



**SKRIPSI**

**PENGARUH PENAMBAHAN CeO<sub>2</sub> dan NiO  
TERHADAP AKTIVITAS KATALITIK  
La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> PADA REAKSI OKSIDASI  
PARSIAL METANA**

**FITRI NUR ARIYANTI  
NRP 1413 100 028**

**Dosen Pembimbing  
Ir. Endang Purwanti S., M.T.  
Hamzah Fansuri, Ph.D.**

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2017**



**SCRIPT**

**ADDITION EFFECT OF CeO<sub>2</sub> AND NiO IN  
La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> CATALYTIC ACTIVITY ON  
PARTIAL OXIDATION OF METHANE**

**FITRI NUR ARIYANTI  
1413100028**

**Supervisors**

**Ir. Endang Purwanti S., M.T.**

**Hamzah Fansuri, Ph.D.**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2017**

**PENGARUH PENAMBAHAN CeO<sub>2</sub> dan NiO TERHADAP  
AKTIVITAS KATALITIK La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> PADA  
REAKSI OKSIDASI PARSIAL METANA**

**SKRIPSI**

Disusun sebagai syarat untuk memperoleh gelar  
sarjana sains pada program studi S-1 Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

**FITRI NUR ARIYANTI**  
**NRP. 1413 100 028**

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN  
ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2017**

## LEMBAR PENGESAHAN

### PENGARUH PENAMBAHAN $\text{CeO}_2$ dan $\text{NiO}$ TERHADAP AKTIVITAS KATALITIK $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ PADA REAKSI OKSIDASI PARSIAL METANA

#### SKRIPSI

Oleh:

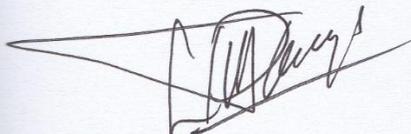
**FITRI NUR ARIYANTI**

**NRP. 1413 100 028**

Surabaya, 26 Juli 2017

Menyetujui,

Dosen Pembimbing I



**Ir. Endang Purwanti S., M.T.**

**NIP. 19560110 198503 2 001**

Dosen Pembimbing II



**Hamzah Fansuri, Ph.D.**

**NIP. 19691017 199412 1 001**

Mengetahui,  
Kepala Departemen Kimia



**Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.**

**NIP. 19710616 199703 1 002**

*Karya ini dipersembahkan untuk  
Ibu (almh.), Ayah, dan keluarga tercinta  
Ibu Endang dan Bapak Hamzah selaku Dosen Pembimbing  
Hafshah Mahfudzoh selaku partner Tugas Akhir  
Keluarga ANORTHITE 2013  
Keluarga Keputih Galaxy  
Teman-teman Asisten Dosen WTKI  
Semua pihak yang telah membantu terselesaikannya naskah ini*

**PENGARUH PENAMBAHAN CeO<sub>2</sub> dan NiO TERHADAP  
AKTIVITAS KATALITIK La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> PADA  
REAKSI OKSIDASI PARSIAL METANA**

**Nama** : Fitri Nur Ariyanti  
**NRP** : 1413 100 028  
**Departemen** : Kimia  
**Pembimbing 1** : Ir. Endang Purwanti S., M.T.  
**Pembimbing 2** : Hamzah Fansuri, Ph.D.

**ABSTRAK**

La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> (LSCF 6428), CeO<sub>2</sub> dan NiO telah lama dikenal sebagai katalis pengoksidasi. Pada penelitian ini, dilakukan pengkajian aktivitas katalitik dari kombinasi LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> dan LSCF 6428-NiO pada reaksi oksidasi metana dalam kondisi tanpa oksigen. Oksida perovskit LSCF 6428 disintesis dengan metode *solid state*. Hasil identifikasi dengan difraksi sinar-X menunjukkan bahwa katalis yang dihasilkan merupakan oksida perovskit. Serbuk LSCF 6428, CeO<sub>2</sub> dan NiO dibentuk menjadi granul padat berdiameter ± 1 mm. Granul tersebut kemudian diaktivasi dengan mengalirkan O<sub>2</sub> selama ± 60 menit pada suhu 600 °C. Reaksi katalisis kemudian dilakukan dengan hanya mengalirkan metana pada suhu 600 °C. Hasil reaksi dianalisis menggunakan GC Agilent HP 6890 dengan kolom HP 19095P-Q04 dan detektor FID. Hasil reaksi menunjukkan bahwa LSCF 6428 mampu mengkonversi 49,26 - 50,03% metana tanpa tambahan oksigen selama lima jam reaksi. Penambahan CeO<sub>2</sub> meningkatkan konversi CH<sub>4</sub> menjadi 53,50%, namun penambahan NiO menurunkan konversi metana.

**Kata kunci:** Oksida perovskit, oksidasi metana, LSCF 6428, CeO<sub>2</sub>, NiO.

**ADDITION EFFECT OF CeO<sub>2</sub> AND NiO IN  
La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> CATALYTIC ACTIVITY ON  
PARTIAL OXIDATION OF METHANE**

**Name** : Fitri Nur Ariyanti  
**NRP** : 1413 100 028  
**Department** : Kimia  
**Supervisor 1** : Ir. Endang Purwanti, S., M.T.  
**Supervisor 2** : Hamzah Fansuri, Ph.D.

**ABSTRACT**

The addition effect of CeO<sub>2</sub> and NiO in perovskite oxide La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> (LSCF 6428) on catalytic activity was studied for partial oxidation of methane under the reaction conditions at 600 °C for 5 hours without oxygen. Perovskite oxide LSCF 6428 was prepared by solid state method. XRD analysis showed that catalyst was synthesized have single phase perovskite-type oxide. Prior to the catalytic activity, perovskite oxide, CeO<sub>2</sub> and NiO were formed into granular shape with ± 1 mm in diameter. Granules are activated by oxygen flowing for 60 minutes at 600 °C. Then, the catalysis reaction carried out by simply draining methane at 600 °C. The products of the reaction were analyzed using gas chromatography (GC) Agilent HP 6890 Series equipped with HP 19095P-Q04 columns and Flame Ionization Detector (FID). LSCF 6428 showed catalytic activity in methane oxidation reaction and stable for up to five hours of reaction at 600 °C with methane conversion range at 49.26 - 50.03 %. The addition of CeO<sub>2</sub> to LSCF 6428 enhanced methane conversion to 53,50% in the five hours of reaction while addition of NiO reduce the conversion.

**Keywords:** Perovskite oxide, methane oxidation, LSCF 6428, CeO<sub>2</sub>, NiO.

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Tuhan Yang Maha Esa atas limpahan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan naskah Tugas Akhir yang berjudul **“Pengaruh Penambahan CeO<sub>2</sub> dan NiO terhadap Aktivitas Katalitik La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> pada Reaksi Oksidasi Parsial Metana”**. Naskah ini tidak akan terselesaikan tanpa dukungan, bantuan, dan dorongan serta semangat dari semua pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ir. Endang Purwanti S., M.T. selaku dosen pembimbing.
2. Hamzah Fansuri, Ph.D selaku dosen pembimbing.
3. Wahyu Prasetyo Utomo, M.Si. yang sudah banyak membantu dalam diskusi.
4. Drs. Eko Santoso, M.Si., selaku dosen wali.
5. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. selaku Kepala Departemen Kimia.
6. Dr. Djoko Hartanto, M.Si. selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi.
7. Ayah dan almh. Ibu yang telah memberikan dukungan dan motivasi.
8. Teman-teman tim penelitian M<sub>4</sub>E<sub>2</sub>, asdos WTKI, dan Anorthite 2013.
9. Semua pihak yang telah bersedia membantu dalam penyelesaian naskah Tugas Akhir ini.

Penulis juga menyadari bahwa dalam penulisan naskah Kimia Katalis ini tidak terlepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapakan kritik dan saran yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Penulis berharap semoga naskah tugas akhir ini dapat memberikan manfaat khususnya bagi penulis dan umumnya bagi pembaca.

Surabaya, 26 Juli 2017

Penulis

## DAFTAR ISI

Halaman Judul .....	i
Lembar Pengesahan .....	iv
Abstrak.....	vi
Kata Pengantar .....	viii
Daftar Isi .....	ix
Daftar Gambar .....	xi
Daftar Tabel .....	xii
<b>BAB I PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	4
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....</b>	<b>5</b>
2.1 Ketersediaan Bahan Bakar.....	5
2.2 Oksidasi Parsial Metana .....	6
2.3 Katalis.....	8
2.4 Oksida Perovskit.....	10
2.5 Metode Sintesis.....	12
2.6 Katalis CeO <sub>2</sub> .....	12
2.7 Katalis NiO.....	14
2.8 Karakterisasi .....	14
2.8.1 Difraksi Sinar-X (XRD).....	14
2.8.2 Gas Chromatography (GC) .....	15
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....</b>	<b>17</b>
3.1 Alat dan Bahan .....	17

3.1.1 Alat.....	17
3.1.2 Bahan.....	18
3.2 Metode Penelitian.....	18
3.2.1 Sintesis Oksida Perovskit.....	18
3.2.2 Uji Aktivitas Katalis.....	20
3.2.3 Analisis Produk Hasil Reaksi OPM.....	22
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>23</b>
4.1 Sintesis Oksida Perovskit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ .....	23
4.2 Karakterisasi XRD.....	25
4.2.1 Hasil XRD LSCF 6428.....	25
4.2.2 Hasil XRD NiO.....	26
4.2.3 Hasil XRD $\text{CeO}_2$ .....	27
4.3 Preparasi Katalis.....	28
4.4 Uji Aktivitas Katalis.....	29
4.4.1 Analisis Pengaruh Penambahan $\text{CeO}_2$ .....	34
4.4.2 Analisis Pengaruh Penambahan NiO.....	36
<b>BAB V PENUTUP.....</b>	<b>39</b>
5.1 Kesimpulan.....	39
5.2 Saran.....	39
Daftar Pustaka.....	41
Lampiran.....	48
Biodata Penulis.....	67

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Konsumsi dan produksi minyak mentah.....	5
Gambar 2.1	Representasi termodinamika OPM.....	7
Gambar 2.3	Ilustrasi struktur kubus perovskit $ABO_3$ .....	11
Gambar 2.4	Struktur fluorit $CeO_2$ .....	13
Gambar 3.1	Reaktor uji aktivitas katalis.....	18
Gambar 3.2	Proses kalsinasi tahap pertama.....	19
Gambar 3.3	Proses kalsinasi tahap kedua.....	20
Gambar 3.4	Tahapan reaksi OPM.....	22
Gambar 4.1	Proses pengeringan bahan baku.....	24
Gambar 4.2	Sampel LSCF 6428.....	25
Gambar 4.3	Difraktogram sinar-X LSCF 6428.....	26
Gambar 4.4	Difraktogram sinar-X NiO.....	27
Gambar 4.5	Difraktogram sinar-X $CeO_2$ .....	27
Gambar 4.6	Pelet dan granul LSCF 6428, $CeO_2$ , NiO.....	28
Gambar 4.7	Kurva kalibrasi GC untuk $CH_4$ .....	30
Gambar 4.8	Kromatogram hasil uji LSCF 6428.....	32
Gambar 4.9	Kromatogram hasil uji LSCF 6428.....	33
Gambar 4.10	Konversi $CH_4$ pada suhu 600 °C.....	34
Gambar 4.11	LSCF 6428- $CeO_2$ sebelum dan sesudah reaksi.....	35
Gambar 4.12	LSCF 6428-NiO sebelum dan sesudah reaksi.....	38

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Perbandingan rute produksi <i>syngas</i> .....	6
Tabel 3.1	Massa padatan untuk sintesis LSCF 6428.....	19
Tabel 4.1	Hasil analisis produk CH <sub>4</sub> pada uji aktivitas katalitik LSCF 6428.....	31

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Gas alam merupakan salah satu sumber energi terbersih yang salah satu komponen utamanya adalah metana. Keberadaan metana dalam bentuk gas sulit dicairkan dan dapat menyebabkan pemanasan global. Dampak pemanasan global akibat metana dapat diminimalisir dengan mengonversi metana menjadi produk yang lebih bernilai seperti *synthesis gas* (*syngas*) yakni campuran CO dan H<sub>2</sub>. Proses konversi metana menjadi produk yang bernilai tinggi seperti *syngas* memerlukan proses yang rumit (Zhu, T. dan Stephanopoulos, M.F., 2001), salah satunya karena metana memiliki ikatan C-H yang kuat dan sukar bereaksi (Tang dkk., 2014). Oleh karena itu, pengembangan teknologi konversi metana menjadi perhatian penting dalam penelitian katalis.

Reaksi konversi metana menjadi *syngas* menarik perhatian peneliti karena *syngas* dapat digunakan untuk sintesis metanol maupun hidrokarbon rantai panjang yang lebih bermanfaat. Konversi metana menjadi *syngas* dapat dilakukan melalui beberapa cara, seperti *dry reforming*, *steam reforming*, dan oksidasi parsial metana (OPM) yang ditunjukkan pada Persamaan (1.1), Persamaan (1.2), dan Persamaan (1.3) secara berturut-turut (York dkk., 2003).



Berdasarkan persamaan di atas, oksidasi parsial metana memiliki beberapa keuntungan, diantaranya hemat energi karena prosesnya eksotermis dan perbandingan produk H<sub>2</sub>:CO adalah 2:1 yang sesuai untuk sintesis metanol (York dkk., 2003). Tanpa penggunaan katalis, reaksi OPM menjadi *syngas* umumnya terjadi pada suhu tinggi (1127 °C). Dengan penggunaan katalis, maka suhu reaksi dapat diturunkan dan konversi metana dapat meningkat (Zhu dkk., 2004). Reaksi OPM memerlukan sejumlah

oksigen tertentu supaya dapat terbentuk *syngas*. Apabila jumlah oksigen berlebih, maka produk yang dihasilkan tidak berupa *syngas* (CO dan H<sub>2</sub>), namun berupa CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O sehingga pembentukan *syngas* berkurang. Oksigen kisi pada struktur perovskit dapat digunakan sebagai sumber oksigen pada reaksi OPM (Wei dkk., 2008). Dalam proses OPM, jumlah oksigen yang bereaksi dengan metana sulit untuk dikontrol, maka diperlukan suatu material yang dapat menghantarkan ion oksigen dalam reaksi OPM (Niedrig dkk., 2015).

Salah satu material yang dapat digunakan sebagai penghantar ion oksigen (O<sup>2-</sup>) adalah oksida perovskit (Niedrig dkk., 2015 dan Setyaningsih dkk., 2016) dan terjadi melalui kekosongan pada struktur perovskit (Athayde dkk., 2016). Oksida perovskit memiliki aktivitas katalitik yang baik untuk reaksi oksidasi. Oksida perovskit dapat melepaskan ion oksigen dari kisi kristalnya tanpa menyebabkan perubahan struktur perovskit. Ion oksigen ini digunakan untuk mengoksidasi metana. Pelepasan ion oksigen menyebabkan kekosongan oksigen pada kisi kristal dan dapat diisi kembali oleh ion oksigen yang lain melalui proses re-oksidasi (Setyaningsih dkk., 2016). Perovskit memiliki bentuk struktur *crystal cubic* dengan formula ABO<sub>3</sub> (Sunarso dkk., 2008). Situs A biasanya terisi oleh unsur-unsur golongan alkali, alkalin, maupun lantanida seperti La, Na, Ca, Sr, atau Ba (Athayde dkk., 2016), sementara situs B diisi oleh golongan logam transisi (Zeng dkk., 1998). Konduktivitas ionik dan elektronik dapat ditingkatkan dengan substitusi kation pada situs A dan B dengan formula umum A<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>B<sub>1-y</sub>B'<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (Sunarso dkk., 2008).

Salah satu material oksida perovskit dengan situs A dan situs B masing-masing memiliki lebih dari satu kation adalah jenis La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF). LSCF diteliti dapat menghantarkan ion oksigen (Niedrig, 2015). Sistem LSCF diminati untuk diteliti karena kemampuannya dalam memisahkan oksigen dari udara (Sunarso dkk., 2008). Salah satu contoh oksida perovskit LSCF adalah jenis LSCF 6428. LSCF 6428 diteliti sebagai pemisahan oksigen dan dilaporkan memiliki stabilitas kimia yang tinggi (Habib dkk., 2016). Kinerja LSCF 6428 sebagai pemisah ion

oksigen dan elektron dapat didukung oleh oksida-oksida logam yang lain seperti oksida Ceria dan Nikel.

Oksida logam lain yang memiliki konduktivitas ionik yang baik adalah  $\text{CeO}_2$  (Zhu dkk., 2008) dan oksida logam dengan konduktivitas elektronik yang baik adalah  $\text{NiO}$  (Sandoval dkk., 2014). Oksida Ceria ( $\text{CeO}_2$ ) selain memiliki konduktivitas ionik yang baik, juga dilaporkan memiliki konduktivitas elektronik yang baik yang dapat menurunkan deposisi karbon ketika digunakan sebagai support.  $\text{CeO}_2$  termasuk salah satu material penyimpan oksigen yang memiliki kapasitas penyimpan oksigen yang besar akibat kemampuannya dalam melepas dan mendapatkan oksigen melalui proses redoks yang melibatkan pasangan  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  (Zheng dkk., 2017). Aktivitas redoks dari  $\text{Ce}^{4+}$  menjadi  $\text{Ce}^{3+}$  berperan dalam menyediakan kekosongan kisi pada  $\text{CeO}_2$  (Trovarelli, 2006). Oksigen kisi dalam  $\text{CeO}_2$  dapat digunakan pada reaksi oksidasi parsial langsung dari metana (Otsuka dkk., 1999). Takeguchi dkk. (2001) melaporkan sifat penyimpan oksigen pada Ceria memainkan peranan penting dalam peningkatan aktivitas katalitik dibawah kondisi oksidasi maupun reduksi. Aktivitas katalitik dan stabilitas termalnya dapat ditingkatkan dengan penggunaan  $\text{CeO}_2$  sebagai pendukung. Selain itu, Oemar dkk. (2011) melaporkan bahwa katalis berbasis Ni dapat digunakan pada reaksi oksidasi metana.  $\text{NiO}$  memiliki kapasitas transfer oksigen yang tinggi dan biasanya digunakan sebagai pendukung pada oksida yang tahan panas untuk meningkatkan stabilitas termalnya.

