

PREPARASI DAN KARAKTERISASI KATALIS Ni, Co YANG DIEMBANKAN PADA ZEOLIT-ZCP-50 MENGGUNAKAN METODE MATRIK POLIMER

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE-ZCP-50 SUPPORTED Ni, Co CATALYSTS BY USING POLYMER-MATRIX METHOD

Rodiansono^{*1)}, Chairul Irawan²⁾, Dwi Rasy Mujiyanti¹⁾

¹⁾Program Studi Kimia FMIPA UNLAM Jl. Unlam III Kampus Unlam Banjarbaru Kalimantan Selatan,

²⁾Program Studi Teknik Kimia FT UNLAM Jl. A. Yani Km 35.8 Kampus Unlam Banjarbaru

^{*)}Corresponding author: rodian_ch@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan preparasi katalis Ni, Co, dan kombinasinya (Ni-Co) yang diembankan pada hybrid zeolite-ZCP-50 menggunakan metode matrik polimer PEG-6000. Katalis hasil preparasi dikarakterisasi meliputi keasaman (ammonia dan pyridine), luas permukaan, volume pori menggunakan metode adsorpsi isotermal N₂ (BET), difraksi sinar-X (XRD) and SEM (scanning electron microscopy).

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa katalis logam Ni, Co dan Ni-Co telah berhasil dipreparasi menggunakan metode matrik polimer dengan tingkat keasaman tertinggi pada Co/zeolite-ZCP-50 (*monometallic*), dan Ni-Co/zeolite-ZCP-50 untuk katalis *bimetallic*. Penambahan ZCP-50 pada zeolit memberikan kontribusi yang besar pada luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori. Tingkat dispersi logam pada permukaan padatan pengemban zeolite-ZCP-50 lebih baik dibandingkan dengan zeolite asal.

Kata kunci: katalis, Ni dan Co, zeolit, ZCP-50, pengemban hybrid

ABSTRACT

The Preparation of Ni, Co, and the combination of both (Ni-Co) catalysts which were impregnated to the hybrid zeolite-ZCP-50 by using the method of polymer matrix PEG-6000 has been conducted. The characterization of catalysts included acidity (ammonia and pyridine), surface area, pore volume, which were determined by isothermal adsorption method N₂ (BET), X – ray diffraction (XRD) and SEM (scanning electron microscopy) methods.

The results of characterization showed that metal catalyst Ni, Co and Ni-Co were successfully prepared by using polymer matrix method, where the highest acidity level was for Co/zeolite-ZCP-50 (*monometallic*), and Ni-Co/zeolite-ZCP-50 for *bimetallic catalyst*. The addition of ZCP-50 to the zeolite resulted a significant contribution in the specific surface area, the average pore radius, and total pore volume. The dispersion level of metal into the surface of impregnated ZCP-50-zeolit solid is better than the unmodified zeolite.

Keywords: catalyst, Ni and Co, zeolite, ZCP-50, hybrid support

PENDAHULUAN

Indonesia memiliki cadangan zeolit alam cukup besar yang tersebar disekitar 50 lokasi, dengan kandungan utama berupa zeolit tipe mordenit dan clinoptilolite. Salah satu sumber zeolit alam terdapat di Wonosari, Gunung Kidul, Yogyakarta. Zeolit alam ini mengandung zeolite tipe mordenite sekitar 44,7%. [1]. Zeolit alam juga telah digunakan sebagai padatan pendukung untuk pembuatan katalis bifungsional [logam/pengemban]. Beberapa katalis logam/zeolite alam yang telah dilaporkan seperti Ni/zeolite alam [2], Cr/zeolite alam [3], NiMo/zeolite alam [4]. Katalis-katalis tersebut dibuat menggunakan metode impregnasi basah [*incipient-wet impregnation*], dimana kontrol dispersi logam pada permukaan pengemban sangat sulit [5]. Walaupun memiliki kelemahan pada dispersi logam yang rendah, akan tetapi metode ini tetap merupakan metode yang paling banyak digunakan.

Katalis dengan tingkat dispersi tinggi akan memiliki kinerja yang lebih baik. Beberapa metode telah dikembangkan untuk mendapatkan katalis dengan tingkat dispersi yang tinggi. Salah satu metode tersebut adalah metode matrik polimer. Metode ini telah cukup dikenal dikalangan ahli nanomaterial, karena dengan metode ini akan lebih mudah mengontrol dispersi logam pada matrik polimer. Selanjutnya

polimer tersebut dapat didekomposisi pada temperatur kalsinasi [6].

Dalam artikel ini akan diuraikan tentang preparasi Ni, Co, dan kombinasinya yang diembankan pada campuran zeolite-ZCP-50 menggunakan metode matrik polimer PEG 6000 berdasarkan metode yang diajukan oleh Neftali et.al [7]. Karakterisasi katalis meliputi kristalinitas menggunakan difraksi sinar-X, luas permukaan spesifik, jejari pori, dan volume total pori menggunakan adsorpsi gas N₂ (metode BET), dispersi logam pada permukaan padatan pendukung menggunakan SEM.

METODOLOGI

Preparasi katalis

Sebanyak 10,49 gram PEG 6000 dicampur dengan aquades dalam gelas beaker dan dipanaskan sambil diaduk hingga menjadi campuran yang homogen. Larutan garam nikel dari Ni(NO₃)₂·6H₂O dalam aquades dan zeolite-ZCP-50 dimasukkan dan dilanjutkan dengan penguapan hingga uap airnya tinggal sedikit. Hasilnya kemudian dituang ke dalam cawan porselin dan dikeringkan dalam oven pada temperatur sekitar 120°C selama 1 jam. Padatan yang diperoleh selanjutnya dikalsinasi dalam tungku/*furnace* pada temperatur 400-800°C selama 3 jam. Prosedur yang sama diterapkan untuk logam Co dan kombinasinya.

