



UNIVERSITAS INDONESIA

**PERBANDINGAN KINERJA KATALIS TERSTRUKTUR Fe
DAN Ni BERPENYANGGA MgO UNTUK SINTESIS
NANOTUBE KARBON MELALUI REAKSI DEKOMPOSISI
KATALITIK METANA**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana

**ANGGI MANGGIASIH
0806368276**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 2011**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Anggi Manggiasih

NPM : 0806368276

Tanda Tangan :

Tanggal : 6 Januari 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Anggi Manggiasih
NPM : 0806368276
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Perbandingan Kinerja Katalis Terstruktur Fe dan Ni Berpenyangga MgO untuk Sintesis Nanotube Karbon Melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Prof. Dr. Ir. Widodo W. P., DEA ()

Penguji I : Kamarza Mulia, PhD ()

Penguji II : Ir. Dijan Supramono, MSc ()

Penguji III : Ir. Setiadi, MEng ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 6 Januari 2011

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur saya panjatkan kepada Allah SWT, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Ir. Widodo W.P., DEA selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini;
2. Ir. Praswasti PDK Wulan, MT yang telah bersedia menyediakan waktu untuk memberikan masukan dan pengarahan;
3. Kang Jajat dan Mang Izal, selaku teknisi laboratorium yang telah membantu saya secara teknis, juga Mas Eko, Bu Ita dan Mas Taufik;
4. Orang tua, adik-adik dan keluarga saya yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral;
5. Whisnu Barata dan keluarga atas bantuan dan dukungannya;
6. Sahabat yang telah banyak membantu saya dalam menyelesaikan skripsi ini: Gondang, Novi, Wilda, Dora, Altha, Lia dan juga teman-teman lain yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Akhir kata, saya berharap semoga Allah SWT membalas atas semua kebaikan dan semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan kedepannya.

Depok, 6 Januari 2011

Penulis

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

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

Nama : Anggi Manggiasih

NPM : 0806368276

Program Studi : Teknik Kimia

Departemen : Teknik Kimia

Fakultas : Teknik

Jenis Karya : Skripsi

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

“Perbandingan Kinerja Katalis Terstruktur Fe dan Ni
Berpenyangga MgO untuk Sintesis Nanotube Karbon Melalui
Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana”

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 6 Januari 2011

Yang menyatakan,

(Anggi Manggiasih)

ABSTRAK

Nama : Anggi Manggiasih
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Perbandingan Kinerja Katalis Terstruktur Fe dan Ni Berpenyangga MgO untuk Sintesis Nanotube Karbon Melalui Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

Peningkatan kualitas nanotube karbon dapat dilakukan dengan menggunakan katalis berpenyangga. MgO secara luas telah digunakan sebagai penyangga katalis Fe untuk menghasilkan nanotube karbon berkualitas baik. Disisi lain, penelitian Ni berpenyangga MgO belum banyak digunakan padahal Ni merupakan logam yang paling aktif dalam reaksi dekomposisi metana. Untuk itu penelitian dilakukan untuk mengkaji perbandingan kedua katalis tersebut dalam sintesis nanotube karbon. Reaktor yang digunakan untuk reaksi dekomposisi katalitik metana adalah reaktor terstruktur *Gauze*, sedangkan metode yang digunakan dalam preparasi katalis adalah sol gel dan teknik pelapisan *dip coating*. Kinerja katalis ditentukan dari konversi metana, kemurnian hidrogen, *yield* dan karakterisasi nanotube karbon menggunakan SEM.

Dari hasil penelitian, diperoleh perbandingan nanotube karbon yang dihasilkan yaitu katalis terstruktur Ni/MgO memberikan konversi metana rata-rata 23.5%, kemurnian hidrogen rata-rata 23.9%, *yield* 9.76 g karbon/g katalis dan karakterisasi nanotube karbon dengan morfologi yang baik. Katalis ini juga mampu bertahan untuk reaksi selama 4.17 jam dengan konversi minimal 16.04%. Katalis terstruktur Fe/MgO memberikan konversi metana rata-rata 10.7%, kemurnian hidrogen rata-rata 15.5%, *yield* 3.45 g karbon/g katalis dan karakterisasi nanotube karbon dengan morfologi yang kurang baik akibat terjadinya aglomerasi partikel Fe. Katalis ini hanya mampu bertahan untuk reaksi selama 2.83 jam dengan konversi minimal sebesar 7.27%.

Kata Kunci: Nanotube karbon, perbandingan kinerja, dekomposisi katalitik metana, katalis terstruktur

ABSTRACT

Name : Anggi Manggiasih
Study Program : Chemical Engineering
Title : Performance Comparison of Structured Fe and Ni Catalyst Supported by MgO for Carbon Nanotubes Synthesis through Catalytic Methane Decomposition

Improvement of Carbon Nanotube (CNT) quality can be obtained by using supported catalyst. MgO has been generally used as support for Fe catalyst to produce CNT with good quality. On the other hand, there is only few research regarding the usage of MgO supported Ni catalyst despite its nature as the most reactive catalyst for catalytic methane decomposition. For that reason, this research has done to compare the two catalysts. Reactor structured Gauze is used for catalytic methane decomposition, sol gel method is used for catalyst preparation and dip coating is used for catalyst coating on substrat. Performance of the two catalysts are determined from methane conversion, hydrogen purity, yield and CNT characterization by SEM.

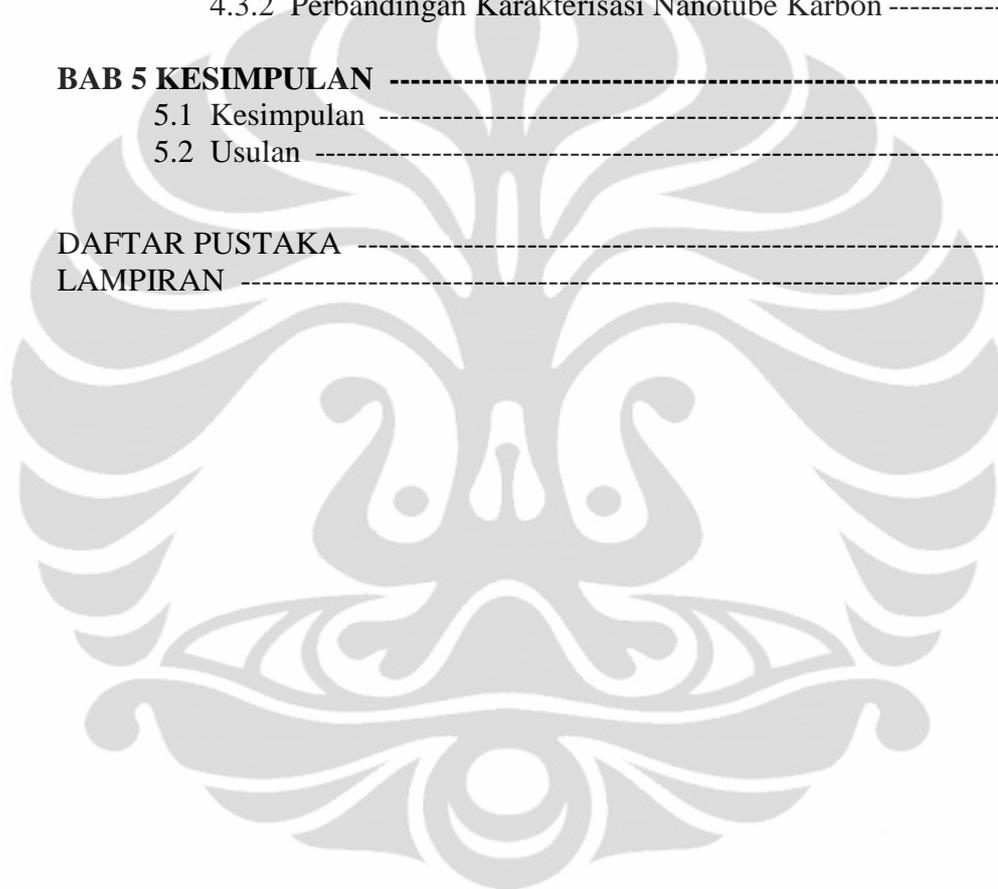
Structured catalyst Ni/MgO gives the average conversion of 23.5%, average hydrogen purity of 23.9%, yield of 9.76 g C/g catalyst and good morfology of CNT. This catalyst can endured for 4.17 hours with the minimum conversion of 16.04%. In comparison, structured Fe/MgO catalyst gives the average conversion of 10.7%, average hydrogen purity of 15.5% and yield of 3.45 g carbon/g catalyst. Moreover, the resulting CNT morfology is not very good due to agglomeration of Fe particles. This catalyst can only endured for 2.83 hours with the minimum conversion of 7.27%.

Keywords: Carbon nanotubes, performance comparison, catalytic methane decomposition, structured catalyst

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	v
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Permasalahan	5
1.3 Tujuan Penelitian	6
1.4 Batasan Masalah	6
1.5 Sistematika Penulisan	6
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	8
2.1 Tinjauan Umum Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	8
2.2 Bahan Baku dan Produk Dekomposisi Katalitik Metana	9
2.2.1 Metana	9
2.2.2 Hidrogen	9
2.2.3 Karbon	10
2.3 Nanotube karbon	12
2.3.1 Jenis Nanotube Karbon	12
2.3.2 Sifat-sifat Nanotube Karbon	14
2.3.3 Aplikasi Nanotube Karbon	14
2.3.4 Metode Sintesis Nanotube Karbon	16
2.4 Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	19
2.4.1 Mekanisme Pertumbuhan Nanotube Karbon	19
2.4.2 Reaktor untuk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	23
2.4.3 Katalis untuk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	29
2.4.3.1 Fungsi Katalis	29
2.4.3.2 Permasalahan Katalis dalam Dekomposisi Katalitik	32
2.4.3.3 Preparasi Katalis	33
2.4.3.4 Preparasi Substrat Katalis Terstruktur <i>Gauze</i> dan Teknik Pelapisan <i>Dip Coating</i>	34
2.4.3.5 Pengaruh Kalsinasi dan Reduksi	35
2.4.3.6 Pemilihan Katalis Fe dan Ni Berpenyangga MgO	35
2.4.4 Pengaruh Kondisi Operasi	39
2.4.4.1 Temperatur Operasi	39
2.4.4.2 Space Time	40
2.4.4.3 Komposisi Umpan	40

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	41
3.1 Diagram Alir Penelitian	41
3.2 Alat dan Bahan	42
3.3 Prosedur Penelitian	42
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	48
4.1 Preparasi Katalis	48
4.2 Pelapisan Katalis pada Gauze	50
4.3 Uji Aktivitas Katalis	53
4.3.1 Perbandingan Kinerja Katalis	55
4.3.2 Perbandingan Karakterisasi Nanotube Karbon	57
BAB 5 KESIMPULAN	62
5.1 Kesimpulan	62
5.2 Usulan	62
DAFTAR PUSTAKA	63
LAMPIRAN	68



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Beragam struktur nanokarbon -----	12
Gambar 2.2.	3 Tipe SWNT a. <i>Arm-chair</i> ; b. <i>Zig-zag</i> ; c. <i>Chiral</i> -----	13
Gambar 2.3.	<i>Multi-Walled Carbon Nanotube</i> -----	13
Gambar 2.4.	Skema transistor CNT-----	15
Gambar 2.5.	Skema <i>Arch-Discharge</i> -----	17
Gambar 2.6.	Skema peralatan <i>Laser-Ablation</i> -----	18
Gambar 2.7.	Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana ----	19
Gambar 2.8.	Mekanisme pembentukan nukleus pada pertumbuhan: (a) Karbon nanofilamen; (b) MWNT; (c) SWNT-----	21
Gambar 2.9.	Mekanisme pertumbuhan MWNT pada tipe pertumbuhan: (a) akar; (b) ujung; (c) kombinasi -----	22
Gambar 2.10.	<i>Spouted Bed Reactor</i> -----	23
Gambar 2.11.	<i>Fluidized Bed Reactor</i> -----	24
Gambar 2.12.	<i>Two-Stage Fluidized Bed Reactor</i> -----	25
Gambar 2.13.	Reaktor katalis terstruktur <i>Gauze</i> , (a) sebelum reaksi, (b) setelah reaksi, (c) hasil nanotube karbon -----	28
Gambar 2.14.	Reaktor CVD berkatalis terstruktur <i>Gauze</i> skala pilot -----	29
Gambar 2.15.	Struktur <i>Gauze</i> untuk skala pilot -----	29
Gambar 2.16.	Hubungan antara orbital kosong dengan aktivitas katalis pada reaksi dehidrogenasi etilen (kurva volcano)-----	30
Gambar 2.17.	Gambar SEM dari SWNT dengan menggunakan katalis (a) Fe/MgO, (b) Co/MgO, (c) Ni/MgO-----	37
Gambar 3.1.	Diagram alir penelitian-----	41
Gambar 3.2.	Bentuk katalis terstruktur-----	43
Gambar 3.3.	Rangkaian peralatan -----	45
Gambar 4.1.	(a) Larutan sol gel Mg, (b) larutan sol gel Fe/Mg, (c) larutan sol gel Ni/Mg-----	48
Gambar 4.2.	Pola XRD dari katalis Fe/MgO dan Ni/MgO-----	49
Gambar 4.3.	Preparasi katalis <i>Gauze</i> (a) saat <i>dip coating</i> , (b) saat pengangkatan menggunakan integrator-----	50
Gambar 4.4.	<i>Gauze</i> berlapis katalis yang sudah dikeringkan -----	51
Gambar 4.5.	Substrat yang telah dikalsinasi-----	51
Gambar 4.6.	<i>Gauze</i> yang sudah ditumbuhi nanotube karbon -----	54
Gambar 4.7.	Konversi metana terhadap waktu-----	55
Gambar 4.8.	Kemurnian hidrogen terhadap waktu -----	56
Gambar 4.9.	<i>Yield</i> nanotube karbon -----	57
Gambar 4.10.	Morfologi nanotube karbon menggunakan katalis Fe/MgO menggunakan SEM pada perbesaran (a) 10000x; (b) 50000x; (c) 100000x -----	58
Gambar 4.11.	Morfologi nanotube karbon menggunakan katalis Ni/MgO menggunakan SEM pada perbesaran (a) 10000x; (b) 35000x; (c) 100000x -----	59

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1.	Hasil running pembentukan SWNT -----	27
Tabel 2.2.	Rangkuman hasil SWNT melalui reaksi dekomposisi katalitik metana -----	38
Tabel 4.1.	Ukuran diameter katalis -----	50
Tabel 4.2.	Hasil loading katalis Fe/MgO pada substrat -----	52
Tabel 4.3.	Hasil loading katalis Ni/MgO pada substrat -----	52



DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A. Perhitungan <i>wire sheet</i> -----	69
LAMPIRAN B. Perhitungan kebutuhan prekursor katalis -----	71
LAMPIRAN C. Hasil Kalibrasi <i>Gas Chromotography</i> -----	74
LAMPIRAN D. Hasil Kalibrasi <i>Flowmeter</i> -----	79
LAMPIRAN E. Data percobaan katalis Fe/MgO-----	80
LAMPIRAN F. Data percobaan katalis Ni/MgO-----	83
LAMPIRAN G. Karakteristik Katalis -----	87





BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Salah satu masalah lingkungan yang terbesar dalam beberapa dekade terakhir adalah pemanasan global yang disebabkan oleh bertambahnya emisi karbondioksida (CO₂) sebagai komponen Gas Rumah Kaca. Berdasarkan *US National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), tingkat CO₂ di atmosfer sekarang sekitar 387 ppm, naik hampir 40% sejak revolusi industri. Sumber terbesar dari emisi CO₂ adalah pembakaran bahan bakar fosil seperti batubara, minyak dan gas di pembangkit listrik, mobil, fasilitas industri dan sumber lain.

Ada berbagai strategi yang bisa diambil untuk mengatasi pemanasan global ini, diantaranya:

1. Mengurangi konsumsi energi dengan menggunakan teknologi yang lebih efisien sehingga meminimalkan penggunaan bahan bakar fosil.
2. Mengganti energi kaya karbon seperti minyak bumi dan batubara dengan energi yang kandungan karbonnya lebih rendah seperti gas bumi dan hidrogen.
3. Mengadopsi teknologi yang memanfaatkan energi terbarukan dan teknologi penyimpanan energi.
4. Mengatasi masalah melalui manajemen karbon yang melibatkan pemisahan, penangkapan, *sequestration* dan konversi ke produk yang bermanfaat.

Salah satu cara untuk menerapkan strategi-strategi tersebut yaitu dengan menerapkan nanoteknologi. Dengan nanoteknologi, material dapat dirancang sedemikian rupa dalam ukuran nano sehingga sifat-sifat yang belum dikenal dapat diakses. Salah satu produk nanoteknologi yang banyak dikembangkan yaitu nanotube karbon. Sejak ditemukannya *C60-Buckminsterfullerene* oleh H.W. Kroto tahun 1985 dan *Carbon Nanotubes* oleh Sumio Ijima tahun 1991, penelitian mengenai nanotube karbon ini banyak dikembangkan. Nanotube karbon banyak dikembangkan karena struktur dan sifat fisiknya yang unik, serta mempunyai nilai tambah yang tinggi karena dapat digunakan sebagai penyimpan hidrogen,

nanoscale transistor, superkapasitor, *nanoprobes*, sensor (Daenen, 2003), dan katalis (Zhang, 2006).

Strategi lain dalam mengatasi permasalahan pemanasan global yaitu dengan mengganti energi kaya karbon dengan hidrogen. Hidrogen yang merupakan energi tanpa unsur karbon, diharapkan sebagai *energy carrier* masa depan yang ramah lingkungan. Umumnya aplikasi hidrogen ke depan diarahkan untuk bahan bakar sel tunam (*fuel cells*) yang akan menggantikan pembangkit listrik/power dengan siklus termodinamika dan kendaraan bermotor dengan mesin pembakaran langsung serta untuk peralatan portabel sebagai pengganti baterai. Disamping itu hidrogen telah banyak dipakai sebagai bahan baku dalam jumlah yang besar untuk industri-industri kimia, pengilangan minyak dan makanan (Trygve, 2006).

Walaupun demikian, hidrogen tidak tersedia di alam, sehingga harus diperoleh dengan konversi bahan seperti gas bumi, minyak bumi, batubara, atau air melalui metode yang memadai. Teknik produksi hidrogen secara konvensional, seperti *Steam Methane Reforming* (SMR), *auto-thermal reforming* dan *Patial Oxidation by Methane*, menghasilkan sejumlah karbon dioksida (CO₂) sebagai produk samping. Elektrolisa air untuk menghasilkan hidrogen juga bisa diterapkan, tetapi biaya yang diperlukannya juga tinggi karena efisiensinya yang rendah. Di sisi lain, reaksi dekomposisi katalitik metana menjadi alternatif yang menjanjikan untuk menghasilkan hidrogen bebas CO_x dengan efisiensi yang besar dan tidak dibutuhkan pemurnian CO_x karena unsur karbon dalam metana dikonversikan menjadi *advanced material* nanotube karbon (Dydo, 2005). Proses ini juga berlangsung pada temperatur yang lebih rendah dibandingkan proses SMR (Ermakova, 2002; Purwanto, 2005).

Dekomposisi katalitik langsung metana (komponen utama gas bumi) menjadi hidrogen bebas CO_x dan karbon berlangsung dengan reaksi sebagai berikut:



Dari hasil reaksi ini, selain diperoleh hidrogen dengan kemurnian tinggi, juga akan diperoleh karbon berupa *Carbon Nanotube* (CNT) yang sangat potensial

untuk diaplikasikan dalam berbagai keperluan, terutama di bidang nanoteknologi, elektronik, optik dan bidang lain dari ilmu bahan, juga di bidang arsitektur.

Secara umum, CNT dibagi menjadi 2 yaitu *Single-Walled Carbon Nanotubes* (SWNT) dan *Multi-Walled Carbon Nanotube* (MWNT). SWNT merupakan nanotube karbon berdiameter 0.4 nm-2.5 nm dengan panjang beberapa mikrometer sampai beberapa millimeter. Nanotube karbon jenis SWNT memiliki sifat-sifat yang lebih unggul daripada bentuk MWNT, namun untuk memperoleh karbon jenis ini tidaklah mudah. Oleh karena diameternya yang sangat kecil, karbon jenis ini banyak diaplikasikan sebagai penyimpan hidrogen untuk *fuel cell*. MWNT merupakan SWNT yang tersusun secara aksial konsentris dengan jarak antara SWNT yang satu dengan yang lainnya sebesar 0.36 nm, jumlah lapisannya bisa bervariasi dari dua sampai beberapa puluh lapisan, sehingga memungkinkan diameter eksternalnya mencapai 100 nm.

Ada beberapa metode produksi CNT yaitu *arch-discharge*, *laser ablation* dan dekomposisi katalitik. Dekomposisi katalitik sendiri memiliki kelebihan diantara kedua metode lainnya, sehingga metode ini banyak digunakan oleh para ahli untuk menghasilkan CNT. Sebagai bahan bakunya, metana lebih banyak dipilih karena lebih murah, yang menghasilkan sedikit atau secara praktis tidak menghasilkan karbon *amorphous* juga metana memiliki kestabilan tinggi sehingga terhindar dari *self-pyrolysis* pada temperatur tinggi (Chai et al., 2004).

Dalam reaksi dekomposisi katalitik metana, pemilihan jenis reaktor dan katalis yang digunakan sangat berpengaruh. Beberapa penelitian telah dilakukan dalam merancang reaktor untuk produksi skala besar diantaranya reaktor *fixed bed*, *spouted bed* dan *fluidized bed*. Reaktor-reaktor tersebut memiliki keterbatasan dalam hal *yield* yang kecil, *pressure drop* yang besar, dan lain sebagainya. Untuk itu, pada tahun 2007, Muharam dan Purwanto telah memulai riset menggunakan reaktor katalitik terstruktur skala kecil untuk reaksi dekomposisi metana. Reaktor ini sejenis *Chemical Vapor Deposition* dengan menggunakan katalis terstruktur Ni-Cu-Al yang dilapis pada *wire mesh* dan diperoleh penurunan laju alir gas yang relatif kecil (sekitar 10%) yang berarti dapat mengatasi permasalahan penyumbatan (*pressure drop*) pada reaktor unggun diam. Ketinggian *wire mesh* (*gauze*) dan laju alir umpan dapat diatur dengan

mudah tanpa mempengaruhi hidrodinamika sehingga dapat menambah waktu tinggal reaktan yang pada akhirnya meningkatkan konversi. Katalis Ni-Cu-Al sendiri merupakan katalis yang memiliki stabilitas yang cukup baik, yang mampu bertahan hingga 1400 menit (~24 jam). Dari hasil penelitian diperoleh nanotube karbon dengan konversi metana 59.57%, *yield* 56.89 g karbon/g katalis, diameter 30-50 nm dan ketebalan dinding 10-20 nm serta kemurnian hidrogen yang mencapai 99%. Pada tahun 2009, telah dikembangkan reaktor skala pilot dan diperoleh kapasitas produk nanotube karbon adalah 393,19 kg/hari, konversi metana tertinggi adalah 76,1% dan kemurnian hidrogen tertinggi adalah 79,3% dengan diameter nanotube berdasarkan hasil TEM 80-100 nm.

Dari segi peningkatan kualitas nanotube karbon, terutama untuk menghasilkan SWNT melalui dekomposisi katalitik metana, beberapa penelitian telah dilakukan. Qingwen et al. (2002), mengembangkan katalis Fe/MgO dengan konsentrasi Fe yang bervariasi. Katalis ini dilapiskan pada substrat *Si Wafer* sehingga diperoleh SWNT dengan kualitas, densitas dan keseragaman yang tinggi pada temperatur 800°C dengan umpan metana. Sintesis ini menghasilkan SWNT dengan ukuran 15 nm yang terlihat pada hasil SEM, sedangkan pada hasil analisis menggunakan Raman spectra diperoleh diameter 1.15 nm. Selain itu, SWNT juga disintesis melalui katalis Ni dan Co dengan MgO tetap sebagai penyangga. Dari penelitiannya disebutkan bahwa untuk katalis Ni dan Co diperoleh SWNT yang lebih kecil dan lebih seragam. Dalam jurnalnya, tidak ada keterangan lanjut mengenai variasi konsentrasi Ni dan Co maupun ukuran SWNT yang dihasilkannya.

Yang et al. (2005), menggunakan reaktor *fluidized bed* dan jenis katalis yang berbeda-beda untuk menghasilkan SWNT. Dari penelitian tersebut diperoleh hasil yaitu katalis Co/Mo/Mg, suhu 900°C, waktu reaksi 10 menit menghasilkan produk SWNT dengan diameter rata-rata 1 nm dan *yield* 40%. Katalis Fe/Mo/Mg, suhu 900°C, waktu reaksi 10 menit menghasilkan produk 95% SWNT dan *yield* yang lebih kecil yaitu 24%. Katalis Fe/Mg, suhu 850°C, waktu reaksi 10 menit menghasilkan produk SWNT dengan *yield* hanya sebesar 7.3%. Hiroki et al. (2005) melakukan penelitian dengan menggunakan katalis Fe/*porous* MgO dalam beberapa perbedaan komposisi, umpan campuran CH₄ (20% volume) dan Ar,

suhu 750°C dan waktu reaksi 10 menit, menghasilkan SWNT dengan diameter rata-rata 0.93 nm dan standard deviasi 0.06 nm. Diameter SWNT yang kecil bisa diperoleh jika *loading* Fe dan temperatur reaksi relatif rendah. Yanfang et al., 2008, menggunakan katalis Fe/Mg, Mo/Mg dan Fe/Mo/Mg untuk menghasilkan nanotube karbon. Dari penelitiannya disimpulkan bahwa Fe merupakan inti aktif katalis yang bisa membentuk atom karbon menjadi CNT, tetapi ukuran kristal Fe juga sangat penting. Semakin besar ukuran partikel Fe maka semakin banyak nanofiber yang bisa tumbuh, sehingga diperlukan pengontrolan konsentrasi Fe dalam persiapan katalis. Mo berfungsi untuk mempercepat deposisi karbon sehingga bisa menghasilkan *yield* yang tinggi. Mg digunakan sebagai *support* karena bisa menghasilkan *extraneous carbon* yang tidak diinginkan dalam jumlah kecil, harganya murah, dan bisa dihilangkan dari produk nanotube karbon dengan mudah melalui penambahan *mild acid*.

