), 572. <https://doi.org/10.1039/c2cy20744c>
- Schulz, H. (1999). Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 186(1–2), 3–12. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00160-X](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00160-X)
- Schulz, H., Nie, Z., & Ousmanov, F. (2002). Construction of the Fischer-Tropsch regime with cobalt catalysts. *Catalysis Today*, 71(3–4), 351–360. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00462-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00462-X)
- Sineva, L. V., Asalieva, E. Y., & Mordkovich, V. Z. (2015). The Role of Zeolite in The Fischer–Tropsch Synthesis over Cobalt–Zeolite Catalysts. *Russian Chemical Reviews*, 84(11), 1176–1189. <https://doi.org/10.1070/RCR4464>
- Smith, J. M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics* (Third). McGraw-Hill Book Company.
- Sonal, Kondamudi, K., Pant, K. K., & Upadhyayula, S. (2017a). Synergistic Effect of Fe-Co Bimetallic Catalyst on FTS and WGS Activity in the Fischer-Tropsch Process: A Kinetic Study. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(16), 4659–4671. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04517>
- Sonal, Kondamudi, K., Pant, K. K., & Upadhyayula, S. (2017b). Synergistic Effect of Fetextendashco Bimetallic Catalyst on FTS and WGS Activity in the Fischertextendashropsch Process: A Kinetic Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04517>
- Steynberg, A., & Dry, M. E. (Eds.). (2004). *Fischer-Tropsch Technology by Andre Steynberg , Mark Dry (Editor)*. Elsevier Science & Technology Books.
- Sun, X., Sartipi, S., Kapteijn, F., & Gascon, J. (2016). Effect of pretreatment atmosphere on the activity and selectivity of Co/: Meso HZSM-5 for Fischer-Tropsch synthesis. *New Journal of Chemistry*, 40(5), 4167–4177. <https://doi.org/10.1039/c5nj02462e>
- Surisetty, V. R., Dalai, A. K., & Kozinski, J. (2010). Synthesis of higher alcohols from synthesis gas over Co-promoted alkali-modified MoS₂ catalysts supported on MWCNTs. *Applied Catalysis A: General*.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.009>

- Valero-Romero, M. J., Sartipi, S., Sun, X., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Kapteijn, F., & Gascon, J. (2016). Carbon/H-ZSM-5 composites as supports for bi-functional Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Science and Technology*, 6(8), 2633–2646. <https://doi.org/10.1039/c5cy01942g>
- van Berge, P. J., & Everson, R. C. (1997). Cobalt as an alternative Fischer-Tropsch catalyst to iron for the production of middle distillates. *Studies in Surface Science and Catalysis*. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80336-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80336-9)
- Van Berge, P. J., & Everson, R. C. (1997). Cobalt as an alternative Fischer-Tropsch catalyst to iron for the production of middle distillates. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 107, 207–212. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(97\)80336-9](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(97)80336-9)
- van der Laan, G. P. (1999). *Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis*. University of Groningen. <https://doi.org/10.1081/CR-100101170>
- van Steen, E., & Schulz, H. (1999). Polymerisation kinetics of the Fischer-Tropsch CO hydrogenation using iron and cobalt based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 186(1–2), 309–320. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00151-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00151-9)
- Wang, Ying, Wang, R., Xu, D., Sun, C., Ni, L., Fu, W., ... Qiu, S. (2016). Synthesis and properties of MFI zeolites with microporous, mesoporous and macroporous hierarchical structures by a gel-casting technique. *New Journal of Chemistry*, 40(5), 4398–4405. <https://doi.org/10.1039/c5nj03387j>
- Wang, Yuelun, Jiang, Y., Huang, J., Liang, J., Wang, H., Li, Z., ... Niu, J. (2016). Effect of hierarchical crystal structures on the properties of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.045>
- Xiong, H., Moyo, M., Motchelaho, M. A. M., Jewell, L. L., & Coville, N. J. (2010). Applied Catalysis A : General Fischer – Tropsch Synthesis over Model Iron Catalysts Supported on Carbon Spheres : The effect of Iron Precursor, Support Pretreatment, Catalyst Preparation Method and

Promoters. "*Applied Catalysis A, General*," 388(1–2), 168–178.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.039>

Yates, I. C., & Satterfield, C. N. (1991). Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst. *Energy & Fuels*, 5(1), 168–173.

