

## ABSTRAK

### **PENGEMBANGAN KATALIS BERBASIS KOBALT (Co) UNTUK PRODUKSI HIDROKARBON RANTAI PANJANG PADA PROSES *LOW TEMPERATURE FISCHER TROPSCH* (LTFT)**

Oleh

**Zaky Al Fatony**

**NIM: 33013006**

**(Program Studi Doktor Teknik Kimia)**

Indonesia memiliki potensi sumber daya untuk energi seperti; batubara, gas alam, dan biomasa yang belum termanfaatkan secara optimal. Salah satu permasalahan yang dihadapi terkait dengan pemanfaatan sumber daya ini ialah mengenai teknologi konversinya menjadi BBM. Sintesis Fischer-Tropsch merupakan suatu proses katalitik yang mampu mengkonversi *syngas* (campuran gas H<sub>2</sub>-CO) menjadi hidrokarbon. Teknologi *Low Temperature Fischer Tropsch* (LTFT) merupakan teknologi yang mampu mengarahkan rentang selektivitas produk ke arah fraksi hidrokarbon berat, sehingga dengan infrastruktur kilang seperti yang ada sekarang ini produk FT (*Fischer Tropsh*) dapat dikonversi lebih lanjut lagi menjadi fraksi BBM. Pada studi ini dilakukan pengembangan katalis berbasis Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untuk proses LTFT. Permasalahan awal yang harus dipecahkan pada pengembangan katalis ini adalah terkait permasalahan reduksibilitas-aktivitas serta peningkatan selektivitas produk.

Dengan menggambarkan bentuk reduksibilitas melalui parameter fisik seperti ukuran partikel (dp Co), maka dipelajari pengaruh berbagai metode pretreatment penyangga pada rekayasa ukuran pori sebagai cetakan ukuran partikel Co (dp Co), serta pengaruh penambahan promotor Cu dan K terhadap aktivitas dan selektivitas produk C<sub>5+</sub>. Hasil penelitian menunjukkan semua metode *pretreatment* yang dilakukan berhasil meningkatkan ukuran dp Co sebesar 22-57% pada rentang nilai 9,8–12,6 nm. Penyangga termodifikasi *pretreatment* metode refluks menggunakan NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 100 g/L (R100) dipilih dengan beberapa pertimbangan diantaranya: 1) metode ini masih mampu mempertahankan struktur penyangga dengan baik (Vpori dan SA yang besar); 2) Ukuran dp Co yang dihasilkan cukup tinggi sebesar 12,2 nm; 3) peningkatan aktivitas katalitik yang teramati juga cukup signifikan. Penambahan promotor Cu pada acuan katalis termodifikasi *pretreatment* penyangga R100, terbukti mampu lebih meningkatkan X<sub>CO</sub> (Konversi CO) meskipun terdapat kadar maksimum Cu sebesar 0,6%-b dengan nilai X<sub>CO</sub> tertinggi sebesar 97,9%. Sementara penambahan promotor K, terlihat mampu meningkatkan baik X<sub>CO</sub> maupun selektivitas terhadap C<sub>5+</sub>, SC<sub>5+</sub> meskipun terdapat nilai maksima di mana penambahan promotor K lebih lanjut (2%-b) malah menurunkan sinergi kedua modifikasi ini (X<sub>CO</sub> turun menjadi 71,07%, tetapi SC<sub>5+</sub> tetap naik menjadi 79,6%). Terlepas dari itu modifikasi ini masih menyisakan banyak ruang bagi peningkatan selektivitas produk C<sub>5+</sub>.

Berikutnya dengan menggambarkan bentuk reduksibilitas melalui parameter kimiawi seperti karakter keasaman, maka dilakukan kajian karakter keasaman dengan penambahan berbagai konsentrasi promotor K (0-2%-b), Mn (1-1,5%-b) serta larutan impregnan basa  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,035-2,5%-v/v). Promotor Mn memiliki karakter dapat meningkatkan keasaman, promotor K dapat meningkatkan kebasaan, sedangkan pelarut  $\text{NH}_4\text{OH}$  digunakan untuk pembentukan kompleks kobalt yang bermuatan asam  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis terbaik pilihan adalah katalis dengan penambahan promotor K (1%-b) serta larutan impregnan basa  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,035%-v/v) (Co-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0,035IB) dengan berbagai kelebihan diantaranya: (1) Katalis ini mampu memberikan  $X_{\text{CO}}$ ,  $\text{SC}_{5+}$  dan  $Y_{\text{gas}}$  di atas target ( $X_{\text{CO}} \geq 70\%$ ,  $\text{SC}_{5+} \geq 70\%$ , dan  $Y_{\text{gas}} \leq 5\%$ ) dengan nilai terukur sebesar  $X_{\text{CO}} = 80,3\%$  dan  $\text{SC}_{5+} = 96,5\%$  dan  $Y_{\text{gas}} = 2,83\%$ ; (2) Katalis ini masih mampu mempertahankan struktur fisik dengan baik (SA (*Surface Area*) dan dp (Diameter Pori) yang besar); (3) Katalis ini memiliki karakter keasaman yang moderat, cukup asam untuk meningkatkan konversi dan cukup basa untuk peningkatan selektivitas produk  $\text{C}_{5+}$ ; (4) Katalis ini memiliki Ukuran dp Co yang cukup optimum sebesar 8,45 nm.