Karakterisasi katalis

Karakterisasi katalis meliputi penentuan jumlah situs asam dan kekuatan situs asam menggunakan metode gravimetri dengan piridin dan NH_3 sebagai basa adsorbatnya. Penentuan kekuatan situs asam katalis secara kualitatif menggunakan spektroskopi inframerah (IR). Penentuan luas permukaan spesifik, rerata jejari dan volume total pori menggunakan metode Brunauer-Emmet-Teller (BET). Dispersi logam menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*), dan kristalinitas menggunakan difraksi sinar-X.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Keasaman Katalis

Dalam penelitian ini keasaman katalis dikategorikan menjadi dua yaitu jumlah situs asam dan kekuatan situs asam. Penentuan jumlah situs asam dengan amoniak sebagai basa adsorbat

memberikan jumlah situs asam total katalis dengan asumsi bahwa ukuran molekul NH_3 yang kecil memungkinkan masuk sampai ke dalam pori-pori katalis. Jumlah situs asam dengan piridin sebagai basa adsorbatnya merupakan jumlah situs asam permukaan dengan asumsi bahwa ukuran molekul piridin yang relatif besar sehingga hanya dapat terikat pada permukaan. Hasil penentuan jumlah situs asam masing-masing katalis disajikan pada [Tabel 1](#).

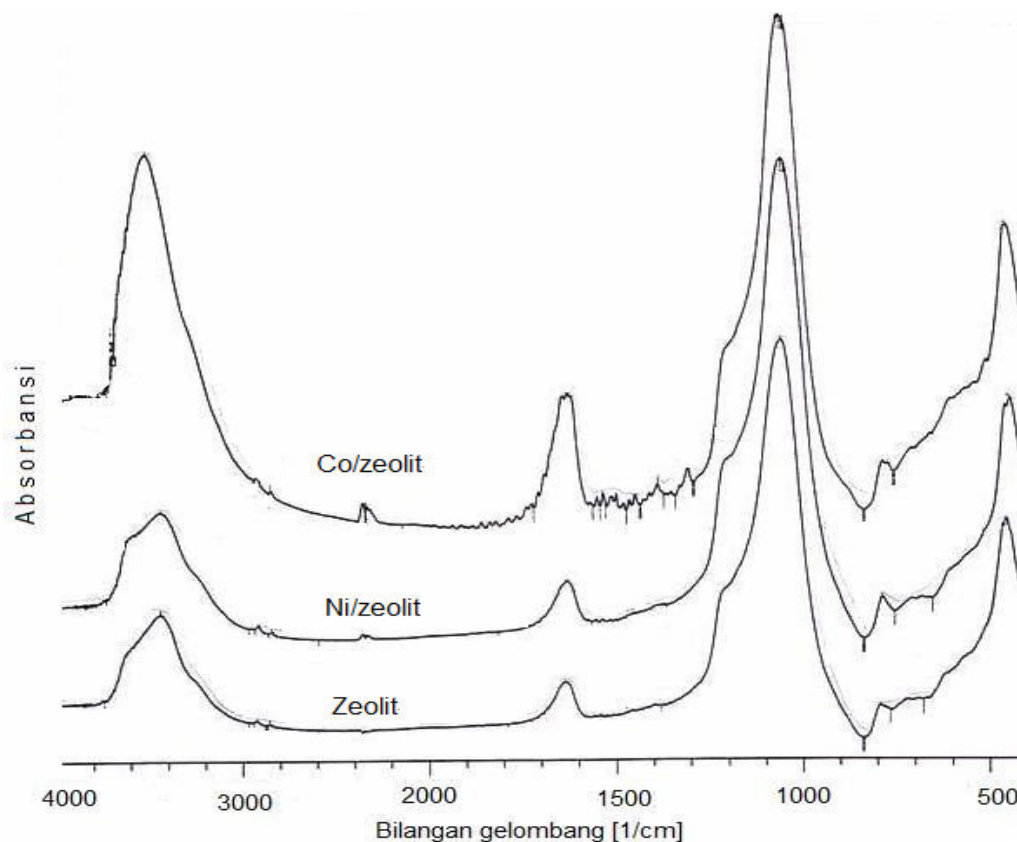
Kekuatan situs asam dianalisis menggunakan spektroskopi inframerah (IR) terhadap padatan katalis yang telah diadsorpsikan uap piridin pada temperatur kamar. Kekuatan situs asam secara kualitatif dapat diketahui dari puncak serapan pada daerah bilangan gelombang yang karakteristik, berdasarkan panduan yang diajukan oleh Tanabe (1981) [\[8\]](#).