<https://doi.org/10.1021/ef00025a029>

LAMPIRAN

**Lampiran 1. Kebutuhan prekursor garam untuk Impregnasi katalis Fe-Co/
Karbon Aktif**

Tabel L1.1. Kebutuhan garam untuk impregnasi karbon aktif (aktivasi P3)

| Kadar Fe dalam Fe-Co | Berat Fe (g) | Berat Co (g) | Berat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) | Berat $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g) | Vpori (cm^3/g) | Vaquadest (mL) |
|----------------------|--------------|--------------|--|--|----------------------------------|----------------|
| 0% | 0 | 0,2 | 0,000 | 0,998 | 0,9934 | 1,800 |
| 4% | 0,008 | 0,192 | 0,058 | 0,958 | 0,9934 | 1,800 |
| 6% | 0,012 | 0,188 | 0,088 | 0,938 | 0,9934 | 1,800 |
| 8% | 0,0160 | 0,184 | 0,117 | 0,918 | 0,9934 | 1,800 |
| 10% | 0,0200 | 0,180 | 0,146 | 0,898 | 0,9934 | 1,800 |

Tabel L1.2. Kebutuhan garam untuk impregnasi karbon aktif (aktivasi P4)

| Kadar Fe dalam Fe-Co | Berat Fe (g) | Berat Co (g) | Berat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) | Berat $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g) | Vpori (cm^3/g) | Vaquadest (mL) |
|----------------------|--------------|--------------|--|--|----------------------------------|----------------|
| 0% | 0 | 0,2 | 0,000 | 0,998 | 0,9950 | 1,800 |
| 4% | 0,008 | 0,192 | 0,058 | 0,958 | 0,9950 | 1,800 |
| 6% | 0,012 | 0,188 | 0,088 | 0,938 | 0,9950 | 1,800 |
| 8% | 0,0160 | 0,184 | 0,117 | 0,918 | 0,9950 | 1,800 |
| 10% | 0,0200 | 0,180 | 0,146 | 0,898 | 0,9950 | 1,800 |

Contoh perhitungan pembuatan larutan prekursor untuk impregnasi katalis 0Fe-100Co/Karbon aktif

| | | |
|--|---|---|
| Berat katalis total | = | 2 gram |
| Loading logam | = | 10% |
| Kadar Fe dalam Fe-Co | = | 0% |
| Berat Logam | = | 0,2 gram |
| Berat HZSM-5 | = | 1,8 gram |
| Berat logam Fe | = | 0 gram |
| Berat logam Co | = | 0,20 gram |
| Kemurnian garam | = | 0,99 |
| BM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | = | 403,95 g/mol |
| BA Fe | = | 55,85 g/mol |
| BM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | = | 291,04 g/mol |
| BA Co | = | 58,93 g/mol |
| Berat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | = | $\frac{BM_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}}{BA_{\text{Fe}}} \times \text{berat Fe} \times \frac{1}{\text{kemurnian prekursor}}$ |
| | = | 0,0000 gram |
| Berat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | = | $\frac{BM_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{BA_{\text{Co}}} \times \text{berat Co} \times \frac{1}{\text{kemurnian prekursor}}$ |
| | = | 0,998 gram |

Perhitungan volume larutan garam

Incipient wetness impregnation maka volume larutan logam = volume pori HZSM-5

Volume pori rata-rata karbon aktif = 0,9934 cm³/g

Volume larutan = berat karbon aktif x Volume pori rata-rata HZSM-5 = 1,7881 cm³ 1,8000 mL
(pembulatan)

0,0000 gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan 0,998 gram $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ditambahkan aquadest hingga 1,8000 mL