Oleh sebab itu, penelitian tentang kombinasi oksida logam dengan oksida-oksida yang lain mulai menarik perhatian. Zheng dkk. (2017) melaporkan kombinasi oksida perovskite dan  $\text{CeO}_2$  ( $\text{LaCoO}_3/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ) menunjukkan aktivitas katalitik pada pembakaran toluena. Katalis menunjukkan kinerja yang tinggi karena meningkatnya luas area spesifik dan mobilitas oksigen yang relatif tinggi. Sementara itu, Rodrigues dkk. (2012) melaporkan bahwa  $\text{NiO}$  yang mendukung alumina menunjukkan kemampuan redoks yang stabil pada reaksi reduksi  $\text{CH}_4$ /oksidasi udara.

## **1.2 Perumusan Masalah**

Berdasarkan uraian di atas, oksida perovskit LSCF 6428 memiliki konduktivitas ionik dan elektronik yang baik, senyawa  $\text{CeO}_2$  memiliki konduktivitas ionik yang baik, dan senyawa NiO memiliki konduktivitas elektronik yang baik. LSCF 6428,  $\text{CeO}_2$ , dan NiO masing-masing memiliki oksigen kisi yang diperlukan pada reaksi oksidasi parsial metana. Dengan demikian, perlu dipelajari pengaruh penambahan  $\text{CeO}_2$  dan NiO terhadap aktivitas katalitik oksida perovskit LSCF 6428. Hal ini dapat diketahui berdasarkan nilai konversi metana yang dihasilkan. Uji aktivitas katalitik pada reaksi oksidasi parsial metana dilakukan pada suhu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  dan diamati pada waktu reaksi 1, 2, 3, dan 5 jam.

## **1.3 Tujuan Penelitian**

Tujuan yang hendak dicapai dalam penelitian ini adalah untuk mendapatkan informasi tentang aktivitas katalitik oksida perovskit LSCF 6428, pengaruh penambahan  $\text{CeO}_2$  dan NiO terhadap aktivitas katalitik oksida perovskit LSCF 6428 pada reaksi oksidasi parsial metana.

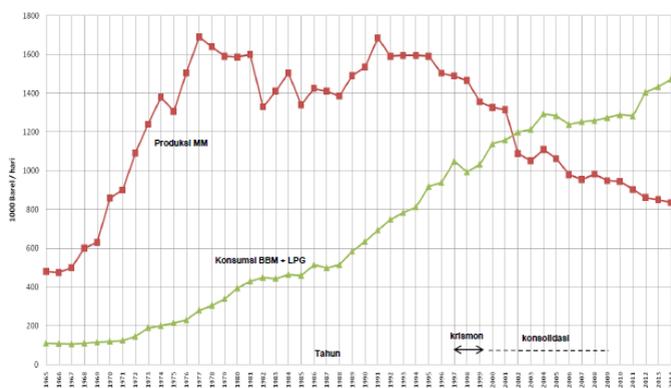
## **1.4 Manfaat Penelitian**

Penelitian ini menghasilkan informasi terkait aktivitas katalitik LSCF 6428, pengaruh penambahan  $\text{CeO}_2$  dan NiO terhadap aktivitas katalitik LSCF 6428 pada reaksi oksidasi parsial metana. Hasil penelitian ini dapat digunakan dalam pengembangan katalis yang efektif digunakan untuk konversi metana melalui reaksi oksidasi parsial metana.

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Ketersediaan Bahan Bakar

Berdasarkan prediksi para ahli bahwa sekitar 10 tahun yang akan datang, produksi minyak mentah di Indonesia akan berkurang dan habis sehingga negara harus *import* minyak untuk kebutuhan dalam negerinya (Sitorus, 2002). Berdasarkan Gambar 2.1 menunjukkan bahwa kebutuhan minyak mentah dalam negeri tidak sebanding dengan produksi minyak mentah dalam negeri. Terhitung sejak tahun 2001, konsumsi BBM dan LPG nasional melebihi produksi minyak mentah (Hardadi, 2015).



Gambar 2.1 Keseimbangan produksi minyak mentah dan konsumsi BBM nasional (Hardadi, 2015)

Disisi lain, Indonesia memiliki sumber gas alam yang melimpah dan Indonesia termasuk eksportir gas alam terbesar di dunia. Gas alam (*natural gas*) pada umumnya berada di tempat yang sama dengan endapan minyak dan batubara (Sitorus, 2002). Gas alam merupakan bahan bakar fosil terbersih dan bahan baku yang paling diminati untuk produksi bahan kimia (Zhu dan Stephanopoulos, 2001). Gas alam dapat dikonversi menjadi  $H_2$  ataupun bahan bakar cair yang dikenal dengan teknologi *Gas to Liquids* (GTL). Teknologi yang umum digunakan untuk produksi

H<sub>2</sub> atau *syngas* seperti *steam reforming* dan oksidasi parsial (Feio dkk., 2008).

## 2.2 Oksidasi Parsial Metana

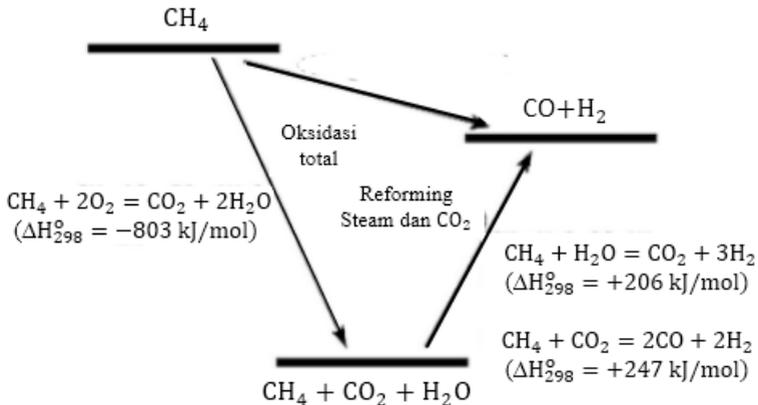
Reaksi pembentukan *syngas* dari metana seperti ditunjukkan pada tabel 2.1 dapat dilakukan melalui berbagai rute reaksi, seperti *steam reforming*, *CO<sub>2</sub> reforming (dry reforming)*, dan oksidasi parsial (*oxy-reforming*). Alternatif proses untuk pembentukan *syngas* adalah reaksi eksotermis oksidasi parsial metana dan proses ini menarik perhatian hingga dekade ini. Beberapa keuntungan oksidasi parsial metana apabila dibandingkan *steam reforming* adalah (York dkk., 2003):

- a. Oksidasi parsial sedikit eksotermis, sementara *steam reforming* sangat endotermis. Dengan demikian, reaktor oksidasi parsial lebih ekonomis terhadap panas. Selain itu dapat juga dikombinasikan dengan reaksi endotermis seperti *steam reforming* atau *dry reforming* dengan karbon dioksida sehingga proses ini lebih hemat energi.
- b. Berdasarkan stoikiometri, perbandingan H<sub>2</sub>/CO yang diproduksi sekitar 2, dan perbandingan ini ideal untuk sintesis metanol. Hal ini untuk menghindari produksi hidrogen yang berlebih seperti dalam *steam reforming*.
- c. Produk gas dari oksidasi parsial metana sedikit mengandung karbon dioksida.
- d. Teknologi oksidasi parsial metana menghindari kebutuhan mahal nya uap yang sangat panas.

Tabel 2.1 Perbandingan produksi *syngas* melalui rute yang berbeda (York dkk., 2003)

Nama Proses	Reaksi	ΔH (kJ/mol)
<i>Steam Reforming</i>	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206
<i>Dry Reforming</i>	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247
Oksidasi Parsial	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36

Tiga jenis reaksi yang mungkin terjadi dalam OPM ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Representasi termodinamika dari oksidasi parsial metana (York dkk., 2003)

Beberapa tahun terakhir dilakukan upaya ekstensif yang berfokus pada konversi metana baik langsung ataupun tidak sehingga didapatkan produk yang bernilai tambah, terutama bahan bakar yang mudah diangkut. Pendekatan konversi langsung metana memerlukan berbagai bentuk oksidasi parsial metana menjadi metanol, formaldehid, atau alkena. Namun, pendekatan ini lebih sulit karena produk reaksi yang diinginkan lebih reaktif daripada reaktan awal (metana) dan selanjutnya terjadi oksidasi dan selektivitasnya menurun. Pendekatan secara tidak langsung untuk konversi metana memerlukan oksidasi metana untuk membentuk *syngas* (H<sub>2</sub> + CO) melalui oksidasi parsial pada tahapan pertama. Kemudian *syngas* diubah menjadi produk lain melalui teknologi *Fischer-Tropsch* atau sintesis metanol pada tahapan kedua (Balachandran , 1995).

Mekanisme oksidasi tak langsung melibatkan pembakaran sempurna, *dry reforming*, dan reaksi *steam* yang dikenal dengan “Mekanisme Pembakaran Reaksi *Reforming* (PRR)”. Pembakaran sempurna merupakan reaksi eksotermik, kemudian

diikuti reaksi *steam* dan *dry reforming* yang merupakan reaksi endotermik. *Syngas* merupakan produk samping dalam mekanisme PRR sehingga selektivitas CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O yang terbentuk lebih tinggi daripada selektivitas *syngas*. Pada mekanisme oksidasi langsung yang disebut dengan “Mekanisme Oksidasi Parsial Langsung (OPL)” terjadi reaksi permukaan spesies karbon dan oksigen membentuk produk utama. Mekanisme OPL melibatkan melibatkan spesies pada permukaan katalis. Beberapa peneliti mengusulkan model mekanisme yang meliputi adsorpsi awal, Desorpsi, dan reaksi permukaan dan tahapan-tahapannya seperti pada persamaan reaksi berikut:



(York dkk, 2003)

Mekanisme OPM dipengaruhi oleh beberapa hal, diantaranya suhu, katalis, dan waktu kontak. Waktu kontak kontak didefinisikan sebagai berat katalis per laju alir gas umpan pada kondisi operasi seperti ditunjukkan pada persamaan 2.3 berikut:

$$\text{Waktu kontak} = \frac{W}{F} \quad (2.4)$$

dengan,

W : berat katalis (g)

F : laju alir gas umpan (mL·s<sup>-1</sup>)

Konversi metana berbanding terbalik dengan waktu kontak. Hal ini dimungkinkan terbatasnya massa reaktan yang ditransfer melalui katalis (Tyler dan Lukey, 1987).

### 2.3 Katalis

Katalis merupakan suatu senyawa yang dapat mempercepat laju reaksi, ikut terlibat dalam reaksi namun akan terbentuk kembali di akhir reaksi. Cara kerja katalis yakni dengan menurunkan energi aktivasi reaksi sebagai akibat interaksi antara katalis dan reaktan. Interaksi ini akan membentuk senyawa intermediet sehingga mempercepat pembentukan produk. Katalis

dapat berupa suatu padatan, cairan, maupun gas (Deutschmann dkk., 2009).

Secara umum, katalis dapat digolongkan menjadi dua jenis yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen merupakan katalis yang berfasa sama dengan reaktan, sedangkan katalis heterogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan. Setelah reaksi, katalis heterogen lebih mudah dipisahkan dari produk karena fasa katalis yang digunakan berbeda dengan reaktan dan produk (Deutschmann dkk., 2009). Proses katalitik heterogen dibagi menjadi dua macam yaitu reaksi reduksi-oksidasi (redoks) dan reaksi asam-basa. Reaksi redoks melibatkan pemecahan ikatan secara homolitik pada reaktan sehingga menghasilkan molekul-molekul tidak berpasangan, kemudian membentuk ikatan secara homolitik dengan katalis yang melibatkan elektron katalis. Pada reaksi asam-basa, reaktan membentuk ikatan heterolitik dengan katalis melalui pemakaian elektron bebas dari katalis atau reaktan (Li dkk., 2005).

Aktivitas katalitik suatu katalis merupakan kemampuan katalis dalam mengkatalisis reaksi. Aktivitas katalitik dapat diketahui melalui perubahan reaktan menjadi produk yang diinginkan dalam suatu reaksi. Analisis tersebut akan menghasilkan data kuantitatif yang dapat digunakan untuk menentukan konversi (X), selektivitas (S), dan *yield* (Y) produk dari katalis yang digunakan. Besarnya konversi dapat dihitung dengan Persamaan 2.5.

$$X (\%) = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{\text{mol terkonversi}}{\text{mol yang masuk}} \times 100\% \quad (2.5)$$

dengan,

X = konversi

$N_{A0}$  = jumlah reaktan mula-mula

$N_A$  = jumlah reaktan akhir

(Dedov dkk, 2015)

Kemampuan katalis juga dapat dihitung melalui selektivitasnya. Selektivitas merupakan kemampuan katalis dalam membentuk produk yang didefinisikan sebagai jumlah mol produk

tertentu per jumlah mol reaktan yang terkonversi, sebagaimana ditunjukkan pada Persamaan 2.6.

$$S = \frac{N_p}{N_{A0} - N_A} \quad (2.6)$$

dengan,  $S$  = Selektivitas produk  
 $N_p$  = Jumlah produk P

Sedangkan *yield* didefinisikan sebagai jumlah mol produk tertentu per jumlah mol mula-mula, berdasarkan Persamaan 2.7 berikut:

$$Y = \frac{N_p}{N_{A0}} \quad (2.7)$$

Hubungan konversi dan selektivitas dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$Y = S \cdot X \quad (2.8)$$

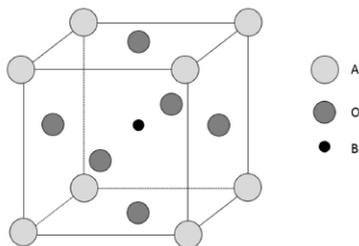
(Thybaut dan Marin, 2008)

## 2.4 Oksida Perovskit

Material perovskit dapat digunakan sebagai penghantar ion oksigen dan dikenal sebagai *mixed ionic electronic conductors* (MIEC). Perovskit dapat menghantarkan ion oksigen dan elektron secara bersamaan. Struktur perovskit seperti ditunjukkan pada Gambar 2.3, dideskripsikan dengan formula  $ABO_3$ . Situs A pada oksida perovskit digunakan untuk pemisahan oksigen dan biasanya merupakan unsur golongan alkali atau alkalin seperti La, Na, Ca, Sr, atau Ba (Athayde dkk., 2016), sementara situs B diisi oleh golongan logam transisi (Zeng dkk., 1998).

Oksida perovskit berbasis  $LaCoO_3$  banyak diteliti karena memiliki sifat oksidasi dan reduksi yang baik, dapat menghantarkan ion oksigen, memiliki aktivitas, selektivitas dan stabilitas yang tinggi. Aktivitas didefinisikan sebagai kemampuan katalis untuk mengonversikan reaktan menjadi produk yang diinginkan, selektivitas merupakan kemampuan katalis dalam mempercepat satu reaksi dia antara beberapa reaksi yang sedang berlangsung sehingga didapatkan produk yang diinginkan dengan

produk samping seminimal mungkin. Stabilitas merupakan lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti pada keadaan semula (Maulidah, 2010).



Gambar 2.3 Ilustrasi struktur kubus perovskit  $ABO_3$  (Athayde dkk., 2016)

Struktur  $ABO_3$  yang ideal tidak menunjukkan sifat konduksi ionik, substitusi parsial dari kation pada situs A dan situs B menciptakan kekosongan oksigen yang memungkinkan untuk konduksi ion oksigen. Fluks oksigen bergantung pada jumlah kekosongan, substitusi parsial dari kation sisi-A dan B merupakan strategi umum untuk meningkatkan kinerja dari membran perovskit. Ketika didoping dengan kation berbeda, formula umum untuk perovskit adalah  $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3-\delta}$ , dengan  $\delta$  merupakan konsentrasi dari kekosongan oksigen pada struktur dan  $x$ ,  $y$  merupakan variasi dari nol hingga satu. Beberapa cara untuk substitusi parsial dari kation situs A dan B telah digunakan untuk mendapatkan fluks yang bernilai ekonomi (Athayde dkk., 2016). Aplikasi oksida perovskit sebagai katalis pada reaksi reduksi-oksidasi didasari oleh aktivitas dan stabilitas thermalnya yang lebih baik apabila dibandingkan katalis reaksi reduksi-oksidasi yang telah ada sebelumnya seperti oksida tunggal (Vaz dan Salker, 2007) dan logam seperti Ni, Zn, Co, dan lain-lain (Silva dkk., 2011).

Oksida perovskit dapat mengalami reduksi sekaligus oksidasi. Oksida perovskit akan mengalami reduksi saat oksigen kisi dilepaskan. Pelepasan oksigen kisi tidak menyebabkan perubahan struktur perovskit yang signifikan karena kekosongan oksigen dapat diisi kembali melalui reaksi re-oksidasi sehingga

penggunaan oksida perovskit untuk proses oksidasi bersifat reversible. Kemampuan oksida perovskit dalam menghantarkan ion oksigen dapat dimodifikasi dengan komposisi kation-kation penyusunnya (Pena dan Fierro, 2001).