Secara umum diketahui bahwa material katalitik yang ideal untuk sintesis SWNT harus memiliki interaksi yang kuat antara metal dan *support* juga memiliki luas permukaan yang tinggi. *Metal-Support Interaction* (MSI) bisa memfasilitasi dispersi logam yang tinggi dan membentuk *catalytic site* dengan densitas yang tinggi. Sebagai tambahan, MSI juga mencegah partikel katalis dari agregasi dan pembentukan partikel katalis besar yang tidak diinginkan. Densitas *catalytic sites* yang besar akan menjamin kontak yang efisien dengan atom karbon yang terbentuk dari dekomposisi sumber karbon dan difusi yang cepat ke dalam partikel metal. Untuk itulah, dalam mensintesis SWNT diperlukan pemilihan katalis dan teknik preparasi yang tepat (Qingwen et al., 2002).

1.2 Rumusan Permasalahan

Penelitian mengenai pembentukan nanotube karbon dengan menggunakan katalis terstruktur Ni-Cu-Al yang dipreparasi melalui metode sol-gel untuk dekomposisi katalitik metana telah menghasilkan nanotube karbon dengan *yield* yang cukup baik. Tetapi dari segi kualitas, produk nanotube karbon yang dihasilkan masih berupa MWNT dengan diameter hingga 100 nm. Di sisi lain, penelitian mengenai preparasi katalis Fe/MgO dan Ni/MgO untuk menghasilkan SWNT juga telah dilakukan, walaupun dari segi *yield* hasilnya tidak sebesar hasil

dari penggunaan katalis Ni-Cu-Al. Dari segi reaktor yang digunakan, sejauh ini belum ada penelitian katalis terstruktur Fe/MgO dan Ni/MgO yang menggunakan substrat *wiremesh*. Untuk itu, penelitian ini dilakukan untuk mengetahui bagaimana perbandingan kinerja katalis terstruktur Fe dan Ni berpenyangga MgO yang dipreparasi melalui metode sol-gel dan metode pelapisan *dip-coating* pada *wiremesh* terhadap sintesis nanotube karbon yang dihasilkan melalui reaksi dekomposisi katalitik metana.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini yaitu mengkaji perbandingan kinerja katalis terstruktur Fe dan Ni berpenyangga MgO untuk sintesis nanotube karbon melalui dekomposisi katalitik metana.

1.4 Batasan Masalah

Batasan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Uji kinerja terhadap reaktor skala pilot yang dilakukan dengan menggunakan katalis terstruktur *gauze* yang terbuat dari bahan SS 304 dengan diameter *wiremesh* 0.33 mm.
2. Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah Besi (Fe) dan Nikel (Ni) sebagai inti aktif katalis dan MgO sebagai penyangga katalis.
3. Preparasi katalis dilakukan dengan metode sol-gel dan pelapisan katalis pada kawat adalah dengan metode *dip-coating*.
4. Selama uji aktivitas, temperatur reaksi yang digunakan adalah 800°C serta menggunakan tekanan atmosferik (1 atm). Gas umpan yang digunakan selama uji aktivitas adalah gas metana dan gas hidrogen digunakan untuk reduksi.
5. Hasil dari nanotube karbon akan diuji kualitasnya dengan menggunakan SEM.

1.5 Sistematika Penulisan

BAB 1 Pendahuluan

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

BAB 2 Tinjauan Pustaka

Berisi tinjauan literatur mengenai reaksi dekomposisi metana, bahan baku dan produk reaksi dekomposisi metana, nanotube karbon dan reaksi dekomposisi katalitik metana yang meliputi mekanisme pertumbuhan nanotube karbon, reaktor untuk reaksi dekomposisi metana, katalis untuk reaksi dekomposisi katalitik metana, dan pengaruh kondisi operasi

BAB 3 Metodologi Penelitian

Berisi penjelasan mengenai prosedur penelitian secara umum, termasuk perhitungan konfigurasi *gauze* untuk bagian internal reaktor, preparasi dan pelapisan katalis, *set-up* rangkaian peralatan, uji kinerja reaktor, dan karakterisasi katalis dan nanotube karbon yang dihasilkan.

BAB 4 Hasil dan Pembahasan

Berisi analisa dan uraian mengenai hasil uji kinerja katalis terstruktur terhadap konversi metana, kemurnian hidrogen, *yield* karbon serta karakterisasi produk.

BAB 5 Kesimpulan dan Saran

Berisi kesimpulan dari hasil penelitian serta saran untuk penelitian selanjutnya

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tinjauan Umum Reaksi Dekomposisi Metana

Dekomposisi merupakan reaksi kimia yang menguraikan atau memutuskan ikatan rantai suatu senyawa menjadi unsur-unsur atau senyawa yang lebih sederhana. Definisi ini memiliki arti yang sama dengan perengkahan (*cracking*). Salah satu perengkahan yang dikenal luas yaitu reaksi perengkahan metana (*methane cracking*). Reaksi perengkahan metana dibedakan menjadi 2, yaitu perengkahan metana secara langsung (*direct methane cracking*) dan perengkahan metana secara tidak langsung (*indirect methane cracking*). Reaksi dekomposisi metana tergolong dalam reaksi perengkahan metana secara langsung. Secara luas, proses ini dikenal dengan nama *Methane Decomposition Reaction* (MDR). Adapun reaksinya adalah sbb:



Pada awalnya, MDR dilakukan untuk menghasilkan hidrogen murni. Tetapi pada perkembangan selanjutnya, diduga terbentuk material karbon yang berbeda dari grafit dan intan dari reaksi ini. Karbon tersebut dinamakan *Carbon Nanotube* (CNT) yang ditemukan oleh Ijima dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) pada tahun 1991.

Proses *Methane Decomposition Reaction* (MDR) memiliki beberapa keunggulan yaitu mampu memproduksi hidrogen dan karbon berukuran nano secara simultan, bebas produk samping gas CO dan CO₂ serta kebutuhan energi dan suhu operasi yang lebih rendah dibandingkan proses-proses lainnya seperti *methane steam reforming*, *arch discharge* serta plasma. Hal inilah yang mendasari banyaknya penelitian mengenai reaksi dekomposisi metana.

Secara umum, reaksi dekomposisi metana ada 2 yaitu:

1. Dekomposisi metana secara termal (*thermal cracking*) yang menghasilkan hidrogen dan karbon hitam.
2. Dekomposisi katalitik metana dengan menggunakan katalis berdasar logam transisi (Fe, Co, dan Ni) yang menghasilkan nanokarbon.

2.2 Bahan Baku dan Produk dari Reaksi Dekomposisi Metana

Bahan baku yang digunakan dalam proses dekomposisi bisa bermacam-macam seperti metana, asetilen, etilen, propilen, benzene, toluene, heksana, alkohol dan aseton. Tetapi, *yield* optimum dan tipe *Carbon nanotube* (CNT) yang dihasilkannya sangat bergantung dari temperatur, tekanan, jenis koreaktan, dan pemilihan katalis metal. Li et al (2004) menemukan fakta bahwa struktur hidrokarbon seperti kekuatan rantai, ring, atau struktur seperti benzene, sangat berpengaruh terhadap tipe CNT yang terbentuk dibandingkan dengan sifat termodinamik (misalnya entalpi) dari hidrokarbon tersebut (Chee & Haris, 2007).

Penggunaan metana pada proses dekomposisi sangat cocok didasarkan pada fakta bahwa harganya murah, bisa menghasilkan sedikit karbon amorph dan karakteristik yang stabil terhadap kenaikan temperatur sehingga mencegah terjadinya *self pyrolysis*.

2.2.1 Metana

Metana merupakan senyawa kimia dengan rumus CH_4 . Metana memiliki massa molekul relatif 16.047 g/mol, gas tidak berwarna, densitas gas 0.717 kg/m^3 , melting point -182.5°C dan boiling point -161.6°C . Metana merupakan alkana paling sederhana dan merupakan komponen utama yang terkandung dalam gas alam. Karena metana berbentuk gas dalam tekanan dan temperatur normal, maka metana sulit ditransportasi dari sumbernya. Umumnya dalam bentuk gas alam, metana ditransportasikan melalui pipa atau dalam bentuk LNG.

Penggunaan metana secara langsung yaitu untuk pemanas rumah dan industri juga untuk pembangkit tenaga listrik masih sangat terbatas. Sejumlah strategi pemanfaatan metana yang berkisar dari ilmu dasar hingga teknologi rekayasa terus dikembangkan diantaranya pembentukan karbon monoksida dan hidrogen melalui *steam reforming*, oksidasi langsung metana yang menghasilkan methanol dan formaldehida, dan sebagainya. Adapun teknologi terbaru dari pemanfaatan metana ini yaitu dengan pengubahan metana menjadi karbon dan hidrogen melalui reaksi dekomposisi metana.

2.2.2 Hidrogen

Hidrogen memiliki nomor atom 1. Pada suhu dan tekanan standar, hidrogen tidak berwarna, tidak berbau, bersifat non-logam, bervalensi tunggal,

dan merupakan gas diatomik yang sangat mudah terbakar. Hidrogen merupakan unsur paling melimpah dengan persentase kira-kira 75% dari total massa unsur alam semesta. Senyawa hidrogen relatif langka dijumpai secara alami di bumi, tetapi hidrogen dapat dihasilkan dari air melalui proses elektrolisis, maupun dari senyawa hidrokarbon seperti metana dengan berbagai metode.

Dalam skala industri, saat ini hidrogen banyak disintesis dari metana melalui proses *Steam Reforming* (SR). Proses ini terdiri dari beberapa tahap yaitu: (1) *Highly endothermic catalytic Steam Reforming of Methane* ($\Delta H^\circ = 206$ kJ/mol), (2) *Water-Gas shift reaction* (WGS), dan (3) Pemisahan campuran H_2/CO_2 (biasanya menggunakan *Pressure Swing Adsorption*, PSA). Selain itu ada tahap untuk penghilangan sulfur dari bahan baku dan penyediaan kukus untuk proses (biasanya rasio kukus/karbon 3-5). Dari keseluruhan proses yang ada, pada proses SR ini dihasilkan CO_2 sebanyak 0.3-0.4 m^3 per 1 m^3 hidrogen yang dihasilkan (Muradov, 2001).

Alternatif lain untuk memproduksi hidrogen adalah dengan cara memutuskan ikatan H-C dari metana menjadi hidrogen dan karbon secara langsung atau dikenal sebagai *Methane Decomposition Reaction* (MDR). Pada proses ini pemurnian CO tidak diperlukan lagi dan tidak menghasilkan CO_2 , serta berlangsung pada suhu yang lebih rendah dan lebih hemat energi karena bersifat kurang endotermis dibanding SR, sehingga lebih ekonomi (Purwanto, 2009).

2.2.3 Karbon

Karbon merupakan unsur kimia yang memiliki nomer atom 6. Ada beberapa jenis alotrop karbon, diantaranya yang paling dikenal adalah grafit dan intan. Sifat fisik dari karbon tergantung dari bentuk alotropnya. Misalnya untuk intan terlihat sangat transparan, sedangkan grafit *opaque* dan hitam. Intan memiliki konduktivitas elektrik yang rendah sedangkan grafit merupakan konduktor yang bagus. Pada intan, masing-masing atomnya tersusun secara rapat dan secara simetris terkoordinasi memenuhi ruang tiga dimensi, sedangkan grafit tersusun dari karbon heksagonal yang membentuk lembar atom dua dimensi, dimana diantara keduanya tersebut terdapat jarak yang cukup jauh.

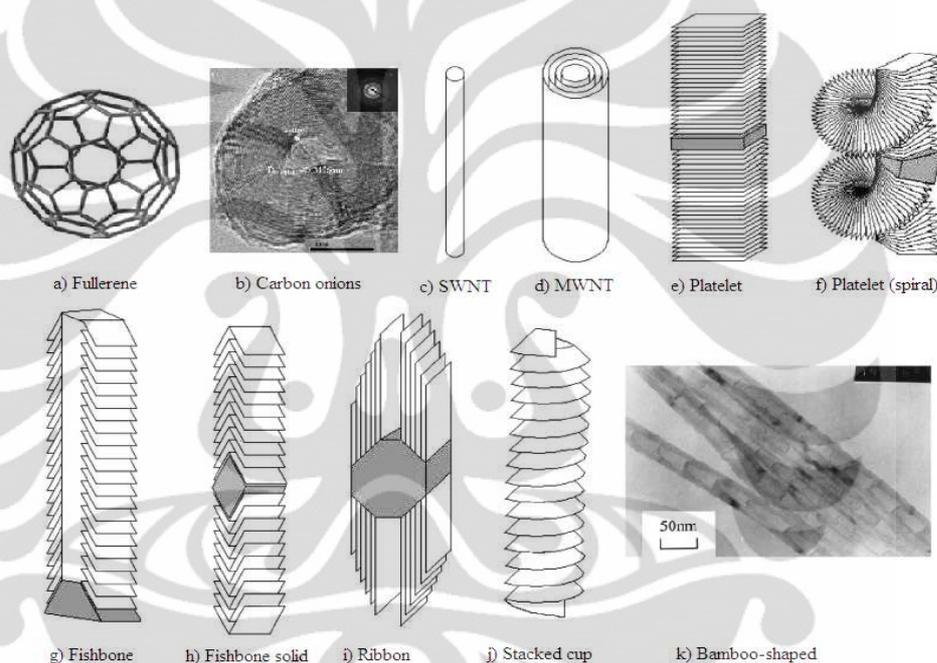
Nanokarbon merupakan material karbon yang bukan hanya ukuran partikelnya saja yang berukuran nanometer akan tetapi struktur dan teksturnya

pun berukuran nanometer (Michio, 2004). Nanotube karbon ditemukan oleh Ijima dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) pada tahun 1991 (Ijima, 2002). Sejak itu banyak penelitian tentang nanokarbon dilakukan terhadap struktur, sifat, dan metode preparasi.

Selain kedua bentuk alotrop karbon grafit dan intan, ada beberapa bentuk susunan unsur karbon lainnya seperti terlihat pada Gambar 2.1, yaitu:

1. *Fullerene* atau *buckminsterfullerene* atau *bucky ball*, yaitu lembaran grafit yang membentuk bola (Gambar (a)). *Fullerene* terdiri dari karbon-karbon sp^2 dan sp^3 . Contohnya adalah C₆₀, yaitu *fullerene* yang terdiri dari 12 cincin pentana dan 20 cincin heksana (Rao, 2001).
2. *Carbon onions* terdiri dari lapisan grafit yang konsentrik seperti bola (*quasi-spherical*) (Gambar (b)) (He, 2006).
3. Karbon nanofilamen adalah nanokarbon berbenfuk filamen. Secara umum, karbon nanofilamen terdiri dari *Carbon nanofiber* (CNF) dan *Carbon nanotube* (CNT). Bentuk-bentuk nanofilamen secara umum adalah:
 - a. *Carbon nanotube* (CNT) merupakan lapisan grafit yang berbentuk silinder (pipa). CNT dapat berupa *single-walled carbon nanotube* (SWNT) yang hanya terdiri dari satu lapis lembaran (Gambar (c)), maupun *multi-walled carbon nanotubes* (MWNT) yang terdiri dari berlapis-lapis lembaran grafit yang konsentrik (Gambar (d)).
 - b. *Platelet carbon nanofiber*, berupa lapisan grafit kecil yang tegak lurus dengan arah aksial fiber (Gambar (e)). Nanofiber ini harus memiliki hidrogen atau atom lainnya dalam jumlah tak terbatas untuk stabilisasi piringan (*plate*). *Platelet carbon nanofiber* dapat pula berbentuk spiral (Gambar (f)). Biasanya, partikel padatan berada pada bagian tengah fiber (Gullon, 2006).
 - c. *Fishbone carbon nanofibers*, dimana lapisan grafit memiliki kemiringan dari sumbu aksialnya. Seperti platelet, bentuk ini juga membutuhkan hidrogen untuk menstabilkan bagian ujungnya. *Fishbone carbon nanofibers* dapat berinti kosong (*hollow core*) maupun berinti padatan (*solid core*) (Gambar (g) dan (h)) (Gullon, 2006).

- d. *Ribbon carbon nanofibers* berupa lapisan grafit yang lurus dan tidak tergulung dan posisinya sejajar dengan sumbu aksial fiber (Gambar (i)) (Gullon, 2006).
- e. *Stacked cup carbon nanofibers* berupa lapisan spiral grafit yang kontinu sepanjang sumbu aksial fiber (Gambar (j)) (Gullon, 2006).
- f. *Bamboo-shaped carbon filament*, berbentuk seperti bambu, dimana banyak terdapat ruang kosong dan sambungan-sambungan seperti yang terlihat pada Gambar (k).



Gambar 2.1. Beragam struktur nanokarbon

(Rao, 2001; He, 2006; Gullon, 2006)

2.3 Nanotube Karbon

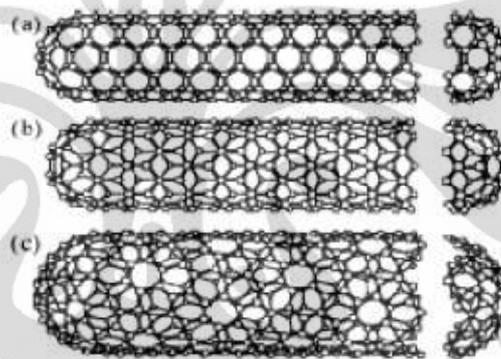
Nanotube karbon merupakan salah satu alotrop karbon. Nanotube karbon ditemukan pertama kali oleh Sumio Iijima pada tahun 1991. Ikatan kimia nanotube karbon yaitu sp^2 yang menyerupai grafit. Struktur ikatan ini lebih kuat dibandingkan ikatan sp^3 yang ditemukan pada intan.

2.3.1 Jenis Nanotube Karbon

Secara umum, nanotube karbon dibagi menjadi 2 yaitu:

1. *Single-Walled Carbon Nanotube (SWNT)*

SWNT merupakan nanotube karbon berdiameter 0.4 nm-2.5 nm dengan panjang beberapa mikrometer sampai beberapa milimeter. Nanotube karbon jenis SWNT memiliki 3 jenis bentuk struktur yang berbeda antara lain: *armchair type*, *zig-zag type*, dan *chiral type* (Gambar 2.2). Nanotube karbon jenis SWNT memiliki sifat-sifat yang lebih unggul daripada bentuk MWNT, namun untuk memperoleh karbon jenis ini tidaklah mudah. Oleh karena diameternya yang sangat kecil, karbon jenis ini banyak diaplikasikan sebagai *hydrogen storage* untuk *fuel cell*. Karena sifatnya yang unggul, SWNT ditawarkan dengan harga \$6500/kg (2009).

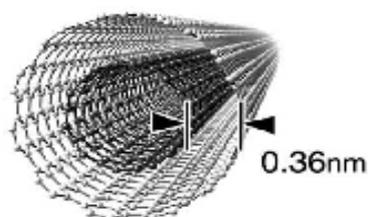


Gambar 2.2. 3 Tipe SWNT : a. *armchair*, b. *zig zag*, c. *chiral*

(Daenen, 2003)

2. *Multi-Walled Carbon Nanotube (MWNT)*

Nanotube karbon ini merupakan SWNT yang tersusun secara aksial konsentris dengan jarak antara SWNT yang satu dengan yang lainnya sebesar 0.36 nm (gambar 2.3). Jumlah lapisan yang terdapat pada MWNT bervariasi dari dua sampai beberapa puluh lapisan, sehingga memungkinkan diameter eksternalnya mencapai 100 nm. Harga MWNT biasanya \$110/kg (2009).



Gambar 2.3. *Multi-Walled carbon nanotube*

(Ijima, 2002)

2.3.2 Sifat-Sifat Nanotube Karbon

Nanotube karbon memiliki banyak sifat fisik dan mekanik yang unggul sehingga banyak dimanfaatkan dalam dunia industri untuk berbagai aplikasi. Sifat-sifat yang dimiliki oleh nanotube karbon antara lain:

- Memiliki kekuatan mekanis yang besar
 Dalam hal kekuatan regang dan modulus elastisitas, nanotube karbon merupakan material yang paling kuat yang telah ditemukan. Kekuatan ini dihasilkan dari ikatan sp^2 kovalen yang terbentuk diantara atom karbon. Berdasarkan *review* yang dilakukan oleh Chee Howe See, 2009, MWNT memiliki kekuatan regang 150 GPa dan modulus Young 690-1870 GPa, sedangkan untuk SWNT yaitu 75 GPa dan 900-1700 GPa.
- Memiliki konduktivitas elektronik yang besar.
 Penambahan nanotube karbon dalam konsentrasi rendah ke bahan plastik dapat memberikan efek konduktivitas elektrik. Hal ini memungkinkan pengerjaan *electrostatic painting* dalam proses pelapisan *sparepart* otomotif.
- Memiliki rasio panjang terhadap diameter yang tinggi sehingga memungkinkan aplikasi nanotube karbon sebagai bahan komposit.
- Nanotube karbon dapat digunakan sebagai pelapis anti-statis untuk mencegah bahaya sensitivitas komponen elektronik ketika sedang dalam penyimpanan dan proses perkapalan.

2.3.3 Aplikasi Nanotube Karbon

Karena sifatnya yang unik, nanotube karbon banyak diaplikasikan di dunia industri, diantaranya:

1. Mekanikal

Karena kekuatan tegangnya besar, maka bisa digunakan untuk material komposit dan *space elevator*. Nanotube karbon juga memiliki fleksibilitas yang tinggi tidak seperti serat karbon lainnya sehingga bisa digunakan sebagai aktuator untuk *artificial muscle*. Selain itu, nanotube karbon bisa diekspansi dengan *charge injection* sehingga bisa digunakan untuk *Atomic Force Microscope Tips*.

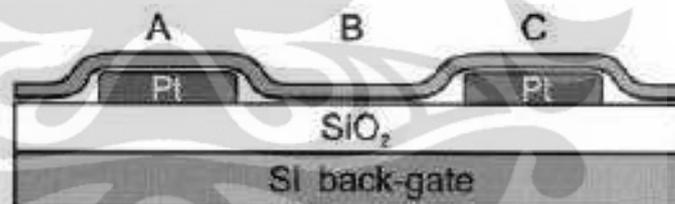
2. Elektrikal

- *Field emitting devices*

Pada medan listrik tinggi, elektron dapat terekstraksi dari suatu padatan. Arus emisi ini tergantung pada kekuatan medan listrik pada permukaan teremisi dan pada jumlah energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron ke keadaan vakum. Selain itu diperlukan medan listrik yang tinggi agar dapat mengeksitasi suatu elektron. *Emitter* yang ideal adalah yang mempunyai diameter berukuran nanometer, berstruktur utuh, konduktivitas listrik tinggi, dan stabilitas kimia yang baik. Nanotube karbon memiliki semua karakteristik ini. Penggunaan nanotube karbon dalam *field emitting device* adalah untuk *flat panel display*, tabung gas *discharge* pada jaringan telekomunikasi, *electron guns* untuk mikroskop elektron. (Daenen, 2003).

- Transistor

Transistor dapat dibuat dari satu buah SWNT. Hanya dengan menghubungkan dengan elektroda-elektroda yang beda potensialnya tinggi, CNT dapat berubah fungsinya dari sebagai konduktor menjadi insulator. Skema transistor dari CNT dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Skema transistor CNT

(Daenen, 2003)

3. *Psycho-Chemical*

Dibidang ini ada beberapa penggunaan nanotube karbon:

- Penyimpanan hidrogen

CNT diprediksi dapat menyimpan cairan atau gas pada bagian dalamnya melalui efek kapiler, karena bentuknya yang berupa silinder kosong dan ukuran diameter yang berskala nanometer. Oleh karena itu, CNT dapat digunakan sebagai penyimpan hidrogen. Hidrogen dapat diabsorb dengan dua cara, yaitu dengan *chemisorptions*, dimana molekul H_2 berdisosiasi dan hidrogen disimpan dalam bentuk atom, dan dengan *physisorption*,

dimana hidrogen disimpan dalam bentuk molekul. CNT yang berkualitas baik sebagai penyimpan hidrogen adalah SWNT yang memiliki diameter kecil, panjang, dan seragam (Grujicic, 2002).

- Biosensor dan *nanoprobes*

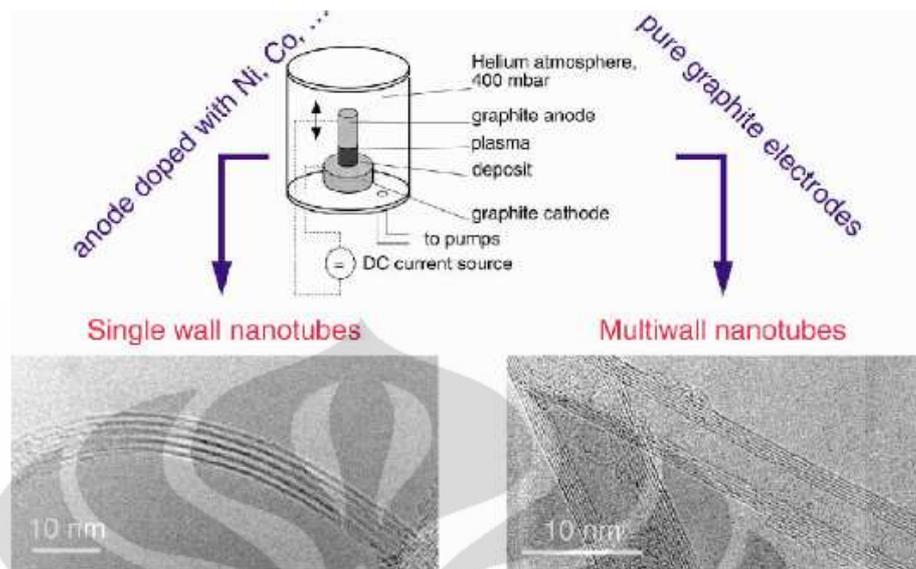
CNT bisa digunakan untuk biosensor untuk gas-gas berbahaya, analisi kimia, dsb yang didasarkan pada sifat nanotube karbon yang memiliki ketahanan termal yang tinggi. CNT dapat pula digunakan sebagai *scanning probe instruments* karena karakteristiknya yang fleksibel. Penggunaan CNT akan meningkatkan resolusi instrumen dibandingkan dengan penggunaan Si atau ujung logam. Namun, vibrasi CNT cukup mengganggu resolusi instrumen. Vibrasi ini akan semakin besar apabila CNT semakin panjang. Oleh karena itu, untuk mengatasinya dibutuhkan CNT yang pendek (Daenen, 2003).