Selanjutnya dilakukan karakterisasi katalis terbaik pilihan (Co-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,035IB) serta mengkaji pengaruh kondisi operasi temperatur dan laju alir untuk melihat pengaruhnya terhadap aktivitas dan selektivitas katalis. Uji aktivitas katalis dilangsungkan pada reaktor unggun tetap dengan kondisi operasi LTFT (tekanan 20 Bar, temperatur 230-250°C, laju alir sebesar 25-40 mL/min, dan rasio  $\text{H}_2/\text{CO}$  sebesar 2:1. Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis ini memiliki ukuran dp Co = 8,45 nm, karakteristik fisik SA = 176,5  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{pori}} = 0,36 \text{ ml/g}$ ,  $d_{\text{pori}} = 8,2 \text{ nm}$ , reduksibilitas yang tinggi, serta karakter keasaman moderat  $L_{\text{kat}}/L_{\text{co-0}} = 1,14$ . Uji aktivitas menunjukkan bahwa konversi syngas dan selektivitas  $\text{C}_{5+}$  tertinggi dicapai pada  $T = 250^\circ\text{C}$ . Lj alir 25 mL/min, P = 20 Bar, rasio syngas 2 : 1 sebesar  $X_{\text{CO}} = 96,2\%$ ,  $X_{\text{H}_2} = 83,04\%$ , dan  $\text{SC}_{5+} = 79,4\%$ . Kenaikan temperatur akan meningkatkan nilai  $X_{\text{CO}}$  dan  $X_{\text{H}_2}$ , meningkatkan selektivitas produk hidrokarbon ringan ( $\text{SC}_1$ ,  $\text{SC}_{2-4}$ ) tetapi menurunkan selektivitas produk hidrokarbon rantai panjang ( $\text{SC}_{5+}$ ). Sementara penurunan laju alir menyebabkan peningkatan selektivitas produk hidrokarbon rantai panjang ( $\text{SC}_{5+}$ ) dan menurunkan nilai  $X_{\text{CO}}$  dan  $X_{\text{H}_2}$  dan selektivitas produk hidrokarbon ringan ( $\text{SC}_1$ ,  $\text{SC}_{2-4}$ ).

Dan yang terakhir dilakukan studi kinetika reaksi untuk mendapatkan model dan parameter kinetika konsumsi reaktan serta produksi hidrokarbon menggunakan katalis Co-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,035IB. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kinetika konsumsi reaktan dengan model hukum pangkat menunjukkan nilai  $E_a$  sebesar 31 kJ/mol dengan orde reaksi -2 untuk CO dan 0,75 untuk  $\text{H}_2$ . Nilai ini berlaku pada temperatur reaksi 230 – 250°C dengan nilai error < 3% untuk tiap temperaturnya. Sementara model mekanistik jalur asosiatif menunjukkan nilai  $E_a$  sebesar 81,4 kJ/mol. Parameter termodinamika berupa nilai entalpi untuk reaksi adsorpsi CO dan  $\text{H}_2$  pada katalis sebesar 21,3 kJ/mol dan 77,05 kJ/mol.

**Kata kunci:** sintesis fischer-tropsch, katalis berbasis Co/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , promotor Cu, K, dan Mn, pelarut impregnan  $\text{NH}_4\text{OH}$ , kinetika.

## **ABSTRACT**

### **DEVELOPMENT OF COBALT-BASED CATALYST FOR THE PRODUCTION OF LONG CHAIN HYDROCARBONS IN THE LOW TEMPERATURE FISCHER TROPSCH PROCESS (LTFT)**

By

**Zaky Al Fatony**

**NIM: 33013006**

**(Doctoral Program in Chemical Engineering)**

*Indonesia has many potential resources for energy such as; coal, natural gas and biomass that haven't been utilized optimally. One of the biggest problems faced with the utilization of these resources is about it's conversion technology into BBM. The Fischer-Tropsch synthesis is a catalytic process which convert syngas (a mixture of H<sub>2</sub>/CO gas) into wide range of hydrocarbon products distribution; from CH<sub>4</sub> to the wax fraction, from hydrocarbon into oxygenates. Low Temperature Fischer Tropsch (LTFT) is a FTS technology that already has the capability in directing product selectivity towards the heavy hydrocarbon fraction. Using our refinery infrastructure, this product can be further converted into the BBM fraction. In this study, the development of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts for the LTFT process was carried out. The initial problems encountered in this catalyst development are reducibility-activity problems and product selectivity enhancement.*