## 2.5 Metode Sintesis

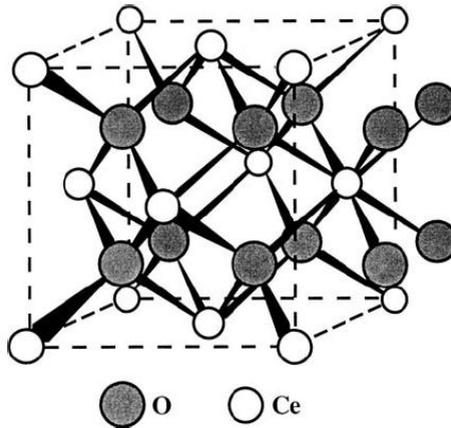
Oksida perovskit dapat diperoleh melalui beberapa cara metode sintesis, seperti *sollid state*, kopresipitasi, *sol-gel*, hidrotermal, *spray* dan *freeze drying*, *spray pyrolysis*, dan *microwave synthesis*. Reaksi *solid state* merupakan metode paling konvensional untuk sintesis senyawa keramik. Metode ini terdiri dari pencampuran mekanik dari serbuk oksida, karbonat, atau garam diikuti dengan pemanasan pada suhu tinggi biasanya sekitar 1200 °C. Proses *sintetring* secara umum dilakukan dari 8 hingga 24 jam yang memungkinkan mobilitas kation melalui butiran kristal untuk membentuk struktur perovskit.

Metode *solid state* merupakan salah satu rute sintesis terdahulu untuk preparasi perovskit. Keuntungan dari metode ini adalah mudahnya ketersediaan data eksperimen dalam literatur. Sifat material perovskit berkaitan erat dengan preparasi atau kondisi *sintering* (Athayde dkk., 2016). Waindich dkk (2009) melaporkan bahwa  $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  dan  $La_{0,3}Ba_{0,7}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$  yang dikalsinasi pada suhu 1200 °C selama 24 jam dan 1250 °C selama 24 dan 15 jam secara berturut-turut, menghasilkan material berpori yang tidak diinginkan. Luo dkk (2010) melaporkan bahwa  $BaCo_{0,7}Fe_{0,2}Ta_{0,1}O_{3-\delta}$  yang disinter di atas suhu 900 °C menghasilkan struktur perovskit murni.

## 2.6 Katalis CeO<sub>2</sub>

CeO<sub>2</sub> memiliki struktur fluorit (CaF<sub>2</sub>), seperti Gambar 2.4 mengandung kumpulan atom logam *cubic-closed packed* yang terisi oksigen. Ketika *treatment* di bawah kondisi reduksi atmosfer pada suhu tertentu, CeO<sub>2</sub> mampu membentuk kekurangan oksigen, menjadi oksida CeO<sub>2-x</sub> nonstoikiometri (dengan  $0 < x \leq 0,5$ ), dengan suhu lebih rendah ( $T < 723$  K). Bahkan, setelah kehilangan sejumlah oksigen dari kisinya dan membentuk kekosongan oksigen, CeO<sub>2</sub> masih memiliki struktur kristal fluorit dan dapat

dioksidasi kembali menjadi  $\text{CeO}_2$  dalam lingkungan peroksidasi (Trovarelli, 2006).



Gambar 2.4 Struktur fluorit  $\text{CeO}_2$  (Trovarelli, 2006)

Ceria memiliki konduktivitas ion dan elektron yang baik yang dapat menurunkan deposisi karbon selama *reforming* metana ketika digunakan sebagai pendukung atau aditif.  $\text{CeO}_2$  merupakan salah satu material penyimpan oksigen yang paling menarik karena memiliki kapasitas penyimpan oksigen yang tinggi. Hal ini akibat kemampuannya dalam melepaskan / mendapatkan oksigen melalui proses redoks yang melibatkan pasangan  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ .  $\text{CeO}_2$  juga menunjukkan selektivitas yang tinggi untuk konversi metana menjadi *syngas* pada proses *chemical looping* (Zeng dkk., 2016). Singha dkk. (2017) juga melaporkan  $\text{CeO}_2$  adalah pendukung yang sesuai untuk reaksi oksidasi parsial metana dan memiliki stabilitas termal yang tinggi dan sifat redoks yang baik. Oksigen permukaan dari  $\text{CeO}_2$  bereaksi dengan spesi karbon yang terdeposisi pada permukaan katalis dan dioksidasi kembali dengan gas oksidan dalam sistem reaksi. Hasil penelitian yang dilaporkan oleh Rodrigues dkk. (2012) menunjukkan bahwa penambahan cerium dapat meningkatkan aktivitas katalitik. Pengaruh cerium terkait dengan kekosongan oksigen yang terbentuk di sekitar partikel logam.

## 2.7 Katalis NiO

Rodrigues dkk. (2012) melaporkan bahwa konversi metana tidak menurun terhadap waktu selama 24 jam dalam uji aktivitas katalitik pada suhu tetap dengan katalis Ni dan modifikasi  $\text{CeO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Selain itu, NiO memiliki kapasitas transfer oksigen yang tinggi dan biasanya sebagai pendukung oksida logam yang tahan panas untuk meningkatkan stabilitasnya. NiO yang mendukung alumina dilaporkan menunjukkan kemampuan redoks yang stabil selama 20 kali putaran reduksi  $\text{CH}_4$ /oksidasi udara.

Oemar dkk. (2011) dalam penelitiannya melaporkan bahwa kinerja awal katalis PdO-NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sebanding dengan katalis PdO-NiO/ $\text{Y}_2\text{O}_3$  akibat pembentukan senyawa  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Namun kinerja katalis PdO-NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  menurun seiring berjalannya waktu akibat jumlah deposisi karbon yang besar pada katalis yang tersisa. Selama reduksi, fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  tereduksi menjadi partikel logam Ni dan  $\alpha$ -alumina dan campuran ini tidak efektif untuk reaksi reduksi. Kobayashi dkk. (2017) melaporkan bahwa pembentukan karbon selama reaksi juga merupakan faktor utama dalam deaktivasi katalis Ni. Selain itu, dalam rangka mendapatkan aktivitas yang stabil, maka penting untuk mencegah pembentukan karbon selama reaksi berlangsung. Ni dapat dengan mudah dioksidasi kembali oleh oksidator seperti oksigen, uap, dan karbon dioksida selama reaksi untuk membentuk NiO kembali dan katalis dapat menunjukkan aktivitas yang lebih tinggi.

## 2.8 Karakterisasi

### 2.8.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Difraksi sinar X adalah metode analisis material padatan untuk mengetahui jenis kristal dan kristalinitasnya dengan berdasarkan pola difraksinya. Sinar X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang ( $\lambda \approx 0,1 \text{ nm}$ ) dan lebih pendek daripada gelombang cahaya ( $\lambda = 400\text{-}800 \text{ nm}$ ). Sinar X dihasilkan saat logam sasaran ditembak dengan elektron berkecepatan tinggi di dalam tabung vakum udara (Smallman, R.E., dan Bishop, R.J., 2000). Sinar-X yang digunakan biasanya adalah dari radiasi Cu  $K\alpha$  dengan panjang gelombang  $1,54 \text{ \AA}$ . Berkas sinar radiasi  $\text{CuK}\alpha$  ini memiliki panjang gelombang dalam

kisaran yang sama dengan jarak antar kisi kristal sehingga dapat dihasilkan suatu pola difraksi yang khas bagi setiap jenis kristal. Analisis difraksi sinar-X digunakan untuk memperoleh informasi tentang struktur, komposisi dan tingkat kristalinitas padatan (West, 1984).

Difraksi hanya akan terjadi apabila memenuhi persamaan difraksi Bragg sebagaimana ditunjukkan pada persamaan 2.9.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.9)$$

dimana  $n$  merupakan bilangan integer (bilangan bulat), merupakan panjang gelombang sinar X,  $d$  merupakan jarak antar bidang kristal, dan  $\theta$  merupakan sudut antara sinar datang atau pantul pada bidang kristal (West, 1984).

Persamaan 2.8 menyatakan bahwa jika berkas sinar-X dijatuhkan pada permukaan kristal pada sudut  $\theta$  maka sebagian sinar-X tersebut akan dihamburkan oleh lapisan kisi kristal. Pantulan oleh setiap kisi kristal merupakan sumber sinar-X yang dapat berinteraksi saling menguatkan atau melemahkan. Ketika syarat pada persamaan Bragg terpenuhi, maka dihasilkan sinar-X yang saling menguatkan sehingga ada intensitas sinar-X yang dipantulkan oleh kisi. Sebaliknya, jika syarat persamaan Bragg tidak terpenuhi maka pantulan sinar-X akan saling meniadakan sehingga tidak ada intensitas sinar-X yang dihasilkan. Efek kumulatif dari hamburan yang berasal dari kisi-kisi kristal yang berjarak teratur adalah terjadinya difraksi sinar-X (West, 1984).

### **2.8.2 Gas Chromatography (GC)**

Kromatografi gas merupakan salah satu teknik yang digunakan untuk analisis kuantitatif maupun kualitatif. Dalam teknik ini, fasa sampel yang dipisahkan harus dalam bentuk gas atau cairan dan padatan yang volatil. Apabila sampel berupa cairan atau padatan, maka harus dirubah terlebih dahulu menjadi uap melalui pemanasan (Rouessac, F., dan Rouessac, A., 2007).

Gas sampel dalam fasa gas diinjeksikan pada bagian ujung kolom dan sampel akan terelusi bersama aliran gas inert sebagai fasa gerak. Gas pembawa yang digunakan dalam kromatografi gas

harus dipastikan bersifat tidak bereaksi dengan sampel karena gas tersebut hanya berfungsi untuk menghantarkan sampel melalui kolom (Skoog dkk., 2004). Gas pembawa yang biasanya digunakan adalah helium, argon, maupun nitrogen.

Pada kromatografi gas dilengkapi dengan detektor untuk mendeteksi sinyal listrik hasil elusi gas pembawa dari kolom (Andersson dkk., 2014). Beberapa detektor yang umumnya digunakan dalam kromatografi gas antara lain detektor hantaran panas (*Thermal Conductivity Detector* atau TCD), detektor penangkap elektron (*Electron Capture Detector* atau ECD), dan detektor ionisasi nyala (*Flame Ionization Detector* atau FID) (Skoog dkk., 2004).

## BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan untuk menghasilkan material perovskit  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  yang disintesis melalui metode *solid state*. Oksida perovskit  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  yang terbentuk selanjutnya dikarakterisasi menggunakan Difraktometer Sinar-X. Dalam penelitian ini juga dilakukan uji aktivitas katalis terhadap  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  pada reaksi oksidasi parsial metana dan uji aktivitas katalitik pada LSCF 6428 dengan penambahan  $\text{CeO}_2$  dan NiO. Uji aktivitas katalitik dilakukan menggunakan instrumen Kromatografi Gas sehingga didapatkan nilai konversi metana.

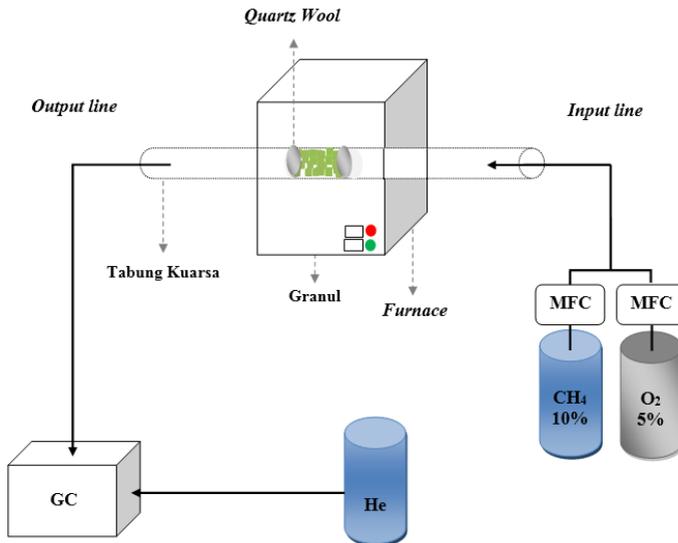
### 3.1 Alat dan Bahan

#### 3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi peralatan untuk proses sintesis dan karakterisasi oksida perovskit LSCF 6428 serta peralatan untuk pengujian aktivitas katalis LSCF 6428, LSCF 6428- $\text{CeO}_2$ , dan LSCF 6428-NiO. Peralatan yang digunakan untuk proses sintesis dan karakterisasi antara lain *ball mill*, spatula, mortar, alu, neraca analitik, kaca arloji, krusibel porselen, oven, *furnace*, difraktometer sinar-X, cetakan pellet berdiameter 13 mm dan *hydraulic press*. Adapun peralatan yang digunakan untuk pengujian aktivitas katalis LSCF 6428, LSCF 6428- $\text{CeO}_2$ , dan LSCF 6428-NiO antara lain *furnace*, pipa kuarsa, *quartz wool*, *gasbag*, *Gas Chromatography* Agilent HP 6890 Series yang dilengkapi dengan kolom HP 19095P-Q04 dan detektor FID di Laboratorium Teknologi Bioproses dan Proses Lingkungan Universitas Surabaya. Semua peralatan untuk pengujian aktivitas katalis dirangkai seperti pada Gambar 3.1.

Pada reaktor (Gambar 3.1), gas oksigen dialirkan melewati katalis yang ditahan oleh *quartz wool* pada sisi kanan dan kiri dalam pipa kuarsa. Gas oksigen dialirkan hingga suhu 600 °C, selanjutnya alirannya dihentikan. Pengaturan suhu reaksi dilakukan melalui *furnace* tempat pipa kuarsa diletakkan, kemudian gas metana dialirkan melewati katalis yang sama selama waktu tertentu. Variasi waktu yang digunakan dalam

mengalirkan gas metana adalah 1, 2, 3, dan 5 jam. Gas yang dihasilkan pada masing-masing variasi waktu tersebut ditampung dalam *gas bag* secara terpisah. Selanjutnya gas hasil reaksi dianalisis secara *offline* menggunakan kromatografi gas.



Gambar 3.1 Reaktor *Fixed-bed* untuk uji aktivitas katalitik

### 3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang diperlukan dalam penelitian ini adalah serbuk-serbuk oksida lanthanum ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) (Merck, 99,5%), stronsium karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ) (Merck, 99,0%), oksida kobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) (Merck, 99,0%), dan oksida besi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Merck, 99,0%), serium oksida ( $\text{CeO}_2$ ) (Merck), nikel oksida ( $\text{NiO}$ ) (Merck) metanol p.a. (Merck), gas  $\text{O}_2/\text{N}_2$  5%, dan gas  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  10%.

## 3.2 Metode Penelitian

### 3.2.1 Sintesis Oksida Perovskit

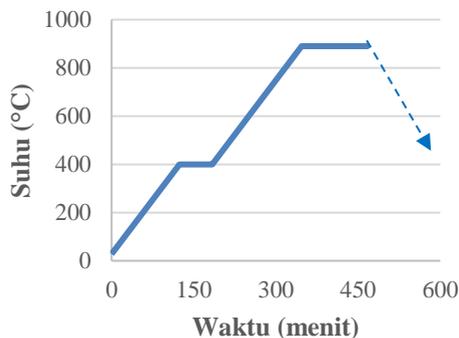
Oksida perovskit LSCF 6428 disintesis melalui metode *solid state*. Reaktan  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dipanaskan pada suhu  $105^\circ\text{C}$  selama 60 menit, lalu disimpan dalam desikator selama 24 jam. Serbuk-serbuk reaktan tersebut ditimbang menurut

perhitungan stoikiometrinya sesuai Tabel 3.1. Setiap campuran bahan-bahan tersebut ditambahkan metanol sebanyak 20 mL dan diaduk menggunakan *ball mill* yang dilengkapi dengan bola-bola zirconia. Campuran diaduk selama 2 jam dengan kecepatan rotasi 600 rpm. Selanjutnya campuran dipanaskan di atas *hot plate* dengan suhu 80 °C selama 60 menit sehingga terbentuk padatan. Padatan tersebut dihaluskan hingga terbentuk serbuk.

Tabel 3.1 Massa padatan yang digunakan untuk sintesis 25 gram perovskit LSCF 6428

Material	Massa (gram)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,9673
SrCO <sub>3</sub>	6,6248
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8006
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,1634

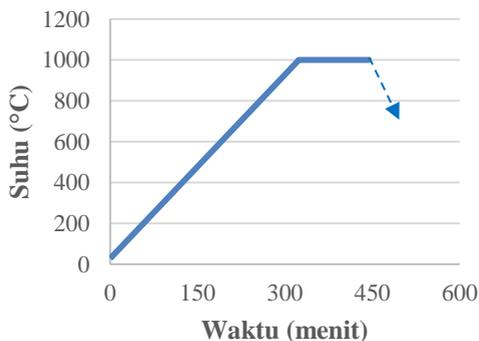
Serbuk yang terbentuk dikalsinasi dengan dua tahap kalsinasi menggunakan *furnace* dengan kenaikan suhu 3 °C·menit<sup>-1</sup>. Kalsinasi tahap pertama digunakan suhu 400 °C dengan penahanan selama 60 menit dilanjutkan suhu 890 °C dengan penahanan 120 menit. Proses tersebut dilakukan sebanyak dua kali dengan setiap pengulangan kalsinasi dilakukan penggerusan selama 15 menit. Tahapan proses kalsinasi tahap pertama ditunjukkan pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2 Proses kalsinasi tahap pertama, dan (-----►) penurunan suhu

Serbuk hasil proses kalsinasi tahap pertama selanjutnya dilakukan kalsinasi tahap kedua dengan kenaikan suhu yang sama. Kalsinasi tahap kedua dilakukan pada suhu 1000 °C dengan penahanan selama 120 menit. Tahapan proses kalsinasi ini ditunjukkan pada Gambar 3.3. Produk proses kalsinasi ini disebut sebagai serbuk oksida perovskit yang selanjutnya dikarakterisasi.