2.3.4 Metode Sintesis Nanotube Karbon

Secara umum, sintesis Nanotube karbon dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu:

1. *Arc-Discharge*

Metode ini merupakan metode yang paling sederhana jika dibandingkan dengan metode yang lain. Prosesnya cukup singkat, yaitu mengalirkan arus listrik searah melewati 2 elektrode grafit dengan jarak yang dekat (<1 mm) di dalam vesel yang berisi gas inert seperti argon atau helium dan biasanya dilakukan pada tekanan antara 50-700 mbar. Arus listrik langsung (antara 50 dan 120 A) yang diperoleh dari *driving potential* ~30 V dialirkan sehingga menghasilkan plasma bersuhu tinggi (>3000 °C) diantara 2 elektroda. Pada bagian plasma interelektroda, elektroda karbon menyublim dan terkondensasi dengan cepat membentuk CNT dan karbon lain sebagai produk samping. Meskipun kelihatannya sederhana, metode *arc-discharge* tidak bernilai ekonomis, karena grafit yang digunakan merupakan material yang bernilai tinggi, di samping itu diperlukan pemurnian produk dari grafit. Skema *arc discharge* dapat dilihat pada Gambar 2.5 berikut.



Gambar 2.5. Skema *arc-discharge*.

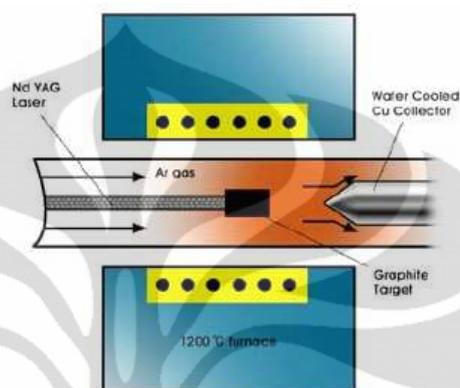
(Daenen, 2003)

Metode *arc discharge* pertama kali dilakukan oleh Iijima pada tahun 1991. Dari hasil penelitiannya didapatkan nanotube karbon jenis MWNT untuk pertama kalinya, dengan ukuran diameter 4-30 nm dan panjang lebih dari satu mikrometer. MWNT yang didapatkan oleh Iijima ini terdiri dari 2-50 silinder yang tersusun secara aksial konsentris. Keuntungan dari metode ini yaitu CNT yang dihasilkan berkualitas baik, sedangkan kerugiannya yaitu kesulitan dalam scale up untuk skala industri dan diperlukan proses pemurnian yang kompleks, karena struktur grafit dan nanotube karbon yang terbentuk memiliki kesamaan sifat sehingga seringkali produk nanotube yang dihasilkan ikut terbuang dengan grafit.

2. *Laser Ablation*

Metode ini menggunakan sumber laser untuk menghasilkan temperatur tinggi pada karbon sebagai target. Karbon yang menguap kemudian mendingin dengan cepat di dalam aliran gas pembawa, misalnya helium, sehingga membentuk CNT dan karbon lain sebagai produk samping. Keuntungan dari metode ini yaitu kualitas CNT yang sangat baik dan terbentuknya SWNT dengan *chilarity* yang baik. Kerugiannya yaitu sulit di *scale up*, biaya produksinya mahal dan diperlukan proses pemurnian yang kompleks seperti pada *arc-discharge*.

Metode ini diperkenalkan oleh Smalley dan rekan-rekannya pada tahun 1996 dan dihasilkan nanotube karbon jenis SWNT berdiameter 5-20 nm dalam bentuk *bundle*, dengan menggunakan metode penguapan batang grafit dengan Ni dan Co pada suhu 1200°C (Gambar 2.6).



Gambar 2.6. Skema peralatan *Laser Ablation*

(Daenen, 2003)

3. *Chemical Vapor Deposition (CVD)*

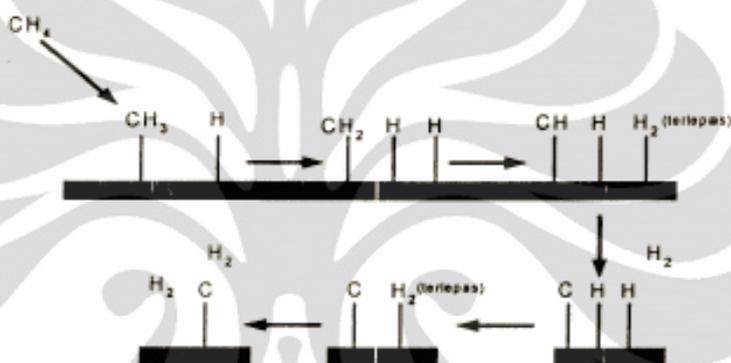
CVD pada dasarnya merupakan reaksi dehidrogenasi termal melalui katalis metal transisi seperti besi, nikel atau kobalt, yang digunakan untuk mengurangi temperatur yang dipersyaratkan, sehingga terjadi *crack* atau perengkahan hidrokarbon sebagai umpan menjadi karbon dan hidrogen. Bahan baku hidrokarbon yang digunakan bisa berupa metana, etilen, dan sebagainya. Dalam literatur telah banyak dilaporkan mengenai penggunaan CVD, diantaranya *fixed bed*, *fluidized bed*, *aerosol*, *floating catalysts* dan metode kombinasi seperti *plasma enhanced (PECVD)* dan *lasser-assisted techniques* (See & Harris, 2007).

Sintesis nanotube karbon dengan metode CVD dan berbahan baku metana dikenal dengan dekomposisi katalitik metana. Reaksi dekomposisi metana merupakan proses sintesis nanotube karbon yang paling ekonomis diantara metode lainnya. Pada metode ini, material yang digunakan sebagai bahan baku harganya tidak terlampau tinggi dan proses pemurnian produknya cukup sederhana karena hanya memisahkan nanotube karbon yang terbentuk dari logam katalis tempat nanotube tersebut menempel.

2.4 Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

2.4.1 Mekanisme Pertumbuhan Nanotube Karbon

Pada reaksi dekomposisi metana, sebuah molekul metana direngkang (*cracking*) menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen. Gambar 2.7 menunjukkan mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana. Atom hidrogen terputus satu persatu membentuk ion karbonium dan pada akhirnya didapatkan sebuah molekul atom karbon dan dua molekul hidrogen pada akhir reaksi (Francy, 2009).



Gambar 2.7. Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana

Salah satu teori mekanisme pertumbuhan nanokarbon menyebutkan bahwa mekanisme pertumbuhan nanokarbon dipengaruhi oleh laju pembentukan lapisan karbon terhadap laju pergerakan metal. Dalam teori itu, Safronov dan Kovalski menyatakan bahwa mekanisme pertumbuhan karbon diawali dengan pembentukan lapisan karbon yang membungkus partikel katalis yang meleleh, lalu diikuti dengan pecahnya lapisan karbon tersebut akibat tekanan uap logam katalis dan impuls mekanik yang diterima katalis. Selanjutnya mereka berpendapat bahwa jika kecepatan partikel logam lebih cepat dari pembentukan lapisan karbon maka nanokarbon yang diperoleh berbentuk *nanochains* atau *torn shells*, namun jika hal yang sebaliknya terjadi maka nanokarbon yang diperoleh adalah *bamboo-shaped carbon*. Nanotube karbon baru diperoleh bila laju pembentukan lapisan karbon dan laju pergerakan logam sama (Wijaya, 2008).

Teori mekanisme pertumbuhan oleh Chen menyatakan bahwa laju pembentukan karbon dan laju pergerakan katalis dipengaruhi oleh keadaan katalis pada saat reaksi terjadi dan juga oleh komposisi umpan. Karbon *bamboo-shaped*

baru terbentuk bila partikel logam berada dalam keadaan *quasi-liquid*, yaitu keadaan dimana logam setengah meleleh. Keadaan *quasi-liquid* itu memungkinkan logam untuk bergerak sepanjang struktur grafit, namun karena hanya sedikit meleleh, laju pergerakan logamnya tidak lebih cepat daripada laju pembentukan lapisan karbon. (Wijaya, 2008)

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

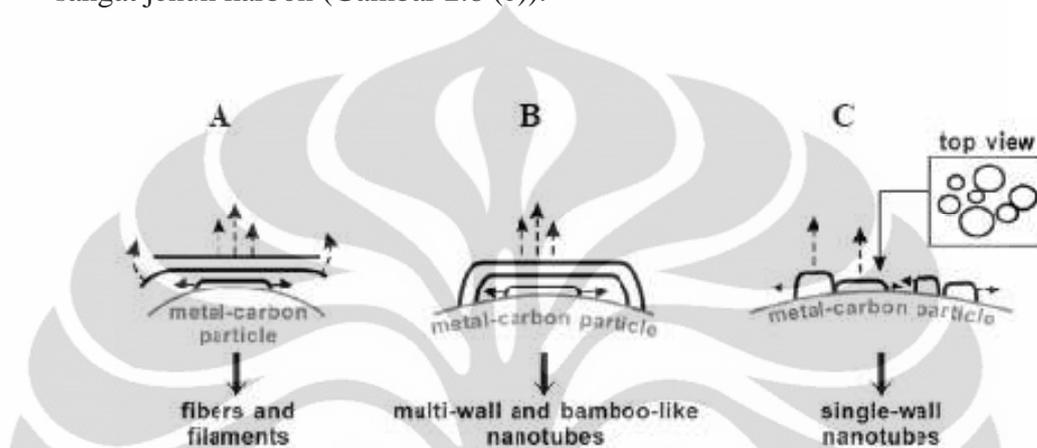
Penelitian lain menyatakan bahwa faktor yang menentukan jenis karbon yang dihasilkan suatu proses dekomposisi metana adalah proses nukleasi karbon pada logam (Kuznetsov, 2001). Proses nukleasi ini merupakan proses presipitasi beberapa karbon pada permukaan partikel logam yang jenuh karbon (*carbon-saturated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

Apabila permukaan partikel logam kurang jenuh karbon, nukleus yang dihasilkan berukuran relatif besar dan tumbuh secara berkesinambungan menghasilkan pembentukan lembaran grafit yang menutupi sebagian besar permukaan partikel logam. Karena permukaan logam kurang jenuh karbon, nukleus berikutnya tumbuh di bawah nukleus yang pertama tanpa berikatan dengan partikel logam di permukaan. Hal ini berlangsung terus-menerus sehingga didapatkan tumpukan lembaran grafit menuju sudut tertentu atau sejajar arah aksial dan fiber (Gambar 2.8(a)). Bentuk nanokarbon yang dihasilkan ini dinamakan nanofilamen.

Proses pembentukan *Multi-Walled Nanotube* (MWNT) hampir sama dengan pembentukan nanofilamen. Hanya saja MWNT terbentuk pada permukaan partikel logam yang lebih jenuh karbon. Selain itu, ujung dari nukleus berikutnya akan selalu berikatan dengan permukaan partikel logam. Pada mekanisme pertumbuhan MWNT, sebelum terbentuk nukleus yang baru, terjadi difusi atom

karbon membentuk nanotube, begitu seterusnya sehingga didapatkan dinding nanotube yang berlapis-lapis (Gambar 2.8 (b)).

Berbeda dengan proses pertumbuhan nanofilamen dan MWNT, pada pertumbuhan SWNT, beberapa nukleus mengendap pada permukaan partikel logam yang sama. Hal ini dapat terjadi jika karbon permukaan partikel logam sangat jenuh karbon (Gambar 2.8 (c)).



Gambar 2.8 Mekanisme pembentukan nukleus pada pertumbuhan (a) karbon nanofilamen; (b) MWNT; dan (c) SWNT

(Kuznetsov, 2001)

Menurut Chai (2004), pembentukan nanotube karbon ada tiga model/tipe yaitu:

1. *Tips Growth Model*

Tips Growth Model terjadi apabila atom karbon yang terdeposisi pada permukaan logam melarut dalam logam dan berdifusi melalui partikel logam. Karbon yang berdifusi mengendap sebagai lapisan grafitik pada *interface* antara partikel logam dan *support*. Pembentukan lapisan ini melepaskan partikel metal dari *support*. Pembentukan karbon secara terus menerus ini menunjukkan pertumbuhan nanotube karbon dengan partikel logam yang terangkat ke ujung (*tips*) nanotube karbon.

2. *Base Growth Model*

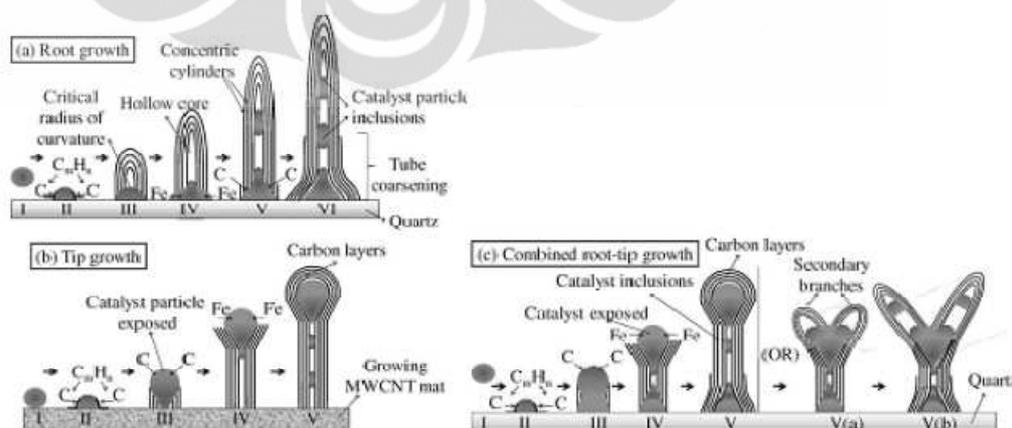
Base Growth Model hampir sama dengan *tips growth model* hanya saja pertumbuhan nanotube karbon terjadi pada partikel logam yang tetap menempel pada *support*. Model ini dipercaya terjadi karena partikel logam

memiliki interaksi yang kuat dengan *support* sehingga tidak bisa dipisahkan oleh lapisan grafitik yang terbentuk pada *interface* logam dan *support*.

3. *Base-Tips Growth Model*

Model ini merupakan kombinasi dua model sebelumnya. Karbon pada permukaan logam akan berdifusi ke dalam partikel logam. Pada temperatur tersebut, partikel logam berada pada keadaan liquid. Konsentrasi karbon pada logam meningkat hingga dicapai keadaan sangat jenuh. Keadaan ini mendorong atom karbon untuk terakumulasi di permukaan logam sehingga mengawali pertumbuhan lapisan grafitik. Adanya kekuatan rentang (*stretching*) memperpanjang partikel logam sehingga memotong partikel logam menjadi dua bagian. Bagian bawah logam memiliki adhesi yang kuat dengan *support* dan berkontribusi terhadap pertumbuhan nanotube karbon. Partikel logam yang berada pada bagian ujung nanotube karbon inaktif selama reaksi karena terbungkus penuh oleh lapisan grafitik. Terminasi pertumbuhan nanotube karbon terjadi saat permukaan aktif logam sudah dikonsumsi seluruhnya. *Base-tips growth model* dengan baik terjadi apabila sistem katalis memiliki efek *strong Metal-Support Interaction* dan partikel logam mencair pada temperatur tinggi.

Ilayathambi mengajukan mekanisme pertumbuhan MWNT seperti terlihat pada Gambar 2.9. Setiap mekanisme selalu diawali dengan difusi karbon ke partikel logam (Yulianti, 2009).



Gambar 2.9 Mekanisme pertumbuhan MWNT pada tipe pertumbuhan (a) akar; (b) ujung; dan (c) kombinasi

(Yulianti, 2009)

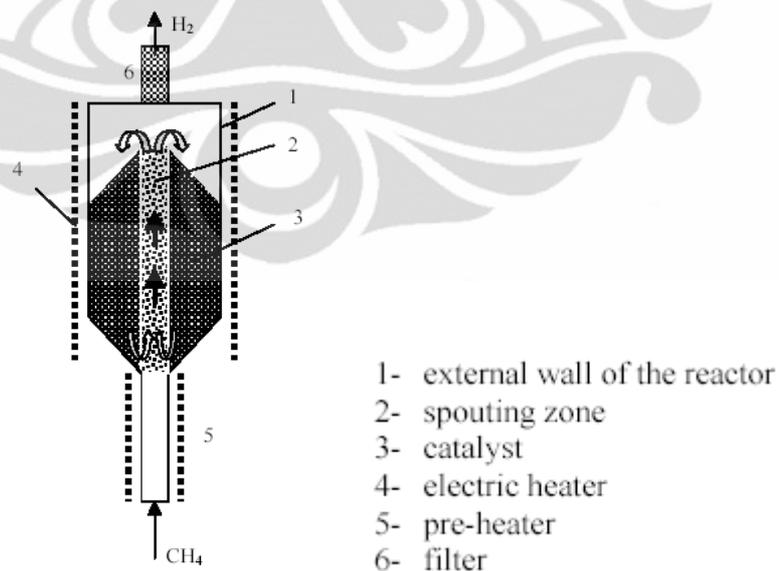
Universitas Indonesia

Menurut Gao, Kiwi-Misker & Renken (2008) pada stainless steel yang dilapisi oleh katalis La_2NiO_4 , nanotube karbon yang tumbuh berbentuk *vertically aligned*, pertumbuhan nanotube karbon ini mungkin mengadopsi mekanisme *base growth model* dimana partikel katalis memiliki adhesi yang kuat dengan substrat *wiremesh*. Dari penelitiannya, komposisi umpan sangat berpengaruh terhadap pertumbuhan nanotube karbon dimana saat konsentrasi umpan rendah yaitu 5%, laju pertumbuhan karbon juga rendah sehingga *fibers* tumbuh dengan struktur *hollow*. Saat konsentrasi metana tinggi, akumulasi karbon cepat sehingga menghasilkan *fiber* padat yang lebih banyak dibandingkan *hollow tube*. Mekanisme eksak untuk pertumbuhan *hollow nanotubes* dan *solid fibers* sendiri belum jelas.

2.4.2 Reaktor untuk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

Salah satu hal yang paling pokok dalam mencapai produk nanotube karbon yang diinginkan melalui reaksi dekomposisi katalitik metana yaitu pemilihan reaktor. Seperti telah disebutkan sebelumnya, bahwa reaksi dekomposisi katalitik metana terjadi dalam suatu reaktor yang tergolong jenis CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Ada beberapa jenis reaktor CVD yang bisa digunakan diantaranya:

1. *Spouted Reactor*



Gambar 2.10. *Spouted Bed Reactor*

(Muradov, 2001)

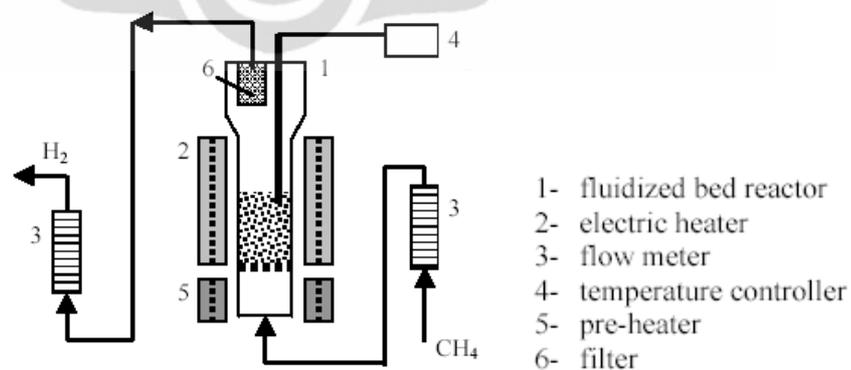
Spouted bed reactor ini pernah digunakan oleh Muradov (2001). Pada *spouted bed reaktor* (SBR), metana dialirkan dari dasar reaktor dengan kecepatan tinggi sehingga menimbulkan *spouting zone* di tengah reaktor. Sebagian katalis terbawa aliran metana di sepanjang *spouting zone* dan akan tersembur keluar di bagian atas *spouting zone*. Agar fluidisasi katalis menjadi homogen, maka proses dilakukan dengan kecepatan superficial gas 2 cm/s dan rasio tinggi reaktor terhadap diameternya 5 sampai 6. Namun, dengan kondisi tersebut konversi metana yang dihasilkan sangat kecil yaitu 7%. Hal ini dapat terjadi karena waktu kontak yang sangat singkat antara metana dengan katalis.

2. *Fixed Bed Reactor*

Fixed Bed Reactor pada dasarnya sama dengan *fluidized bed reactor*, hanya laju alir bahan baku berada di bawah kecepatan minimum untuk fluidisasi unggun (bed). Pada *fixed bed reactor* untuk dekomposisi katalitik metana akan mengalami penyumbatan karena deposisi karbon pada katalis yang menyebabkan kenaikan *pressure drop* (Purwanto, 2005).

3. *Fluidized Bed Reactor* (FBR)

Fluidized Bed Reactor telah digunakan secara luas dalam industri kimia, metalurgi, dan perminyakan. Prinsip kerjanya adalah metana dialirkan dari dasar reaktor dengan kecepatan tertentu sehingga menyebabkan katalis terfluidisasi. Sistem reaktor yang digunakan oleh Muradov adalah sebagai berikut:

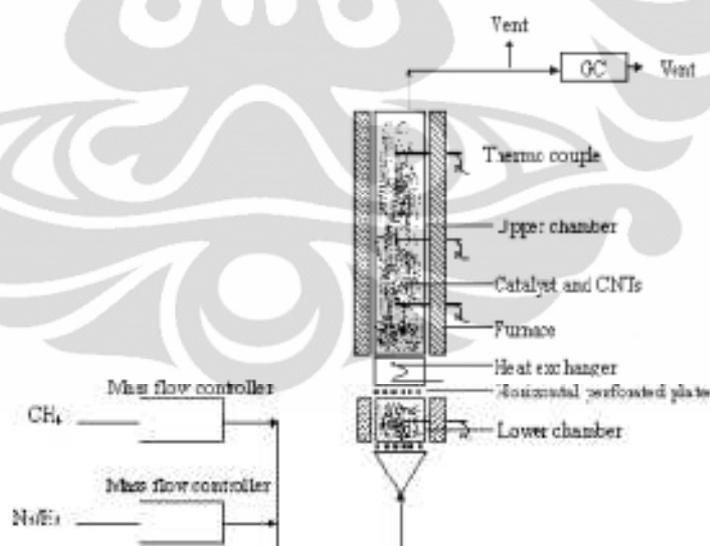


Gambar 2.11. *Fluidized Bed Reactor*

(Muradov, 2001)

Selama fluidisasi akan terjadi kontak antara katalis dengan metana selama waktu tertentu yang lamanya dapat dikontrol dengan menggunakan rasio antara kecepatan umpan dengan massa katalis. Dari hasil penelitian ini, setelah 1.5-2 jam laju dekomposisi metana mulai menurun karena terjadi pengurangan luas inti katalis akibat deposit karbon.

Pada reaksi dekomposisi katalitik metana, untuk memutuskan ikatan kuat C-H dari metana yang merupakan reaksi endotermis, diperlukan temperatur tinggi dan katalis dengan aktivitas tinggi. Namun, karbon yang dihasilkan dalam jumlah besar dan pada temperatur tinggi akan merusak struktur katalis dan menyebabkan deaktivasi katalis. Untuk menjaga kesetimbangan antara produksi dan difusi karbon pada operasi yang berlangsung kontinyu, maka diperlukan temperatur yang rendah. Oleh karena itu, diperlukan reaktor dengan temperatur tinggi dan rendah. Hal inilah yang membuat Weizhong mengembangkan *two-stage fluidized bed reaktor* untuk reaksi dekomposisi katalitik metana (Weizhong, 2004).



Gambar 2.12. *Two-stage fluidized bed reaktor*

Reaktor *two-stage fluidized bed* terdiri dari dua *stage* dengan temperatur berbeda. *Lower stage* menggunakan temperatur rendah yaitu 773 K, sedangkan *upper stage* menggunakan temperatur tinggi yaitu dari 773 K-1123 K. Hal ini menyebabkan katalis yang terfluidisasi dapat mendekomposisi metana dengan aktivitas tinggi pada daerah temperatur tinggi dan karbon

dapat berdifusi secara efektif untuk membentuk nanotube karbon pada daerah bersuhu rendah dan tinggi. Sistem reaktor yang digunakan oleh Weizhong ini dapat dilihat pada gambar berikut.

Dari beberapa penelitian perancangan reaktor tersebut, konversi metana yang dihasilkan masih rendah yang mungkin diakibatkan beberapa hal yaitu waktu tinggal reaktan yang singkat, laju alir umpan yang sulit diatur karena perubahan ukuran partikel katalis selama reaksi juga terjadinya aglomerasi dan *sticking* dari partikel-partikel nanokarbon.