Tabel 1. Keasaman katalis yang dibuat dengan metode matriks polimer

No.	Katalis	Ammonia [NH_3], mmol/g	Pyridin (py), mmol/g
1.	Zeolit	2,55	0,52
2.	Zeolite-ZCP-50	2,87	0.63
3.	Ni/zeolit	3,16	0,56
4.	Co/zeolit	3,62	0,52
5.	Co/zeolit-ZCP-50	5,78	0,74
6.	Ni/zeolit-ZCP-50	5,30	0.96
7.	NiCo/zeolit	4,84	0,67
8.	NiCo/zeolit-ZCP-50	6,03	0,85

Seperti terlihat pada Tabel 1, penambahan ZCP-50 meningkatkan jumlah keasaman zeolite yang cukup signifikan baik menggunakan ammonia maupun piridin sebagai basa adsorbatnya. Kenaikan pada jumlah keasaman menggunakan piridin, relatif lebih besar dibandingkan menggunakan ammonia sebagai basa adsorbatnya. Hal ini diperkirakan karena kemungkinan molekul piridin untuk mencapai situs aktif dari padatan zeolite-ZCP-50 lebih besar dibandingkan dengan zeolite asal. Jika dibandingkan dengan ukuran luas permukaan spesifik dan ukuran jejari pori rerata, hasil pengukuran jumlah

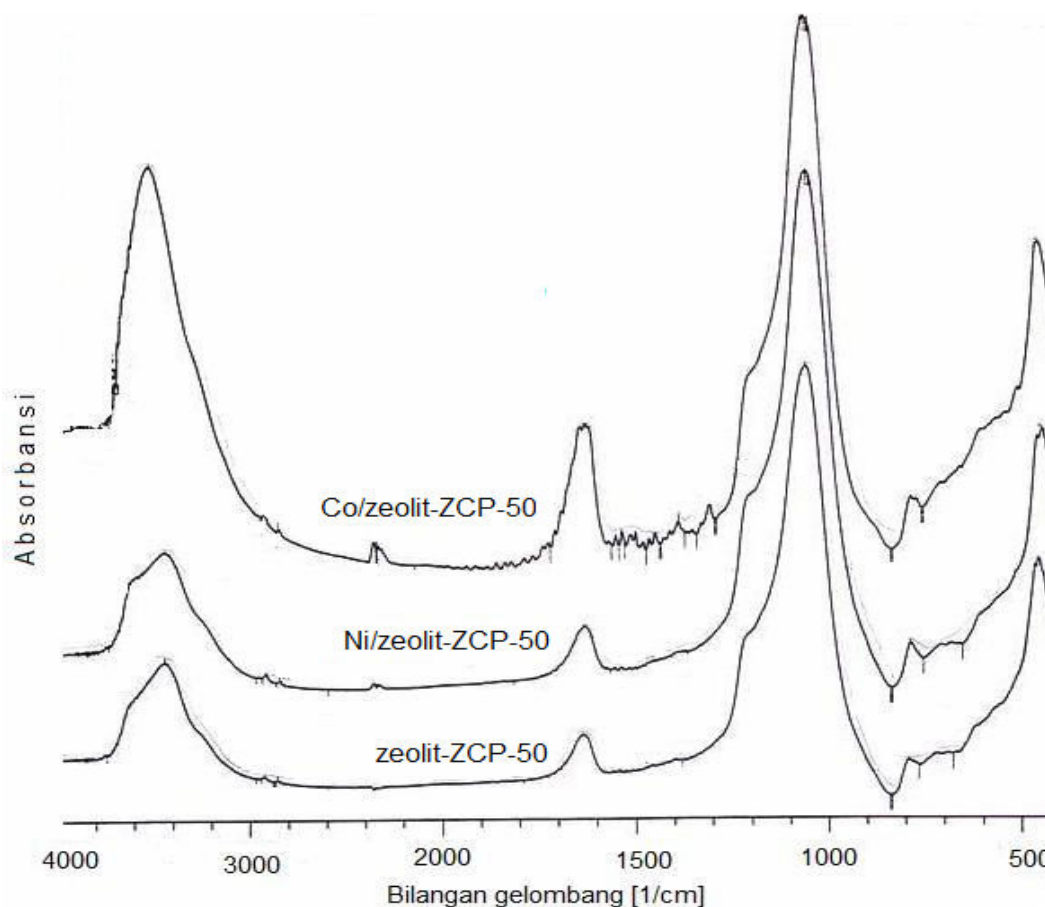
keasaman ini bersesuaian. Akan tetapi dalam penelitian ini data yang tersedia tidak cukup memadai untuk menentukan jenis situs asam yang terdapat pada permukaan zeolite maupun zeolite-ZCP-50. Berdasarkan laporan penelitian [Datka et.al \[9\]](#), situs asam yang terdapat pada permukaan zeolit maupun zeolit-ZCP-50 terdiri dari situs asam Bronsted dan Lewis. [Tanabe \[8\]](#) melaporkan bahwa pada daerah pita serapan yang spesifik, maka dapat diperkirakan jenis situs asam zeolite yang berinteraksi dengan adsorbat, bahkan jenis interaksi dan kekuatannya dapat ditentukan.



Gambar 1. Spektra IR adsorpsi uap piridin untuk katalis zeolite, Ni/zeolite, Co/zeolit

Dalam rangka untuk meningkatkan jumlah keasaman katalis maka salah satu cara yang dilakukan adalah dengan mengembangkan logam transisi tertentu yaitu logam Ni dan Co dan kombinasinya Ni-Co. Seperti terlihat pengembangan logam Ni, Co dan kombinasinya Ni-Co meningkatkan jumlah keasaman masing – masing katalis yang cukup signifikan, baik yang diukur menggunakan ammonia maupun piridin sebagai basa adsorbatnya. Data menunjukkan bahwa jenis logam yang diembankan mempengaruhi jumlah