**Lampiran 2. Kebutuhan garam prekursor untuk Impregnasi katalis Fe-Co/
mesoHZSM-5 (desilikasi NaOH)**

Tabel L2.1. Kebutuhan garam prekursor untuk variasi kadar Fe dalam Fe-Co/mesoHZSM-5

| Kadar Fe dalam Fe-Co | Berat Fe (g) | Berat Co (g) | Berat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g) | Berat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) |
|----------------------|--------------|--------------|--|--|
| 10% | 0,01 | 0,09 | 0,073 | 0,449 |
| 20% | 0,02 | 0,08 | 0,146 | 0,399 |
| 30% | 0,03 | 0,07 | 0,219 | 0,349 |
| 40% | 0,04 | 0,06 | 0,292 | 0,299 |

Tabel L2.2. Kebutuhan garam prekursor untuk variasi berat katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5

| Berat Katalis (g) | Berat Fe (g) | Berat Co (g) | Berat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g) | Berat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) |
|-------------------|--------------|--------------|--|--|
| 1 | 0,01 | 0,09 | 0,073 | 0,449 |
| 1,2 | 0,012 | 0,108 | 0,088 | 0,539 |
| 1,4 | 0,014 | 0,126 | 0,102 | 0,629 |
| 1,6 | 0,016 | 0,144 | 0,117 | 0,718 |

Contoh perhitungan pembuatan larutan prekursor untuk impregnasi katalis 10Fe-90Co/mesoHZSM-5

| | | |
|--|---|---|
| Berat katalis total | = | 1 gram |
| Loading logam | = | 10% |
| Kadar Fe dalam Fe-Co | = | 10% |
| Berat Logam | = | 0,1 gram |
| Berat HZSM-5 | = | 0,9 gram |
| Berat logam Fe | = | 0,01 gram |
| Berat logam Co | = | 0,09 gram |
| Kemurnian garam | = | 0,99 |
| BM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | = | 403,95 g/mol |
| BA Fe | = | 55,85 g/mol |
| BM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | = | 291,04 g/mol |
| BA Co | = | 58,93 g/mol |
| Berat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | = | $\frac{BM_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}}{BA_{\text{Fe}}} \times \text{berat Fe} \times \frac{1}{\text{kemurnian prekursor}}$ |
| | = | 0,0731 gram |
| Berat $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | = | $\frac{BM_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{BA_{\text{Co}}} \times \text{berat Co} \times \frac{1}{\text{kemurnian prekursor}}$ |
| | = | 0,449 gram |

Perhitungan volume larutan garam

Incipient wetness impregnation maka volume larutan logam = volume pori HZSM-5

$$\text{Volume pori rata-rata HZSM-5} = 0,486 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{Volume larutan} = \text{berat HZSM-5} \times \text{Volume pori rata-rata HZSM-5} = 0,4374 \text{ cm}^3 \quad 0,5000 \text{ mL}$$

(pembulatan)

0,0731 gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 0,449 gram $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ditambahkan aquadest hingga 0,5000 mL

Lampiran 3. Perhitungan faktor kompresibilitas (ϵ_A) reaksi Fischer-Tropsch

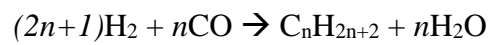
Perhitungan Faktor Kompresibilitas

$$\epsilon_A = \frac{V_{x=1} - V_{x=0}}{V_{x=0}}$$

Komposisi reaktan : 60% H₂, 30% CO, 10% N₂

Basis volume = 10 satuan volume

Reaksi Pembentukan Alkana



Perhitungan volume total pada saat konversi = 0

| | H ₂ | CO | inert N ₂ |
|-----------|----------------|----|----------------------|
| Volume | 6 | 3 | 1 |
| V (x=0) = | 10 | | |

Perhitungan volume total saat konversi = 1 dan faktor kompresibilitas untuk pembentukan hidrokarbon alkana C₁-C₂₅ dapat dilihat pada Tabel L3.1.