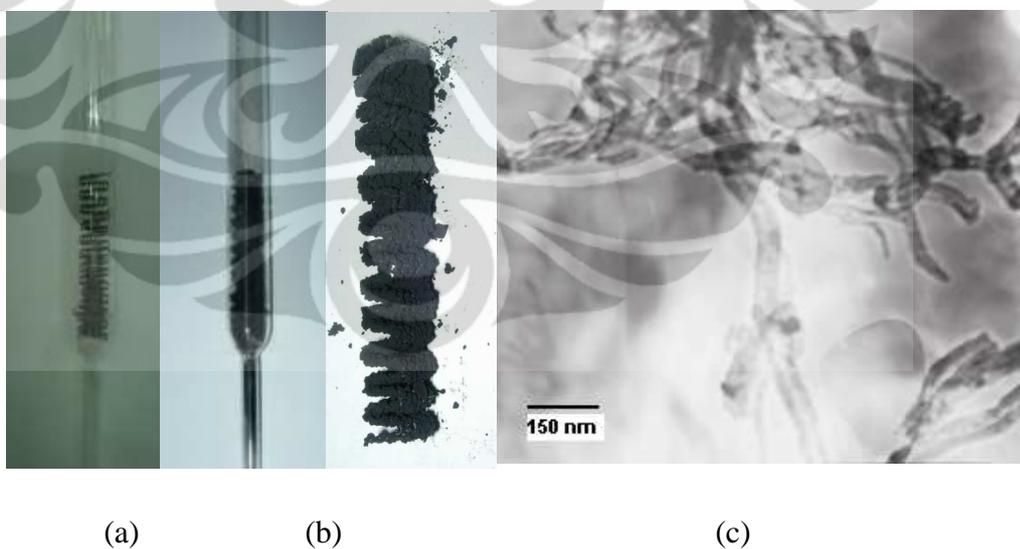
Fluidized Bed Reactor juga pernah digunakan oleh Yang et al., tahun 2005 dengan menggunakan jenis katalis yang berbeda-beda untuk beberapa *run*. Reaktor ini digunakan untuk menghasilkan SWNT. Teknik preparasi katalis yang digunakan yaitu pengadukan basah secara mekanis dan *combustion synthesis*. Gas argon digunakan untuk *purging*, hidrogen digunakan untuk reduksi, dan metana digunakan sebagai umpan. Berikut ini adalah hasil dari beberapa *running* yang dilakukan oleh Yang et al., tahun 2005 (Tabel 2.1):

Tabel 2.1. Hasil *running* pembentukan SWNT

<i>Example ke-</i>	<i>Catalyst type</i>	<i>Perbandingan wt prekursor (g)</i>	<i>Catalyst Weight</i>	<i>Reactor length, Ø</i>	<i>Reduksi</i>	<i>Temp</i>	<i>reaction time (menit)</i>	<i>Carbon yield % (g C/g Cat)</i>	<i>Remarks</i>
1	Co/Mo/MgO	0.6/0.073/10	1 g	122 cm, 2.1 cm ID	Tidak	900 °C	10	na	Hasil TEM : SWNT
2	Co/Mo/MgO	0.25/0.0365/10	1 g	122 cm, 2.1 cm ID	Tidak	900 °C	10	40	SWNT 1 nm
3	Co/Mo/MgO	0.25/0.0365/10	1 g	122 cm, 2.1 cm ID	Tidak	775-950 °C	1	12 s.d 44	Suhu optimum $\geq 850^{\circ}\text{C}$
4	Co/Mo/MgO	0.25/0.0365/10	0.1 g	122 cm, 2.1 cm ID	H ₂ /Ar	900 °C	1,10,20 & 60 detik	7.7, 10.2, 11.7, 22	Diameter SWNT 1 nm
5	Co/Mo/MgO	0.25/0.0365/10	1 g	122 cm, 2.1 cm ID	Tidak	900 °C	1 detik	7.5	SWNT
7	Co/Mo/MgO	0.25/0.0365/10	1 g	122 cm, 2.1 cm ID	Tidak	900 °C	10	na	diameter: 0.81, 0.93, 1.07 & 1.16 nm
8	Co/Mo/MgO	0.25/0.0365/10	0.95 g	122 cm, 2.1 cm ID	Thiopene	900 °C	10	50	Hasil TEM: 95% SWNT
9	Fe/Mo/MgO	0.4/0.0365/10	1 g	122 cm, 2.1 cm ID	Tidak	900 °C	10	24	Hasil TEM: 95% SWNT
10	Fe/Mo/MgO	0.4/0.0365/10	0.25 g	na	Tidak	900 °C	30 detik	20.6	Hasil TEM : SWNT 1 nm
11	Fe/Mo/MgO	0.4/0.0365/10	1 g	na	Thiopene	850 °C	10	32.3	Hasil TEM : SWNT
12	Fe/Mo/MgO	1.1/0.028/20	1 g	na	Tidak	850 °C	10	15.4	Hasil Raman : SWNT
13	Fe/Mo/MgO	1.1/0.028/20	1 g	na	Tidak	900 °C	10	15.9	SWNT
14	Fe/MgO	0.225/20	1 g	na	Tidak	850 °C	10	7.3	SWNT

4. Reaktor katalitik terstruktur

Untuk mengatasi permasalahan reaktor-reaktor diatas, pada tahun 2007, Muharam dan Purwanto telah memulai riset menggunakan reaktor katalitik terstruktur skala kecil untuk reaksi dekomposisi metana. Reaktor ini sejenis *Chemical Vapor Deposition* dengan menggunakan katalis terstruktur Ni-Cu-Al yang dilapis pada *wire mesh* dan diperoleh penurunan laju alir gas yang relatif kecil (sekitar 10%) yang berarti dapat mengatasi permasalahan penyumbatan (*pressure drop*) pada reaktor unggun diam. Ketinggian *wire mesh* (*gauze*) dan laju alir umpan dapat diatur dengan mudah tanpa mempengaruhi hidrodinamika sehingga dapat menambah waktu tinggal reaktan yang pada akhirnya meningkatkan konversi. Katalis Ni-Cu-Al sendiri merupakan katalis yang memiliki stabilitas yang cukup baik, yang mampu bertahan hingga 1400 menit (~24 jam). Dari hasil penelitian diperoleh nanotube karbon dengan konversi metana 59.57%, *yield* karbon 56.89 g karbon/g katalis, diameter 30-50 nm dan ketebalan dinding 10-20 nm serta kemurnian hidrogen yang mencapai 99%.



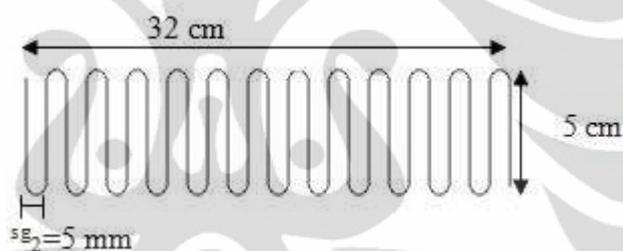
Gambar 2.13. Reaktor katalis terstruktur *Gauze*, (a) sebelum reaksi; (b) setelah reaksi; dan (c) hasil nanotube karbon

Pada tahun 2009, Purwanto juga mengembangkan reaktor skala laboratorium tersebut menjadi skala pilot dengan ukuran diameter reaktor 8 cm dan panjang reaktor 32 cm. Dengan menggunakan ukuran diameter *wire*

mesh 0.65 mm jenis stainless steel 304, katalis Ni:Cu:Al dengan perbandingan 2:1:1, laju alir metana murni 6 L/h dan temperatur operasi 700°C maka diperoleh kapasitas produk nanotube karbon adalah 393.19 kg/hari, konversi metana tertinggi adalah 76.1% dan kemurnian hidrogen tertinggi adalah 79.3%.



Gambar 2.14. Reaktor CVD berkatalis terstruktur *Gauze* skala pilot



Gambar 2.15. Struktur *Gauze* untuk skala pilot

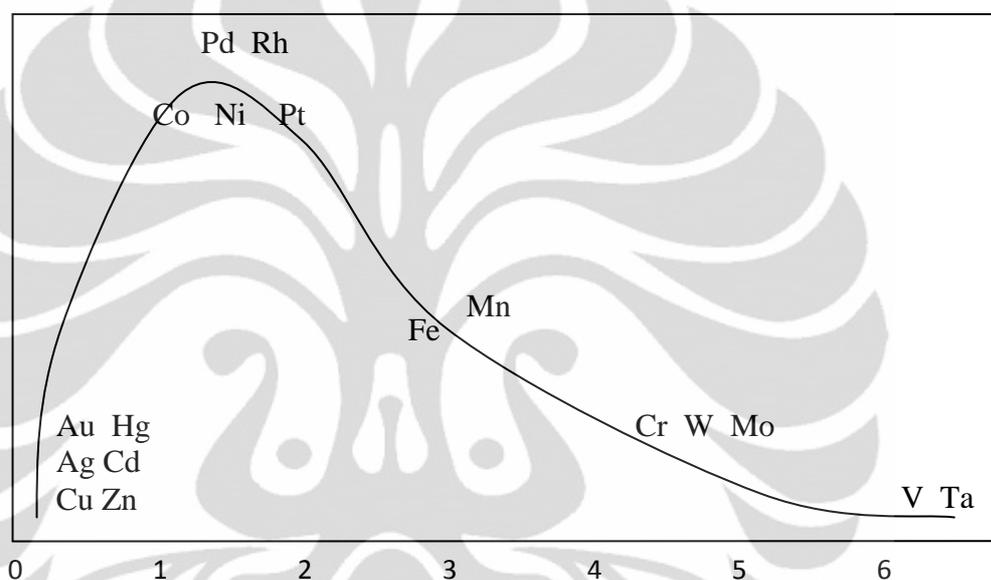
2.4.3 Katalis untuk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana

2.4.3.1 Fungsi Katalis

Reaksi dekomposisi katalitik metana merupakan reaksi yang sangat endotermis, sehingga diperlukan temperatur yang sangat tinggi agar tercapai konversi maksimum. Temperatur yang sangat tinggi ini tidak disukai dalam aplikasi industri karena mengakibatkan tambahan biaya untuk kebutuhan energi dan biaya perawatan. Penambahan katalis dalam reaksi dekomposisi metana memungkinkan tercapainya konversi yang maksimum pada temperatur yang lebih rendah. Katalis untuk reaksi dekomposisi katalitik metana biasanya terdiri dari beberapa unsur penyusun. Unsur utama penyusunnya adalah inti aktif sedangkan unsur lainnya dapat berfungsi sebagai penyangga atau promoter.

1. Inti aktif

Katalis yang paling banyak digunakan sebagai inti aktif dalam dekomposisi metana ini berasal dari logam transisi golongan VIII. Tetapi, tidak semua logam tersebut menunjukkan aktivitas yang baik untuk proses dekomposisi metana. Hal ini dapat dijelaskan dengan kurva *volcano* yang menggambarkan kekuatan dehidrogenasi logam golongan transisi seperti terlihat pada Gambar 2.16. (Afianty, 2007).



Gambar 2.16. Hubungan antara orbital d kosong dengan aktivitas katalis pada reaksi dehidrogenasi etilen (kurva *Volcano*)

Pemilihan katalis merupakan variabel yang sangat penting dalam sintesis CNT karena bisa mempengaruhi laju dekomposisi karbon, *yield*, selektivitas dan kualitas produk. Inti aktif suatu katalis merupakan unsur utama penentu aktivitas katalis dalam reaksi. Dalam kurva diatas dapat dilihat bahwa logam Pd dan Rh terletak di atas kurva yang berarti kekuatan dehidrogenasinya tinggi. Tetapi karena dari aspek harga logam tersebut mahal, maka pada reaksi dekomposisi metana yang paling banyak dipakai adalah logam Ni, Co, dan Fe.

2. Penyangga (*support*)

Penyangga berfungsi untuk menjaga kekuatan mekanis dari katalis yang lemah. Selain itu, penyangga juga berkontribusi dalam aktivitas katalitik,

tergantung dari reaksi yang berlangsung dan kondisi reaksinya. Penyangga juga bisa membantu menstabilisasi struktur aktif katalis agar partikel katalis terhindar dari penggabungan (*coalescing*).

Penggunaan penyangga pada pembuatan katalis, hanya akan mengijinkan *loading* inti aktif yang sedikit, sehingga jumlah inti aktif pada katalis berpenyangga lebih sedikit dibandingkan katalis tidak berpenyangga. Banyaknya inti aktif secara langsung mempengaruhi *yield* karbon. Sehingga, dapat disimpulkan bahwa katalis yang berpenyangga akan menghasilkan *yield* yang lebih sedikit daripada katalis tidak berpenyangga. Namun di sisi lain, katalis berpenyangga memberikan kualitas nanokarbon yang lebih baik daripada katalis berpenyangga karena partikel sangat terdispersi, seperti yang dihasilkan oleh Colomer et al. (2000), Qingwen et al. (2002), Hiroki et al. (2005), Jingjie et al. (2009).

Contoh dari penyangga yaitu Alumina (Al_2O_3), Silika (SiO_2), Magnesia (MgO), zeolit dan silika mesopori. Menurut Hiroki et al. (2005), katalis Fe yang berpenyangga MgO bisa memberikan *yield* SWNT yang besar dikarenakan kuatnya *Metal-Support Interaction* (MSI). Selain itu, MgO juga relatif mudah dibersihkan dari hasil nanotube karbon melalui *mild acidic treatment*.

3. Promotor

Promotor merupakan zat yang ditambahkan dalam preparasi katalis dalam jumlah kecil, memberikan aktivitas, selektivitas dan stabilitas yang lebih baik dari katalis.

a. Promotor struktural

Promotor struktural mempengaruhi sifat kimia dari katalis. Hal ini terjadi karena promotor struktural mengubah komposisi kimia dari katalis tersebut. Pada reaksi dekomposisi katalitik metana, Promotor struktural yang biasa digunakan adalah logam transisi seperti Cu dan Mo. Logam Mo biasanya digunakan sebagai promotor struktural dari katalis Fe dan Co dikarenakan bisa mempercepat deposisi karbon, sehingga menghasilkan nanotube karbon dengan *yield* tinggi (Yanfang et al., 2008).

b. Promotor tekstural

Promotor tekstural lebih bersifat sebagai penstabil (*stabilizer*) yang merupakan bahan *inert* yang mencegah terjadinya *sintering* pada partikel katalis yang berbentuk mikrokristal. Agar efektif, ukuran promotor tekstural harus lebih kecil daripada inti aktif. Selain itu, promotor ini juga harus terdispersi dengan baik dan tidak bereaksi atau membentuk larutan padat dengan inti aktif katalis, serta memiliki titik lebur yang tinggi karena jumlahnya yang sedikit. Keseluruhan sifat yang harus dimiliki oleh material Promotor tekstural tersebut terdapat pada senyawa oksida logam *Hard-to-Reduced Oxide* (HRO), seperti Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , MgO , dan TiO_2 (Afianty, 2007).

2.4.3.2 Permasalahan Katalis dalam Dekomposisi Katalitik

Permasalahan utama dalam proses dekomposisi hidrokarbon, termasuk metana, adalah terjadinya deaktivasi katalis. Secara umum terdapat tiga kategori penyebab terjadinya deaktivasi katalis, yaitu (Fogler, 1999):

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

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

2. Deaktivasi karena *coking* atau *fouling*

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

3. Deaktivasi karena *poisoning*

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

2.4.3.3 Preparasi Katalis

Katalis dapat dipreparasi dengan beberapa metode. Teknik preparasi katalis berpengaruh pada sifat partikel katalis yang dihasilkan, seperti luas permukaan kontak, diameter partikel katalis, dan lain sebagainya. Teknik preparasi yang paling sering digunakan pada dekomposisi katalitik metana adalah impregnasi, presipitasi atau ko-presipitasi, dan sol-gel. Pada penelitian ini akan digunakan metode sol-gel agar katalis dapat dilapiskan pada kawat *stainless steel*.

Sol merupakan partikel halus yang terdispersi dalam suatu fasa cair membentuk koloid, sedangkan *gel* adalah suatu padatan yang tersusun dari fasa cair dan padat dimana kedua fasa tersebut akan saling terdispersi dan memiliki jaringan internal. Proses *sol-gel* didefinisikan sebagai sintesis jaringan anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan dengan suhu yang rendah. Dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloidal (*sol*) membentuk fasa cair kontinu (*gel*) (Ira Yulianti, 2008).

Keuntungan memakai metode sol-gel adalah:

- Stabilitas termal yang tinggi
- Luas permukaan katalis yang tinggi
- Ketahanan terhadap pelarut yang tinggi
- Stabilitas mekanik yang tinggi
- Permukaan dapat dimodifikasi

Pada proses sol-gel digunakan bahan prekursor. Prekursor adalah substrat yang digunakan untuk membuat katalis dengan komposisi awal yang sesuai secara stoikiometrik sehingga komposisi katalis yang dihasilkan didapat dari dekomposisi substrat yang digunakan. Prekursor yang umum digunakan adalah logam garam anorganik atau senyawa logam organik yang dikelilingi oleh ligan yang reaktif seperti logam alkoksida ($M(OR)_y$), dimana R untuk gugus alkil. Prekursor yang digunakan dalam penelitian yaitu senyawa garam nitrat karena memiliki beberapa keunggulan yaitu: sangat larut terhadap air, mudah didapat, dan murah.

2.4.3.4 Preparasi Substrat Katalis Terstruktur *Gauze* dan Teknik Pelapisan

Dip Coating

Jika dibandingkan dengan *conventional bed* dari katalis *pellet*, katalis yang dibuat dari *wire mesh* logam memiliki banyak keuntungan termasuk *pressure drop* yang rendah, konduktivitas termal yang tinggi, kekuatan mekanik, aliran fluida yang seragam, dan lebih sedikitnya daerah stagnan. Substrat *wire mesh* dari logam mulia (seperti Pt, Ru, Ag) telah banyak digunakan untuk produksi asam nitrat dari amonia dan formaldehid dari metanol. Substrat *wire mesh* ini memiliki luas permukaan spesifik yang rendah dan harganya mahal sehingga diusahakan untuk memakai *wire mesh* yang terbuat dari bahan yang lebih murah seperti besi dan *stainless steel* sebagai support dari komponen inti aktif.

Beberapa teknik pelapisan (*coating*) yang dapat digunakan untuk membentuk lapisan tipis katalis pada substrat, antara lain: pencelupan (*dip coating*), *spin coating*, dan *spraying*. Pada penelitian ini digunakan teknik pencelupan atau *dip coating*.

Teknik *dip coating* merupakan teknik pelapisan *sol-gel* yang paling sederhana. Pada prinsipnya, teknik *dip coating* ini dilakukan dengan mencelupkan substrat yang akan dilapisi ke dalam larutan sol dan diangkat dengan kecepatan tertentu pada suhu dan kondisi atmosfer yang terkontrol. Metode ini telah luas digunakan terutama untuk mendapatkan lapisan yang seragam dengan ketebalan kurang lebih 100 nm.

Katalis yang terdeposisi pada kawat diusahakan setipis mungkin agar *pressure drop* dalam reaktor dapat dihindari. Ketebalan lapisan yang dihasilkan dari metode *dip coating* merupakan fungsi dari beberapa variabel, yaitu: viskositas, kecepatan pengangkatan, tegangan permukaan cairan-udara, dan gravitasi.

Prosedur *dip coating* secara umum dibagi menjadi tiga tahap, yaitu:

- Pencelupan material yang akan dilapisi ke dalam sol
- Pengangkatan material dari larutan sol
- Pengeringan sol, air, dan alkohol berlebih

Prosedur tersebut dapat diulang beberapa kali untuk mendapatkan ketebalan yang diinginkan.

2.4.3.5 Pengaruh Kalsinasi dan Reduksi

Kalsinasi berfungsi untuk meningkatkan kekuatan katalis dengan menyebabkan terjadinya sintering. Namun sintering yang berlebihan dapat menurunkan aktivitas katalis akibat pengecilan luas permukaan, dan juga menyebabkan keterbatasan difusi akibat pengecilan ukuran pori.

Jika logam katalis berada pada bentuk oksida, katalis bisa diaktivasi dengan menggunakan agen pereduksi. Reduksi ini bisa dilakukan sebelum ataupun pada saat bahan baku karbon dialirkan ke dalam reaktor. Tetapi reduksi sebelum reaksi dekomposisi lebih dipilih agar hidrogen yang dihasilkan dari reaksi dekomposisi metana lebih murni dan pada saat reaksi dekomposisi pun inti aktif dari katalis sudah terbentuk dan sudah tidak dalam bentuk oksida lagi. Waktu reduksi dan temperatur berbanding terbalik. Pada temperatur tinggi, katalis tereduksi dalam waktu singkat. Tetapi jika waktu reduksi juga terlalu lama atau temperatur terlalu tinggi bisa menyebabkan logam katalis teraglomerasi menjadi partikel besar yang bisa menyebabkan terbentuknya MWNT pada saat produksi nanotube (Yang et al., 2005).

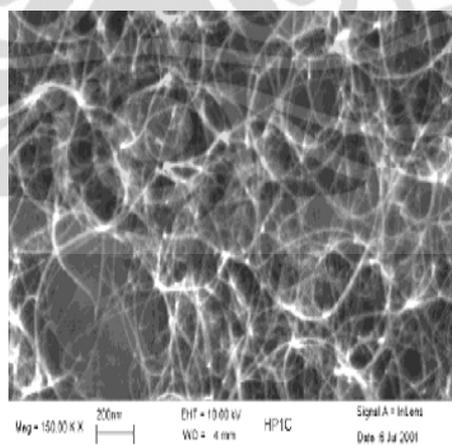
2.4.3.6 Pemilihan Katalis Fe dan Ni berpenyangga MgO

Dari penjelasan mengenai katalis di atas dan mengacu pada peningkatan kualitas CNT yang ingin dihasilkan, maka pada penelitian akan digunakan katalis berpenyangga. Secara umum diketahui bahwa material katalitik yang ideal untuk sintesis SWNT harus memiliki interaksi yang kuat antara metal dan penyangga (*support*) juga memiliki luas permukaan yang tinggi. *Metal-Support Interaction* (MSI) bisa memfasilitasi dispersi logam yang tinggi dan membentuk *catalytic site* dengan densitas yang tinggi. Sebagai tambahan, MSI juga mencegah partikel katalis dari agregasi dan pembentukan partikel katalis besar yang tidak diinginkan. Densitas *catalytic sites* yang besar akan menjamin kontak yang efisien dengan atom karbon yang terbentuk dari dekomposisi sumber karbon dan difusi yang cepat ke dalam partikel metal. Untuk itulah, dalam mensintesis SWNT diperlukan pemilihan katalis dan teknik preparasi yang tepat (Qingwen et al., 2002).

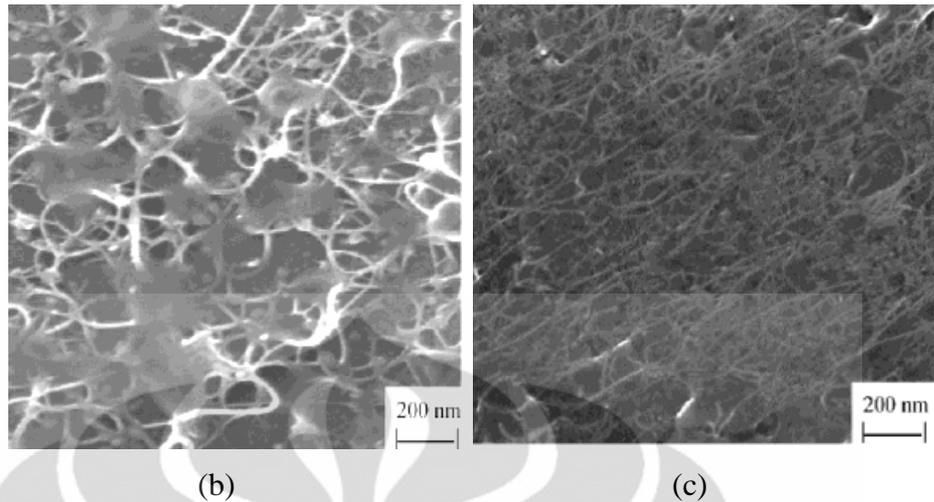
Qingwen et al. (2002) melakukan penelitian mengenai pertumbuhan SWNT pada katalis Fe, Ni dan Co dengan *support* MgO dan substrat *Si Wafer*.

Katalis dipreparasi dengan metode sol gel yaitu dengan mencampurkan prekursor melalui pengadukan ultrasonik magnesium nitrit (0.15 g) dan polietilen glikol (PEG, MW = 8000; 0.1 g) dalam 4 ml alkohol absolute (etanol). Kemudian untuk preparasi film katalis, 5-50% Fe, Co atau Ni nitrat ditambahkan ke dalam larutan gel garam Mg, kemudian dilapiskan pada substrat *Si wafer*. *Si Wafer* sebagai substrat direndam dahulu dalam larutan “piranha” (98% H₂SO₄ : 30% H₂O₂ = 4:1), kemudian dibilas etanol dan terakhir air.

Dalam penelitian tersebut, MgO berfungsi sebagai penyangga untuk menghasilkan katalis yang terdispersi dengan baik sehingga SWNT bisa tumbuh diatas permukaan katalis tersebut. Dari penelitian diperoleh hasil bahwa kondisi optimum untuk pertumbuhan SWNT yaitu pada penambahan Fe nitrat 10%, karena pada penambahan garam Fe yang terlalu besar, bisa menyebabkan Fe teragregasi sehingga menghambat pertumbuhan SWNT. Melalui metode preparasi katalis ini, diameter SWNT dari karakterisasi menggunakan SEM diperoleh sebesar 15 nm dan karakterisasi menggunakan Raman spectra diperoleh diameter 1.15 nm. Selanjutnya dijelaskan pula bahwa Ni dan Co berpenyangga MgO juga bisa digunakan untuk menghasilkan SWNT, bahkan diameter SWNT yang dihasilkan lebih kecil dan lebih seragam (Gambar 2.17).



(a)



Gambar 2.17. Gambar SEM dari SWNT dengan menggunakan katalis
(a) Fe/MgO, (b) Co/MgO, (c) Ni/MgO

(Qingwen et al., 2002)

Beberapa penelitian yang mengamati mekanisme pertumbuhan SWNT telah banyak dilakukan. Banyak diantaranya yang menggunakan reaktor *fluidized bed* ataupun *fixed bed*. Adapun yang menggunakan katalis yang dideposisi pada substrat, biasa dilakukan dengan metode pelapisan *electron beam evaporation*. *Yield* yang dihasilkan dari penelitian-penelitian tersebut masih sangat kecil dan bisa dikatakan bahwa penelitian mengenai produksi SWNT dalam jumlah besar melalui reaksi dekomposisi katalitik metana belum bisa dilakukan.

Berikut ini adalah rangkuman penggunaan beberapa katalis yang dapat menghasilkan SWNT (Tabel 2.2).