*By adressing the reduction problems through physical parameters such as cobalt particle size ( $d_p$  Co), the effect of various pretreatment methods on pore size as a cobalt particle size template, also the effect of Cu and K promoters addition on the activity and C<sub>5+</sub> products selectivity, were studied. The results shows that all pretreatment methods succeeded in increasing the cobalt particle size ( $d_p$  Co) by 22-57% in the range of 9.8-12.6 nm. The reflux method using 100 g/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (R100) was selected among other under several considerations such as: 1) able to preserve support structure (large  $V_{pore}$  and SA); 2) able to produce large cobalt particle size ( $d_p$  Co) around 12.2 nm; 3) able to increase the observed catalytic activity. The addition of Cu promoter on the catalyst modified by support pretreatment R100-based, proved to be able to further increase the  $X_{CO}$  even though there is a maximum Cu level of 0.6%-b with the highest  $X_{CO}$  value of 97.9%. Furthermore, the addition of the K promoter on the catalyst modified by support pretreatment R100-based, was also seen to be able increasing both  $X_{CO}$  and  $SC_{5+}$ . There was a maximum value of 2%-b where further addition of the K promoter would decrease the synergy of these two modifications ( $X_{CO}$  decrease to 71.07%, but  $SC_{5+}$  increase up to 79.6%). Apart from that this modification still leaves a lot of room for C<sub>5+</sub> product selectivity improvement.*

By addressing the reduction problems through chemical parameters such as acidity, the effects of various concentrations of (0-2%-w) K promoter, (1-1.5%-w) Mn promoter also (0.035-2.5%-v/v)  $\text{NH}_4\text{OH}$ -based impregnation solution on acidity were studied. Mn promoters was expected to increase acidity, K promoters was expected to increase basicity, while  $\text{NH}_4\text{OH}$  solvent was expected to modify the acidity of the support by formation of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ion complexes. The catalyst from the 1st strategy namely Co-K/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.035IB was selected among other under several considerations such as: (1) The catalyst was able to increase the  $X_{\text{CO}}$ ,  $SC_{5+}$  and  $Y_{\text{gas}}$  above the target ( $X_{\text{CO}} > 70\%$ ,  $SC_{5+} > 70\%$ , and  $Y_{\text{gas}} < 5\%$ ) around of  $X_{\text{CO}} = 80.3\%$  and  $SC_{5+} = 96.5\%$  and  $Y_{\text{gas}} = 2.83\%$ , (2) The catalyst was able to preserve physical structure (SA and large pores); (3) The catalyst has a moderate acidity, sufficiently acidic to increase the conversion but alkaline enough to increase the selectivity of  $C_{5+}$  products; (4) This catalyst has an optimum cobalt particle size ( $d_p$  Co) of 8.45 nm.

The Co-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.035IB catalyst was characterized then subjected to study the effect of operating conditions temperature and flow rate on the activity and selectivity of the catalyst. The catalyst activity test was carried out on a fixed bed reactor with LTFT operating conditions (pressure 20 Bar, temperature 230-250°C, flow rate of 25-40 mL/min, and  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio of 2:1). The results showed that cobalt particle size of the catalyst is around 8.45 nm, physical characteristics  $SA = 176.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{pori}} = 0.36 \text{ ml/g}$ ,  $d_{\text{pori}} = 8.2 \text{ nm}$ , high reduction, and moderate acidity character  $L_{\text{kat}}/L_{\text{co-0}} = 1.14$ . Activity tests showed that the highest syngas conversion and  $C_{5+}$  selectivity were achieved at  $T=250^\circ\text{C}$ , flow rate 25 mL/min,  $P = 20 \text{ Bar}$ , syngas ratio 2:1 for  $X_{\text{CO}} = 96.2\%$ ,  $X_{\text{H}_2} = 83.04\%$ , and  $SC_{5+} = 79.4\%$ . An increase in temperature will increase the value of  $X_{\text{CO}}$  and  $X_{\text{H}_2}$ , increase the selectivity of light hydrocarbon products ( $SC_1$ ,  $SC_{2-4}$ ) but decrease the selectivity of long chain hydrocarbon products ( $SC_{5+}$ ). Meanwhile decreasing the flow rate causes an increase in selectivity long chain hydrocarbon products ( $SC_{5+}$ ) and reduce the value of  $X_{\text{CO}}$  and  $X_{\text{H}_2}$  and selectivity of hydrocarbon products mild ( $SC_1$ ,  $SC_{2-4}$ ).

Kinetic study was conducted in order to develop the model and kinetic parameters of reactant consumption and hydrocarbon production using a Co-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.035IB catalyst. This study can be used to further support the process design and evaluation of LTFT reactor performance. The results showed that the kinetics of reactant consumption with the power law model gives an  $E_a$  value of 31 kJ/mol with a reaction order of -2 for CO and 0.75 for  $\text{H}_2$ . This value applies to the reaction temperature of 230-250°C with an error value <3% for each temperature. While the mechanistic model of the associative path shows an  $E_a$  value of 67.67 kJ/mol. Thermodynamic parameters in the form of enthalpy values for CO and  $\text{H}_2$  adsorption reactions on catalysts were 21.3 kJ/mol and 77.05 kJ/mol.

**Keywords:** fischer-tropsch synthesis, Co/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  based catalyst, Cu, K, dan Mn promoter, impregnation solvent  $\text{NH}_4\text{OH}$ , kinetic.