Karakterisasi fasa kristal serbuk oksida perovskit dilakukan menggunakan difraktometer sinar-X di Laboratorium Jurusan Material dan Metalurgi ITS. Sampel oksida perovskit LSCF 6428 diletakkan pada *sample holder* lalu disinari dengan sinar-X dari sumber Cu-K $\alpha$  (1,54056 Å), dengan kuat arus 40 mA dan tegangan yang diberikan sebesar 40 kV. Data difraksi diambil pada rentang 2 $\theta$  antara 20° sampai 80° setiap 0,02 %detik. Pola difraksi dari oksida perovskit yang terbentuk dicocokkan dengan data standar dari kartu *Powder Diffraction File* (PDF) yang dikeluarkan oleh *Join Committee on Powder Diffraction Standard* (JCPDS) tahun 2012.



Gambar 3.3 Proses kalsinasi tahap kedua, dan (-----➔) penurunan suhu

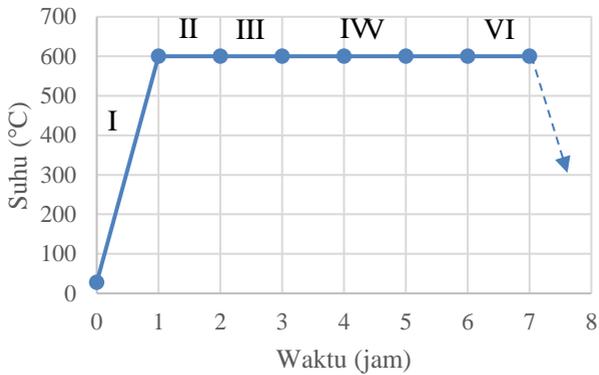
### 3.2.2 Uji Aktivitas Katalis

Pengujian aktivitas katalis dilakukan pada oksida perovskit LSCF 6428, LSCF 6428-CeO<sub>2</sub>, dan LSCF 6428-NiO. Sebelum uji aktivitas, masing-masing katalis dibuat dalam bentuk

granul. Serbuk oksida perovskit LSCF 6428 hasil sintesis, NiO, dan CeO<sub>2</sub> masing-masing dicetak dalam bentuk pelet (*disc*) secara terpisah. Serbuk tersebut terlebih dahulu ditimbang sebanyak 0,93 gram dan dimasukkan ke dalam cetakan yang selanjutnya diberi tekanan 5 ton untuk pembuatan pelet LSCF 6428 dan NiO serta 8 ton untuk pembuatan pelet CeO<sub>2</sub> dan selanjutnya ditahan selama 15 menit. Pelet (*green body*) yang dihasilkan selanjutnya disinter secara bertahap yakni pada suhu 400 °C dengan penahanan selama 60 menit dilanjutkan pada suhu 890 °C dengan penahanan selama 120 menit. Oksida perovskit hasil sintering selanjutnya dihancurkan dan dipilih granul berukuran ± 1 mm.

Granul LSCF 6428, LSCF 6428-NiO, dan LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> masing-masing disiapkan sebanyak 0,3 gram. LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> disiapkan dengan cara granul LSCF 6428 dicampurkan dengan granul CeO<sub>2</sub> dengan perbandingan massa 9 : 1. LSCF 6428-NiO disiapkan dengan cara granul LSCF 6428 dicampurkan dengan granul NiO dengan perbandingan massa 9 : 1.

Uji aktivitas katalis dilakukan dalam reaktor seperti ditunjukkan pada rangkaian Gambar 3.1. Granul sebanyak 0,3 gram yang diapit oleh *quartz wool* dimasukkan ke dalam pipa kuarsa. Tahapan reaksi oksidasi parsial metana ditampilkan pada Gambar 3.4. Tahapan awal merupakan pemanasan katalis dari suhu ruang (28 °C) hingga 600 °C dengan laju kenaikan suhu 10 °C·menit<sup>-1</sup>. Gas O<sub>2</sub> 5% dialirkan ke dalam reaktor dengan laju alir 30 mL·menit<sup>-1</sup> bersamaan dengan dimulainya pemanasan katalis hingga suhu 600 °C dengan tujuan untuk mengoksidasi katalis (Tahap I). Aliran gas O<sub>2</sub> 5% dihentikan setelah mencapai suhu 600 °C dilanjutkan aliran CH<sub>4</sub> 10% dengan laju alir 30 mL·menit<sup>-1</sup>. Reaksi reduksi katalis oleh CH<sub>4</sub> 10% dilakukan selama lima jam dengan setiap 30 menit produk ditampung dalam *gas bag*. Pada satu jam pertama produk gas dibuang (Tahap II), sedangkan setelah jam ke 1, 2, 3, dan 5 produk ditampung (Tahap III, IV, V, dan VI). Produk dianalisis menggunakan GC secara *offline*.



Gambar 3.4 Tahapan reaksi oksidasi parsial metana

### 3.2.3 Analisis Produk Hasil Reaksi OPM

Gas hasil reaksi ditampung dalam *gas bag* dan selanjutnya dianalisis menggunakan *Gas Chromatography* Agilent HP 6890 Series yang dilengkapi dengan kolom HP 19095P-Q04 dan detektor FID di Laboratorium Teknologi Bioproses dan Proses Lingkungan Universitas Surabaya. Pengujian yang dilakukan pada gas hasil reaksi adalah kadar gas metana yang tersisa. Data yang diperoleh kemudian diolah untuk menghitung nilai konversi metana berdasarkan Persamaan 2.5.

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, oksida perovskit LSCF 6428 berhasil disintesis melalui metode *solid state* dengan waktu *milling* 120 menit. Oksida perovskit LSCF 6428 hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD. Uji aktivitas katalitik dilakukan pada oksida perovskit LSCF 6428, LSCF 6428- CeO<sub>2</sub>, dan LSCF 6428-NiO menggunakan instrumen kromatografi gas.

### 4.1 Sintesis Oksida Perovskit La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub>

Oksida perovskit La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF 6428) disintesis melalui metode *solid state* seperti yang dilaporkan oleh Utomo (2014). Metode *solid state* ini dipilih dengan alasan karena mampu menghasilkan produk dengan komposisi sesuai keinginan dengan kristalinitas yang tinggi. Kristalinitas tinggi diperlukan supaya laju difusi ion oksigen lebih optimal.

Bahan-bahan yang digunakan sebagai sumber kation pada sintesis ini adalah oksida lanthanum (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), stronsium karbonat (SrCO<sub>3</sub>), oksida kobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), dan oksida besi (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Prekursor utama pada penelitian ini menggunakan oksida dan karbonat yang banyak digunakan pada metode *solid state* karena mudah dioksidasi membentuk oksida logam apabila dibandingkan dengan nitrat. Sebelum digunakan, padatan logam-logam oksida ini dikeringkan pada suhu 105 °C selama 60 menit seperti ditunjukkan pada Gambar 4.1. Pemanasan ini bertujuan untuk menghilangkan uap air yang terikat secara fisis pada bahan selama masa penyimpanan. Kemudian disimpan dalam desikator selama 24 jam hingga kembali ke suhu kamar dengan tujuan supaya tidak menyerap uap udara dari lingkungan sehingga ketika penimbangan mendekati massa yang diperlukan. Massa pereaksi yang diperlukan disajikan dalam Tabel 3.1.

Reaktan yang sudah ditimbang selanjutnya dimasukkan ke dalam *chamber* yang berisi bola-bola zirkonia dan ditambahkan 20 mL metanol. Bola-bola zirkonia ini digunakan dengan tujuan supaya bahan-bahan tercampur secara homogen dan tidak ada bahan-bahan yang tertempel pada dinding *chamber*. Bola-bola ini

juga memiliki fungsi yang analog dengan alu. Penambahan metanol digunakan sebagai agen pendispersi supaya tidak terjadi penggumpalan ketika proses *milling*. Setelah itu, *chamber* ditutup rapat dan dimasukkan ke dalam alat *planetary ball mill*. Waktu *milling* yang digunakan adalah 120 menit. *Milling*/penggerusan ini dilakukan untuk memperluas permukaan kontak antar partikel dengan tujuan supaya dapat meningkatkan laju reaksi. Setelah selesai proses *milling*, metanol diuapkan dan didapatkan hasil berupa serbuk berwarna merah bata.



Gambar 4.1 Proses pengeringan bahan baku

Selanjutnya dilakukan dua tahapan kalsinasi sesuai prosedur penelitian. Kalsinasi pada suhu 400 °C selama 60 menit dilakukan dengan tujuan untuk menguraikan  $\text{SrCO}_3$  menjadi  $\text{SrO}$  dan  $\text{CO}_x$  sehingga diperoleh prekursor oksida logam. Kenaikan suhu menjadi 890 °C bertujuan supaya terjadi reaksi pembentukan oksida perovskit melalui metode *solid state*. Serbuk yang diperoleh dari hasil kalsinasi pada suhu 890 °C ini selanjutnya digerus selama 15 menit dan dilakukan pengulangan kalsinasi pada suhu yang sama dengan tujuan untuk meningkatkan laju reaksi padat-padat antar partikel serbuk pereaksi. Semua serbuk yang didapatkan dari hasil kalsinasi tersebut selanjutnya dikalsinasi pada suhu 1000 °C selama 120 menit. Pengulangan kalsinasi ini bertujuan untuk menyempurnakan pembentukan oksida perovskit sehingga tidak ada fasa pereaksi yang tertinggal dan untuk meningkatkan kristalinitasnya. Sementara itu, penggerusan di antara proses kalsinasi dilakukan supaya terbentuk

bidang baru untuk reaksi dan memperluas kontak antar bidang tersebut. Apabila dilakukan kalsinasi berulang tanpa penggerusan, maka reaksi yang terjadi berlangsung lambat karena reaksi *solid state* hanya terjadi pada titik kontak antar pereaksi.

Hasil serbuk oksida perovskit sebelum dan setelah dilakukan kalsinasi sebagaimana ditunjukkan pada gambar 4.2, menunjukkan adanya perubahan warna. Perubahan warna ini merupakan salah satu indikasi bahwa reaksi *solid state* telah terjadi ketika proses kalsinasi, yakni mengubah prekursor menjadi material lain dan diperkirakan sebagai oksida perovskit.



(a)

(b)

Gambar 4.2 Sampel LSCF 6428 (a) sebelum kalsinasi  
(b) sesudah kalsinasi

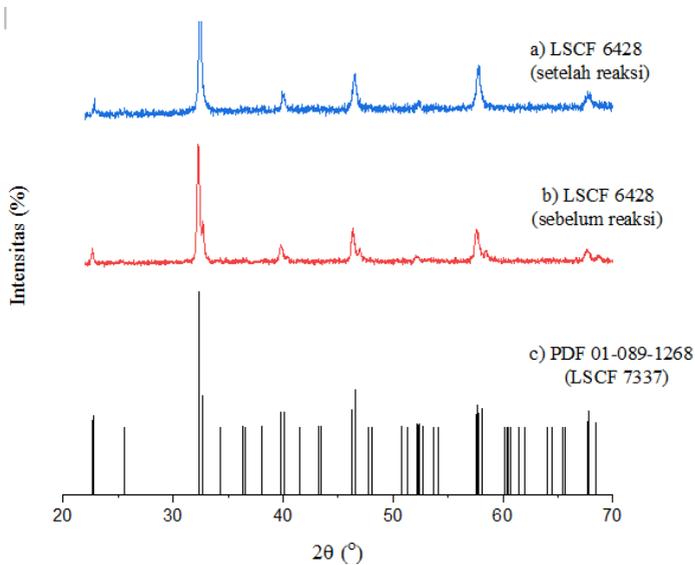
## 4.2 Karakterisasi XRD

### 4.2.1 Hasil XRD LSCF 6428

Serbuk oksida perovskit LSCF 6428 hasil sintesis baik sebelum dan setelah dilakukan reaksi, dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD) pada sudut  $2\theta$   $20^\circ$  hingga  $80^\circ$ . Karakterisasi ini bertujuan untuk mengetahui kristalinitasnya. Difraktogram sinar-X dari LSCF 6428 dengan waktu *milling* selama 2 jam ditunjukkan dalam Gambar 4.3. Semua Difraktogram ini dicocokkan dengan difraktogram acuan oksida perovskit LSCF 7337 dari kartu PDF 01-089-1268.

Hasil XRD menunjukkan adanya kesesuaian puncak-puncak oksida perovskit, baik sebelum maupun setelah dilakukan reaksi dengan puncak-puncak difraksi standar. Kesesuaian puncak ini ditunjukkan dengan intensitas yang tinggi pada sudut  $2\theta$  sekitar  $32^\circ$ ,  $47^\circ$ , dan  $59^\circ$ . Hal ini menunjukkan bahwa oksida perovskit hasil sintesis telah membentuk fasa perovskit. Demikian juga

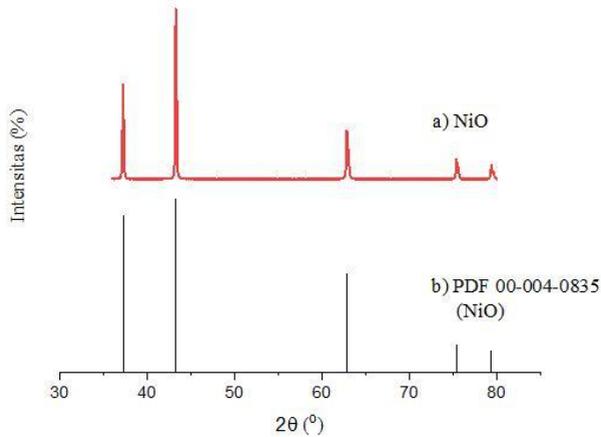
dengan oksida perovskit setelah digunakan untuk reaksi oksidasi parsial metana, tetap menunjukkan fasa perovskit yang berarti tidak ada perubahan struktur yang signifikan pada oksida perovskit. Gambar 4.3 menunjukkan bahwa keduanya memiliki kemurnian yang tinggi yakni dengan tidak ditemukannya puncak-puncak difraksi lain selain puncak-puncak oksida perovskit.



Gambar 4.3 Difraktogram Sinar-X LSCF 6428

#### 4.2.2 Hasil XRD NiO

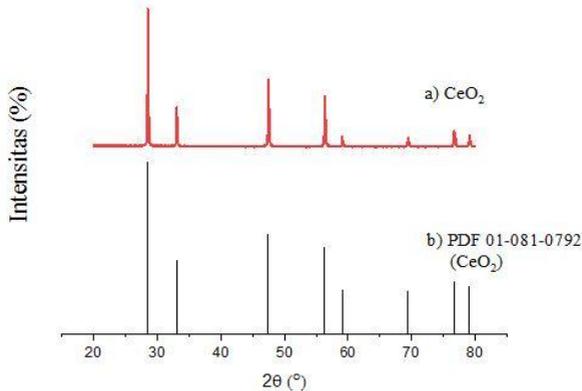
Hasil difraktogram NiO seperti ditunjukkan pada Gambar 4.4 ini didapatkan dari NiO murni, tanpa proses sintesis terlebih dahulu. Hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan Lee, dkk pada tahun 2016. Hasil difraktogram NiO dicocokkan dengan difraktogram acuan NiO dari kartu PDF 00-004-0835 dan menunjukkan kesesuaian puncak-puncaknya.



Gambar 4.4 Difraktogram Sinar-X NiO

#### 4.2.3 Hasil XRD $\text{CeO}_2$

Hasil difraktogram  $\text{CeO}_2$  seperti ditunjukkan pada gambar 4.5 ini didapatkan dari  $\text{CeO}_2$  murni, tanpa proses sintesis terlebih dahulu. Hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan Lee, dkk pada tahun 2016. Hasil difraktogram  $\text{CeO}_2$  dicocokkan dengan difraktogram acuan  $\text{CeO}_2$  dari kartu PDF 01-081-0792 dan menunjukkan kesesuaian puncak-puncaknya.

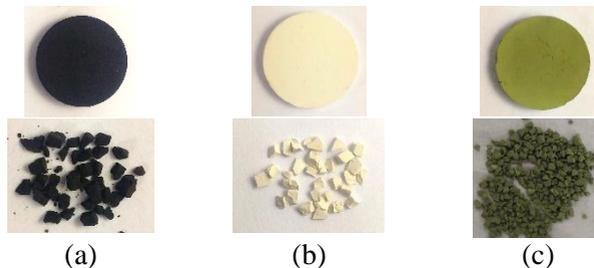


Gambar 4.5 Difraktogram Sinar-X  $\text{CeO}_2$

### 4.3 Preparasi Katalis

Katalis hasil sintesis yang digunakan dalam reaksi pada uji aktivitas katalitik ini berupa granul yang berukuran  $\pm 1$  mm (Otsuka dkk, 1998). Ukuran katalis dapat memengaruhi uji katalitik, apabila terlalu kecil maka reaktan akan terhambat yang menyebabkan tidak terkontrolnya waktu kontak akibat tahanan difusi gas sehingga aktivitas katalis yang sesungguhnya tidak dapat teramati (Sohrabi dan Vafajoo, 2009). Jika ukuran katalis terlalu besar dapat menyebabkan *channeling*, yakni tidak terjadinya kontak antara reaktan dan katalis sehingga menurunkan aktivitas katalitiknya. Katalis yang digunakan pada reaktor jenis *fixed-bed* umumnya berukuran 1 sampai 20 mm.