Harga rata-rata faktor kompresibilitas adalah

$$\epsilon_{A \text{ average}} = -0,561339982$$

Tabel L3.1. Perhitungan faktor kompresibilitas (ϵ_A) reaksi Fischer-Tropsch

| Senyawa | Koefisien Reaksi | | | | | Volume Akhir Reaksi | | | | | | ϵ_A |
|---------------------------------|------------------|----------------------|-----|----------------------------------|-------------------|----------------------|----------|----------------------------------|-------------------|----------------------|----------|--------------|
| | n | (2n+1)H ₂ | nCO | C _n H _{2n+2} | nH ₂ O | (2n+1)H ₂ | nCO | C _n H _{2n+2} | nH ₂ O | inert N ₂ | V (x=1) | |
| CH ₄ | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 2 | 2 | 1 | 6 | -0,4 |
| C ₂ H ₆ | 2 | 5 | 2 | 1 | 2 | 0 | 0,6 | 1,2 | 2,4 | 1 | 5,2 | -0,48 |
| C ₃ H ₈ | 3 | 7 | 3 | 1 | 3 | 0 | 0,428571 | 0,857143 | 2,571429 | 1 | 4,857143 | -0,51429 |
| C ₄ H ₁₀ | 4 | 9 | 4 | 1 | 4 | 0 | 0,333333 | 0,666667 | 2,666667 | 1 | 4,666667 | -0,53333 |
| C ₅ H ₁₂ | 5 | 11 | 5 | 1 | 5 | 0 | 0,272727 | 0,545455 | 2,727273 | 1 | 4,545455 | -0,54545 |
| C ₆ H ₁₄ | 6 | 13 | 6 | 1 | 6 | 0 | 0,230769 | 0,461538 | 2,769231 | 1 | 4,461538 | -0,55385 |
| C ₇ H ₁₆ | 7 | 15 | 7 | 1 | 7 | 0 | 0,2 | 0,4 | 2,8 | 1 | 4,4 | -0,56 |
| C ₈ H ₁₈ | 8 | 17 | 8 | 1 | 8 | 0 | 0,176471 | 0,352941 | 2,823529 | 1 | 4,352941 | -0,56471 |
| C ₉ H ₂₀ | 9 | 19 | 9 | 1 | 9 | 0 | 0,157895 | 0,315789 | 2,842105 | 1 | 4,315789 | -0,56842 |
| C ₁₀ H ₂₂ | 10 | 21 | 10 | 1 | 10 | 0 | 0,142857 | 0,285714 | 2,857143 | 1 | 4,285714 | -0,57143 |
| C ₁₁ H ₂₄ | 11 | 23 | 11 | 1 | 11 | 0 | 0,130435 | 0,26087 | 2,869565 | 1 | 4,26087 | -0,57391 |
| C ₁₂ H ₂₆ | 12 | 25 | 12 | 1 | 12 | 0 | 0,12 | 0,24 | 2,88 | 1 | 4,24 | -0,576 |
| C ₁₃ H ₂₈ | 13 | 27 | 13 | 1 | 13 | 0 | 0,111111 | 0,222222 | 2,888889 | 1 | 4,222222 | -0,57778 |
| C ₁₄ H ₃₀ | 14 | 29 | 14 | 1 | 14 | 0 | 0,103448 | 0,206897 | 2,896552 | 1 | 4,206897 | -0,57931 |
| C ₁₅ H ₃₂ | 15 | 31 | 15 | 1 | 15 | 0 | 0,096774 | 0,193548 | 2,903226 | 1 | 4,193548 | -0,58065 |
| C ₁₆ H ₃₄ | 16 | 33 | 16 | 1 | 16 | 0 | 0,090909 | 0,181818 | 2,909091 | 1 | 4,181818 | -0,58182 |
| C ₁₇ H ₃₆ | 17 | 35 | 17 | 1 | 17 | 0 | 0,085714 | 0,171429 | 2,914286 | 1 | 4,171429 | -0,58286 |
| C ₁₈ H ₃₈ | 18 | 37 | 18 | 1 | 18 | 0 | 0,081081 | 0,162162 | 2,918919 | 1 | 4,162162 | -0,58378 |
| C ₁₉ H ₄₀ | 19 | 39 | 19 | 1 | 19 | 0 | 0,076923 | 0,153846 | 2,923077 | 1 | 4,153846 | -0,58462 |
| C ₂₀ H ₄₂ | 20 | 41 | 20 | 1 | 20 | 0 | 0,073171 | 0,146341 | 2,926829 | 1 | 4,146341 | -0,58537 |
| C ₂₁ H ₄₄ | 21 | 43 | 21 | 1 | 21 | 0 | 0,069767 | 0,139535 | 2,930233 | 1 | 4,139535 | -0,58605 |
| C ₂₂ H ₄₆ | 22 | 45 | 22 | 1 | 22 | 0 | 0,066667 | 0,133333 | 2,933333 | 1 | 4,133333 | -0,58667 |
| C ₂₃ H ₄₈ | 23 | 47 | 23 | 1 | 23 | 0 | 0,06383 | 0,12766 | 2,93617 | 1 | 4,12766 | -0,58723 |
| C ₂₄ H ₅₀ | 24 | 49 | 24 | 1 | 24 | 0 | 0,061224 | 0,122449 | 2,938776 | 1 | 4,122449 | -0,58776 |
| C ₂₅ H ₅₂ | 25 | 51 | 25 | 1 | 25 | 0 | 0,058824 | 0,117647 | 2,941176 | 1 | 4,117647 | -0,58824 |