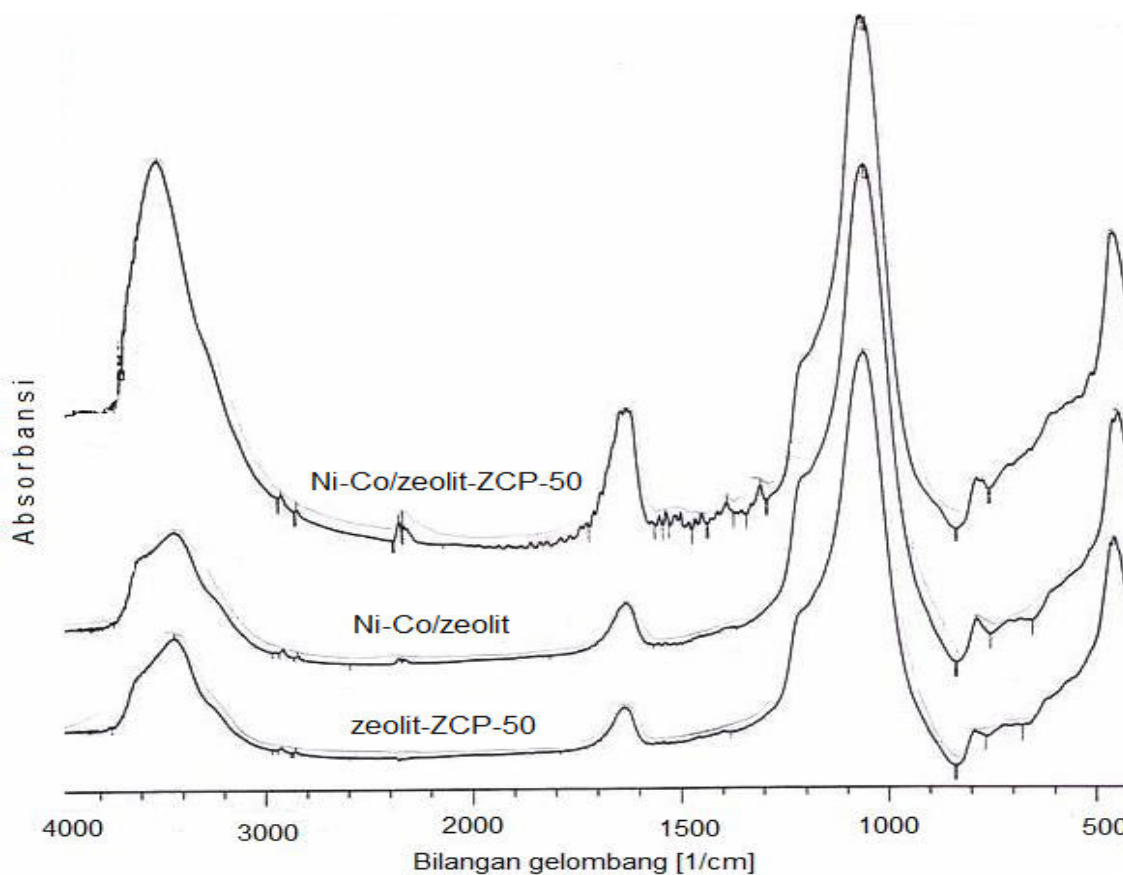
keasaman yang dihasilkan. Secara alamiah setiap logam baik sebagai logam dengan bilangan oksidasi (0) maupun sebagai oksida (+1,+2,+3) akan memiliki karakteristik yang berbeda. Kenaikan jumlah keasaman tertinggi untuk katalis *monometallic* dicapai oleh katalis Co/zeolite-ZCP-50 (entry 5) dengan jumlah keasaman 5,78 mmol/g (NH_3) dan 0,74 mmol/g (piridin). Sementara untuk katalis bimetallic, jumlah keasaman tertinggi dicapai oleh katalis Ni-Co/zeolite-ZCP-50.



Gambar 2. Spektra IR adsorpsi uap piridin untuk katalis zeolite-ZCP-50, Ni/zeolit-ZCP-50 dan Co/zeolit-ZCP50

Gambar 1, 2 dan 3 menampilkan spektra IR hasil adsorpsi uap piridin pada semua katalis yang telah dipreparasi. Spektra IR menunjukkan beberapa puncak serapan yang kuat untuk hampir semua katalis yaitu pada daerah bilangan gelombang 1635,5-1639,4 cm^{-1} dan beberapa puncak serapan yang lemah di daerah 1396,4-1542,9 cm^{-1} . Menurut Tanabe [8], puncak serapan hasil interaksi antara piridin dengan situs asam Brönsted muncul

pada daerah bilangan gelombang 1485-1500, 1540, ~1620, dan ~1640 cm^{-1} . Puncak serapan hasil interaksi antara piridin dengan situs asam Lewis muncul pada daerah bilangan gelombang 1447-1460, 1488-1503, ~1580, dan 1600-1633 cm^{-1} . Hasil interaksi antara piridin dalam bentuk ikatan hidrogen, puncak serapannya akan muncul pada daerah bilangan gelombang 1400-1447, 1485-1490 dan 1580-1600 cm^{-1} .