Granul dibuat dari *pellet* (seperti ditunjukkan pada Gambar 4.6) dicetak dari serbuk dengan metode *dry pressing*. Tahapan pencetakan *pellet* sesuai yang dilakukan oleh Utomo (2014). Serbuk katalis dimasukkan ke dalam cetakan *pellet* dan diberi tekanan sebesar 5 ton selama 15 menit dan selanjutnya disebut sebagai *green body*. *Green body* kemudian disinter menggunakan *furnace* suhu tinggi dengan tujuan untuk mengompakkan partikel katalis supaya *pellet* yang terbentuk tidak mudah retak. Katalis yang terbentuk digerus kasar menggunakan mortar sehingga didapatkan granul berukuran  $\pm 1$  mm.

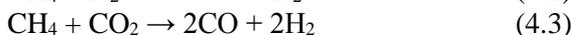
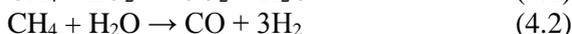


Gambar 4.6 Pelet (atas) Granul (bawah) (a) LSCF 6428, (b) CeO<sub>2</sub>, (c) NiO

#### 4.4 Uji Aktivitas Katalis

Pada penelitian ini disiapkan granul katalis sebanyak 0,3 gram dan dimasukkan ke dalam reaktor. Katalis yang diuji dalam penelitian ini antara lain LSCF 6428, LSCF 6428-CeO<sub>2</sub>, dan LSCF 6428-NiO. Ketiga katalis masing-masing diuji pada kondisi reaksi yang sama. Reaksi oksidasi parsial metana dilakukan dalam reaktor *fixed-bed* pada suhu 600 °C dengan laju alir CH<sub>4</sub> 30 mL·menit<sup>-1</sup>. Katalis tersebut dikondisikan dalam atmosfer oksigen selama 60 menit dengan laju alir 30 mL·menit<sup>-1</sup>, kemudian gas metana dialirkan dalam reaktor dengan laju alir 30 mL·menit<sup>-1</sup>. Produk gas ditampung dalam *gas bag* yang selanjutnya dianalisis menggunakan *gas chromatography* (GC). Sebelum dilakukan uji aktivitas katalitik pada produk reaksi, dilakukan kalibrasi GC untuk gas CH<sub>4</sub> seperti ditunjukkan pada Gambar 4.7. Persamaan kurva kalibrasi dengan luas area kromatogram digunakan untuk menghitung mol CH<sub>4</sub> yang terbentuk sehingga didapatkan nilai konversi CH<sub>4</sub>.

Pada reaksi oksidasi parsial metana, kemungkinan terjadi mekanisme oksidasi parsial metana tak langsung. Mekanisme ini umumnya terjadi melalui dua tahap, yakni oksidasi total (pembakaran metana) dan reaksi *reforming* metana. Reaksi tersebut dapat dituliskan sebagai berikut:

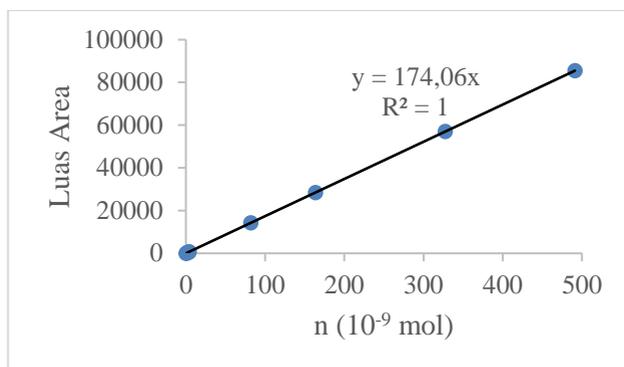


(Zhu dkk., 2004)

Selain produk oksidasi total dan *reforming* metana, kemungkinan dapat terbentuk produk lain seperti karbon. Karbon umumnya terdeposisi pada permukaan katalis maupun reaktor. Deposisi karbon sangat mungkin terjadi melalui dua rute yaitu dekomposisi metana (Persamaan 4.4) dan reaksi Boudouard (Persamaan 4.5). Namun, umumnya karbon terbentuk dari hasil reaksi dekomposisi metana.

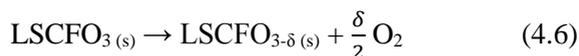


(York dkk., 2003)

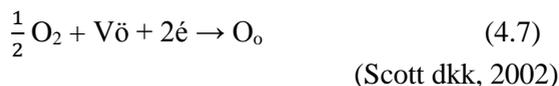


Gambar 4.7 Kurva kalibrasi GC untuk gas CH<sub>4</sub>

Sebelum dilakukan uji aktivitas katalitik dari LSCF 6428, dilakukan reaksi OPM pada oksida perovskit LSCF 6428 dengan perlakuan seperti penjelasan di atas. *Treatment* pada range suhu 300 – 1000 °C dengan aliran oksigen, menjadikan perovskit kekurangan oksigen dan membentuk oksida perovskit nonstoikiometri, sesuai Persamaan 4.6.



Derajat nonstoikiometri oksigen,  $\delta$  terkait dengan kekosongan oksigen,  $V_{\text{ö}}$ , dan oksigen kisi katalis,  $\text{O}_o$  menurut Persamaan 4.7.



Reduksi katalis LSCF 6428 oleh metana berarti bahwa metana teroksidasi oleh oksigen kisi LSCF 6428 menjadi produk lain dan dimungkinkan terjadi reaksi sesuai Persamaan 4.8. Produk, P inilah yang selanjutnya dianalisis menggunakan instrumen kromatografi gas.



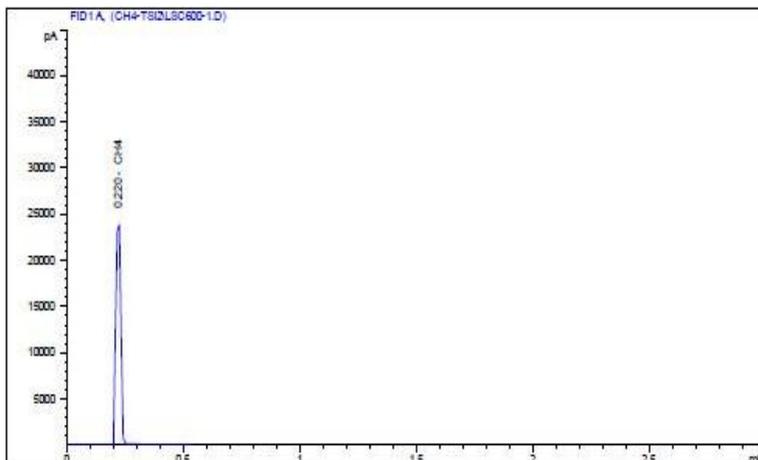
Perhitungan jumlah mol CH<sub>4</sub> didasarkan pada luas puncak kromatogram (Gambar 4.8 dan Gambar 4.9) dan persamaan kurva kalibrasi (Gambar 4.7). Banyaknya metana yang tidak teroksidasi/terkonversi, muncul sebagai puncak kromatogram yang digambarkan dengan luasannya. Sementara, banyaknya metana yang terkonversi menjadi bentuk lain dihitung berdasarkan selisih mol mula-mula dan mol akhirnya. Luas puncak dan konversi CH<sub>4</sub> yang dihasilkan pada masing-masing variasi waktu reaksi pada suhu 600 °C ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Hasil analisis produk CH<sub>4</sub> yang terbentuk pada uji aktivitas katalis LSCF 6428

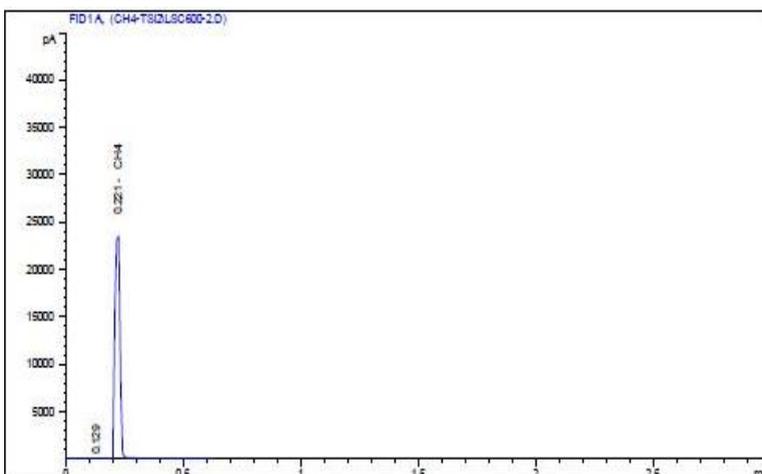
Waktu (jam)	Luas Area	CH <sub>4</sub> terkonversi (10 <sup>-9</sup> mol)	CH <sub>4</sub> akhir (10 <sup>-9</sup> mol)	Konversi (%)
1	36194,5	201,89	207,94	49,26
2	35660,2	204,96	204,87	50,01
3	36252,2	201,56	208,27	49,18
5	35643,6	205,06	204,78	50,03

Konversi CH<sub>4</sub> oleh oksida perovskit LSCF 6428 hingga jam ke-lima pada suhu 600 °C cenderung stabil pada rentang 49,26 hingga 50,03 %. Scott, dkk (2002) juga melaporkan bahwa LSCF 6428 menunjukkan sifat penghantar oksigen yang baik dan tahan terhadap pembentukan karbon. Habib dkk. (2016) melaporkan bahwa perovskit tipe LSCF 6428 secara kimia stabil pada suhu tinggi.

Selanjutnya dilakukan uji aktivitas katalitik LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> dan LSCF 6428-NiO. Parameter yang digunakan pada LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> dan LSCF 6428-NiO sama dengan LSCF 6428. Penambahan katalis CeO<sub>2</sub> dan NiO diteliti untuk mengetahui pengaruhnya terhadap oksida perovskit LSCF 6428 dalam mengonversi metana.

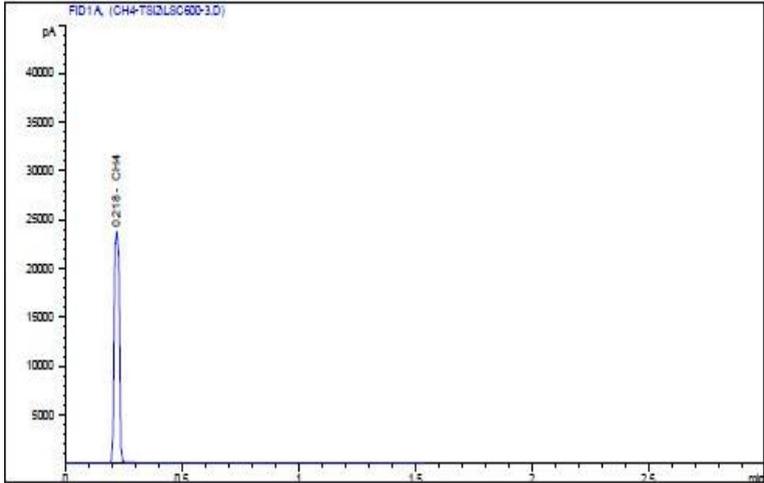


(a)

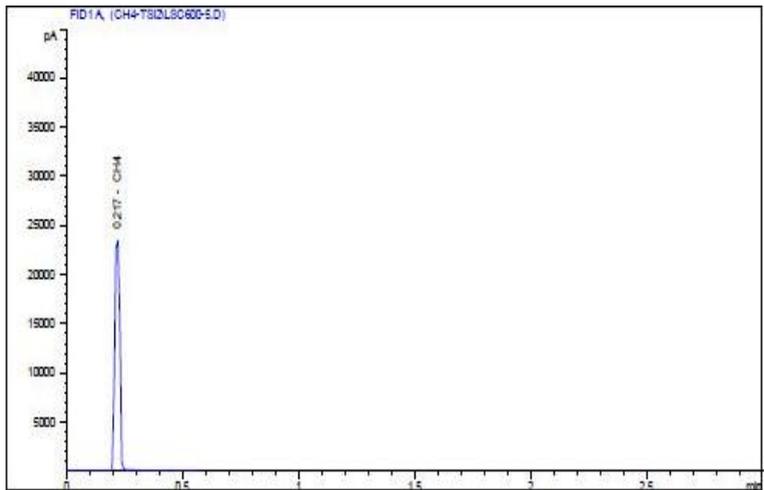


(b)

Gambar 4.8 Kromatogram hasil uji LSCF 6428 pada suhu 600 °C jam ke (a) 1 hingga 1,5; (b) 2 hingga 2,5



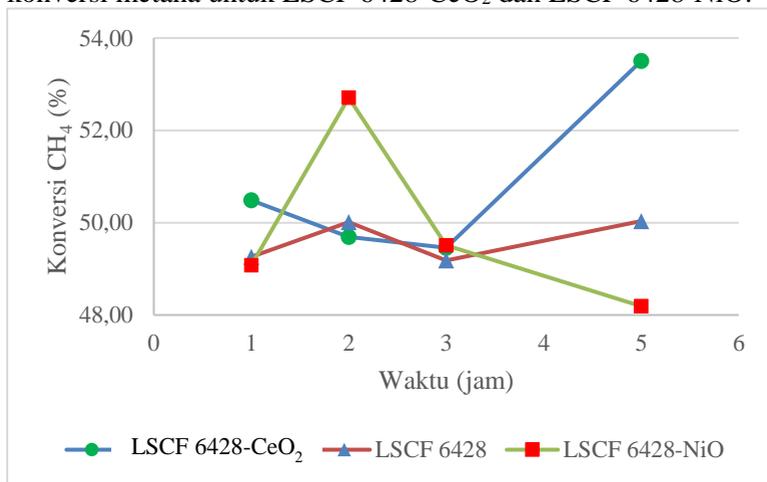
(c)



(d)

Gambar 4.9 Kromatogram hasil uji LSCF 6428 pada suhu 600 °C jam ke (c) 3 hingga 3,5; (d) 5 hingga 5,5

Pada penelitian ini, hasil konversi metana sebagai fungsi waktu menggunakan katalis LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> dan LSCF 6428-NiO tersebut ditunjukkan dalam Gambar 4.10. Gambar tersebut menunjukkan bahwa konversi metana berbeda-beda untuk ketiga katalis yang digunakan. Konversi metana untuk oksida perovskit LSCF 6428 ini dijadikan sebagai pembandingan dengan dengan konversi metana untuk LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> dan LSCF 6428-NiO.



Gambar 4.10 Konversi CH<sub>4</sub> (%) pada suhu 600 °C

#### 4.4.1 Analisis Pengaruh Penambahan CeO<sub>2</sub>

Konversi metana menunjukkan hasil yang berbeda untuk LSCF 6428 dan LSCF 6428-CeO<sub>2</sub>. Hal ini menunjukkan penambahan CeO<sub>2</sub> pada LSCF 6428 dalam penelitian ini memengaruhi aktivitas katalitik. Pada jam pertama setelah reaksi, konversi metana untuk katalis LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> lebih tinggi daripada katalis LSCF 6428. Hal ini menunjukkan terjadinya interaksi lebih antara katalis LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> melalui oksigen kisinya dengan metana. Sementara itu, konversi metana menurun pada jam kedua dan ketiga dan dimungkinkan menurunnya kontak antara katalis dan CH<sub>4</sub>, sehingga interaksi oksigen kisi pada katalis dan CH<sub>4</sub> menjadi kurang maksimal. Selanjutnya terjadi peningkatan konversi metana pada jam kelima dari 49,46%

menjadi 53,50% yang menunjukkan peningkatan aktivitas katalis LSCF 6428-CeO<sub>2</sub>.

Singha dkk. (2017) melaporkan bahwa CeO<sub>2</sub> diteliti merupakan pendukung yang sesuai untuk oksidasi parsial metana karena memiliki stabilitas termal yang tinggi. CeO<sub>2</sub> diketahui merupakan pendukung yang mampu menyimpan oksigen dan mengurangi pembentukan karbon. Secara fisik tidak ada perubahan warna yang signifikan pada LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> baik sebelum maupun setelah digunakan untuk reaksi OPM, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.10. Pantelo dkk. (2016) melaporkan bahwa CeO<sub>2</sub> menunjukkan pengaruh positif sebagai *support* dalam pengurangan pembentukan karbon. Gambar 4.11 menunjukkan bahwa CeO<sub>2</sub> (berwarna putih) tidak banyak berubah warna dan masih dapat digunakan untuk reaksi OPM. Hal ini juga didukung dengan peningkatan konversi metana pada jam kelima reaksi.

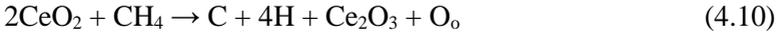


Gambar 4.11 Granul LSCF 6428-CeO<sub>2</sub>: (a) sebelum reaksi dan (b) setelah reaksi

Oksigen permukaan dari CeO<sub>2</sub> dapat bereaksi dengan zat karbon yang kontak dengan permukaan katalis (Singha dkk, 2017). Mekanisme yang terjadi untuk oksidasi CH<sub>4</sub> oleh ceria difasilitasi dengan adanya oksigen kisi aktif pada permukaan CeO<sub>2</sub> (Trovarelli, 1996). Oksigen kisi dari CeO<sub>2</sub> dilaporkan dapat digunakan pada reaksi oksidasi metana (Otsuka dkk, 1999). Reaksi ini melibatkan reduksi Ce<sup>4+</sup> (CeO<sub>2</sub>) menjadi Ce<sup>3+</sup> (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Trovarelli, 2006) berdasarkan Persamaan 4.9



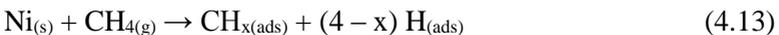
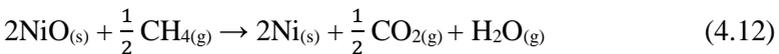
Reduksi situs  $Ce^{3+}$  berkaitan dengan aktivasi  $CH_4$  menjadi karbon sebagai reaksi intermediet. Reaksi karbon dengan oksigen kisi (oksidasi karbon) salah satunya dapat menghasilkan CO, menurut persamaan berikut:

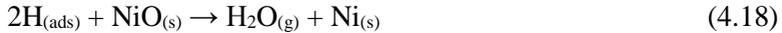
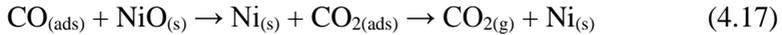
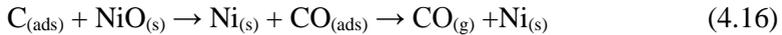


#### 4.4.2 Analisis Pengaruh Penambahan NiO

Penambahan NiO pada oksida perovskit LSCF 6428 memengaruhi besarnya konversi metana. Pada jam pertama, konversi metana untuk katalis LSCF 6428-NiO sebesar 49,08% dan hampir setara dengan LSCF 6428, dimungkinkan NiO belum mencapai titik *steady* sehingga belum banyak yang berinteraksi dengan gas metana. Pada jam kedua, konversi metana meningkat menjadi 52,71% dan sangat mungkin terjadi akibat peningkatan ketersediaan oksigen kisi katalis. Semakin banyak ketersediaan oksigen kisi maka meningkat pula interaksinya dengan metana.