Lampiran 4. Perhitungan Modulus Thiele untuk reaksi Fischer-Tropsch

Perhitungan Modulus Thiele (Levenspiel, 1999)

$$M_T = L\sqrt{k'''D_e} \quad (23)$$

$$L = 2,48E-05 \text{ m}$$

$$k''' = 3,86E+02 \text{ m}^3/(\text{jam.kg cat})$$

$$D_e = 1,12E-05 \text{ m}^2/(\text{jam.m cat})$$

$$M_T = 0,1457543 < 0,4 \quad \text{Diffusion Free Regime}$$

Perhitungan ukuran karakteristik partikel (L) bola (Levenspiel, 1999)

$$\text{Dia katalis} = 0,149 \text{ mm} \quad (100 \text{ mesh})$$

$$L = R/3 = 0,0248333 \text{ mm}$$

Perhitungan k''' (berbasis volume partikel katalis) (Levenspiel, 1999)

$$-r'_A = \left(9824,92 \frac{\text{mL}}{\text{min. g cat}} \right) \left(C_A, \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right)$$

$$\text{Tinggi katalis} = 24 \text{ mm}$$

$$\text{ID reaktor} = 9 \text{ mm}$$

$$V_p = 1/4 \pi D^2 H = 1526,814 \text{ mm}^3 = 1,53E-06 \text{ m}^3$$

$$k' = 9824,9221 \text{ mL}/(\text{min.gram cat}) = 0,589495 \text{ m}^3/(\text{jam.kg cat})$$

$$W = 1 \text{ g} = 1,00E-03 \text{ kg}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} &= k' C_A \\ \frac{1}{V_p} \frac{dN_A}{dt} &= k''' C_A \end{aligned} \right\} \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \frac{k' C_A}{k''' C_A}$$

$$\frac{k'}{k'''} = \frac{V_p}{W}$$

$$k''' = k' \frac{V_p}{W}$$

$$k''' = 3,86E+02 \text{ m}^3/(\text{jam.kg cat})$$

Perhitungan Difusivitas Efektif (Smith, 1981)

Perhitungan \mathcal{D}_{AB} (Smith, 1981)

Data dari Tabel 11-1 diperoleh

Untuk CO $\sigma = 3,590 \text{ \AA}$

$\epsilon/k_B = 110 \text{ K}$

Untuk H₂ $\sigma = 2,915 \text{ \AA}$

$\epsilon/k_B = 38,0 \text{ K}$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$$

$$\sigma_{AB} = 3,2525 \text{ \AA} = 0,32525 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{\frac{1}{2}}$$

$$\epsilon_{AB} = k_B [110(38)]^{1/2}$$

Pada temperatur 250°C $523,15 \text{ K}$

$$k_B T / \epsilon_{AB} = k_B (523,15) / [k_B [110(38)]^{1/2}] = 8,091669$$

Data dari Tabel 11-3 diperoleh

$$\Omega_{AB} = 0,774$$

Tabel interpolasi

| $k_B T / \epsilon_{AB}$ | Ω_{AB} |
|-------------------------|---------------|
| 7 | 0,79 |
| 8,0916686 | 0,774 |
| 10 | 0,742 |