Gambar 3. Spektra IR adsorpsi uap piridin untuk katalis Ni-Co/zeolit dan Ni-Co/zeolit-ZCP50

Data hasil penentuan jumlah situs asam untuk masing-masing katalis

memiliki pola yang sama, baik menggunakan amoniak maupun piridin

sebagai basa adsorbatnya. Secara umum pengembangan logam Ni atau Co serta kombinasinya dan penambahan oksida ZCP-50, jika dibandingkan dengan zeolit alam aktif meningkatkan keasaman yang cukup signifikan. Hal ini dapat dipahami dari sifat logam Ni, Co atau Ni-Co yang terdispersi dipermukaan dan di dalam pori-pori zeolit alam aktif yang memiliki orbital *d* kosong atau terisi setengah penuh, yang efektif menerima pasangan elektron dari basa adsorbat. Sumbangan jumlah situs asam logam Ni, Co atau Ni-Co merupakan situs asam Lewis. Hegedus *et al.* [10] mengemukakan bahwa pada permukaan katalis oksida logam seperti zeolit terdiri dari atom oksigen, gugus hidroksil, dan sejumlah atom logam yang tidak diketahui. Sifat kimia spesies ini berinteraksi dengan logam pengembangan yang kekuatannya dipengaruhi oleh jumlah lokalisasi muatan. Anion oksigen yang memiliki tingkah laku sebagai basa Lewis, logam berkelakuan sebagai asam

Lewis dan gugus hidroksil dapat berkelakuan sebagai asam atau basa. Kekuatan dan konsentrasi permukaan situs asam dan basa tergantung pada ikatan logam-oksigen (M-O), oksida asam memiliki ikatan kovalen sedangkan oksida basa memiliki ikatan ion.

Luas Permukaan Spesifik, Rerata Jejari Pori dan Volume Total Pori

Sumbangan pengembangan zeolit-Y [ZCP-50] cukup dominan terhadap luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori. Pengembangan logam tunggal maupun bimetal tidak mempengaruhi secara signifikan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume pori. Perubahan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume pori berkaitan erat dengan kemampuan katalis dalam mengadsorp molekul-molekul reaktan. Proses adsorpsi ini akan menentukan efektifitas proses katalisis secara keseluruhan.

Tabel 2. Luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori katalis yang dibuat dengan metode matriks polimer [PEG 6000]¹

No.	Katalis	Specific surface area (m ² /g)	Rerata jejari pori (Å)	Volume total pori (m ³ /g)
1.	Co/zeolite	25,96	13,83	18,71
2.	Co/zeolite-ZCP-50	152,53	17,50	99,7
3.	Ni/zeolite	27,23	15,22	17,99
4.	Ni/zeolite-ZCP50	161,78	18,98	101,99
5.	Ni-Co/zeolite	19,86	13,94	13,85
6.	Ni-Co/zeolite-ZCP-50	163,43	16,78	108,5

Zeolite is activated natural zeolite from PT Primazeolita Yogyakarta;

ZCP-50 is Y type of synthetic zeolite was 40%wt to natural zeolite

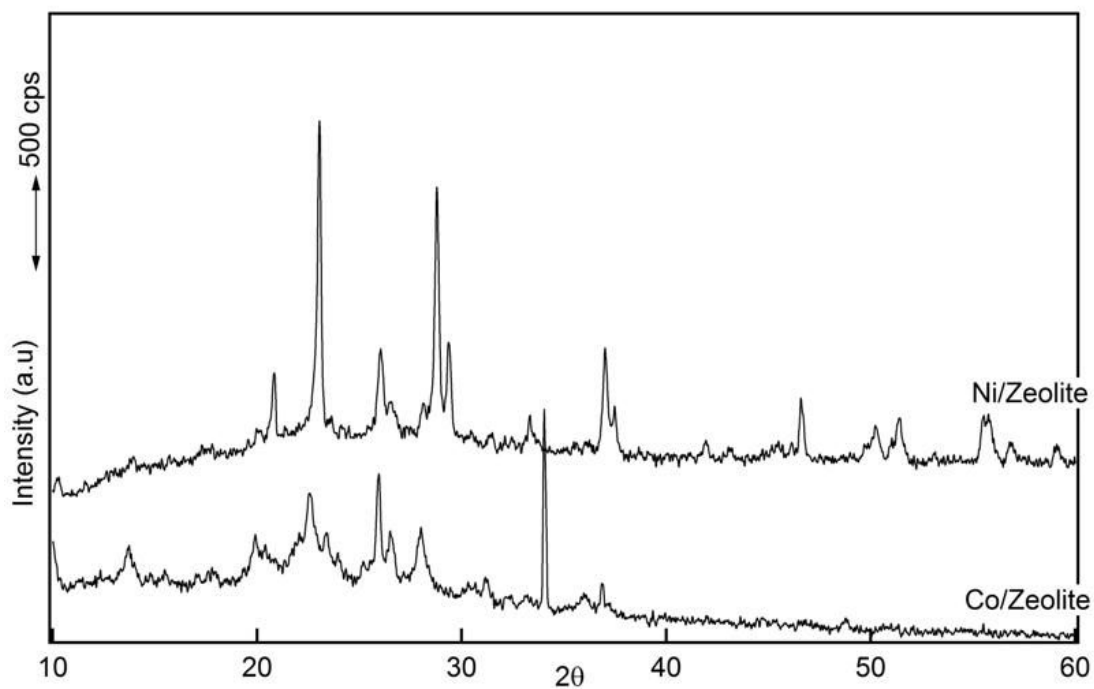
1) Measured using BET method (NOVA Data Analysis Package Ver. 2.00 by Quantachrome Corporation)

Analisis Difraksi sinar-X [XRD]