Peningkatan konversi  $CH_4$  ini akibat peningkatan interaksi oksigen kisi yang berasal dari LSCF 6428 maupun NiO dengan  $CH_4$ . Dengan kata lain,  $CH_4$  yang dioksidasi/diaktivasi oleh katalis mengalami kenaikan sehingga konversi  $CH_4$  juga semakin meningkat. Namun seiring berjalannya waktu, katalis mengalami penurunan konversi metana menjadi 49,51% dan 48,19% di jam ke tiga dan ke lima secara berturut-turut. Penyebab penurunan konversi metana dapat disebabkan oleh beberapa faktor, seperti pembentukan karbon pada katalis, tereduksinya NiO oleh  $CH_4$  menjadi Ni, dan deaktivasi katalis Ni. Au, dkk pada tahun 1994 mengusulkan reaksi yang melibatkan interaksi antara  $CH_4$  dan NiO, sesuai persamaan berikut:





Berdasarkan Persamaan 4.12 hingga 4.18, reduksi NiO oleh CH<sub>4</sub> secara terus menerus dapat menyebabkan NiO tereduksi menjadi Ni. Selain itu, menurut Persamaan 4.4 dan 4.5 pada reaksi OPM sangat mungkin terbentuk karbon. Umpam metana yang diberikan secara terus-menerus akan menyebabkan pembentukan karbon pada permukaan katalis Ni maupun pada reaktor. Pembentukan karbon selama reaksi juga menjadi faktor utama dalam deaktivasi pada katalis Ni (Kobayashi dkk., 2011).

Seiring berjalannya waktu, terjadi penurunan konversi metana akibat berkurangnya ketersediaan oksigen dalam NiO yakni NiO tereduksi menjadi Ni. Kemampuan Ni dalam mengkatalisis metana menurun menandakan Ni kurang aktif dalam mengoksidasi metana dan dimungkinkan adanya karbon yang berasal dari metana menempel pada permukaan Ni. Karbon yang terbentuk juga dapat terdispersi pada permukaan LSCF 6428 sehingga kemampuannya dalam mengkatalisis metana juga semakin menurun. Hal inilah yang menjadi salah satu penyebab berkurangnya interaksi antara katalis dengan metana dan berakibat pada penurunan konversi metana. Oemar dkk. (2011) dalam penelitiannya melaporkan bahwa kinerja katalis berbasis NiO menurun seiring berjalannya waktu akibat jumlah deposisi karbon yang besar pada katalis. Pada penelitian ini, secara fisik terjadi perubahan warna pada NiO. Sebelum digunakan untuk reaksi, NiO berwarna hijau yang ditunjukkan pada Gambar 4.12 (a). Setelah digunakan untuk reaksi, NiO berubah warna menjadi kehitaman seperti ditunjukkan pada Gambar 4.12 (b).



(a)



(b)

Gambar 4.12 Granul LSCF 6428-NiO (a) sebelum reaksi dan (b) setelah reaksi

Berdasarkan uji aktivitas katalitik yang telah dilakukan menunjukkan bahwa LSCF 6428 yang termasuk material MIEC memiliki konversi yang stabil hingga lima jam reaksi pada suhu 600 °C dengan kisaran konversi metana sebesar 49,26 hingga 50,03%. Reaksi oksidasi parsial metana dalam kondisi tanpa oksigen pada LSCF 6428 tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap nilai konversi metana. Hal ini menjadi pembeda dengan besarnya nilai konversi metana untuk katalis LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> dan LSCF 6428-NiO. Penambahan CeO<sub>2</sub> cenderung meningkatkan aktivitas katalis pada suhu 600 °C di jam ke-lima, sedangkan penambahan NiO pada LSCF 6428 cenderung menurunkan aktivitas katalis dalam mengkatalisis metana.

## **BAB V**

### **PENUTUP**

#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa penambahan  $\text{CeO}_2$  dan  $\text{NiO}$  berpengaruh pada aktivitas katalitik LSCF 6428. Hasil reaksi oksidasi parsial metana dalam kondisi tanpa oksigen pada suhu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  menunjukkan bahwa oksida perovskit LSCF 6428 mampu mengonversi 49,26 hingga 50,03% metana. Penambahan  $\text{CeO}_2$  sebagai pendukung LSCF 6428 baik digunakan di jam kelima pada kondisi reaksi yang sama dan ditunjukkan dengan peningkatan konversi metana menjadi 53,50%. Penambahan  $\text{NiO}$  pada LSCF 6428 menunjukkan performa yang menurun seiring berjalannya waktu dan katalis LSCF 6428- $\text{NiO}$  baik digunakan hingga 2 jam reaksi dengan konversi metana sebesar 42,71%.

#### 5.2 Saran

Pengaruh penambahan  $\text{CeO}_2$  dan  $\text{NiO}$  pada oksida perovskit LSCF 6428 dalam reaksi oksidasi parsial metana dengan kondisi tanpa oksigen pada suhu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  sebagai fungsi waktu telah diperoleh pada penelitian ini. Penelitian-penelitian selanjutnya diharapkan dapat menentukan pengaruh variabel lain seperti suhu dan perbandingan massa  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{NiO}$ , dan  $\text{CeO}_2$ - $\text{NiO}$  masing-masing dengan LSCF 6428 terhadap kinerja katalis.

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*

## DAFTAR PUSTAKA

- Andersson, J.T., Engewald, W., dan Dettmer-Wilde, K. (2014). "Detektor." Dalam *Practical Gas Chromatography*, oleh Engewald, W. & Dettmer-Wilde, K., hal. 205-247. Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Antzara, A., Heracleous, E., Silverster, L., Bukur, D.B., dan Lemonidou, A.A. (2016). Activity Study of NiO-based Oxygen Carriers in Chemical Looping Steam Methane Reforming, *Catalysis Today*, Vol. 272, hal. 32-41.
- Athayde, D.D., Souza, D.F., Silva, A.M.A., Vasconcelos, D., Nunes, E.H.M., da Costa, J.C.D., Vasconcelos, W.L. (2016). Review of Perovskite Ceramic Synthesis and Membrane Preparation Methods, *Ceramics International*, Vol. 42, hal. 6555-6571.
- Au, C.T., Hu, Y.H., dan Wan, H.L. (1994). Pulse Studies of CH<sub>4</sub> Interaction with NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Catalysis Letters*, Vol. 27, hal. 199-206.
- Balachandran, U., Dusek, J. T., Mievile, R. L., Poeppel, R. B., Kleefisch, M. S., Pei, S., Kobylinski, T. P., Udovich, C. A. & Bose, A. C. (1995) Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas. *Applied Catalysis A: General*, 133, 19-29.
- Dedov, A.G., Loktev A.S., Komissarenko, D.A., Mazo, G.N., Shlyakhtin, O.A., Parkhomenko, K.V., Keinnemann, A.A., Roger, A.C., Ishmurzin, A.V. dan Moiseev, I.I. (2015). Partial Oxidation of Methane to Produce Syngas over a Neodymium-Calcium Cobaltate-based Catalyst, *Applied Catalysis: A General*, Vol. 489, hal. 140-146.
- Deutschmann, O., Knozinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Feio, L.S.F., Hori, C.E., Mattos, L.V., Zanchet, D., Noronha, F.B. dan Bueno, J.M.C. (2008). Partial Oxidation and Autothermal Reforming of Methane on Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Applied Catalyst A: General*, Vol. 348, hal. 183-192.

- Gonzales, R. F., Molina, T., Savvin, S., Moreno, R., Makradi, A. dan Nunez, P. (2014). Characterization and Fabrication of LSCF Tapes, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 34, hal. 953-959.
- Habib, M.A., Mansour, R.B. dan Nemit-allah, M.A. (2013). Modeling of Oxygen Permeation through a LSCF Ion Transport Membrane, *Comput Fluids*, Vol. 76, hal. 1-10.
- Hardadi, R. (2015). *Kondisi Pasokan dan Permintaan BBM di Indonesia dan Upaya Pertamina dalam Pemenuhan Kebutuhan BBM Nasional*, Direktorat Pengolahan PT. Pertamina.
- Hartley, A., Sahibzada, M., Weston, M., Metcalfe, I.S. dan Mantzavinos, D. (2000).  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  as the Anode and Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Catalysis Today*, Vol. 55, hal. 197-204.
- Kobayashi, Y., Horiguchi, J., Kobayashi, S., Yamazaki, Y., Omata, K., Nagao, D., Konno, M., dan Yamada, M. (2011). Effect of NiO Content in Mesoporous NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for High Pressure Partial Oxidation of Methane to Syngas, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 395, hal. 129-137.
- Lee, M.Y., Nam, J.S., Seo, J.H. (2016). Synthesis of Ni-CeO<sub>2</sub> Catalysts for the Partial Oxidation of Methane using RF Thermal Plasma, *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 37, hal. 743-749.
- Li, Zhijian. (2005). *Novel Solid Base Catalysts for Michael Additions*. Dissertation, Humboldt University, Berlin.
- Maulidah, N. (2010). *Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  dengan Metode Solid-State*, Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA ITS, Surabaya.
- Niedrig, C., Wagner, S.F., Menesklou, W., Baumann, S., Ivers-Tiffée, E. (2015). Oxygen Equilibration Kinetics of Mixed-Conducting Perovskites BSCF, LSCF, and PSCF at 900 °C Determined by Electrical Conductivity Relaxation, *Solid State Ionics*, Vol. 283, hal. 30-37.
- Oemar, U., Hidayat, K., dan Kawi, S. (2011). Role of Catalyst Support over PdO-NiO Catalysts on Catalyst Activity and

- Stability for Oxy-CO<sub>2</sub> Reforming of Methane, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 402, hal. 176-187.
- Otsuka, K., Wang, Y., Sunada, E., & Yamanaka, I. (1998). Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide. *Journal of Catalysis*, Vol. 175(2), hal. 152-160.
- Otsuka, K., Wang, Y., dan Nakamura, M. (1999). Direct Conversion of Methane to Synthesis Gas through Gas-Solid Reaction using CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid Solution at Moderate Temperature, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 183, hal. 317-324.
- Pantelo, G., Parola, V.L., Deganello, F., Singha, R.K., Bal, R., Venezia, A.M. (2016). Ni/CeO<sub>2</sub> Catalysts for Methane Partial Oxidation: Synthesis Driven Structural and Catalytic Effects, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 189, hal. 233-241.
- Pena, M.A. dan Fierro, J.L.G. (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chem. Rev.*, Vol.101, hal. 1981-2017.
- Rodrigues, L.M.T.S., Silva, R.B., Rocha, M.G.C., Bargiela, P., Noronha, F.B., Brandao, S.T. (2012). Partial Oxidation of Methane in Ni and Pd Catalysts: Influence of Active Phase and CeO<sub>2</sub> Modification, *Catalysis Today*, Vol. 197, hal. 137-143.
- Rouessac, F. dan Rouessac, A. (2007). *Chemical Analysis: Model Instrumentation Methods and Technique Second Edition*. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.
- Sandoval, M.V., Matta, A., Matencio, T., Domingues, R.Z., Ludwig, G.A., De Angelis Korb, M., dan Gauthier, G.H. (2014). Barium-Modified NiO-YSZ/NiO-GDC Cermet as New Anode Material for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), *Solid State Ionics*, Vol. 261, hal. 36-44.
- Scott, S.P., Mantzavinos, D., Hartley, A., Sahibzada, M., dan Metcalfe, I.S. (2002). Reactivity of LSCF Perovskites, *Solid State Ionics*, Vol. 152-153, hal. 777-781.
- Setyaningsih, E. P., Machfudzoh, M., Utomo, W. P., dan Fansuri, H. (2016). Preparation of CaTiO<sub>3</sub> Asymmetric Membranes

- using Polyetherimide as Binder Polymer, *Indones. J. Chem.*, Vol. 16(1), hal. 20-24.
- Shah, W., Fleys, M., Lopicque, F., Swierczynski, D., Kiennemann, A., Simon, Y., Marquaire, P.M. (2006). Syngas Production from Partial Oxidation of Methane over  $Ce_{1-x}Ni_xO_y$  Catalysts Prepared by Complexation-Combustion Method, *Applied Catalyst A: General*, Vol. 311, hal. 24-33.
- Sherman, J.X. dan William, J.T. (1999). Oxygen Permeation Rates through Ion-Conducting Perovskite Membranes, *Chem Eng Sci*, Vol. 54, hal. 3839-3850.
- Silva, C.R.B., Conceicao, L., Ribeiro, N.F.P dan Souza, M.M.V.M. (2011). Partial Oxidation of Methane over Ni-Co Perovskite Catalyst, *Catalysis Communications*, Vol. 12, hal. 665-668.
- Singha, R.K., Shukla, A., Yadav, A., Konathala, L.N.S., Bal, R. (2017). Effect of Metal-Support Interaction on Activity and Stability of Ni-CeO<sub>2</sub> Catalyst for Partial Oxidation of Methane, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 202, hal. 473-488.
- Sitorus, T.B. (2002). Tinjauan Pengembangan Bahan Bakar Gas sebagai Bahan Bakar Alternatif. *USU Digital Library*.
- Skoog, D.A., Donald, M. West, F. Holler, J. dan Crouch, S.R. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry 8th Edition*. Belmont, United States of America: Brooks/Cole-Thomson Learning, Inc.
- Smallman, R.E dan Bishop, R.J. (2000). *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering Sixth Edition*, Oxford: Reed Educational and Professional Publishing Ltd.
- Sohrabi, M. dan Vafajoo, L. (2009). Partial Oxidation of Methane to Methanol in Catalytic Packed-Bed Reactor: Kinetic Modeling and Experimental Study, *World Applied Sciences Journal*, Vol. 6, hal. 339-346.
- Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J. M., Meulenber, W. A., Liu, S., Lin, Y. S., & Diniz da Costa, J. C. (2008). Mixed Ionic-Electronic Conducting (MIEC) Ceramic-based Membranes

- for Oxygen Separation, *Journal of Membrane Science*, Vol. 320 (1–2), hal. 13–41.
- Takeguchi, T., Furukawa, S., dan Inoue, M. (2001). Hydrogen Spillover from NiO to the Large Surface Area CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> Solid Solutions and Activity of the NiO/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> Catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol. 202, hal. 14–24.
- Tang, P., Zhu, Q., Wu, Z., dan Ma, D. (2014). Methane Activation: The Past and Future, *Energy Environ. Sci*, Vol. 7, hal. 2580.
- Thoriyah, A. dan Fansuri, H. (2010). *Sintesis Oksida Perovskit La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> dengan Metode Kopresipitasi dan Karakterisasinya*. Prosiding Skripsi Semester Genap 2009/2010 Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Thybaut, J.W. dan Marin, G.B. (2008). Testing Of Catalytic Properties, *Catalysis*, Encyclopedia of Life Supports System. France: EOLSS Publisher.
- Trovarelli, A. (2006). Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials, *Catalysis Reviews*, Vol. 38, hal. 439–520.
- Tsang, S. C., Claridge, J. B., & Green, M. L. H. (1995). Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas, *23*, 3–15.
- Tyler, R.J. dan Lukey, C.A. (1987). Catalytic Partial Oxidation of Methane to Higher Hydrocarbons, *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*, Vol. 32, hal. 249–254.
- Utomo, W. (2014). *Kajian Permeabilitas Ion Oksigen pada Membran Rapat Asimetris La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF 7382), SrCo<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> (SCF 182) dan Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF 5582)*. Tesis, Kimia FMIPA Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, ITS Surabaya.
- Vaz, T. dan Salker, A.V. (2007). Preparation, Characterization and Catalytic Co Oxidation Studies on LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> System, *Material Science and Engineering*, Vol. 143, hal. 81–84.
- Wang, B., Zydorczak, B., Poulidi, D., Metcalfe, I.S. dan Li, K.A. (2011). Further Investigation of the Kinetic

- Demixing/Decomposition of LSCF Oxygen Separation membranes, *J Membr Sci*, Vol. 369, hal. 526-535.
- Wei, H. J., Cao, Y., Ji, W. J., & Au, C. T. (2008). Lattice Oxygen of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  (M = Mn, Ni) and  $\text{LaMnO}_{3-\alpha}\text{F}_\beta$  Perovskite Oxides for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, *Catalysis Communications*, Vol. 9, hal. 2509-2514.
- West, A. R. (1984). *Solid State Chemistry and Its Applications*. John Wiley & Sons, New York.
- Yang, W., Wang, H., Zhu, X. dan Lin, L. (2015). Development and Application of Oxygen Permeable Membrane in Selective of Light Alkanes, *Topics in Catalysis*, Vol. 35, hal. 155-167.
- York, A.P.E., Xiao, T. dan Green, L.H. (2003). Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, *Topics in Catalysis*, Vol. 22, hal. 345-358.
- Yu, Y., Luo, H., Cetin, D., Lin, X., Ludwig, K., Pal, U., Gopalan, S. dan Basu, S. (2014). Effect of Atmospheric  $\text{CO}_2$  on Surface Segregation and Phase Formation in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  Thin Films, *Applied Surface Science*, Vol. 323, hal. 71-77.
- Zeng, Y., Lin, Y.S., dan Swartz, S.L. (1998). Perovskite-Type Ceramic Membrane: Synthesis, Oxygen Permeation and Membrane Reactor Performance for Oxidative Coupling of Methane, *Journal of Membrane Science* Vol. 150, hal. 87-98.
- Zheng, Y., Li, K., Wang, H., Tian, D., Wang, Y., Zhu, X., Wei, Y., Zheng, M., Luo, Y., (2017). Designed Oxygen Carriers from Macroporous  $\text{LaFeO}_3$  supported  $\text{CeO}_2$  for Chemical-Looping Reforming of Methane, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 202, hal. 51-63.
- Zhu, T. dan Stephanopoulos, M.F. (2001). Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Over Ni- $\text{CeO}_2$ , *Applied Catalysis A: General*, Vol. 208, hal. 403-417.
- Zhu, Q. Zhao, X. dan Deng, Y. (2004). Advances in the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 13, hal. 191-203.