Tabel 2.2. Rangkuman hasil SWNT melalui reaksi dekomposisi katalitik metana

Tipe Katalis	Loading Katalis (wt% dari support)	Tipe Support	Berat Katalis (g)	Carrier Gas	Inert/ Sumber Karbon	Laju Alir Gas (L/menit)	Jenis Reaktor	Temp (°C)	Waktu (mnt)	Tipe CNT	D (nm)	Yield Karbon	Ref
Fe	8.5	MgO	n/a	Ar	0	0.1	Terstruktur	800	30	SWNT	15	n/a	Qingwen et al., 2002
Ni	11.8	MgO	n/a	Ar	0	0.1	Terstruktur	800	30	SWNT	n/a	n/a	Qingwen et al., 2002
Fe	0.07-0.3	MgO	0.05	Ar	Ar:H ₂ :CH ₄ = 80:1:16	0.4:0.005:0.08	FBR	800	2-15	SWNT	1.26	5.56%	Jengqi et al., 2009
Co	2.5-5	MgO	1	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄ = 4:1	0.3:0.075	FBR	1000	10	SWNT	1.01-1.06	7%	Colomer et al., 2000
Fe/Mo	5.5/2.4	Al ₂ O ₃	n/a	N ₂	H ₂ /CH ₄ = 4:1	0.2:0.05	n/a	1000	30	SWNT	0.5-2	33%	Lihua et al., 2004
Fe	1	MgO	1	Ar	0	n/a	FBCVD	850	10	SWNT	n/a	0.073	Yang et al., 2005
Fe ₂ O ₃	9.6	Al	0.01	Ar	0	6.15	FBR	1000	10	SWNT	<2.5	n/a	Kong et al., 2004
Fe	0.6	MgO	0.1	Ar	0.8:0.2	0.7	n/a	750	10	SWNT	0.93	n/a	Hiroki et al., 2005
Fe	3	MgO	0.1	Ar	0.8:0.2	0.7	n/a	750	10	80% SWNT	1.35	n/a	Hiroki et al., 2005
Fe	0.6	MgO	0.1	Ar	0.8:0.2	0.7	n/a	850	10	SWNT	larger diameter	n/a	Hiroki et al., 2005

Ket : FBR = Fixed Bed Reactor, FBCVD = Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition, n/a = not available

2.4.4 Pengaruh Kondisi Operasi

Dari beberapa eksperimen, laju pertumbuhan, kualitas, bentuk dan *yield* produk SWNT sangat dipengaruhi oleh parameter-parameter percobaan seperti molekul bahan baku dan kecepatan umpan, tipe logam katalis, ukuran partikel katalis, sifat dari substrat, pengaruh *carrier gas* dan tekanannya, keberadaan air atau penambahan *reducing etching* seperti H₂ dan atau NH₃, temperatur *furnace*, dsb. Salah satu parameter yang kritical untuk sintesis SWNT yaitu temperatur reaksi. Telah dilaporkan bahwa peningkatan temperatur menyebabkan pembentukan SWNT dengan diameter yang lebih besar (Ohta et al., 2009).

Beberapa diantara kondisi operasi yang mempengaruhi pertumbuhan nanotube karbon akan dijelaskan pada sub bab berikut ini.

2.4.4.1 Temperatur Operasi

Reaksi dekomposisi katalitik metana merupakan reaksi endotermik sehingga membutuhkan temperatur tinggi untuk meningkatkan konversi metana dan meningkatkan akumulasi karbon. Peningkatan temperatur operasi akan berpengaruh pada hasil reaksi baik kualitas maupun kuantitas nanokarbon. Laju reaksi kimia, termasuk dekomposisi metana, akan bertambah dengan naiknya temperatur sampai kondisi kesetimbangan tercapai. Peningkatan temperatur ini akan berpengaruh pada stabilitas katalis.

Hiroki et al. (2005), menggunakan katalis Fe/MgO dan umpan campuran CH₄/Argon dalam pembentukan SWNT. Dari penelitiannya diperoleh hasil bahwa temperatur tinggi (800°C dan 850°C) menyebabkan nanotube yang lebih tebal dengan distribusi diameter yang lebih luas dibandingkan pada temperatur 750°C. Peningkatan diameter nanotube karbon ini diinterpretasikan sebagai percepatan sintering dari nanopartikel Fe secara termal.

Purwanto (2009), menggunakan katalis Ni/Cu/Al terstruktur dan umpan CH₄ dalam pembentukan nanotube karbon. Penelitian menunjukkan bahwa *yield* paling tinggi diperoleh pada suhu 700°C, dibandingkan dengan suhu 750°C dan 800°C.

Dari penelitian-penelitian tersebut bisa disimpulkan bahwa temperatur berpengaruh terhadap kualitas maupun kuantitas nanotube karbon. Hal ini juga tidak terlepas dari kondisi lainnya seperti jenis katalis, komposisi umpan, dsb.

2.4.4.2 Space Time

Semakin besar berat katalis per laju alir umpan (W/F) maka konversi juga akan semakin besar karena waktu kontak antara reaktan dengan katalis semakin lama sehingga kesempatan reaktan untuk saling bertemu dan bereaksi semakin besar. Akan tetapi, suatu saat konversi akan konstan meskipun W/F semakin diperbesar. Kejadian ini dimungkinkan karena reaktan yang tersisa sudah tidak mampu lagi untuk bereaksi lebih lanjut, karena telah mencapai kesetimbangan atau kurangnya katalis (Purwanto, 2009).

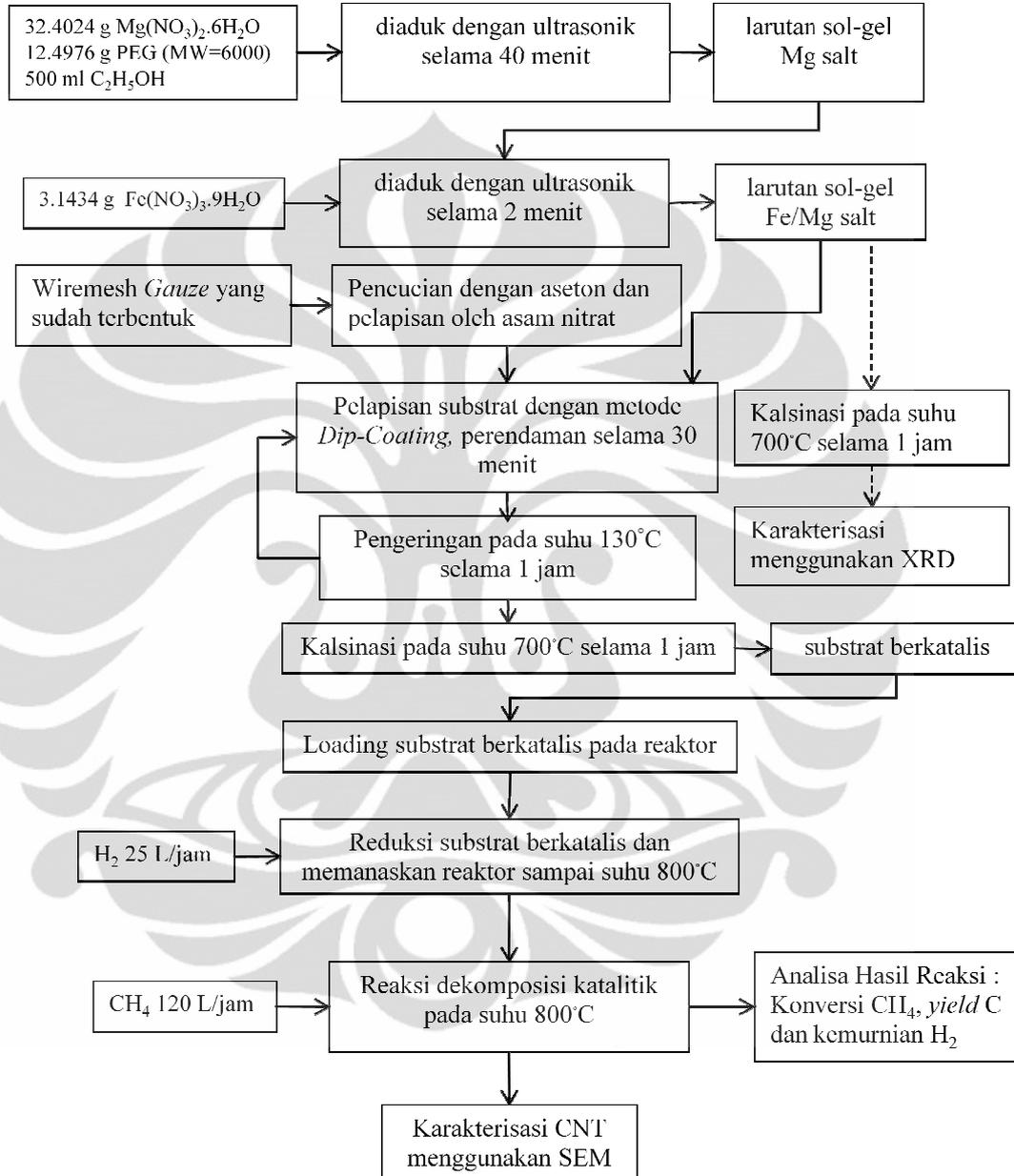
2.4.4.3 Komposisi Umpan

Hasil eksperimen yang dilakukan oleh Zavarukhin et al. (2004), menginformasikan bahwa penambahan tekanan parsial dari gas inert pada dekomposisi metana akan menurunkan laju spesifik pembentukan karbon. Kandungan hidrogen pada umpan akan memperlama periode induksi untuk pembentukan karbon, dimana pada periode ini berlangsung proses pembentukan *bulk* dan struktur permukaan. Dari beberapa penelitian mengindikasikan bahwa komposisi gas mempengaruhi morfologi nanokarbon yang terbentuk.

Purwanto (2009), yang menggunakan katalis Ni/Cu/Al terstruktur memperlihatkan bahwa komposisi umpan berpengaruh pada konversi metana dan morfologi dari nanotube karbon yang dihasilkan. Pada pengujian dengan rasio umpan (CH₄:H₂) yang berbeda, didapat bahwa komposisi 1:0 memberikan nilai konversi maksimum yaitu 90.66% dengan konversi rata-rata 87.05%. Sedangkan pada pengujian dengan komposisi 4:1 konversi maksimum metana adalah 90.47%, dengan konversi rata-rata 87% dan pada pengujian dengan komposisi 1:1, konversi tertinggi metana adalah 72.73%, dengan konversi rata-rata 67.98%. Morfologi yang paling seragam adalah ketika rasio umpan CH₄:H₂ = 1:1.

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Diagram Penelitian



Gambar 3.1. Diagram alir penelitian

Penelitian akan dilakukan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam, Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia. Penelitian dilakukan sesuai dengan diagram alir (Gambar 3.1).

3.2 Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan selama penelitian adalah sebagai berikut:

- | | |
|-------------------------|--|
| 1. <i>Beaker Glass</i> | 11. <i>Flowmeter</i> |
| 2. Gelas ukur | 12. <i>Mass Flow Controller</i> |
| 3. Spatula | 13. <i>Quartz Tube</i> |
| 4. Pinset | 14. <i>Digital Atmospheric Furnace</i> |
| 5. Pengaduk ultrasonic | 15. <i>Digital Tube Furnace</i> |
| 6. Timbangan digital | 16. <i>GC (Gas Chromatography)</i> |
| 7. Cawan keramik | 17. <i>Alat SEM (Scanning Electron Microscopy)</i> |
| 8. <i>Stop watch</i> | 18. <i>Alat XRD (X-Ray Diffraction)</i> |
| 9. Termometer | |
| 10. <i>Soap Bubbler</i> | |

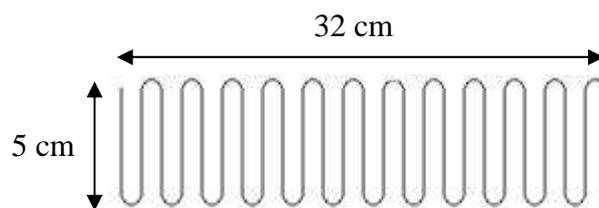
Bahan-Bahan yang digunakan selama penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Magnesium nitrate hexahydrate, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck
2. Iron (III) nitrate nonahydrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck
3. Nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck
4. Polietilen glikol, PEG (MW = 6000)
5. Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
6. Asam Nitrat, HNO_3
7. *Wire mesh* stainless steel 16 meshes/in
8. Aseton
9. Gas Metana
10. Gas Hidrogen
11. *Deionized (demineralized) water*

3.3 Prosedur Penelitian

Tahap 1: Pembentukan konfigurasi *wire*

1. Memotong *wiremesh* yang akan dipakai sebagai substrat dengan ukuran:
 Panjang: 4353.374 mm
 Lebar: 50,8 mm
2. Membentuk *wiremesh* yang sudah dipotong dengan struktur seperti pada gambar berikut.



Gambar 3.2. Bentuk katalis terstruktur

Tahap 2:

A. Preparasi Katalis Fe/MgO

Katalis dipreparasi melalui metode sol-gel dengan langkah sebagai berikut (Qingwen et al., 2002):

1. Melarutkan 32.4024 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 12.4976 g PEG (MW = 6000) dalam 500 ml etanol di dalam beaker glass dengan pengadukan ultrasonik selama 40 menit.
2. Menambahkan 3.1434 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ke dalam larutan gel sampai teraduk sempurna.
3. Mengulangi pembuatan larutan hingga diperoleh larutan 1500 ml untuk merendam wiremesh.

B. Preparasi Katalis Ni/MgO

Katalis dipreparasi melalui metode sol-gel dengan langkah sebagai berikut (Qingwen et al., 2002):

1. Melarutkan 32.4224 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 12.4982 g PEG (MW = 6000) dalam 500 ml etanol di dalam beaker glass dengan pengadukan ultrasonik selama 40 menit.
2. Menambahkan 2.9808 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ke dalam larutan gel sampai teraduk sempurna.
3. Mengulangi pembuatan larutan hingga diperoleh larutan 1500 ml untuk merendam wiremesh.

Pengadukan ultrasonik digunakan karena ultrasonik bisa memberikan energinya kepada partikel yang di-iradiasi sehingga mampu mengubah dimensi partikel. Peningkatan luas permukaan partikel yang mengalami perlakuan ultrasonik terjadi karena tumbukan antarpartikel yang sangat cepat sehingga

memungkinkan pergerakan atom-atom di dalam sistem padatan yang menyebabkan terbentuknya rongga-rongga baru sehingga luas permukaan dan dimensi partikel berubah. Selain itu, tumbukan antarpartikel ini juga menyebabkan terjadinya agglomerasi partikel (Wijaya, 2008).

Efek ultrasonik tidak ditimbulkan langsung oleh gelombang suara, namun oleh konsekuensi dari kavitasi akustik. Kavitasi akustik adalah pembentukan, pengembangan, dan pemecahan gelembung di dalam *liquid* yang disebabkan oleh gelombang suara. Kavitasi akustik dapat memecah partikel padatan menjadi lebih kecil (Wijaya, 2008).

Pada padatan yang berbentuk serbuk kasar, kavitasi bisa memproduksi energi yang menyebabkan pemecahan partikel menjadi kepingan dan aktivasi sehingga luas permukaannya meningkat. Untuk serbuk yang sangat halus, partikel bisa bergerak dengan cepat akibat kavitasi dan saling bertabrakan sehingga menyebabkan abrasi permukaan. Untuk beberapa logam, tabrakan ini menghasilkan panas sehingga bisa menyebabkan peleburan partikel (*particle fusion*) (Mason, 2002).

Pengaruh mekanikal yang dihasilkan ultrasonik juga bisa menyebabkan kristal tumbuh dan teragregasi. Semakin lama waktu ultrasonik maka semakin serius agregasi yang mungkin terjadi.

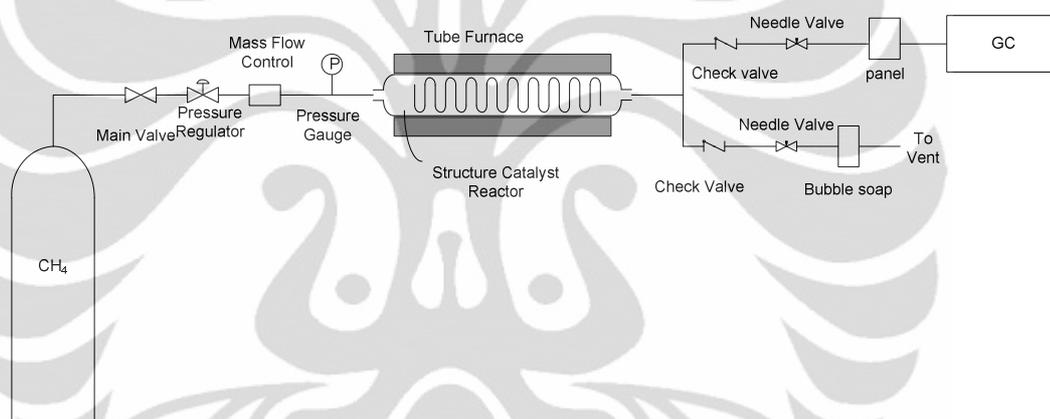
Tahap 3: Pelapisan Katalis pada Substrat

1. Merendam substrat yang telah disiapkan dengan aseton untuk menghilangkan pengotor dari permukaan substrat, membilas dengan air untuk menghilangkan sisa aseton yang masih menempel dan mengeringkan substrat tersebut.
2. *Wiremesh* (substrat) direndam dalam larutan asam nitrat untuk menciptakan lapisan nitrat pada permukaan *mesh* yang lebih cocok dan reaktif dengan prekursor katalis nitrat lalu dikeringkan.
3. Menimbang berat awal substrat (W_0).
4. Merendam substrat dalam larutan katalis.
5. Substrat diangkat dengan kecepatan konstan lalu dikeringkan di dalam *digital atmospheric furnace* pada temperatur 130°C selama 1 jam. Menimbang berat substrat (W_1).

6. Mengulangi prosedur 4 & 5 sebanyak 2x dan menimbang berat substrat (W_2 dan W_3).
7. Mengkalsinasi substrat berkatalis pada suhu 700°C selama 1 jam dan menimbang berat akhir substrat (W_4).

Tahap 4: Set-Up Rangkaian Peralatan

1. Merangkai peralatan yang akan dipakai dan menghubungkan peralatan tabung gas metana, *mass flow controller*, *check valve*, *pressure gauge*, reaktor, *bubble soap*, *gas sampling*, aliran *vent*, dan GC seperti pada Gambar 3.3.
2. Mengkalibrasi laju alir *mass flow controller* dan GC.



Gambar 3.3. Rangkaian peralatan

Tahap 5: Kalibrasi Alat

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

Kalibrasi *mass flow controller* dilakukan untuk mengetahui laju alir yang sebenarnya dari angka yang tertera di *mass flow controller*. Kalibrasi ini dilakukan dengan mengalirkan gas umpan, yaitu metana ke *bubble soap* sesuai dengan laju alir yang tertera pada *mass flow controller*. Lamanya waktu yang

dibutuhkan oleh gelembung udara melewati jarak tertentu dapat dikonversikan menjadi besaran laju alir.

Tahap 6: Uji Kinerja Reaktor dan Analisis Produk Nanotube karbon dan Hidrogen

Uji kinerja reaktor dilakukan setelah katalis dibuat dan kalibrasi dilakukan.

Adapun tahapannya adalah sebagai berikut:

1. Menimbang berat *gauze* yang telah dilapisi katalis.
2. Memasukkan katalis terstruktur *gauze* dalam reaktor.
3. Mengatur temperatur reaksi dalam *tube furnace* pada 800 °C. Pada saat yang sama, gas hidrogen dialirkan dengan laju alir 20 L/jam untuk proses reduksi.
4. Menghentikan aliran hidrogen lalu mengalirkan umpan metana pada suhu dan tekanan atmosferik, dengan laju alir 120 L/jam.
5. Mengambil data laju alir produk, *peak area* produk setiap periode tertentu (4 menit) selama 40 menit pertama dan selanjutnya diambil setiap 10 menit.
6. Menghentikan aliran metana.
7. Menurunkan suhu *furnace* menjadi suhu ruang, kemudian setelah dicapai suhu ruang, katalis terstruktur dikeluarkan dari dalam reaktor.
8. Menimbang berat *gauze*.
9. Menghitung berat nanotube karbon yang telah terbentuk pada katalis terstruktur *gauze*.
10. Mengolah data untuk menghitung parameter kinerja katalis.

Kinerja katalis yang diamati meliputi konversi metana, *yield* nanotube karbon serta kemurnian hidrogen. Konversi metana didefinisikan sebagai persentase metana yang bereaksi terhadap metana yang dimasukkan ke reaktor.

$$X_{CH_4} = \frac{[(CH_4 in) - (CH_4 out)]}{(CH_4 in)} \times 100\% \quad (3.1)$$

Sementara itu, *yield* karbon didefinisikan sebagai massa karbon yang dihasilkan dibandingkan dengan massa katalis.

$$Yield C = \frac{\text{massa karbon yang dihasilkan}}{\text{massa katalis}} \times 100\% \quad (3.2)$$

Sedangkan kemurnian hidrogen didefinisikan sebagai jumlah hidrogen yang dihasilkan dibandingkan jumlah total produk gas dan sisa metana yang tidak bereaksi (dalam satuan mol).

$$\text{Kemurnian } H_2 = \frac{[H_2]_{\text{produk}}}{\text{total produk gas dan sisa reak tan}} \times 100\% \quad (3.3)$$

Tahap 7: Karakterisasi Katalis dan Nanotube Karbon

Karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan XRD untuk mengetahui struktur kristal katalis dan ukuran partikel setiap fasa kristal tersebut. Ukuran kristal pada setiap fasa dihitung dengan menggunakan persamaan *Scherrer*, yaitu:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

dimana: L = ukuran kristal

λ = panjang gelombang radiasi sinar X (Cu $K\alpha$ = 0.154056 nm)

K = 0.89

β = lebar setengah tinggi *peak* tertinggi (rad)

Karakterisasi nanotube karbon yang dihasilkan yaitu menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*) yang bertujuan untuk mengetahui morfologi nanotube karbon yang dihasilkan. Dengan perbesaran yang memungkinkan, hasil SEM juga bisa digunakan untuk mengetahui diameter nanotube karbon secara kualitatif.

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Katalis

Preparasi katalis dilakukan dengan metode sol gel dengan melarutkan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan PEG ke dalam etanol. PEG berfungsi sebagai agen pengompleks yang dapat membentuk fasa sol-gel akibat adanya reaksi dengan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan alkohol. Larutan sol gel Mg kan berubah dari bening menjadi warna merah hati untuk katalis Fe/MgO dan hijau terang untuk katalis Ni/MgO seperti terlihat pada Gambar 4.1 (a), (b) dan (c).



(a)

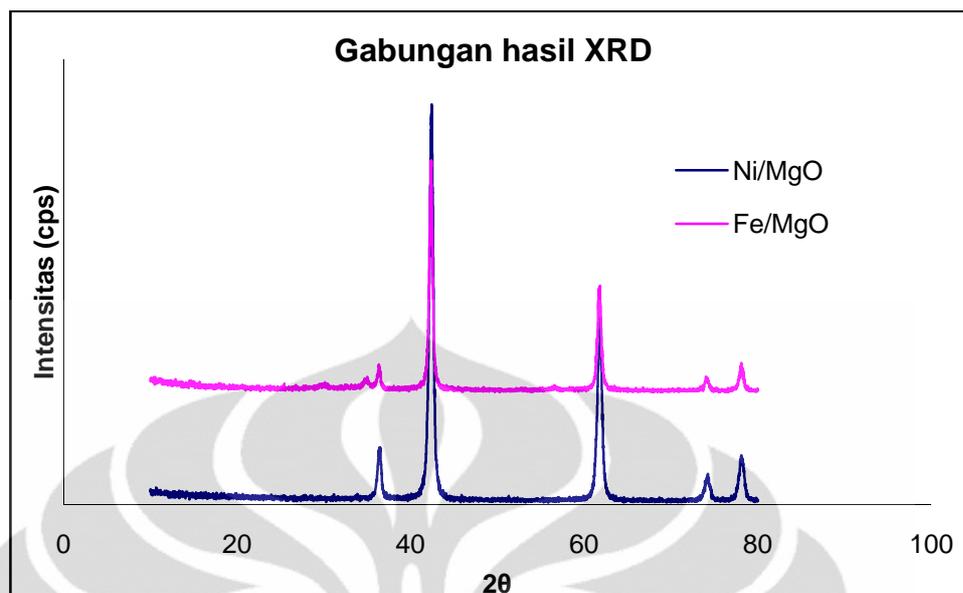


(b)

(c)

Gambar 4.1. (a) Larutan sol gel Mg, (b) larutan sol gel Fe/Mg, (c) larutan sol gel Ni/Mg

Sebagian dari katalis yang telah dipreparasi kemudian dikalsinasi dan dikarakterisasi menggunakan menggunakan XRD untuk mengetahui struktur kristal yang terbentuk dan mengetahui ukuran kristal logam.



Gambar 4.2. Pola XRD dari katalis Fe/MgO dan Ni/MgO

Dari gambar tersebut terlihat adanya kesamaan 5 nilai 2θ pada katalis Fe/MgO dan Ni/MgO. Kesamaan tersebut memperlihatkan bahwa pada katalis yang dipreparasi mengandung sebagian besar kristal MgO dan baik Ni maupun Fe, berada diantara struktur kristal MgO sehingga membentuk struktur berupa Mg-Fe-O dan Mg-Ni-O. Fe maupun Ni yang terdispersi dengan baik diantara struktur MgO merupakan hal penting pada terbentuknya nanotube berkualitas baik (berdiameter kecil). Adapun 7 peak lainnya dengan intensitas kecil yang terbaca pada pola XRD untuk katalis Fe/MgO yang memperlihatkan adanya struktur-struktur kristal lain yang mungkin berupa Fe, Fe_2O_3 atau struktur lain dari Fe. Berbeda dengan hal itu, peak lain yang terbaca pada Ni/MgO hanya 1, yang diindikasikan merupakan struktur NiO. Ukuran kristal yang dihitung menggunakan persamaan *Scherrer* dapat dilihat pada tabel 4.1.

Pada tabel berikut ini terlihat bahwa ukuran *fresh* katalis sebelum direduksi, Fe/MgO memiliki struktur kristal yang sedikit lebih besar dibandingkan Ni/MgO, tetapi ukuran kristal pada kedua katalis tersebut berkisar dari 21-26 nm.