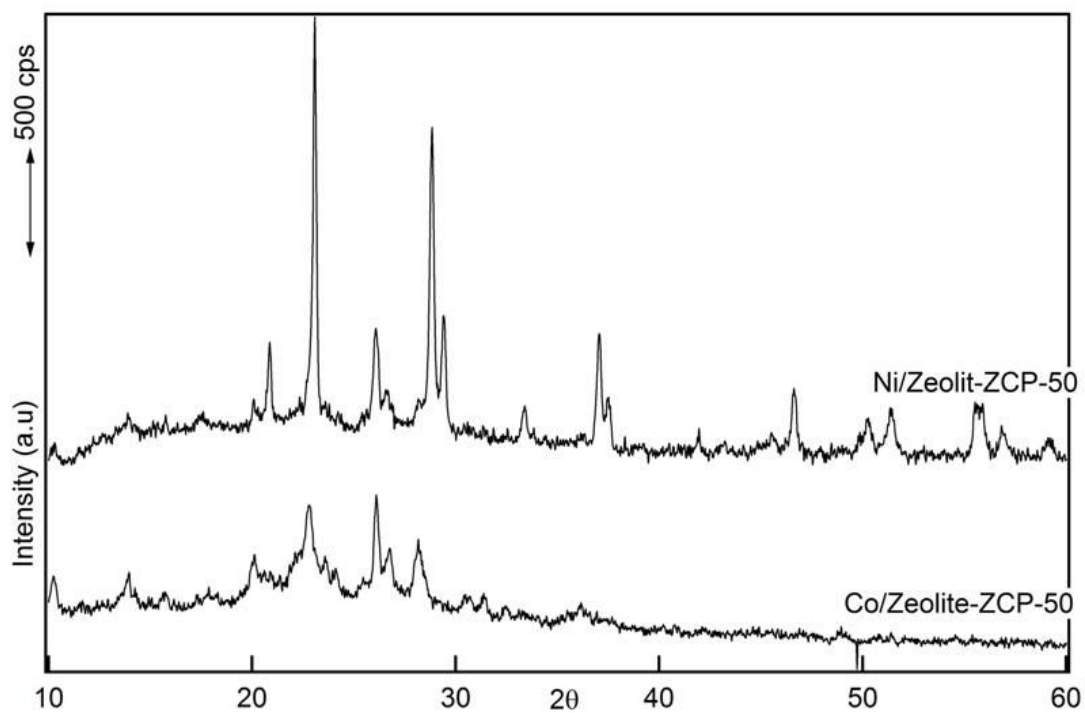
Analisis menggunakan difraksi sinar-X [XRD] dilakukan untuk melihat perubahan yang terjadi pada kristalinitas struktur utama zeolit, ZCP-50 sebelum dan sesudah proses pengembanan, dan proses kalsinasi. Berdasarkan hasil interpretasi dan perbandingan terhadap data standar dari kartu JCPDS, maka dapat dikatakan secara umum bahwa pengembanan dengan metode impregnasi basah pada kondisi biasa tidak terlalu memengaruhi kristalinitas zeolit alam.

Ni/zeolite, Ni/Zeolite-ZCP50 dan Co/zeolite, Co/zeolite-ZCP50

Profil difraktogram katalis logam Co yang diembankan pada zeolite, ZCP-50, dan kombinasinya terlihat pada Gambar 4a dan 4b. Tampak bahwa pengembanan logam Co merubah beberapa puncak pada zeolite dengan intensitas yang menurun. Perubahan yang ekstrim terjadi pada katalis Co/zeolite dan Co/zeolite-ZCP-50 pada daerah 2θ: 34,02 dengan intensitas yang tinggi.