Perhitungan $\mathcal{D}_{AB} =$

$$\mathcal{D}_{AB} = 0,0018583 \frac{T^{\frac{3}{2}} (1/M_A + 1/M_B)^{\frac{1}{2}}}{p_t \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (11-11)$$

where \mathcal{D}_{AB} = bulk diffusivity, cm²/sec

T = temperature, °K

M_A, M_B = molecular weights of gases A and B

p_t = total pressure of the gas mixture, atm

$\sigma_{AB}, \epsilon_{AB}$ = constants in the Lennard-Jones potential-energy function for the molecular pair AB ; σ_{AB} is in Å.

Ω_{AB} = collision integral, which would be unity if the molecule were rigid spheres and is a function of $k_B T / \epsilon_{AB}$ for real gas (k_B = Boltzmann's constant)

$$T = 523,15 \text{ K}$$

$$M_A = 28,01$$

$$M_B = 2,016$$

$$p_t = 20 \text{ atm}$$

$$\mathcal{D}_{AB} = 2,2646946 \text{ cm}^2/\text{s} = 0,000226 \text{ m}^2/\text{s}$$

Perhitungan $(\mathcal{D}_k)_A$ (Smith, 1981)

Perhitungan porositas katalis

$$\epsilon_p = \frac{\text{void (pore) volume of particle}}{\text{total volume of particle}} = \frac{m_p V_g}{m_p V_g + m_p (1/\rho_s)}$$

$$\epsilon_p = \frac{V_g \rho_s}{V_g \rho_s + 1} \quad (8-16)$$

Katalis HZSM-5

| | | | |
|---------------------|----------------|-----------------------------|----------------------------|
| Massa | $m_p =$ | 1 g | |
| Densitas | $\rho_s =$ | 0,654959 cm ³ /g | |
| Volume pori | $V_g =$ | 0,4866 cm ³ /g | |
| Luas permukaan pori | $S_g =$ | 526,035 m ² /g = | 5260350 cm ² /g |
| Porositas | $\epsilon_p =$ | 0,241679 | |

Radius pori average HZSM-5

$$\bar{a} = \frac{2V_g}{S_g} \quad (11-21)$$

$$\bar{a} = 1,85E-07 \text{ cm}$$

Perhitungan $(\mathcal{D}_k)_A$

$$(\mathcal{D}_k)_A = 9.70 \times 10^3 a \left(\frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11-17)$$

where $(\mathcal{D}_k)_A$ is in square centimeters per second, a is in centimeters, and T is in degrees Kelvin.

$$(\mathcal{D}_k)_A = 0,0077556 \text{ cm}^2/\text{s} = 7,76E-07 \text{ m}^2/\text{s}$$

Perhitungan Difusivitas (D) (Smith, 1981)

$$D = \frac{1}{1/\mathcal{D}_{AB} + 1/(\mathcal{D}_k)_A} \quad (11-4)$$

Reaktan CO disebut A

Reaktan H₂ disebut B

$$\mathcal{D}_{AB} = 0,0002265 \text{ m}^2/\text{s}$$

$$(\mathcal{D}_k)_A = 7,756E-07 \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D = 7,729E-07 \text{ m}^2/\text{s}$$

Perhitungan Difusivitas Efektif (Smith, 1981)

$$D_e = \frac{\epsilon D}{\delta} \quad (11-24)$$

$$D = 7,729E-07 \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\epsilon_p = 0,2416791$$

$$\delta = 1$$

$$D_e = 1,868E-07 \text{ m}^3/(\text{s.m cat}) = 1,121E-05 \text{ m}^3/(\text{jam.m cat})$$