Tabel 4.1 Ukuran diameter katalis Fe MgO

Katalis	sudut (2θ)	d- value (Å°)	β ($^\circ$)	β (rad)	D (nm)
Fe/MgO	36.345	2.4698	0.323	0.005637	25.5927
	42.346	2.1327	0.358	0.006248	23.5265
	61.75	1.501	0.412	0.007191	22.2086
	74.108	1.2783	0.457	0.007976	21.5337
	78.095	1.2227	0.423	0.007383	23.9056
Ni/MgO	36.4	2.4662	0.398	0.006946	20.7730
	42.388	2.1306	0.407	0.007103	20.6975
	61.794	1.5001	0.431	0.007522	21.2362
	74.187	1.2772	0.458	0.007994	21.4964
	78.138	1.2222	0.457	0.007976	22.1350

4.2 Pelapisan Katalis pada Gauze

Katalis dilapiskan pada *gauze* melalui metode *dip coating*. Pengangkatan dilakukan menggunakan integrator agar larutan terlapis secara merata pada permukaan *gauze*. Berikut adalah proses *dip coating* yang telah dilakukan (Gambar 4.3. (a) dan (b)).



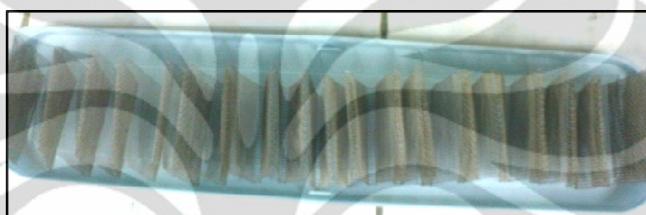
(a)



(b)

Gambar 4.3. Preparasi katalis *Gauze* (a) saat dip coating, (b) saat pengangkatan menggunakan integrator

Gauze yang sudah terlapis larutan katalis dikeringkan dalam *digital furnace* untuk menghilangkan sebagian kandungan pelarut dari larutan. Pencelupan, pengeringan dan penimbangan dilakukan berulang sampai *loading* katalis pada substrat makin besar. Dalam pelaksanaan, prosedur *dip-coating* dilakukan 3 kali. Hal ini dikarenakan pada pelapisan yang terlalu banyak, maka akan terjadi peningkatan aglomerasi dan formasi slot dari film. Selain itu, pada pelapisan ketiga sudah tidak terjadi kenaikan berat yang signifikan. Hasil dari *gauze* berlapis katalis yang telah dikeringkan dapat dilihat pada Gambar 4.4 berikut.



Gambar 4.4. *Gauze* berlapis katalis yang telah dikeringkan

Setelah dikeringkan, katalis dikalsinasi yang bertujuan untuk menghilangkan senyawa volatil serta kation dan anion yang tidak stabil yang ada sebelumnya. Secara fisik, katalis Fe/MgO dan Ni/MgO baik setelah pengeringan dan setelah kalsinasi terlihat mirip. Hal ini dikarenakan komponen utama yang ada pada substrat *wiremesh* adalah MgO yang berfungsi sebagai penyangga, bukan Fe maupun Ni yang konsentrasinya hanya sedikit. Berikut ini adalah hasil katalis yang sudah dikalsinasi (Gambar 4.5).



Gambar 4.5. Substrat yang telah dikalsinasi

Dari hasil coating, diperoleh loading katalis pada substrat sebagai berikut (Tabel 4.2. dan Tabel 4.3.).

Tabel 4.2. Hasil loading katalis Fe/MgO pada substrat

	<i>Gauze 0</i>	<i>Gauze 1</i>	Total
W ₀ (g)	71.39	71.4	142.79
W ₁ (g)	71.8	71.75	143.55
W ₂ (g)	71.84	71.9	143.74
W ₃ (g)	71.96	71.89	143.85
W ₃ -W ₀ (g)	0.57	0.49	1.06
W ₄ setelah kalsinasi (g)	72.58	72.49	145.07
W ₄ -W ₀ (g)	1.19	1.09	2.28
Total berat katalis:	1.06	g	
Luas (cm ²):	2938.982	cm ²	
Loading Katalis :	0.000361	g/cm ²	
W/F :	8.83 x 10 ⁻³	g.jam/L	

Tabel 4.3. Hasil loading katalis Ni/MgO pada substrat

	<i>Gauze 0</i>	<i>Gauze 1</i>	Total
W ₀ (g)	71.38	71.53	142.91
W ₁ (g)	72.78	72.06	144.84
W ₂ (g)	71.75	71.94	143.69
W ₃ (g)	71.80	71.95	143.75
W ₃ -W ₀ (g)	0.42	0.42	0.84
W ₄ setelah kalsinasi (g)	72.57	72.73	145.3
W ₄ -W ₀ (g)	1.22	1.2	2.42
Total berat katalis:	0.84	G	
Luas (cm ²):	2938.982	cm ²	
Loading Katalis :	0.000286	g/cm ²	
W/F :	7 x 10 ⁻³	g.jam/L	

Secara umum, proses kalsinasi berpengaruh pada berat *gauze*, dimana setelah kalsinasi terjadi penambahan berat *gauze* seperti terlihat pada tabel diatas.

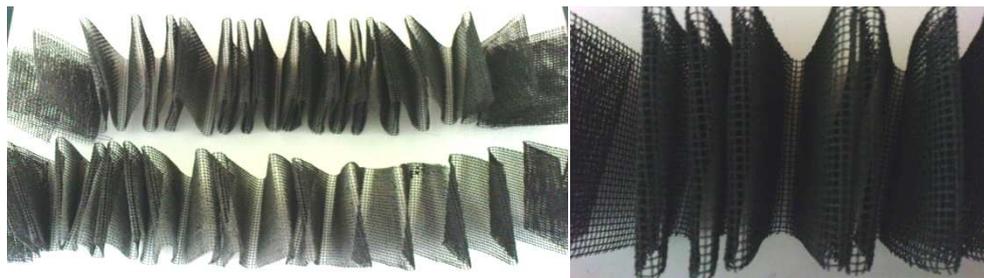
Hal ini mungkin dikarenakan terjadinya oksidasi pada katalis, mengingat bahwa logam Fe, Ni dan terutama Mg, merupakan logam yang mudah teroksidasi. Selain itu, *wiremesh* yang terbuat dari stainless steel 304 yang digunakan sebagai substrat, memiliki kandungan logam lain, yaitu mengandung 0.03% C, 2% Mn, 16-26% Cr, dan Si 1-2%. Pada saat kalsinasi tersebut, dapat terjadi oksidasi sehingga logam membentuk ikatan dengan oksigen membentuk oksida dan menyebabkan peningkatan berat *wiremesh* yang cukup besar. Oleh sebab itu, pada perhitungan *loading* katalis digunakan berat sebelum dikalsinasi sebagai basis perhitungan dengan asumsi bahwa tidak ada katalis yang rontok pada saat kalsinasi, zat yang menguap saat kalsinasi sangat sedikit, dan pada saat reduksi semua oksida tereduksi dengan sempurna.

4.3 Uji Aktivitas Katalis

Sebelum dilakukan reaksi dengan menggunakan gas metana, terlebih dahulu dilakukan reduksi yang bertujuan untuk mereduksi oksida yang terbentuk saat kalsinasi. Proses reduksi dapat menghilangkan oksida yang terbentuk sehingga ukuran inti aktif katalis menjadi lebih kecil dan diameter nanotube karbon yang terbentuk menjadi lebih kecil. Selain itu, reduksi dapat mengubah struktur oksida Fe menjadi logam Fe dan oksida Ni menjadi logam Ni yang berfungsi sebagai inti aktif untuk pembentukan nanotube karbon. Pada saat proses reduksi, uap air yang terbentuk sebagai hasil reaksi dari hidrogen dan oksida, diamati dari keluaran reaktor untuk memastikan bahwa reduksi selesai pada saat uap air tidak teramati lagi.

Dari hasil penelitian, diperoleh gas yang terdeteksi GC adalah hidrogen sebagai produk gas utama dan metana yang tidak habis bereaksi. Sedangkan hasil berupa karbon (fasa solid) terdeposisi pada katalis terstruktur dalam reaktor. *Gauze* yang sudah bereaksi dapat dilihat pada Gambar 4.6.

Jika dilihat secara visual, hasil nanotube karbon ini tidak terlalu jelas. Hal ini dikarenakan nanotube karbon yang terbentuk pada kawat berbentuk lapisan yang tidak terlalu tebal dan tersebar pada permukaan kawat.



Gambar 4.6. *Gauze* yang sudah ditumbuhi nanotube karbon

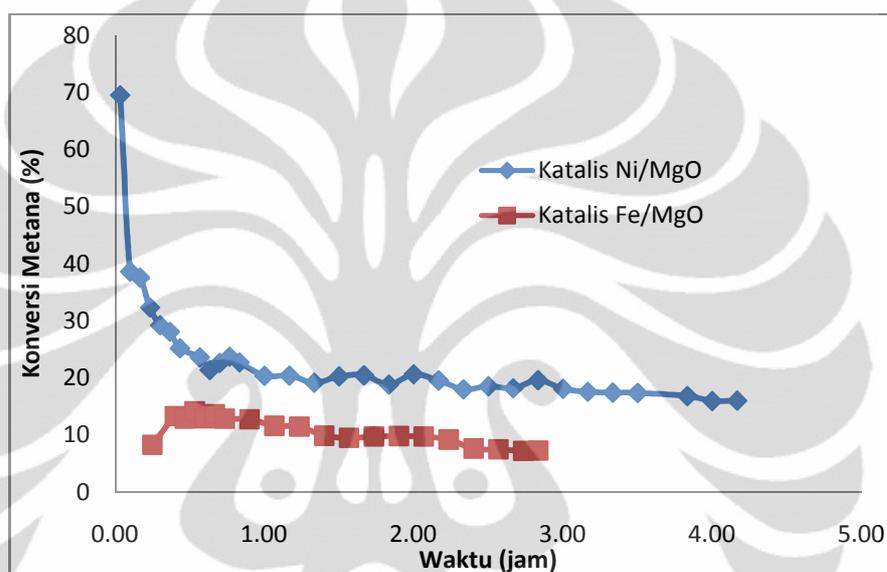
Dengan pengamatan secara visual, nanotube banyak tumbuh pada bagian belakang *wiremesh* (dekat dengan *outlet gas* dari reaktor). Laju reaksi dipengaruhi oleh suhu, tekanan, dan konsentrasi. Pada tekanan konstan, pertumbuhan nanotube karbon pada wire dipengaruhi oleh suhu dan konsentrasi. Semakin besar suhu dan konsentrasi maka semakin cepat laju reaksinya. Aliran gas metana yang masuk akan menumbuk bagian depan *wire* lalu mengalir mengelilingi *wire* sampai pada sudut tertentu terjadi vorteks pada aliran. Saat tumbukan ini, terjadi kenaikan tekanan dan penurunan kecepatan. Semakin ke belakang, tekanannya rendah dan kecepatannya tinggi sampai suatu titik maksimum, kecepatannya akan menurun lagi. Vorteks ini terjadi saat tidak ada lagi gradien kecepatan pada aliran sehingga aliran tidak mampu menahan momentum yang datang dari gradien tekanan. Adanya vorteks menyebabkan banyaknya tumbukan dan pencampuran sempurna sehingga laju perpindahan massa tinggi dan menyebabkan tumbuhnya karbon. Pertumbuhan ini awalnya tumbuh pada bagian belakang kemudian adanya karbon ini menyebabkan permukaan menjadi kasar sehingga mengganggu lapisan batas dan menyebabkan laju perpindahan massa menjadi tinggi sehingga vorteks semakin cepat terjadi.

Pertumbuhan nanotube karbon ini juga terjadi karena adanya kenaikan suhu gas di sepanjang reaktor. Metana masuk ke dalam reaktor pada suhu ambient. Semakin ke belakang reaktor, suhu metana meningkat sehingga terjadi perengkahan pada metana dan karbon dapat tumbuh pada bagian belakang *wiremesh* terlebih dahulu.

Dengan semakin banyaknya karbon yang tumbuh di belakang, maka konsentrasi di bagian belakang akan meningkat sehingga akan menggeser sudut terjadinya vorteks di bagian belakang menjadi semakin kecil dan karbon akhirnya dapat tumbuh di depan pula.

4.3.1 Perbandingan Kinerja Katalis

Kinerja katalis ditunjukkan dengan 3 parameter yaitu konversi metana, kemurnian hidrogen dan *yield*. Konversi metana menunjukkan seberapa banyak metana yang terkonversi menjadi produk, baik produk utama (hidrogen dan karbon) maupun hasil sampingan (karbon monoksida dan karbon dioksida, bila terbentuk). Produk-produk berupa gas dapat dideteksi dari GC. Berikut profil konversi metana untuk kedua katalis (Gambar 4.7.).



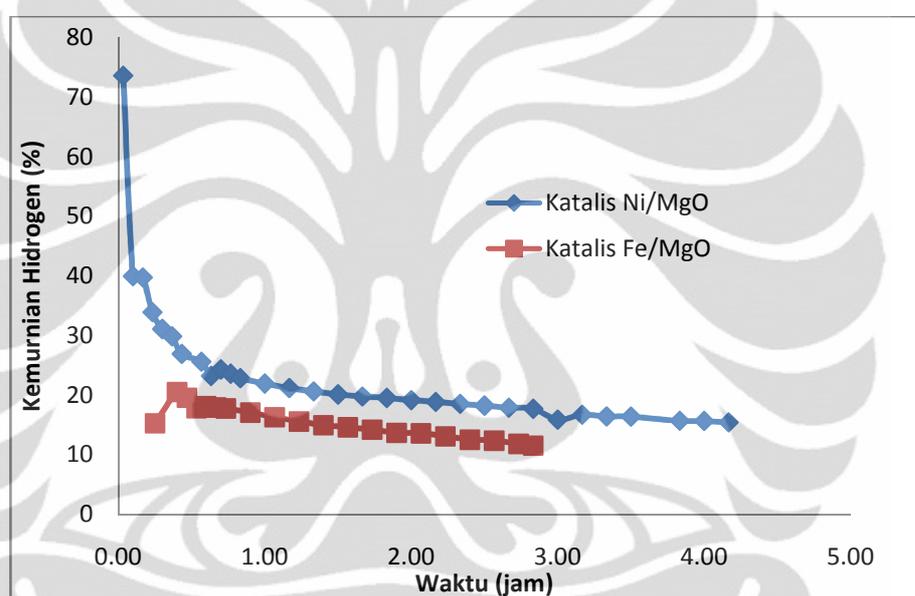
Gambar 4.7. Konversi metana terhadap waktu

Dari hasil penelitian, diperoleh bahwa pada reaksi dekomposisi katalitik metana, katalis Ni/MgO memberikan konversi yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis Fe/MgO. Profil konversi dari kedua katalis memperlihatkan kemiripan yaitu konversinya akan menurun seiring dengan waktu dan konversi maksimum diperoleh pada saat awal-awal reaksi. Tetapi pada keduanya, penurunan terjadi secara perlahan pada saat reaksi sudah berjalan 30 menit. Adapun konversi rata-rata dari katalis Ni/MgO adalah 23.5%, sedangkan untuk katalis Fe/MgO adalah 10.7%. Dari awal reaksi pun tidak terdeteksi adanya pembentukan gas CO dan CO₂ yang berarti tidak adanya oksida yang bereaksi dengan metana karena telah habis bereaksi pada saat reduksi oleh hidrogen.

Dari penelitian juga diperoleh bahwa katalis Ni/MgO memberikan aktivitas katalis yang lebih lama dengan konversi yang masih lebih tinggi dari Fe/MgO. Waktu reaksi untuk katalis Ni/MgO selama 4.17 jam masih memberikan

konversi minimal 16.04%, sedangkan untuk Fe/MgO konversi minimal pada jam ke 2.83 memberikan konversi sebesar 7.27%.

Kemurnian hidrogen merupakan rasio antara volume gas hidrogen pada keluaran terhadap volume total gas keluaran. Parameter kemurnian hidrogen ini menunjukkan banyaknya produk utama yaitu gas hidrogen yang dihasilkan dari reaksi dekomposisi katalitik metana dengan katalis terstruktur *gauze* ini dibandingkan dengan metana yang tidak terkonversi dan gas pengotor lainnya, yaitu CO dan CO₂. Berikut profil kemurnian hidrogen untuk kedua katalis (Gambar 4.8.).

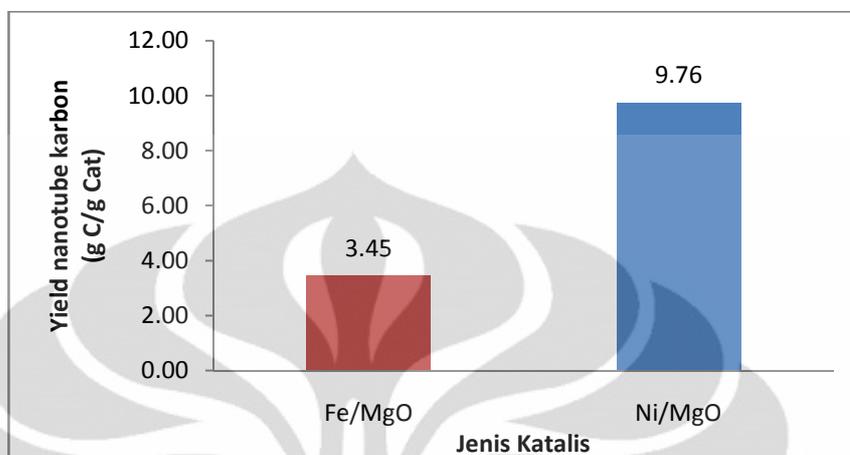


Gambar 4.8. Kemurnian hidrogen terhadap waktu

Dari penelitian diperoleh hasil bahwa kemurnian hidrogen sebanding dengan konversi metana. Katalis Ni/MgO memberikan kemurnian hidrogen yang lebih tinggi dibandingkan dengan Fe/MgO. Kemurnian rata-rata untuk Ni/MgO adalah 23.9% dan untuk Fe/MgO adalah 15.5%. Sedangkan kemurnian hidrogen minimum pada akhir reaksi untuk Ni/MgO adalah 15.5% dan untuk Fe/MgO adalah 11.6%.

Yield karbon adalah banyaknya karbon yang terbentuk per berat katalis yang terpakai. Dari berat katalis Ni/MgO sebesar 0.84 g diperoleh karbon sebesar 8.20 g, sedangkan untuk Fe/MgO dengan berat katalis sebesar 1.06 g diperoleh karbon sebesar 3.66 g. Untuk itu, dari penelitian diperoleh hasil bahwa *yield* untuk Ni/MgO dengan waktu reaksi 4.17 jam lebih besar dari Fe/MgO dengan waktu

reaksi 2.83 jam. Perbedaan *yield* untuk Ni/MgO dan Fe/MgO dapat dilihat pada Gambar 4.9. berikut ini.

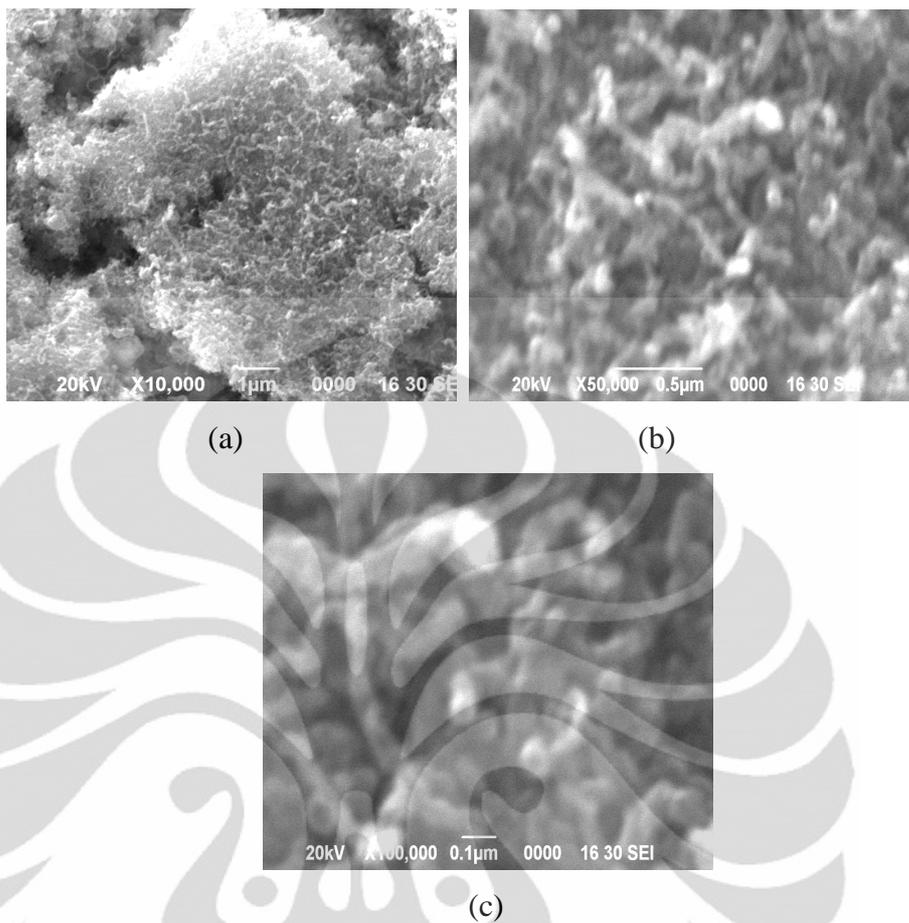


Gambar 4.9. *Yield* nanotube karbon

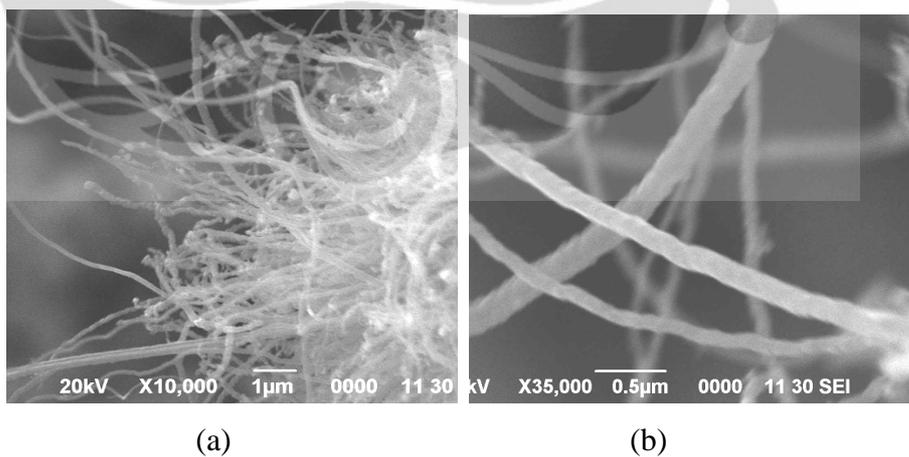
Dari ketiga parameter kinerja katalis tersebut dapat terlihat bahwa katalis Ni/MgO memiliki keaktifan yang lebih besar dibandingkan katalis Fe/MgO. Hal ini sesuai dengan kurva *volcano*, dimana Ni terletak pada kurva bagian atas yang berarti keaktifan Ni lebih besar dalam reaksi dehidrogenasi dibanding Fe.

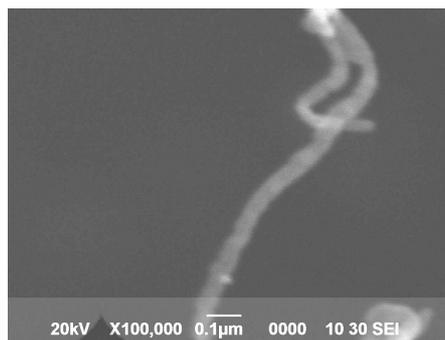
4.3.2 Perbandingan Karakterisasi Nanotube Karbon

Karakterisasi nanotube karbon yang dihasilkan, dilakukan melalui karakterisasi SEM yang bertujuan untuk melihat morfologi dari nanotube karbon yang dihasilkan. Karakterisasi SEM untuk nanotube karbon ini dilakukan tanpa pemurnian terlebih dahulu dan karakterisasi ini dilakukan pada sampel yang masih menempel pada *wiremesh* sehingga bisa diketahui bagaimana pertumbuhan nanotube karbon tersebut pada permukaan *wiremesh*. Hasil pertumbuhan nanotube karbon pada katalis Fe/MgO dan Ni/MgO dapat dilihat pada gambar 4.10 dan 4.11 berikut.



Gambar 4.10. Morfologi nanotube karbon menggunakan katalis Fe/MgO menggunakan SEM pada perbesaran (a) 10000x; (b) 50000x; dan (c) 100000x





(c)

Gambar 4.11. Morfologi nanotube karbon menggunakan katalis Ni/MgO menggunakan SEM pada perbesaran (a) 10000x; (b) 35000x; dan (c) 100000x

Dari Gambar 4.10 dan 4.11 diatas dapat diamati perbedaan morfologi nanotube karbon yang dihasilkan dari kedua katalis. Untuk katalis Fe/MgO, nanotube karbon yang terbentuk seperti membentuk gumpalan dengan diameter nanotube karbon yang cukup besar dan struktur nanotube karbon yang tidak halus atau patah-patah. Pada ujung nanotube terlihat adanya logam yang memperlihatkan pertumbuhan nanotube *tips growth*. Secara kualitatif, nanotube yang terukur memiliki diameter 50-100 nm.

Sementara itu, katalis Ni/MgO memberikan morfologi nanotube yang lebih baik. Seperti terlihat pada Gambar 4.11 diatas, nanotube karbon yang terbentuk memiliki keseragaman yang cukup baik dan dapat jelas dilihat karena tidak terjadinya gumpalan seperti pada katalis Fe/MgO. Struktur nanotube karbon juga cukup halus dengan logam sebagian terlihat pada ujung nanotube (*tips growth*) dan sebagian tidak terlihat logam pada bagian ujungnya (*base growth*). Secara kualitatif, nanotube karbon yang terukur memiliki diameter 25-55 nm, walaupun pada titik-titik pengukuran lainnya masih terdapat nanotube karbon dengan diameter hingga 100 nm.