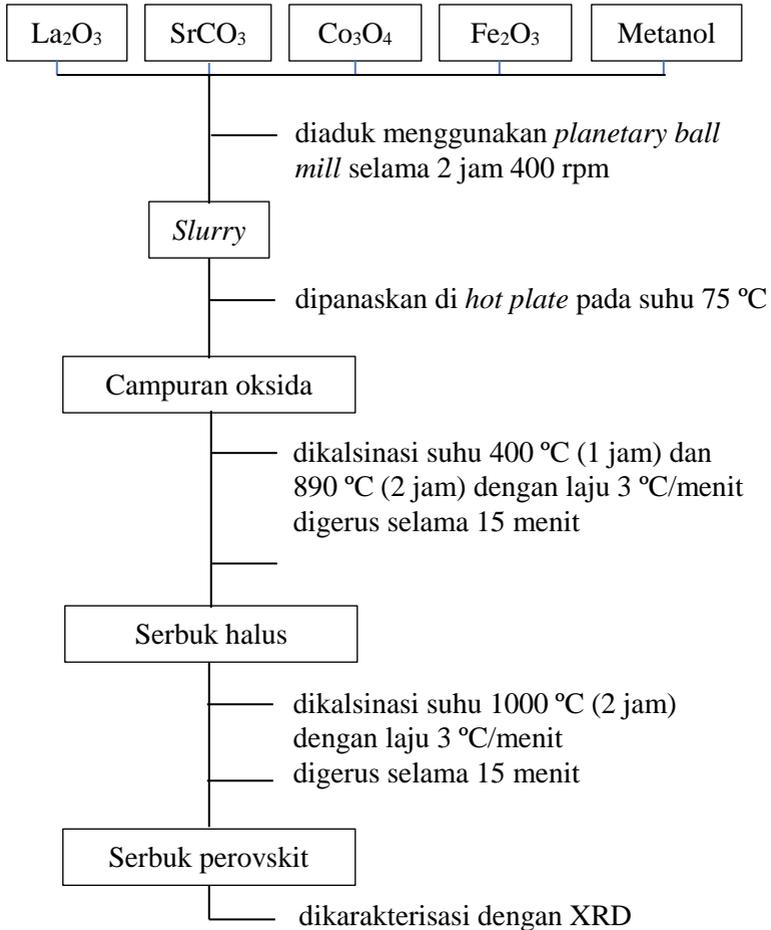
Zhu, X., Li, Q., Cong, Y., & Yang, W. (2008). Syngas Generation in a Membrane Reactor with a Highly Stable Ceramic Composite Membrane, *Catalysis Communications*, Vol 10(3), hal. 309–312.

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*

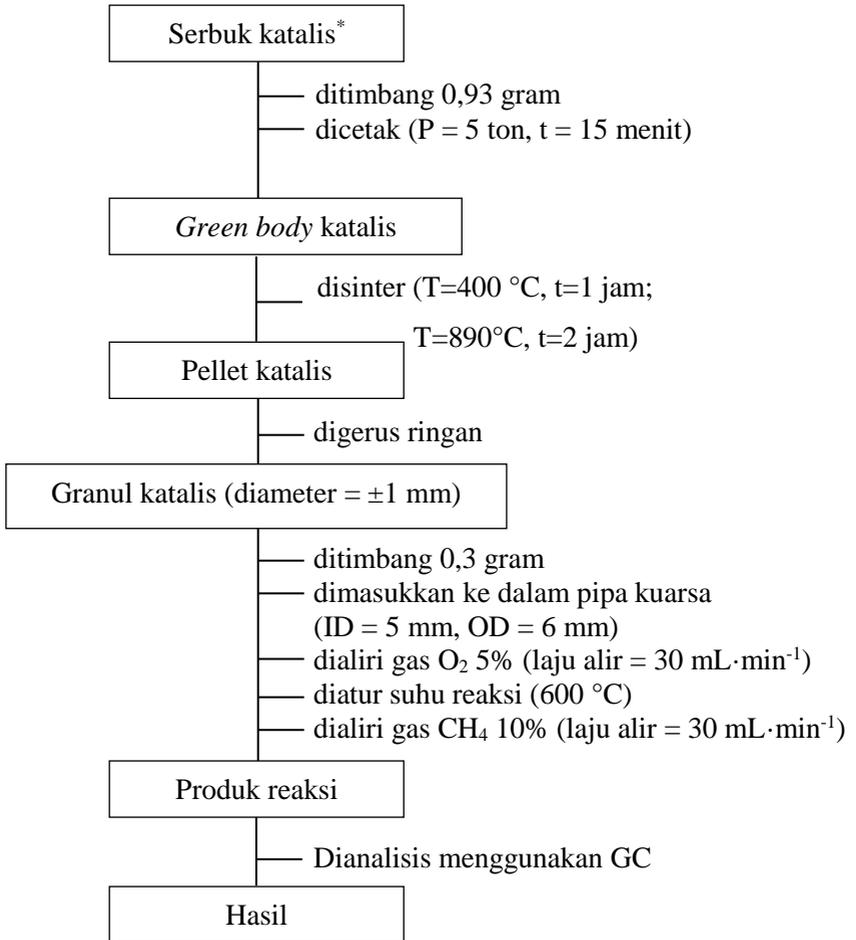
## LAMPIRAN

### 1. Skema Kerja

#### 1.1 Sintesis Oksida Perovskit LSCF 6428



## 1.2 Uji Aktivitas Katalitik



\*)Serbuk katalis: LSCF 6428, LSCF 6428-NiO,  
dan LSCF 64280CeO<sub>2</sub>

## 2. Perhitungan

### 2.1 Massa Prekursor yang Digunakan

Diketahui:

$$\text{Mr La}_2\text{O}_3 : 325,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Mr SrCO}_3 : 147,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Mr Co}_3\text{O}_4 : 240,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Mr Fe}_2\text{O}_3 : 159,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

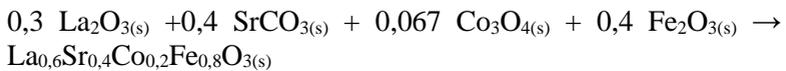
Target produk yang diinginkan adalah 25 gram.

Ditanya:

Berapakah massa reaktan yang diperlukan untuk sintesis LSCF 6428?

Penyelesaian:

Persamaan stoikiometri LSCF 6428:



Perhitungan Mr LSCF 6428:

$$\text{Mr} = 0,6(\text{Ar La}) + 0,4(\text{Ar Sr}) + 0,2(\text{Ar Co}) + 0,8(\text{Ar Fe}) + 3(\text{ArO})$$

$$\text{Mr} = 0,6(138,91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 0,4(87,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 0,2(58,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 0,8(55,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + 3(15,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\text{Mr} = 222,80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Perhitungan mol LSCF 6428:

$$\begin{aligned} \text{mol} &= \frac{\text{massa LSCF 6428}}{\text{Mr LSCF 6428}} \\ &= \frac{25 \text{ g}}{222,80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,112 \text{ mol} \end{aligned}$$

Perhitungan massa reaktan yang diperlukan:

$$\begin{aligned}\text{La}_2\text{O}_3 &= 0,3 \times \text{mol LSCF 6428} \times \text{Mr La}_2\text{O}_3 \\ &= 0,3 \times 0,112 \text{ mol} \times 325,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 10,97 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{La}_2\text{O}_3 &= 0,3 \times \text{mol LSCF 6428} \times \text{Mr La}_2\text{O}_3 \\ &= 0,3 \times 0,112 \text{ mol} \times 325,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 10,97 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{SrCO}_3 &= 0,4 \times \text{mol LSCF 6428} \times \text{Mr SrCO}_3 \\ &= 0,4 \times 0,112 \text{ mol} \times 147,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 6,62 \text{ g}\end{aligned}$$

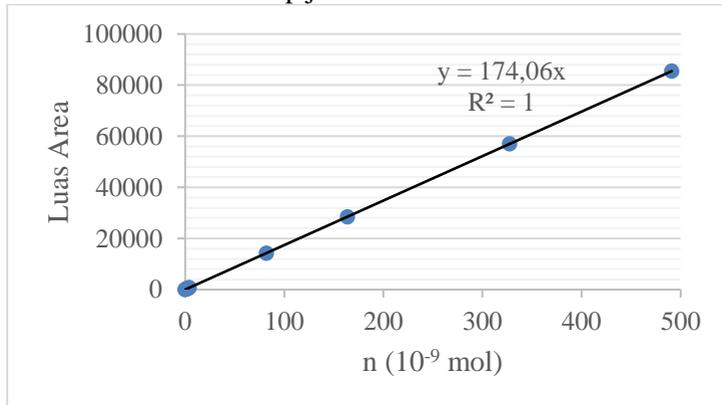
$$\begin{aligned}\text{Co}_3\text{O}_4 &= 0,067 \times \text{mol LSCF 6428} \times \text{Mr Co}_3\text{O}_4 \\ &= 0,067 \times 0,112 \text{ mol} \times 240,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 1,80 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0,4 \times \text{mol LSCF 6428} \times \text{Mr Fe}_2\text{O}_3 \\ &= 0,4 \times 0,112 \text{ mol} \times 159,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 7,16 \text{ g}\end{aligned}$$

## 2.2 Mol CH<sub>4</sub>

Diketahui:

Kurva luas area terhadap jumlah mol



Persamaan kurva kalibrasi CH<sub>4</sub> :  $y = 174,06x$   
Luas *peak area* :  $y = 36194,5$

Ditanya:

Berapakah mol CH<sub>4</sub>?

Penyelesaian:

Mol CH<sub>4</sub> = x

$$\text{mol metana} = \frac{36194,5}{174,06} = 207,94 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

Berikut hasil perhitungan mol CH<sub>4</sub> pada masing-masing komposisi katalis pada suhu 600 °C dengan variasi waktu, ditampilkan pada tabel berikut:

Tabel 1. Mol CH<sub>4</sub> dalam produk reaksi reduksi

No.	Katalis	Waktu (jam)	Hasil Analisis CH <sub>4</sub>	
			Luas Area (y)	n (10 <sup>-9</sup> mol)
1	LSCF 6428	1	36194,5	207,94
		2	35660,2	204,87
		3	36252,2	208,27
		5	35643,6	204,78
2	LSCF 6428- CeO <sub>2</sub>	1	35320	202,92
		2	35886,9	206,18
		3	36055,4	207,14
		5	33169,3	190,56
3	LSCF 6428- NiO	1	36323,2	208,68
		2	33737	193,82
		3	36016,8	206,92
		5	36959,2	212,34

### 2.3 Konversi CH<sub>4</sub>

Diketahui:

Mol CH<sub>4</sub> (10%) awal : 409,84 × 10<sup>-9</sup> mol

Mol CH<sub>4</sub> akhir : 207,94 × 10<sup>-9</sup> mol

Ditanya:

Berapakah konversi CH<sub>4</sub>?

Penyelesaian:

$$\text{Konversi CH}_4 = \frac{\text{mol CH}_4 \text{ awal} - \text{mol CH}_4 \text{ akhir}}{\text{mol CH}_4 \text{ awal}} \times 100\%$$

$$\text{Konversi CH}_4 = \frac{409,84 \times 10^{-9} - 207,94 \times 10^{-9}}{409,84 \times 10^{-9}} \times 100\%$$

$$\text{Konversi CH}_4 = 49,26 \%$$

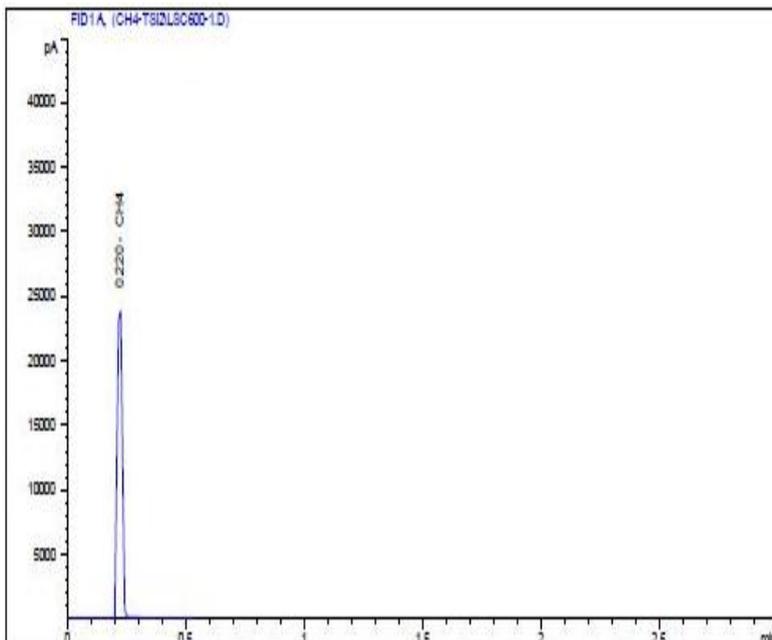
Berikut hasil perhitungan konversi metana pada masing-masing katalis pada suhu 600 °C dengan variasi waktu, ditampilkan pada tabel berikut:

Tabel 2. Konversi metana pada variasi waktu reaksi reduksi

No.	Katalis	Waktu (jam)	CH <sub>4</sub> awal (10 <sup>-9</sup> mol)	CH <sub>4</sub> akhir (10 <sup>-9</sup> mol)	Konversi (%)
1	LSCF 6428	1	409,84	207,94	49,26
		2	409,84	204,87	50,01
		3	409,84	208,27	49,18
		5	409,84	204,78	50,03
2	LSCF 6428-CeO <sub>2</sub>	1	409,84	202,92	50,49
		2	409,84	206,18	49,69
		3	409,84	207,14	49,46
		5	409,84	190,56	53,50
3	LSCF 6428-NiO	1	409,84	208,68	49,08
		2	409,84	193,82	52,71
		3	409,84	206,92	49,51
		5	409,84	212,34	48,19

### 3. Hasil Analisis GC

- ❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428 jam ke-1 hingga 1,5; suhu reaksi 600 °C

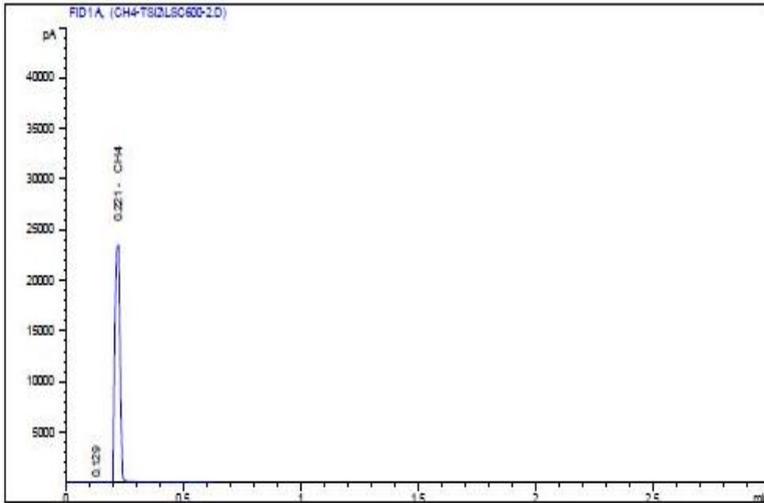


PORAPLOT-Q04-100uL

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.220	BB S+	3.61945e4	1.42640	5.16278e4		CH4
Totals :				5.16278e4		

- ❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428 jam ke-2 hingga 2,5; suhu reaksi 600 °C

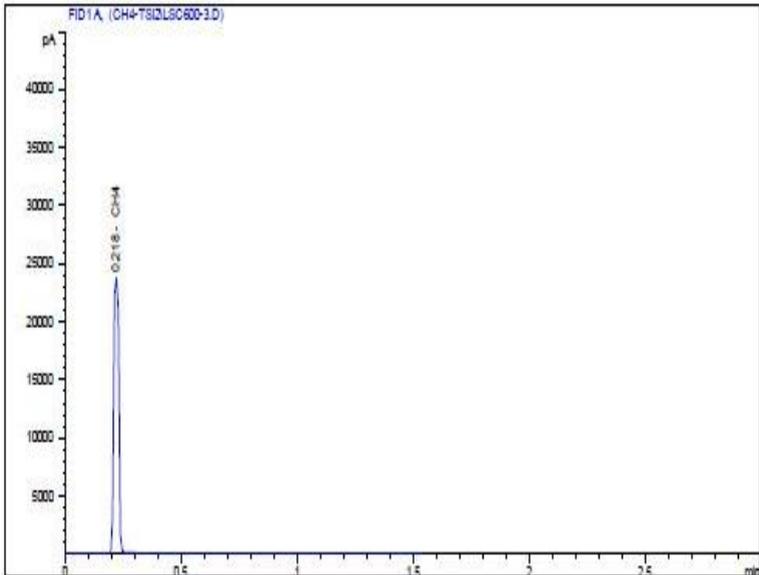


FORAPLOT-Q04-100uL

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.221	VB S+	3.56602e4	1.42639	5.08655e4		CH4
Totals :				5.08655e4		

- ❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428 jam ke-3 hingga 3,5; suhu reaksi 600 °C

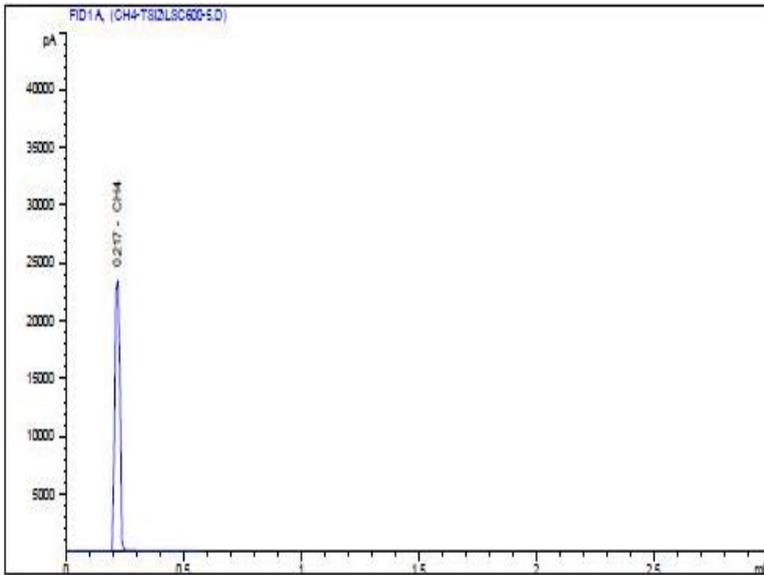


PORAPLOT-Q04-100uL

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.218	PB S+	3.62522e4	1.42640	5.17101e4		CH4
Totals :				5.17101e4		

- ❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428 jam ke-5 hingga 5,5; suhu reaksi 600 °C

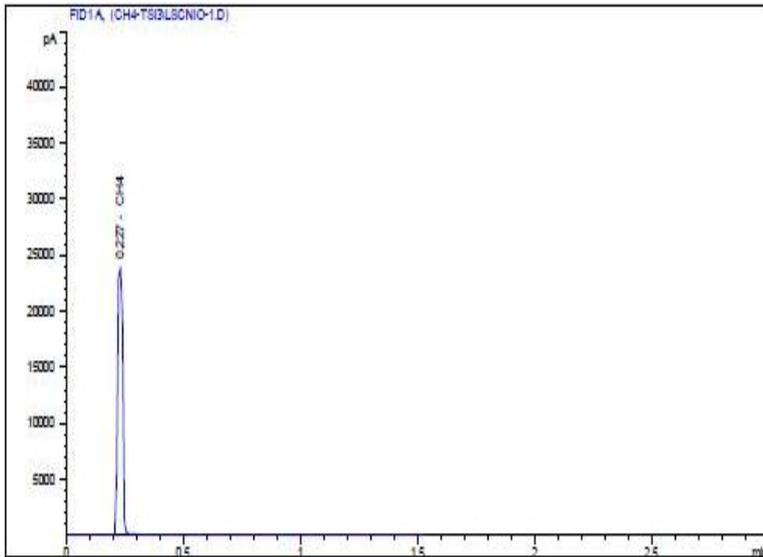


PORAPLOT-Q04-100uL

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.217	BB S+	3.56436e4	1.42639	5.08419e4		CH4
Totals :				5.08419e4		

- ❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428-NiO jam ke-1 hingga 1,5; suhu reaksi 600 °C

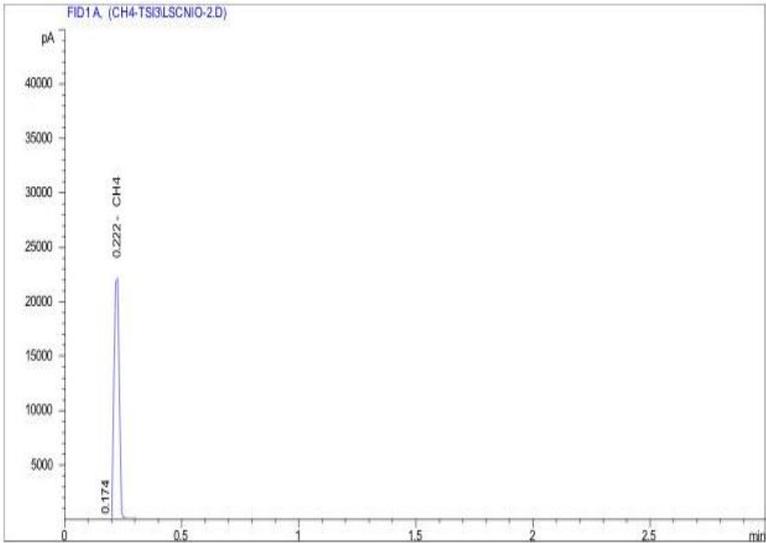


PORAPLOT-Q04-100uL

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.227	PB S+	3.63232e4	1.42640	5.18114e4		CH4
Totals :				5.18114e4		

❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428-NiO jam ke-2 hingga 2,5; suhu reaksi 600 °C

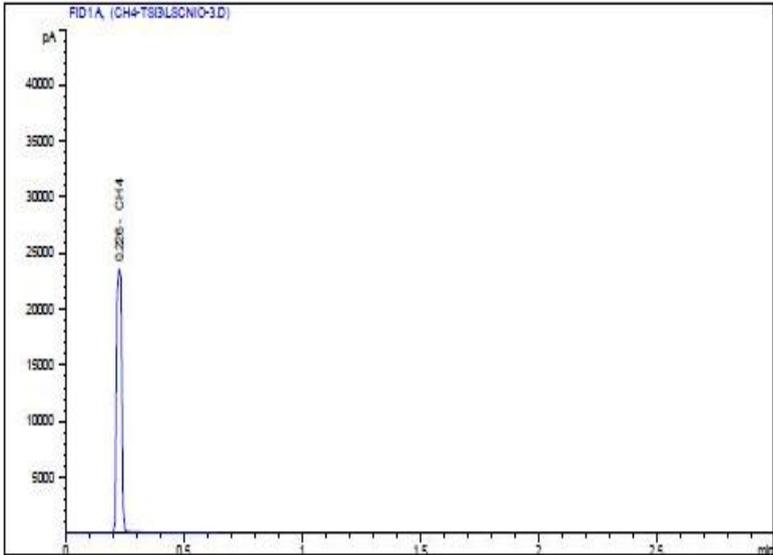


PORAPLOT-Q04-100uL

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.222	VB S+	3.37370e4	1.42637	4.81216e4		CH4
Totals :				4.81216e4		

- ❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428-NiO jam ke-3 hingga 3,5; suhu reaksi 600 °C

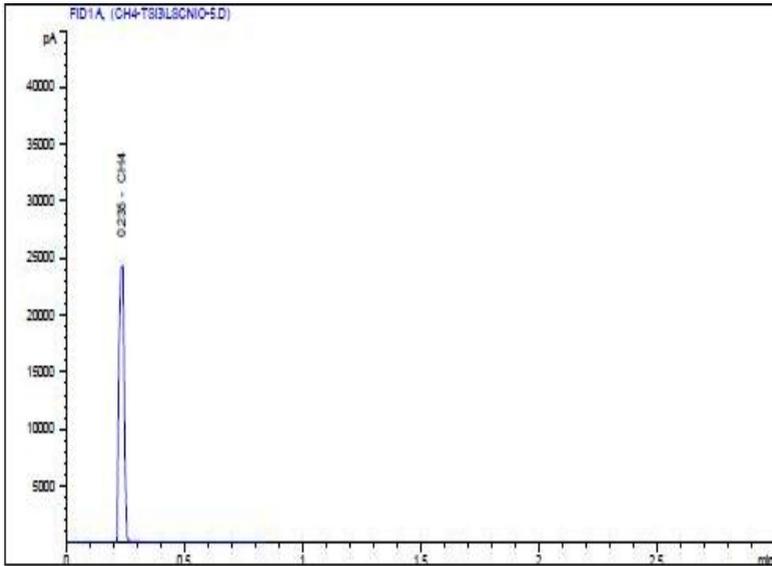


PORAPLOT-Q04-100uL

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.226	PB S+	3.60168e4	1.42640	5.13742e4		CH4
Totals :				5.13742e4		

- ❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428-NiO jam ke-5 hingga 5,5; suhu reaksi 600 °C

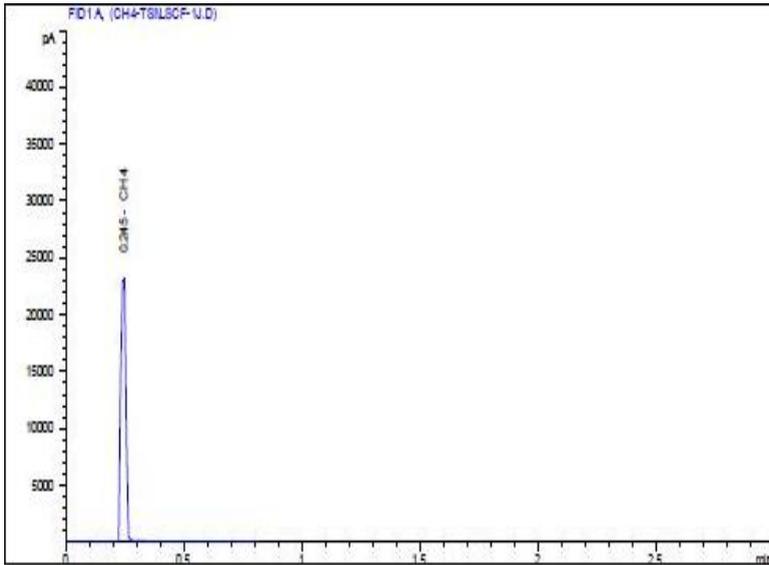


PORAPLOT-Q04-100uL

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.235	BB S+	3.69592e4	1.42641	5.27188e4		CH4
Totals :				5.27188e4		

- ❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> jam ke-1 hingga 1,5; suhu reaksi 600 °C

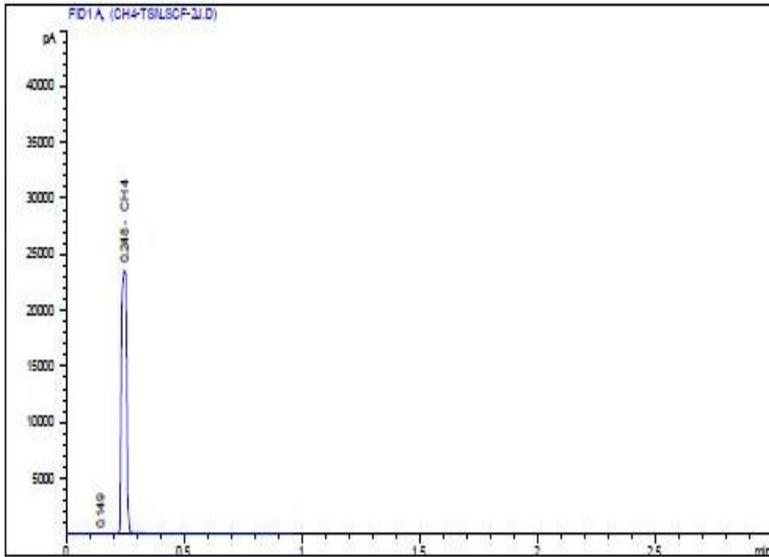


PORAPLOT-Q04-100uL

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.245	PE S+	3.53200e4	1.42639	5.03801e4		CH4
Totals :				5.03801e4		

- ❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> jam ke-2 hingga 2,5; suhu reaksi 600 °C

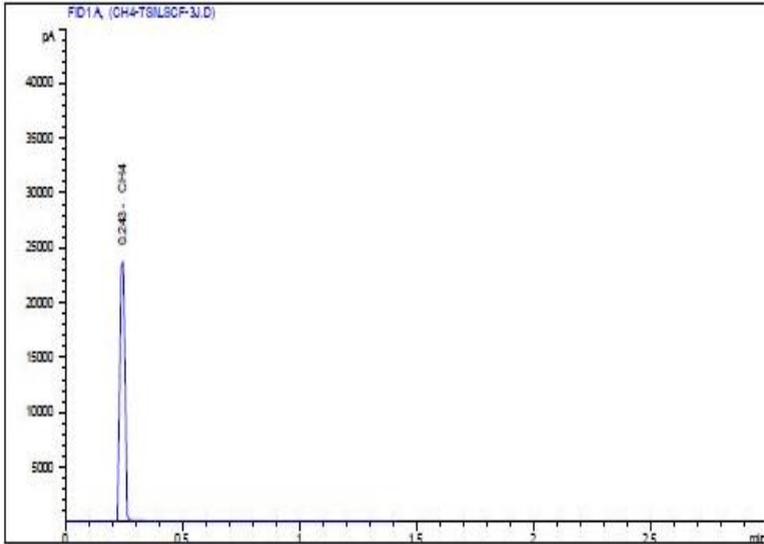


FORAFLOT-Q04-100uL

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.248	BB S+	3.58869e4	1.42640	5.11889e4		CH4
Totals :				5.11889e4		

- ❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> jam ke-3 hingga 3,5; suhu reaksi 600 °C

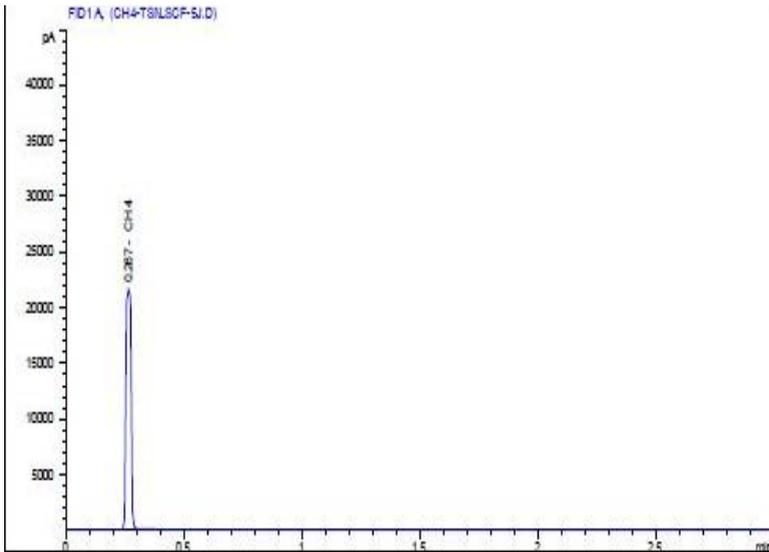


PORAPLOT-Q04-100uL

```

=====
Signal 1: FID1 A,
RetTime  Type      Area      Amt/Area  Amount  Grp  Name
 [min]    [pA*s]          [ppm]
-----|-----|-----|-----|-----|-----
 0.243  PB S+  3.60554e4  1.42640  5.14294e4  CH4
Totals :                               5.14294e4
  
```

- ❖ Kromatogram CH<sub>4</sub> dari katalis LSCF 6428-CeO<sub>2</sub> jam ke-5 hingga 5,5; suhu reaksi 600 °C



PORAPLOT-Q04-100uL

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
0.267	PB S+	3.31693e4	1.42637	4.73116e4		CH4
Totals :				4.73116e4		

## BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Fitri Nur Ariyanti dilahirkan di Kediri, 5 Oktober 1994. Penulis merupakan seorang anak dari pasangan Bejan Priyanto dan Siti Mu'arofah (almh.). Pendidikan yang ditempuh penulis antara lain SD Negeri 1 Kras, SMP Negeri 1 Kras dan SMA Negeri 4 Kota Kediri. Pada tahun 2013, penulis resmi diterima di Departemen Kimia FMIPA ITS melalui jalur SNMPTN Bidik Misi dengan NRP 1413100028. Selain disebutkan dengan hal-hal akademik, semasa kuliah penulis aktif dalam kegiatan remaja masjid di Keputih Tegal Bhakti dan aktif di beberapa organisasi kampus antara lain sebagai staff *Department Research and Technology* HIMKA FMIPA ITS dan Sekretaris Umum UKM Penalaran ITS pada periode 2014-2015, anggota Departemen Keilmiahan UKM Penalaran pada periode 2015-2016. Penulis juga berkesempatan sebagai asisten dosen mata kuliah Wawasan Teknologi dan Komunikasi Ilmiah (WTKI) sejak semester genap 2016 hingga semester genap 2017 dan diamanahi sebagai wakil koordinator asisten dosen WTKI pada semester genap 2017. Penulis juga berkesempatan melaksanakan kerja praktik di "Pusat Pengembangan Sumber Daya Manusia, Minyak, dan Gas Bumi (PPSDM Migas) pada periode Agustus 2016 dengan tugas khusus di bagian Laboratorium Minyak Bumi. Penulis merupakan salah satu anggota grup penelitian *Material for Energy and Environment* di bawah bimbingan Hamzah Fansuri, Ph.D. dan Ir. Endang Purwanti, S. M.T. penulis dapat dihubungi melalui email [fitriarya80@gmail.com](mailto:fitriarya80@gmail.com).

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*