Table 11-1 Lennard-Jones constants and critical properties

| Substance | Molecular weight | Lennard-Jones parameters* | | Critical constants† | | |
|-------------------------------|------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|-------------|---------------------------------|
| | | σ , Å | ϵ/k_B , °K | T_c , °K | p_c , atm | V_c , cm ³ /g mole |
| Light elements | | | | | | |
| H ₂ | 2.016 | 2.915 | 38.0 | 33.3 | 12.80 | 65.0 |
| He | 4.003 | 2.576 | 10.2 | 5.26 | 2.26 | 57.8 |
| Noble gases | | | | | | |
| Ne | 20.183 | 2.789 | 35.7 | 44.5 | 26.9 | 41.7 |
| Ar | 39.944 | 3.418 | 124.0 | 151.0 | 48.0 | 75.2 |
| Kr | 83.80 | 3.61 | 190.0 | 209.4 | 54.3 | 92.2 |
| Xe | 131.3 | 4.055 | 229.0 | 289.8 | 58.0 | 118.8 |
| Simple polyatomic substances | | | | | | |
| Air | 28.97 | 3.617 | 97.0 | 132.0 | 36.4 | 86.6 |
| N ₂ | 28.02 | 3.681 | 91.5 | 126.2 | 33.5 | 90.1 |
| O ₂ | 32.00 | 3.433 | 113.0 | 154.4 | 49.7 | 74.4 |
| O ₃ | 48.00 | ... | ... | 268.0 | 67.0 | 89.4 |
| CO | 28.01 | 3.590 | 110.0 | 133.0 | 34.5 | 93.1 |
| CO ₂ | 44.01 | 3.996 | 190.0 | 304.2 | 72.9 | 94.0 |
| NO | 30.01 | 3.470 | 119.0 | 180.0 | 64.0 | 57.0 |
| N ₂ O | 44.02 | 3.879 | 220.0 | 309.7 | 71.7 | 96.3 |
| SO ₂ | 64.07 | 4.290 | 252.0 | 430.7 | 77.8 | 122.0 |
| F ₂ | 38.00 | 3.653 | 112.0 | ... | ... | ... |
| Cl ₂ | 70.91 | 4.115 | 357.0 | 417.0 | 76.1 | 124.0 |
| Br ₂ | 159.83 | 4.268 | 520.0 | 584.0 | 102.0 | 144.0 |
| I ₂ | 253.82 | 4.982 | 550.0 | 800.0 | ... | ... |
| Hydrocarbons | | | | | | |
| CH ₄ | 16.04 | 3.822 | 137.0 | 190.7 | 45.8 | 99.3 |
| C ₂ H ₂ | 26.04 | 4.221 | 185.0 | 309.5 | 61.6 | 113.0 |

Table 11-3 Values of Ω_{AB} for diffusivity calculations (Lennard-Jones model)

| $k_B T / \epsilon_{AB}$ | Ω_{AB} | $k_B T / \epsilon_{AB}$ | Ω_{AB} |
|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| 0.30 | 2.662 | 2.0 | 1.075 |
| 0.35 | 2.476 | 2.5 | 1.000 |
| 0.40 | 2.318 | 3.0 | 0.949 |
| 0.45 | 2.184 | 3.5 | 0.912 |
| 0.50 | 2.066 | 4.0 | 0.884 |
| 0.55 | 1.966 | 5.0 | 0.842 |
| 0.60 | 1.877 | 7.0 | 0.790 |
| 0.65 | 1.798 | 10.0 | 0.742 |
| 0.70 | 1.729 | 20.0 | 0.664 |
| 0.75 | 1.667 | 30.0 | 0.623 |
| 0.80 | 1.612 | 40.0 | 0.596 |
| 0.85 | 1.562 | 50.0 | 0.576 |
| 0.90 | 1.517 | 60.0 | 0.560 |
| 0.95 | 1.476 | 70.0 | 0.546 |
| 1.00 | 1.439 | 80.0 | 0.535 |
| 1.10 | 1.375 | 90.0 | 0.526 |
| 1.20 | 1.320 | 100.0 | 0.513 |
| 1.30 | 1.273 | 200.0 | 0.464 |
| 1.40 | 1.233 | 300.0 | 0.436 |
| 1.50 | 1.198 | 400.0 | 0.417 |
| 1.75 | 1.128 | | |

SOURCE: By permission from J. O. Hirshfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids," pp. 1126, 1127, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.