Secara umum, ukuran nanotube karbon yang dihasilkan dari kedua katalis lebih besar dibandingkan ukuran kristal yang diukur sebelum proses reduksi (Tabel 4.1). Hal ini berhubungan dengan proses reduksi menggunakan hidrogen dan mekanisme pertumbuhan nanotube karbon dari metana. Pada saat reduksi, kemungkinan terjadi kenaikan ukuran kristal katalis akibat adanya presipitasi partikel Fe ataupun Ni di permukaan MgO sehingga partikel Fe atau Ni

mengalami kenaikan diameter. Hal ini mungkin terjadi apabila proses reduksi terlalu lama atau temperatur terlalu tinggi. Selain itu, nanotube yang dihasilkan pada saat reaksi merupakan *multi wall nanotube* (MWNT). MWNT memiliki jumlah lapisan yang sangat banyak dan yang terukur pada SEM adalah diameter luar dari nanotube karbon sehingga diameternya lebih besar dibanding kristal katalis.

Semakin lama reaksi, maka jumlah lapisan MWNT dan panjang MWNT bisa bertambah sampai pada waktu tertentu katalis akan terdeaktivasi dan tidak terjadi lagi penambahan diameter dan panjang nanotube. Penurunan konversi secara terus menerus sepanjang waktu, seperti terlihat pada Gambar 4.7., memperlihatkan bahwa keaktifan katalis semakin lama semakin turun dan jika reaksi dilanjutkan maka bisa diketahui waktu saat katalis tersebut terdeaktivasi dan tidak dihasilkannya nanotube lagi.

Secara umum, katalis tereduksi secara kimia dengan adanya hidrogen pada temperatur tinggi yang dapat meningkatkan *yield*. Tetapi adanya reduksi yang terlalu lama atau temperatur terlalu tinggi dapat mengakibatkan terjadinya sintering pada partikel katalis. Dalam penelitian Hiroki (2004), ditemukan fakta bahwa pembentukan SWNT terhambat dengan adanya reduksi menggunakan hidrogen. Adanya difusi atom Fe pada matrix MgO membentuk fasa alloy Fe-Mg-O yang menghasilkan partikel lebih kecil, cocok untuk pertumbuhan SWNT. Interaksi yang kuat antara *metal-support* ini mencegah Fe dari aglomerasi. Tetapi pada saat reduksi, hidrogen yang bisa mereduksi oksida Fe menjadi partikel logam reaktif, juga menyebabkan aglomerasi partikel yang lebih besar. Hal ini diperkirakan karena atom Fe yang telah membentuk alloy tersebut membentuk presipitasi di permukaan MgO dengan adanya hidrogen.

Kemungkinan inilah yang terjadi pada katalis Fe saat reaksi dekomposisi metana pada saat penelitian. Dimana partikel Fe yang telah membentuk alloy dengan MgO pada saat kalsinasi, berubah strukturnya dan membentuk presipitasi pada saat reduksi menggunakan hidrogen. Hal ini pula yang menyebabkan terlihatnya logam pada ujung-ujung nanotube yang mengindikasikan bahwa interaksi *metal-support* Fe dan MgO tidak kuat sehingga menghambat pertumbuhan SWNT dan dihasilkan nanotube karbon berdiameter besar. Berbeda

dengan hal tersebut, walaupun pada katalis Ni/MgO ditemukan beberapa logam katalis pada ujung nanotube yang memperlihatkan kurang kuatnya interaksi *metal-support*, tetapi tidak mengakibatkan sintering antar logam nikel sehingga nanotube tetap dapat tumbuh dengan morfologi yang baik.



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian, dapat ditarik beberapa kesimpulan:

1. Dari hasil konversi metana, kemurnian hidrogen, *yield* serta karakterisasi nanotube karbon, katalis terstruktur Ni/MgO memberikan kinerja yang lebih baik dari katalis terstruktur Fe/MgO.
2. Katalis terstruktur Ni/MgO memberikan konversi metana rata-rata 23.5%, kemurnian hidrogen rata-rata 23.9%, *yield* 9.76 g karbon/g katalis dan karakterisasi nanotube karbon dengan morfologi yang baik. Katalis ini juga mampu bertahan untuk reaksi selama 4.17 jam dengan konversi minimal 16.04%.
3. Katalis terstruktur Fe/MgO memberikan konversi metana rata-rata 10.7%, kemurnian hidrogen rata-rata 15.5%, *yield* 3.45 g karbon/g katalis dan karakterisasi nanotube karbon dengan morfologi yang kurang baik akibat terjadinya aglomerasi partikel Fe. Katalis ini hanya mampu bertahan untuk reaksi selama 2.83 dengan konversi minimal sebesar 7.27%.

5.2 Saran

Beberapa saran yang diajukan untuk penelitian selanjutnya yaitu:

1. Dilakukan variasi terhadap kondisi operasi katalis, misalnya dengan melakukan pemanasan katalis pada kondisi Argon tanpa direduksi oleh Hidrogen, memvariasikan konsentrasi inti aktif terhadap penyangga, memvariasikan temperatur, dan lain sebagainya.
2. Meninjau perhitungan W/F agar umpan gas yang masuk tidak berlebih dan konversi dapat ditingkatkan.
3. Dilakukan karakterisasi lain terhadap nanotube karbon yang dihasilkan, misalnya menggunakan TEM.

DAFTAR PUSTAKA

- Afianty, Anisa. (2007). *Uji kinerja reaktor dengan katalis terstruktur untuk reaksi dekomposisi katalitik metana*. Depok: Departemen Teknik Kimia-Universitas Indonesia.
- Cassell, Alan M., Raymakers, Jeffrey A., Kong, Jing ., & Hongjie Dai. (1999). Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B.*, 103, 6484-6492
- Chai, S.P., Zein, S.H.S., & Mohamed, A.R. (2004). *A review on carbon nanotubes production via catalytic methane decomposition*. Malaysia: School of Chemical Engineering-University Sains Malaysia
- Colomer, J.-F. et al. (2000). Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. *Chemical Physics Letters*, 317, 83–89.
- Daenen, M. et al. (2003). *The wondrous world of carbon nanotubes*. Eindhoven University of Technology.
- Ermakova, M.A., Ermakov, D.Yu., & Kuvshinov, G.G. (2000). Effective catalyst for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. *Applied Catalysis A*, Vol. 201, 61-70.
- Fogler, H. Scott. (1992). *Elements of chemical reaction engineering*. Upper Saddle River: Prentice-Hall, Inc. pp. 289 – 298.
- Francy. (2009). *Scale-up reactor katalis terstruktur gauze skala pilot untuk produksi hidrogen dan nanokarbon melalui reaksi dekomposisi katalitik metana*. Depok: Departemen Teknik Kimia-Universitas Indonesia.

Gao, L.Z., Kiwi-Misker L., & Renken, A. (2007). Growth of carbon nanotubes and microfibers over stainless steel mesh by cracking of methane. *Surface & Coatings Technology*, 202, 3029-3042.

Gullon, I. M., Vera, J., Conesa, Juan A., Gonzalez, J.L., & Merino, C. (2006). Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalyst in a floating catalyst reactor. *Carbon*, 44, 1572-1580.

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

<http://www.wikipedia.com>

Hiroki Ago et al. (2004). Roles of metal-support interaction in growth of single- and double-walled carbon nanotubes studied with diameter-controlled iron particles supported on MgO. *J. Phys. Chem. B*, 108, 18908-18915.

Hiroki Ago et al. (2005). CVD growth of single-walled carbon nanotubes with narrow diameter distribution over Fe/MgO catalyst and their fluorescence spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 109, 10035-10041.

Iijima S. (2002). Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica B*, 323, 1-5

Jingqi Nie., Weizhong Qian., Qiang Zhang., Qian Wen., & Fei Wei. (2009). very high-quality single-walled carbon nanotubes grown using a structured and tunable porous Fe/MgO catalyst. *J. Phys. Chem. C.*, 113, 20178–20183

Jiuling Chen., Yongdan Li., Zongquan Li., & Xixiang Zhang. (2004). Production of CO_x-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni-Cu-Alumina catalyst. *Applied Catalysis A*, Vol. 269, 179-186.

Universitas Indonesia

- Kong, Jing., Cassell, Alan M., & Hongjie Dai. (1998). Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 292, 567–574.
- Kuznetsov, V.L. (2001). *Mechanism of carbon filaments and nanotubes formation on metal catalysts*. Russia: Boreskoy Institute of Catalysis.
- Lihua Shen et al. (2004). Effect of organic additives in catalyst preparation on the growth of single-wall carbon nanotubes prepared by catalyst-assisted chemical vapour deposition. *Nanotechnology*, 15, 337–340.
- Mason, Timothy J., Lorimer, & John P., (2002). *Applied Sonochemistry*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Muradov, N. (2001). Catalysis of methane decomposition over elemental carbon. *Catalysis Communication* 2, 89 – 94
- Muradov, N. (2001). *Thermocatalytic CO₂-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels*. Proceeding of the 2001 DOE Hydrogen Program Review.
- Purwanto, W.W., Muharam, Yuswan., Yulianti, Dwi. (2009). *Pengaruh kondisi operasi terhadap kinerja reaktor gauze untuk produksi hidrogen dan nanokarbon melalui reaksi dekomposisi metana*. Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia – SNTKI 2009.
- Qingwen Li., Yan Hao., Xiaohong Li., Jin Zhang., & Zhongfan Liu. (2002). High-Density growth of single-wall carbon nanotubes on Silicon by fabrication of nanosized catalyst thin films. *Chem. Mater.*, 14, 4262-4266.
- Rao, C. N. R., Satishkumar, B.C., Govindaraj, A., & Manashi, Nath. (2001). Nanotubes. *Chemphyschem*. 2, 78-105.

- Ruth Y. Zhang., Amlani, Islamshah., Baker, Jeff., Tresek, John., & K. Tsui, Raymond. (2003). Chemical vapor deposition of single-walled carbon nanotubes using ultrathin Ni/Al film as catalyst. *Nanoletters*, Vol 3, No. 6, 731-735.
- Satterfield, Charles N. (1991). *Heterogenous catalysis in industrial practical industries* (2nded). Mc Graw-Hill.
- Shafa, Shantya. (2009). *Aplikasi pengadukan ultrasonik dan pemanasan microwave untuk memurnikan karbon nanotube yang disintesis dengan metode dekomposisi katalitik metana*. Depok: Departemen Teknik Kimia-Universitas Indonesia.
- See, Chee Howe., & Harris, Andrew T. (2007). A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(4), 997-1012.
- Seidel, Robert et al. (2004). chemical vapor deposition growth of single-walled carbon nanotubes at 600 °C and a simple growth model. *J. Phys. Chem. B*, 108, 1888-1893.
- Seung Yong Son., Yoong Lee., Sungho Won., & Dong Hyun Lee. (2008). High-quality multiwalled carbon nanotubes from catalytic decomposition of carboneous materials in gas-solid fluidized beds. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 2166-2175
- Siregar, Astika Oktaviani. (2007). *Pengaruh textural promoter (Al₂O₃, SiO₂, MgO) pada katalis berbasis Ni-Cu terhadap kualitas dan kuantitas nanokarbon melalui reaksi dekomposisi katalitik metana*. Depok: Departemen Teknik Kimia-Universitas Indonesia.

Trygve Riis et al, (2006), Hydrogen production and storage. R&D priorities and Gaps, International Energy Agency (IEA).

Weizhong, Qian, et al. (2004). Production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition in a two-stage fluidized bed reactor. *Applied Catalysis*, 260, 223-228.

Wijaya, Felany. (2009). Pengaruh *perlakuan ultrasonik pada preparasi katalis ni/cu/al₂o₃ dengan metode kopresipitasi terhadap kualitas karbon nanotube pada reaksi dekomposisi katalitik metana*. Depok: Departemen Teknik Kimia-Universitas Indonesia.

Yanfeng Chen., Doh-Hyung Riu., & Yun-Soo Lim. (2008). carbon nanotubes grown over Fe-Mo-Mg-O composite catalysts. *Metals and Materials International*, Vol 14, No. 3, pp 385-390.

Yuemei Yang., Grosbol, Martin P., Smith, & Keneth A. (2005). Methode for making single-wall carbon nanotubes using supported catalysts. *United State Patent Application Publication*, US 2005/0074392 AI.

Yulianti, Ira. (2008). *Perancangan reaktor katalis terstruktur untuk produksi karbon nanotube dan hidrogen melalui proses dekomposisi katalitik metana*. Depok: Departemen Teknik Kimia-Universitas Indonesia.

Zavarukhin, G. Sergei et al. (2004). The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation. *Applied Catalyst A: General* 272, 219-277.

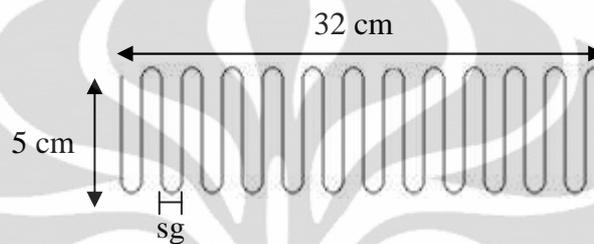
Zhen-Xing Tang., & Lu-E Shi. (2008). Preparation of nano-MgO using ultrasonic method and its characteristics. *Ecletica Quimica*, Volume 33, Numero 1.

LAMPIRAN A PERHITUNGAN WIRE SHEET

Menghitung *wire sheet* (n_2), *separating gap*, dan panjang *wire* yang diperlukan untuk reaktor:

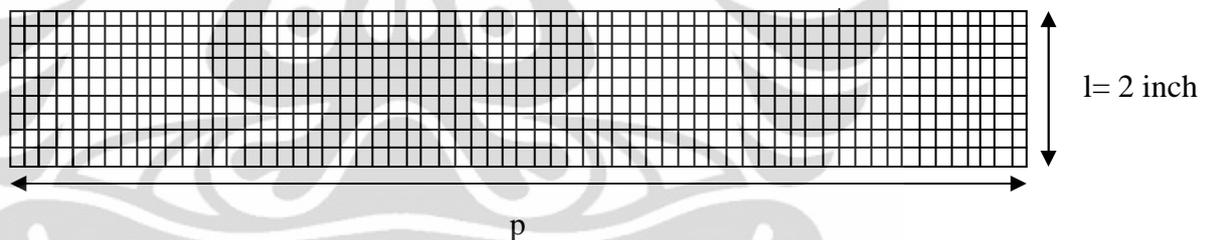
Luas permukaan *wire* = 293898.2 mm² (Francy, 2009)

Dengan merubah ukuran diameter *wire* = 0.33 mm dan *meshes/inch* = 16, maka bila *separating gap* reaktor = *sg*, maka ukuran katalis terstrukturnya menjadi:



dengan: $sg \times (n-1) = 320 \text{ mm}$ sehingga $sg = \frac{320 \text{ mm}}{n-1}$

Bila katalis tersebut dibentangkan, maka akan menjadi:



Selanjutnya kita akan menghitung *meshes/inch* untuk reaktor, yaitu:

Dengan jumlah *meshes/inch* = 16, maka kita dapat menghitung jumlah *meshes*:

$$p = p \text{ mm} = p/25.4 \text{ inch}$$

$$\rightarrow \text{meshes} = (p/25.4) \text{ inch} \times 16 \text{ meshes/inch}$$

$$= 0.63p \text{ meshes}$$

$$l = 2 \text{ inch} = 5,08 \text{ cm} = 50.8 \text{ mm}$$

$$\rightarrow \text{meshes} = 2 \text{ inch} \times 16 \text{ meshes/inch} = 32 \text{ meshes}$$

$$A = \text{luas permukaan wire}$$

$$A = (\text{Jumlah Meshes}+1)(2\pi r^2 + \pi \cdot d_w \cdot p) + (\text{Jumlah Meshes}+1)(2\pi r^2 + \pi \cdot d_w \cdot l)$$

$$293898.2 = 33 (2\pi(0.33/2)^2 + \pi(0.33p)) + (33+1)(2\pi(0.33/2)^2 + \pi(0.33)(50,8))$$

$$293898.2 = 5.645 + 34.21p + 33.287p + 52.837$$

$$293839.718 = 67.497p$$

$$p = 4353.374$$

Jadi, panjang *wire mesh* = 4353.374 mm

Selanjutnya, kita dapat menghitung *n* dan *sg*, yaitu:

$$p = (n \times l) + (sg \times (n-1))$$

$$4353.374 \text{ mm} = (n \times 50.8 \text{ mm}) + \left(\frac{320 \text{ mm}}{n-1} \times (n-1)\right)$$

$$4353.374 \text{ mm} = 50.8 n \text{ mm} + 320 \text{ mm}$$

$$n = 79.397 \approx 80$$

sehingga,

$$\begin{aligned} sg &= \frac{320 \text{ mm}}{n-1} \\ &= 4.05 \text{ mm} \end{aligned}$$

Jadi, jumlah *wire sheet* reaktor = 80 dengan *separating gap* = 4.05 mm

Dikarenakan wadah yang ada dan *wiremesh* yang terlalu panjang, maka pembuatan *wiremesh* ini dibagi menjadi 2 bagian, dengan masing-masing panjang *wiremesh*: 2176.687 mm

LAMPIRAN B PERHITUNGAN KEBUTUHAN PREKURSOR KATALIS

B.1. Menghitung Total Fe/MgO yang Dibutuhkan

Dengan asumsi bahwa loading katalis 3 x loading katalis Ira Yulianti, 2008, maka kita dapat menghitung katalis yang dibutuhkan, yaitu:

$$\text{Loading katalis} = 3 \times 0.001099 = 0.003297 \text{ g/cm}^2$$

$$\text{Luas permukaan wire} = 2938.982 \text{ cm}^2$$

$$\text{Total katalis yang dibutuhkan} = 9.6898 \text{ g}$$

$$\text{Perbandingan mol Fe : MgO} = 0.058:0.942 \text{ (target)}$$

$$\text{Basis : Katalis} = 9.69 \text{ gram}$$

$$\text{Mr Fe} = 55.85 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr MgO} = 40.31 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr campuran} = (0.058 \times 55.85) + (0.942 \times 40.31) = 41.2113$$

$$\text{n campuran} = 9.69 / 41.2113 = 0.2351 \text{ mol}$$

$$\text{Perbandingan mol Fe : MgO} = 0.0136 : 0.2215$$

$$\text{Mr Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 256.41$$

$$\text{Mr Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 404$$

Perbandingan katalis yang dibutuhkan:

$$= \text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

$$= 0.2215 : 0.0136 \quad (\text{dalam mol})$$

$$= 56.7948 : 5.4944 \quad (\text{dalam gram})$$

$$\text{Jumlah mol nitrat} = 0.2351 \text{ mol}$$

Berdasarkan jurnal Qingwen, 2002:

$$\text{Molaritas campuran nitrat} = 0.2683 \text{ Molar}$$

Untuk mendapatkan larutan 0.2683 M maka:

$$V = n/M = 0.2351/0.2683 = 0,876 \text{ L} = 876 \text{ ml}$$

Jumlah larutan yang diinginkan disesuaikan dengan ukuran *gauze* dan wadah yang ada adalah = 1500 ml maka, $1500 \text{ ml}/876 \text{ ml} = 1.7123$

Untuk pembuatan larutan ini, jumlah mol dikalikan dengan 1.7123, sehingga:

$$n = 0.2351 \text{ mol} \times 1.7123 = 0.4026 \text{ mol}$$

Sehingga prekursor yang diperlukan = $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$= 0.3792 : 0.0234 \quad (\text{dalam mol})$$

Universitas Indonesia

$$= 97.2307 : 9.4536 \quad (\text{dalam gram})$$

Jumlah PEG yang dibutuhkan (66.66% wt $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), yaitu

$$= 66.67\% \times ((148.31/256.41) \times 97.2307)$$

$$= 37.5 \text{ g}$$

B.2. Menghitung Total Ni/MgO yang Dibutuhkan

Dengan asumsi bahwa loading katalis 3 x loading katalis Ira Yulianti, 2008, maka kita dapat menghitung katalis yang dibutuhkan, yaitu:

$$\text{Loading katalis} = 3 \times 0.001099 = 0.003297 \text{ g/cm}^2$$

$$\text{Luas permukaan wire} = 2938.982 \text{ cm}^2$$

$$\text{Total katalis yang dibutuhkan} = 9.6898 \text{ g}$$

Perbandingan mol Ni : MgO = 0.075:0.925 (target)

$$\text{Basis : Katalis} = 9.69 \text{ gram}$$

$$\text{Mr Ni} = 58.69 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr MgO} = 40.31 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr campuran} = (0.075 \times 58.69) + (0.925 \times 40.31) = 41.6885$$

$$\text{n campuran} = 9.69 / 41.6885 = 0.2324 \text{ mol}$$

Perbandingan mol Ni : MgO = 0.0174 : 0.215

$$\text{Mr Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 256.41$$

$$\text{Mr Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.81$$

Perbandingan katalis yang dibutuhkan:

$$= \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$= 0.215 : 0.0174 \quad (\text{dalam mol})$$

$$= 55.128 : 5.06 \quad (\text{dalam gram})$$

$$\text{Jumlah mol nitrat} = 0.2324 \text{ mol}$$

Berdasarkan jurnal Qingwen, 2002:

Molaritas campuran nitrat = 0.2734 Molar

Untuk mendapatkan larutan 0.2734 M maka:

$$V = n/M = 0.2324/0.2734 = 0,866 \text{ L} = 866 \text{ ml}$$

Jumlah larutan yang diinginkan disesuaikan dengan ukuran *gauze* dan wadah yang ada adalah = 1500 ml maka, $1500 \text{ ml}/866 \text{ ml} = 1.7624$

Untuk pembuatan larutan ini, jumlah mol dikalikan dengan 1.7624, sehingga:

$$n = 0.2324 \text{ mol} \times 1.7624 = 0.4101 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Sehingga prekursor yang diperlukan} &= \text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 0.3793 : 0.0308 && \text{(dalam mol)} \\ &= 97.2563 : 8.9569 && \text{(dalam gram)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Jumlah PEG yang dibutuhkan (66.66\% wt Mg(NO}_3)_2), \text{ yaitu} \\ &= 66.67\% \times ((148.31/256.41) \times 97.2563) \\ &= 37.5 \text{ g} \end{aligned}$$



LAMPIRAN C HASIL KALIBRASI GAS CHROMATOGRAPHY

Perhitungan *Relative Response Factor* dilakukan dengan cara menginjeksikan semua gas yang akan dikalibrasi, baik reaktan maupun produknya. Injeksi dilakukan dengan menggunakan *syringe* dan *Gas Chromatography* dioperasikan pada kondisi yang sama dengan kondisi pada saat digunakan untuk uji aktivitas katalis. Injeksi pada kolom karbon aktif ini juga bertujuan untuk mengetahui *retention time* dari masing-masing zat. Gas yang akan diinjeksikan pada kolom karbon aktif adalah CH₄, CO, CO₂, dan H₂. *Response area* hasil analisa kolom karbon aktif digunakan untuk menghitung *relative response factor*, dengan cara memplot data *response area* dengan volume gas yang disuntikkan. Faktor korelasi yang dihasilkan haruslah mendekati nilai 1. *Response Factor* untuk masing-masing gas dihitung dengan:

$$RF_i = \frac{A_i}{n_i} \quad (C.1)$$

Untuk 1 ml gas pada temperatur dan tekanan yang diketahui:

$$n_i = \frac{1}{22400} \times \frac{P_i}{P} \times \frac{T}{T_i} \quad (C.2)$$

Dimana P dan T adalah pada kondisi standar.

Jika injeksi pada volume yang berbeda dilakukan pada kondisi tekanan dan temperatur yang sama, maka *slope* atau kemiringan kurva volume versus *peak area* adalah *response factor* untuk masing-masing zat.