Gambar 4.a Difraktogram katalis Ni/zeolite dan Co/Zelolite

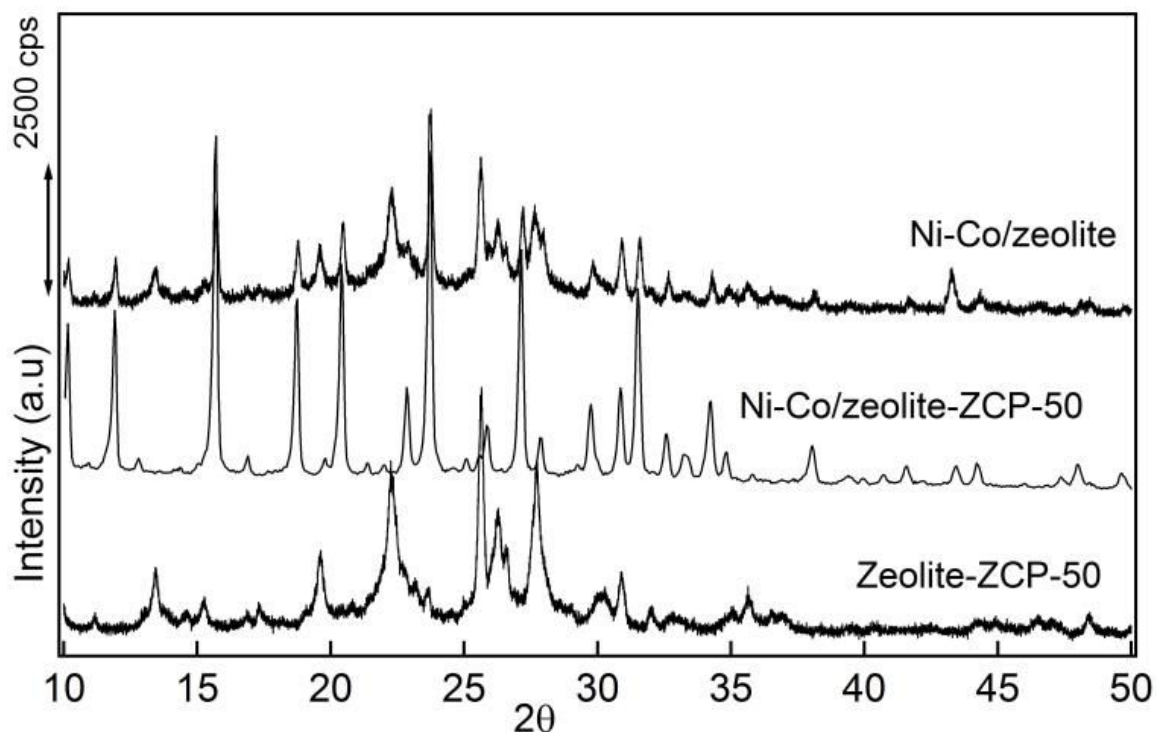


Gambar 4.b Difraktogram katalis Ni/Zelolite-ZCP50 dan Co/Zelolite-ZCP50

Perubahan yang terjadi pada katalis Co/zeolite dan Co/zeolite-ZCP50 diduga karena dalam preparasinya melibatkan asam sitrat yang dapat menyebabkan runtuhnya struktur silika alumina pada kerangka utama zeolite. Dugaan ini masih perlu penelitian lebih lanjut dengan melakukan kajian pengaruh asam sitrat terhadap kerangka silika-alumina zeolite. Kajian yang lain juga dapat dilakukan dengan cara menggunakan asam sitrat sebagai asam dalam proses dealuminasi zeolite untuk mendapatkan zeolite dengan rasio Si/Al yang tinggi.

NiCo/zeolite dan NiCo/Zeolite-ZCP50

Perbandingan perubahan yang terjadi dengan pengembangan logam Ni dan Co ditampilkan pada difraktogram Gambar 5. Terjadi perbedaan yang signifikan antara pengembangan logam Ni dan Co. Pada logam Ni, beberapa puncak dengan intensitas relatif tinggi tetap ada pada zeolite, disertai munculnya puncak-puncak baru dengan intensitas relatif yang lebih rendah. Puncak-puncak utama yang diidentifikasi sebagai mordenite masih terlihat dengan tingkat keteraturan yang tinggi

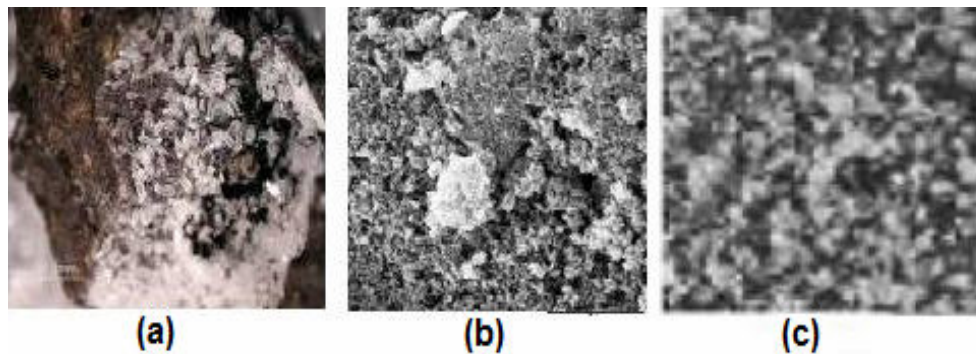


Gambar 5. Difraktogram Ni-Co/zeolite dan Ni-Co/zeolite-ZCP50

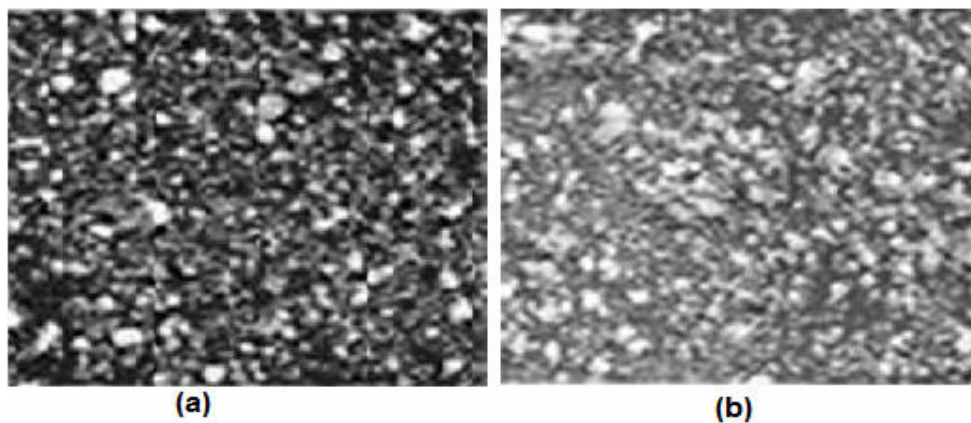
Analisis SEM

Dalam penelitian ini tidak semua sampel dianalisis dengan SEM. Analisis SEM digunakan untuk melihat tingkat dispersi logam yang diembankan pada permukaan zeolite yang dibuat matrik polimer. Gambar 6 [a] dan [b] adalah katalis *monometallic* dari Ni dan Co yang

diembankan pada zeolit dan zeolite-ZCP-50. Dapat dilihat dari Gambar 6 [a], bahwa adanya gumpalan putih yang berkelompok menunjukkan terjadinya penumpukan logam terembankan pada permukaan zeolite. Artinya tingkat dispersi logam Ni dan Co pada permukaan zeolite masih kurang baik.