BIODATA PENULIS

1. Nama : Jimmy
2. NRP : 022115600010003
3. Tempat/Tgl Lahir : Malang, 18 Januari 1976
4. NIP : Y. 1039900330
5. NIDN : 0718017602
6. Pekerjaan : Staf Pengajar Teknik Kimia Institut Teknologi Nasional Malang
7. Agama : Kristen
8. Alamat Kantor : Jalan Bendungan Sigura-gura No. 2 Malang 65145
9. Alamat Rumah : Jalan Ikan Nus II No. 17 kav. 2 Malang 65142
10. Email : j_roring@yahoo.com

Riwayat Pendidikan

1. SDK Yos Sudarso Kepanjen, Malang, Jawa Timur, Indonesia (1988)
2. SMP Negeri 4 Kepanjen, Malang, Jawa Timur, Indonesia (1991)
3. SMAK Kolese Santo Yusuf Malang, Jawa Timur, Indonesia (1994)
4. Sarjana Teknik S-1, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Nasional Malang, Indonesia (1998)
5. Magister Teknik S-2, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia (2007)

Riwayat Pekerjaan

1. Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi industry, Institut Teknologi Nasional Malang (1999-sekarang)

Artikel dalam Jurnal Internasional

1. **Jimmy**, Achmad Roesyadi, Suprpto, Firman Kurniawansyah (2020). Synthesis and Characterization of Fe-Co/mesoHZSM-5 : Effect Of Desilication Agent and Iron-Cobalt Composition, Korean Chem. Eng. Res., 58(1), 163-169 (2020), <https://doi.org/10.9713/kcer.2020.58.1.163>. PISSN 0304-128X, EISSN 2233-955
2. **Jimmy**, Achmad Roesyadi, Suprpto, Firman Kurniawansyah, Warih Anggraini, Rizka Rahmawati (2020). Activated Carbon from Bamboo Waste on Batch Fischer-Tropsch Synthesis : Effect of Activation Sequences and Iron-Cobalt Composition, Journal of Applied Engineering Science, 18(1), 2020, DOI: 10.5937/jaes18-23014ISSN 1451-4117 (printed), E-ISSN 1821-3197 (online)

Artikel dalam Seminar Internasional

1. **Jimmy**, D H Ihsanti, Achmad Roesyadi, Suprpto and Firman Kurniawansyah (2019). Synthesis and Characterization of Fe-Co/meso-HZSM-5: Effect of Impregnated Ratio of Iron and Cobalt, 9th Annual Basic Science International Conference 2019 (BaSIC 2019), 20-21 March 2019, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 546 (2019) 072003, IOP Publishing, doi:10.1088/1757-899X/546/7/072003
2. Ihsanti, D.H., **Jimmy**, Kurniawansyah, F., Suprpto, Roesyadi, A. (2019). Performance of Bimetallic Fe and Co Catalyst Supported on HZSM-5 for Fischer-Tropsch Synthesis, 9th Annual Basic Science International Conference 2019 (BaSIC 2019), 20-21 March 2019, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 546 (2019) 042012, IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/546/4/042012
3. Roesyadi, A., **Jimmy**, Ihsanti, D.H., Nuraini, A. (2019). Fischer-Tropsch process from synthesis gas over Fe-Co/HZSM-5 catalyst to produce biofuel, Broad Exposure to Science and Technology 2019 (BEST2019), 7-8 Agustus 2019, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 673 (2019) 012010, IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/673/1/012010

Dokumen Paten

1. **Jimmy**, Achmad Roesyadi, Suprpto (2019). Pembuatan HZSM-5 Mesopori Dengan Metode Desilikasi Menggunakan Agen Potasium Hidroksida, Nomor permohonan : PID201900532 (22 Januari 2019)