Perhitungan *response factor* didasarkan atas RRF gas CH₄, sehingga RRF masing-masing zat adalah:

$$RRF_i = \frac{RF_i}{RF_{CH_4}} \quad (C.3)$$

Untuk data percobaan, dapat dihitung komposisi gas keluar dengan persamaan:

$$y_i = \frac{\frac{PA}{(RF_i/RRF_i)}}{\sum \frac{PA}{(RF_i/RRF_i)}} \quad (C.4)$$

LAJU ALIR ARGON = 68,34 ml/menit

Temperatur INJ (Injection) = 130 °C

Temperatur COL (kolom) = 100 °C

Kalibrasi CH₄

Volume	Concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	τ1	τ2	τ3	PA1	PA2	PA3	C	τ	PA
0.20	97.4412	97.5000	97.5953	1.925	1.928	1.918	216066	222206	214599	97.5122	1.924	217623.67
0.40	98.0364	98.0111	98.0823	1.868	1.880	1.870	429897	423251	433608	98.0433	1.873	428918.67
0.60	98.1508	98.1859	98.2442	1.812	1.823	1.833	627981	632231	619102	98.1936	1.823	626438.00
0.80	98.2650	98.2672	98.2265	1.790	1.785	1.795	818121	817180	808520	98.2529	1.790	814607.00
1.00	98.5148	98.3359	98.2038	1.737	1.758	1.750	1022062	955322	1031564	98.3515	1.748	1002982.67

Kalibrasi H2

Volume	Concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	τ_1	τ_2	τ_3	PA1	PA2	PA3	C	τ	PA
0.20	99.6721	99.6695	99.7389	0.463	0.473	0.478	782551	797320	793023	99.6935	0.471	790964.67
0.40	99.6500	100.0000	100.0000	0.485	0.467	0.467	1439917	1635802	1516913	99.8833	0.473	1530877.33
0.60	100.0000	100.0000	96.4428	0.492	0.483	0.483	2109994	2188366	1822598	98.8143	0.486	2040319.33
0.80	99.8151	100.0000	100.0000	0.525	0.517	0.517	2651659	2701442	2741146	99.9384	0.520	2698082.33
1.00	100.0000	100.0000	99.6797	0.520	0.525	0.517	3268153	3258031	3208914	99.8932	0.521	3245032.67

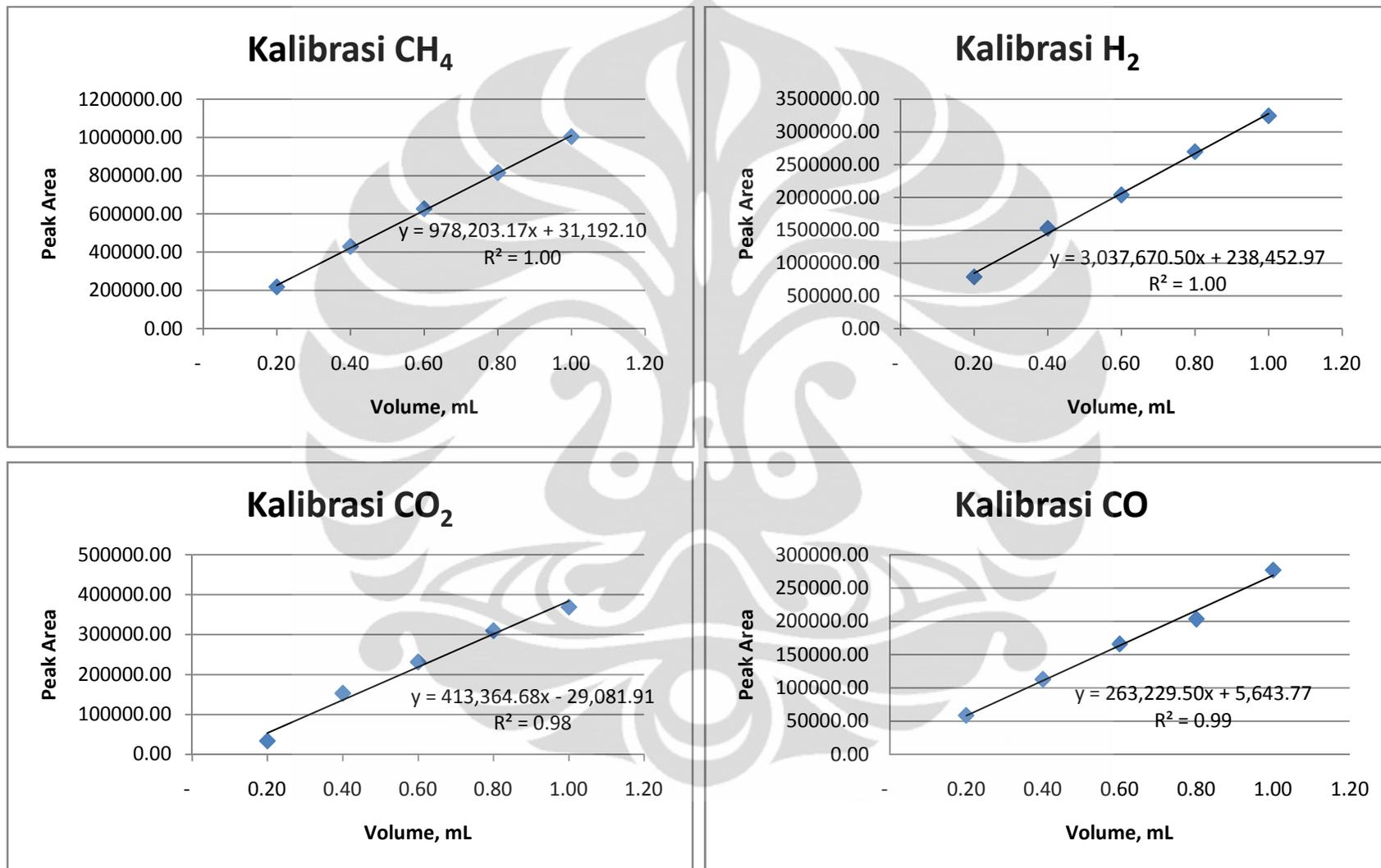
Kalibrasi CO

Volume	Concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	τ_1	τ_2	τ_3	PA1	PA2	PA3	C	τ	PA
0.20	92.8101	92.5546	92.4676	1.130	1.132	1.133	25193	74890	92.4676	92.6108	1.132	33391.82
0.40	92.1321	94.7556	94.4836	1.115	1.117	1.115	153804	152482	151419	93.7904	1.116	152568.33
0.60	96.1530	95.8104	95.5791	1.100	1.100	1.100	237287	222784	233015	95.8475	1.100	231028.67
0.80	96.0365	96.9143	96.0517	1.080	1.085	1.087	300208	316416	311306	96.3342	1.084	309310.00
1.00	96.7514	96.4237	95.7143	1.052	1.052	1.055	373688	371253	360216	96.2965	1.053	368385.67

Kalibrasi CO2

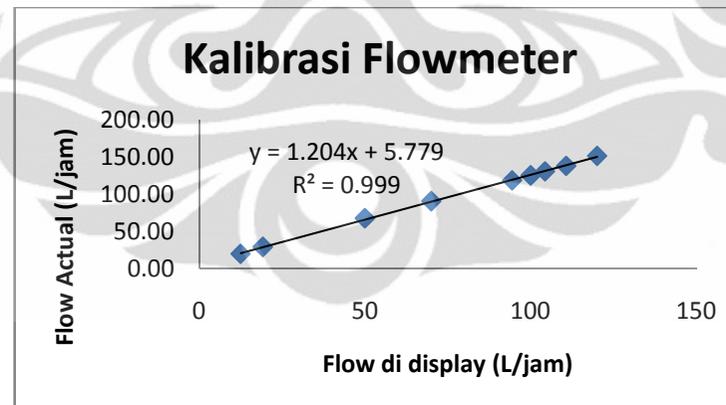
Volume	Concentration			Retention Time			Peak Area			Mean		
	C1	C2	C3	τ_1	τ_2	τ_3	PA1	PA2	PA3	C	τ	PA
0.20	98.2964	98.8628	98.9307	3.598	3.593	3.593	64599	55854	56105	98.6966	3.595	58852.67
0.40	98.9394	99.1721	98.9468	3.512	3.512	3.512	112929	112796	112936	99.0194	3.512	112887.00
0.60	99.4833	99.2734	99.3590	3.452	3.448	3.442	164486	166363	166966	99.3719	3.447	165938.33
0.80	98.7995	98.7679	98.5553	3.372	3.382	3.443	222952	220665	166605	98.7076	3.399	203407.33
1.00	99.3277	99.0063	99.6277	3.382	3.315	3.325	279021	275472	275973	99.3206	3.341	276822.00

Gas	Response Factor	RRF
CH4	978,203.17	1.000000
H2	3,037,670.50	3.105357
CO	413,364.68	0.422575
CO2	263,229.50	0.269095



LAMPIRAN D
HASIL KALIBRASI FLOWMETER

Flow pada display (L/jam)	Volume bubble soap (ml)	waktu bubble soap			$t_{average}$	Flow actual (L/jam)
		t_1	t_2	t_3		
12.5	100	18.27	18.13	18.18	18.19	19.7875
19.2	100	12.42	12.36	12.45	12.41	29.0089
50	100	5.13	5.41	5.41	5.32	67.7116
70	100	4	4.01	3.9	3.97	90.6801
94.4	100	3.03	3.04	3.03	3.03	118.6813
100	100	2.85	2.86	2.9	2.87	125.4355
104.3	100	2.76	2.76	2.73	2.75	130.9091
110.7	100	2.61	2.6	2.6	2.60	138.2843
120	100	2.39	2.37	2.36	2.37	151.6854



LAMPIRAN E
DATA PERCOBAAN KATALIS Fe/MgO

Berat katalis = 1.06 g
 Q CH₄ = 120.00 L/h
 P = 1 atm
 T = 300 K
 R = 0.082057 atm m³/kmol.K

Waktu (menit)	Waktu (jam)	Volume bubble (ml)	Input		Output		Peak Area				Komposisi gas (y, %)			
			flow (ml/min)	flow (kmol/hr)	Waktu bubble (detik)	flow (m ³ /hr)	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂
15.00	0.25	100	2000	0.00487	2.77	0.1299639	1095607	198058			0.8469	0.1531	0	0
24.00	0.40	100	2000	0.00487	2.75	0.1309091	737851	190709			0.7946	0.2054	0	0
28.00	0.47	100	2000	0.00487	2.77	0.1299639	747717	181993			0.8042	0.1958	0	0
32.00	0.53	100	2000	0.00487	2.87	0.1254355	797590	173464			0.8214	0.1786	0	0
36.00	0.60	100	2000	0.00487	2.82	0.1276596	756875	168114			0.8183	0.1817	0	0
40.00	0.67	100	2000	0.00487	2.85	0.1263158	778936	170622			0.8203	0.1797	0	0
44.00	0.73	100	2000	0.00487	2.83	0.1272085	760113	164730			0.8219	0.1781	0	0
54.00	0.90	100	2000	0.00487	2.85	0.1263158	763719	157694			0.8289	0.1711	0	0
64.00	1.07	100	2000	0.00487	2.84	0.1267606	765470	149322			0.8368	0.1632	0	0
74.00	1.23	100	2000	0.00487	2.86	0.1258741	766344	141750			0.8439	0.1561	0	0
84.00	1.40	100	2000	0.00487	2.83	0.1272085	771235	136017			0.8501	0.1499	0	0

94.00	1.57	100	2000	0.00487	2.83	0.1272085	765873	131485			0.8535	0.1465	0	0
104.00	1.73	100	2000	0.00487	2.85	0.1263158	769503	127773			0.8576	0.1424	0	0
114.00	1.90	100	2000	0.00487	2.87	0.1254355	771146	122744			0.8627	0.1373	0	0
124.00	2.07	100	2000	0.00487	2.87	0.1254355	772456	122091			0.8635	0.1365	0	0
134.00	2.23	100	2000	0.00487	2.87	0.1254355	776637	117437			0.8686	0.1314	0	0
144.00	2.40	100	2000	0.00487	2.84	0.1267606	773987	111308			0.8743	0.1257	0	0
154.00	2.57	100	2000	0.00487	2.84	0.1267606	770809	109314			0.8758	0.1242	0	0
164.00	2.73	100	2000	0.00487	2.85	0.1263158	782999	105448			0.8813	0.1187	0	0
170.00	2.83	100	2000	0.00487	2.86	0.1258741	783760	102793			0.8841	0.1159	0	0

Volume (m ³ /h)				Out molar flow rate (kmol/h)				Konversi CH ₄ (%)	Kemurnian H ₂ (%)
CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂		
0.110067	0.019897	0	0	0.004471	8.08E-04	0	0	8.2778	15.3098
0.104023	0.026886	0	0	0.004226	1.09E-03	0	0	13.3143	20.5381
0.104523	0.025441	0	0	0.004246	1.03E-03	0	0	12.8974	19.5752
0.103028	0.022407	0	0	0.004185	9.10E-04	0	0	14.1430	17.8635
0.104458	0.023202	0	0	0.004243	9.43E-04	0	0	12.9518	18.1747
0.103619	0.022697	0	0	0.004209	9.22E-04	0	0	13.6511	17.9686
0.104551	0.022658	0	0	0.004247	9.20E-04	0	0	12.8746	17.8117
0.104698	0.021618	0	0	0.004253	8.78E-04	0	0	12.7520	17.1144

0.106069	0.020691	0	0	0.004309	8.41E-04	0	0	11.6089	16.3231
0.106226	0.019648	0	0	0.004315	7.98E-04	0	0	11.4786	15.6096
0.108137	0.019071	0	0	0.004393	7.75E-04	0	0	9.8857	14.9922
0.108569	0.018639	0	0	0.004410	7.57E-04	0	0	9.5256	14.6525
0.108328	0.017987	0	0	0.004401	7.31E-04	0	0	9.7264	14.2401
0.108211	0.017224	0	0	0.004396	7.00E-04	0	0	9.8238	13.7314
0.108316	0.017120	0	0	0.004400	6.95E-04	0	0	9.7370	13.6484
0.108960	0.016476	0	0	0.004426	6.69E-04	0	0	9.2004	13.1350
0.110823	0.015938	0	0	0.004502	6.47E-04	0	0	7.6475	12.5730
0.111017	0.015744	0	0	0.004510	6.40E-04	0	0	7.4862	12.4203
0.111324	0.014992	0	0	0.004522	6.09E-04	0	0	7.2303	11.8688
0.111279	0.014595	0	0	0.004520	5.93E-04	0	0	7.2671	11.5947
								10.5740	15.4573

LAMPIRAN F
DATA PERCOBAAN KATALIS Ni/MgO

Berat katalis = 0.84 g
 Q CH₄ = 120.00 L/h
 P = 1 atm
 T = 300 K
 R = 0.082057 atm m³/kmol.K

Waktu (menit)	Waktu (jam)	Volume bubble (ml)	Input		Output		Peak Area				Komposisi gas (y, %)			
			flow (ml/min)	flow (kmol/hr)	Waktu bubble (detik)	flow (m ³ /hr)	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂
2.00	0.03	100	2000.00	0.0048747	2.6	0.1384615	488631	1359786			0.2644	0.7356	0	0
6.00	0.10	100	2000.00	0.0048747	2.935	0.1226576	709011	472026			0.6003	0.3997	0	0
10.00	0.17	100	2000.00	0.0048747	2.895	0.1243523	754830	498041			0.6025	0.3975	0	0
14.00	0.23	100	2000.00	0.0048747	2.93	0.1228669	782448	401703			0.6608	0.3392	0	0
18.00	0.30	100	2000.00	0.0048747	2.92	0.1232877	806358	364291			0.6888	0.3112	0	0
22.00	0.37	100	2000.00	0.0048747	2.925	0.1230769	809218	345032			0.7011	0.2989	0	0
26.00	0.43	100	2000.00	0.0048747	2.93	0.1228669	796053	293676			0.7305	0.2695	0	0
34.00	0.57	100	2000.00	0.0048747	2.92	0.1232877	830862	286648			0.7435	0.2565	0	0
38.00	0.63	100	2000.00	0.0048747	2.93	0.1228669	815266	247042			0.7674	0.2326	0	0
42.00	0.70	100	2000.00	0.0048747	2.935	0.1226576	837464	269223			0.7567	0.2433	0	0
46.00	0.77	100	2000.00	0.0048747	3.005	0.1198003	824936	255151			0.7638	0.2362	0	0

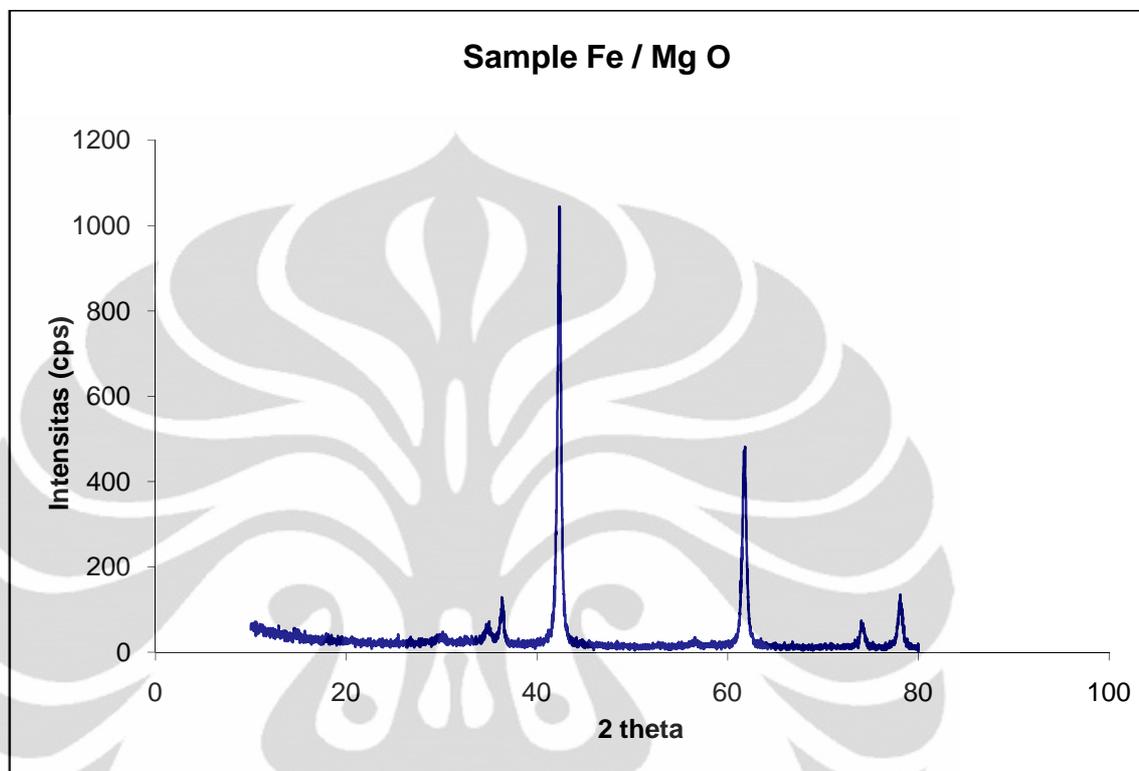
50.00	0.83	100	2000.00	0.0048747	2.995	0.1202003	848076	251495			0.7713	0.2287	0	0
60.00	1.00	100	2000.00	0.0048747	2.94	0.122449	838120	236187			0.7801	0.2199	0	0
70.00	1.17	100	2000.00	0.0048747	2.97	0.1212121	848367	228589			0.7877	0.2123	0	0
80.00	1.33	100	2000.00	0.0048747	2.945	0.1222411	854994	222600			0.7934	0.2066	0	0
90.00	1.50	100	2000.00	0.0048747	3.005	0.1198003	852908	215371			0.7984	0.2016	0	0
100.00	1.67	100	2000.00	0.0048747	3.025	0.1190083	874128	215922			0.8019	0.1981	0	0
110.00	1.83	100	2000.00	0.0048747	2.973333	0.1210762	861567	209677			0.8043	0.1957	0	0
120.00	2.00	100	2000.00	0.0048747	3.055	0.1178396	874698	207956			0.8079	0.1921	0	0
130.00	2.17	100	2000.00	0.0048747	3.025	0.1190083	863637	201304			0.8110	0.1890	0	0
140.00	2.33	100	2000.00	0.0048747	2.98	0.1208054	864992	197271			0.8143	0.1857	0	0
150.00	2.50	100	2000.00	0.0048747	3.01	0.1196013	862054	192957			0.8171	0.1829	0	0
160.00	2.67	100	2000.00	0.0048747	3.01	0.1196013	871951	190635			0.8206	0.1794	0	0
170.00	2.83	100	2000.00	0.0048747	3.07	0.1172638	845499	182383			0.8226	0.1774	0	0
180.00	3.00	100	2000.00	0.0048747	3.08	0.1168831	841200	159394			0.8407	0.1593	0	0
190.00	3.17	100	2000.00	0.0048747	3.03	0.1188119	865523	174295			0.8324	0.1676	0	0
200.00	3.33	100	2000.00	0.0048747	3.035	0.1186161	872831	172229			0.8352	0.1648	0	0
210.00	3.50	100	2000.00	0.0048747	3.035	0.1186161	878170	172679			0.8357	0.1643	0	0
230.00	3.83	100	2000.00	0.0048747	3.04	0.1184211	872951	163004			0.8427	0.1573	0	0
240.00	4.00	100	2000.00	0.0048747	3.01	0.1196013	878445	163640			0.8430	0.1570	0	0
250.00	4.17	100	2000.00	0.0048747	3.02	0.1192053	885135	162172			0.8452	0.1548	0	0

Volume (m ³ /h)				Out molar flow rate (kmol/h)				Konversi CH ₄ (%)	Kemurnian H ₂ (%)
CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂		
0.036602	0.101859	0	0	0.001487	0.004138	0	0	69.4980	73.5649
0.073635	0.049023	0	0	0.002991	0.001991	0	0	38.6376	39.9671
0.074920	0.049433	0	0	0.003043	0.002008	0	0	37.5668	39.7520
0.081186	0.041680	0	0	0.003298	0.001693	0	0	32.3447	33.9233
0.084922	0.038366	0	0	0.003450	0.001558	0	0	29.2316	31.1187
0.086286	0.036791	0	0	0.003505	0.001495	0	0	28.0947	29.8923
0.089755	0.033112	0	0	0.003646	0.001345	0	0	25.2042	26.9495
0.091664	0.031624	0	0	0.003724	0.001285	0	0	23.6136	25.6506
0.094294	0.028573	0	0	0.003830	0.001161	0	0	21.4217	23.2552
0.092819	0.029839	0	0	0.003770	0.001212	0	0	22.6510	24.3269
0.091500	0.028301	0	0	0.003717	0.001150	0	0	23.7503	23.6232
0.092708	0.027492	0	0	0.003766	0.001117	0	0	22.7433	22.8721
0.095529	0.026920	0	0	0.003881	0.001094	0	0	20.3929	21.9851
0.095484	0.025728	0	0	0.003879	0.001045	0	0	20.4298	21.2255
0.096990	0.025252	0	0	0.003940	0.001026	0	0	19.1753	20.6571
0.095648	0.024152	0	0	0.003885	0.000981	0	0	20.2934	20.1606
0.095435	0.023574	0	0	0.003877	0.000958	0	0	20.4712	19.8084
0.097378	0.023699	0	0	0.003956	0.000963	0	0	18.8519	19.5732
0.095205	0.022635	0	0	0.003867	0.000919	0	0	20.6625	19.2080
0.096512	0.022496	0	0	0.003921	0.000914	0	0	19.5731	18.9028

0.098371	0.022435	0	0	0.003996	0.000911	0	0	18.0243	18.5708
0.097727	0.021875	0	0	0.003970	0.000889	0	0	18.5610	18.2896
0.098144	0.021457	0	0	0.003987	0.000872	0	0	18.2133	17.9407
0.096457	0.020807	0	0	0.003918	0.000845	0	0	19.6191	17.7436
0.098264	0.018619	0	0	0.003992	0.000756	0	0	18.1136	15.9299
0.098897	0.019915	0	0	0.004017	0.000809	0	0	17.5862	16.7621
0.099068	0.019548	0	0	0.004024	0.000794	0	0	17.4435	16.4803
0.099125	0.019491	0	0	0.004027	0.000792	0	0	17.3960	16.4323
0.099788	0.018633	0	0	0.004054	0.000757	0	0	16.8434	15.7347
0.100820	0.018781	0	0	0.004096	0.000763	0	0	15.9832	15.7031
0.100747	0.018459	0	0	0.004093	0.000750	0	0	16.0444	15.4847
								23.4979	23.9190

LAMPIRAN G KARAKTERISASI KATALIS

G.1 Hasil Karakterisasi Katalis Fe/MgO



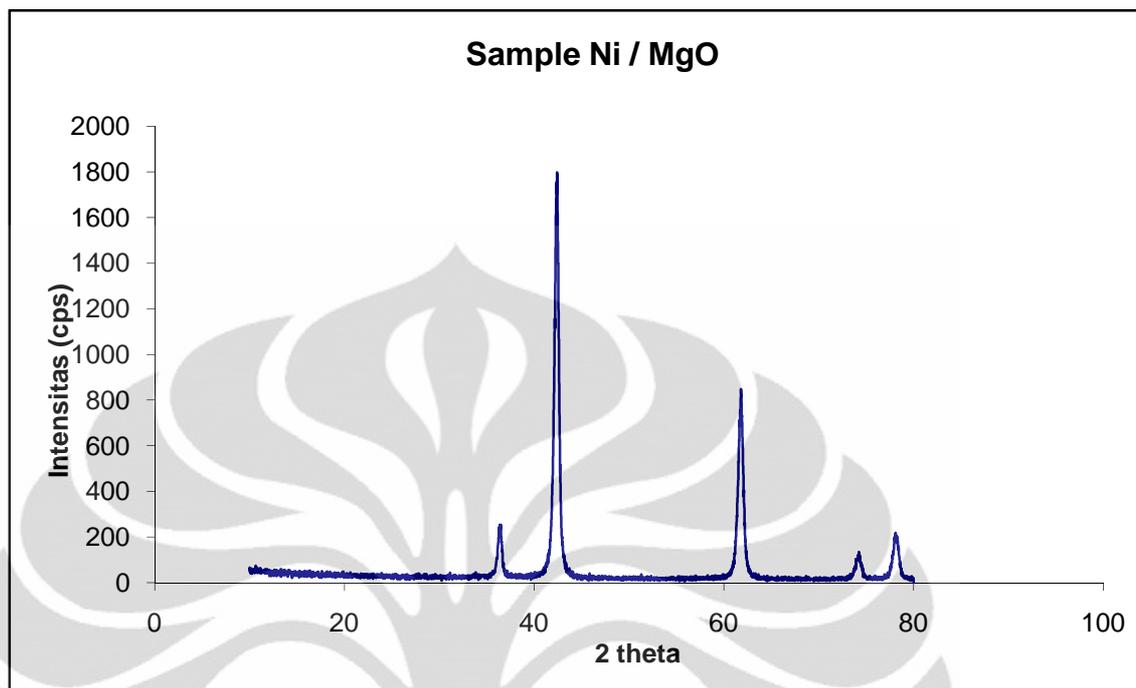
Peak Search Report (12 Peaks, Max P/N = 14.1)

[ANGGI-01.RD] Fe/MgO

PEAK: 25-pts/Quartic Filter, Threshold=2.0, Cutoff=0.0%, BG=1/0.5, Peak-Top=Parabolic Fit

2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM
14.63	6.0498	34	18	2	308	1.6	0.291
34.72	2.5816	34	24	2.7	646	3.4	0.458
34.912	2.5678	36	30	3.3	577	3.1	0.327
36.345	2.4698	33	87	9.7	1655	8.8	0.323
42.346	2.1327	118	897	100	18902	100	0.358
43.14	2.0952	26	29	3.2	244	1.3	0.143
56.522	1.6268	17	12	1.3	198	1	0.28
61.75	1.501	75	382	42.6	9264	49	0.412
74.108	1.2783	21	37	4.1	995	5.3	0.457
74.22	1.2767	20	37	4.1	1016	5.4	0.467
78.095	1.2227	28	90	10	2237	11.8	0.423
78.34	1.2195	16	66	7.4	2568	13.6	0.661

G.2 Hasil Karakterisasi Katalis Ni/MgO



Peak Search Report (6 Peaks, Max P/N = 17.6)

[ANGGI-02.RD] Ni/MgO

PEAK: 29-pts/Quartic Filter, Threshold=2.0, Cutoff=0.0%, BG=1/0.5, Peak-Top=Parabolic Fit

2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM
36.4	2.4662	52	199	13.4	4659	13.1	0.398
42.388	2.1306	281	1481	100	35464	100	0.407
61.794	1.5001	180	638	43.1	16162	45.6	0.431
74.187	1.2772	42	80	5.4	2154	6.1	0.458
74.46	1.2732	25	57	3.8	602	1.7	0.18
78.138	1.2222	66	149	10.1	4002	11.3	0.457