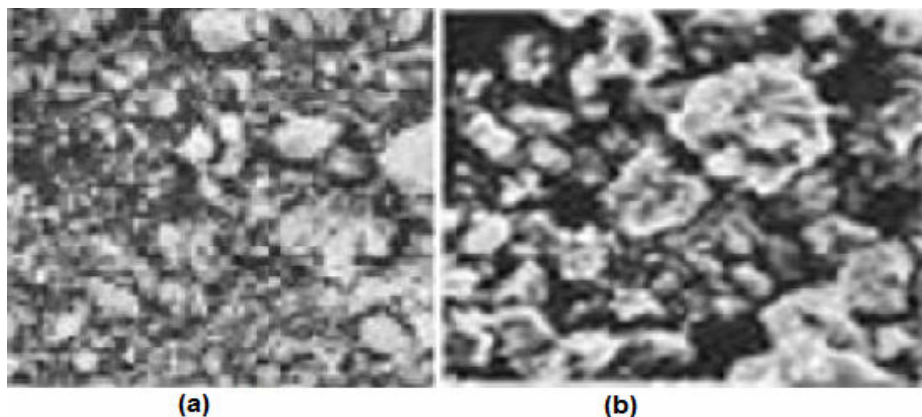
Gambar 6 [a]. Foto SEM [perbesaran 4000x] katalis yang dibuat dengan metode matrik polimer, berturut-turut (a) zeolite alam, (b) Ni/zeolite, dan (c) Co/zeolit



Gambar 6 [b]. Foto SEM [perbesaran 4000x] katalis yang dibuat dengan metode matrik polimer, berturut-turut (a) Ni/zeolite-ZCP-50, dan (b) Co/zeolite-ZCP-50

Gambar 7 menunjukkan gambar SEM untuk katalis bimetal yaitu NiCo/zeolite dan NiCo/zeolite-ZCP-50. Berdasarkan hasil foto SEM dapat dilihat bahwa dispersi logam yang diembankan lebih baik dibandingkan monometal. Hal

ini dapat ditunjukkan oleh adanya gumpalan yang berwarna putih lebih menyebar diseluruh permukaan zeolite. Gumpalan putih tersebut masih besar, sehingga penumpukan logam pada daerah tertentu masih terjadi.



Gambar 7. Foto SEM [perbesaran 4000x] katalis bimetal yang dibuat dengan metode matrik polimer berturut-turut (a) Ni-Co/zeolit dan (b) Ni-Co/zeolite-ZCP-50

KESIMPULAN

1. Katalis logam Ni, Co dan Ni-Co telah berhasil dipreparasi menggunakan metode matrik polimer dengan tingkat keasaman berturut-turut Ni-Co/zeolite-ZCP-50>Co/zeolite-ZCP-50>Ni-Co/zeolite>Co/zeolite>Ni/zeolite>zeolite.
2. Penambahan ZCP-50 pada zeolit memberikan kontribusi yang besar pada luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui Proyek Penelitian Hibah Bersaing tahun 2008.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] S. Syamsiah, I.S. Hadi, 2004, "Adsorption cycles and effect of microbial population on phenol removal using natural zeolite" *Separation and Purification Technology* 34, 125–133
- [2] Trisunaryanti, W., 1991, "*Modifikasi, Karakterisasi dan Pemanfaatan Zeolit Alam*", Tesis-S2, UGM Yogyakarta.

- [3] Is Fatimah, 2002, "Preparasi dan Karakterisasi Ni/Zeolit Alam sebagai Katalis dalam Hidrorengkah Isopropil Benzena, *Prosiding Seminar Nasional Kimia X*, Jurusan Kimia FMIPA UGM Yogyakarta, 11-18
- [4] Nurhadi, M. 1999, "*Pembuatan dan Karakterisasi Katalis Kromium-Zeolit Alam untuk Perengkahan Fraksi Minyak Bumi*", Tesis S-2, UGM Yogyakarta, 1999.
- [5] Rodiansono and Wega Trisunaryanti, 2005, "Activity Test and Regeneration of NiMo/Z Catalyst for Hydrocracking of Plastic Waste Fraction to Gasoline Fraction", *Indo.J.Chem.* 5 (3) 283-289
- [6] Kalangit, H., 1995, "*Pembuatan dan Karakterisasi Nikel-Zeolit sebagai Katalis dalam Proses Oksidasi Langsung n-pentana*", Tesis S-2, UGM, Yogyakarta
- [7] Neftali L.V., Irene T.S. G., Leidne S.S.M., Michael R. N., Edson R. L., Humberto V. F., and Luiz F.D. P., 2008, Synthesis of titania/carbon nanocomposites by polymeric precursor method *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 1897–1904
- [8] Tanabe, K., 1981, "*Solid Acid and Base Catalyst in Catalysis Science and Technology*", John R Anderson and Michael Boudart (eds) Vol. 2, Springer-Link Berlin, 231-273.
- [9] Datka, J., Turek, A.M., Jehng, J.M., and Wachs, I.E., 1992 "Acidic Properties of supported Niobium Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation", *J. Catal.*, 135, 186-199.
- [10] Hegedus, L.L., Aris, R., Bell, A.T., Boudart, M., Chen, N.Y., Gates B.C., Haag, W.O., Somorjai, G.A., and Wei, J., 1987, "*Catalyst Design Progress and Prospective*", John Wiley & Son, New York.