

SINTESIS DAN KARAKTERISASI SIFAT KEASAMAN, MORFOLOGI, LUAS PERMUKAAN SPESIFIK, RERATA JEJARI PORI DAN VOLUME TOTAL PORI KATALIS K-CoMo/ZAA

Kasimir Sarifudin^{1*}, Dance Y. Lado², Fitria S. Utami², Sudirman¹, Lolita A.M. Parera¹

¹Program Studi Pendidikan Kimia FKIP Undana Kupang

²Alumni Program Studi Pendidikan Kimia FKIP Undana

*Kasimir_sarifudin@staf.undana.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini dimaksudkan untuk mempelajari karakter katalis K-CoMo/ZAA yang disintesis menggunakan metode ko-reduksi pada empat rasio molar Mo/Co (0; 0,3; 0,6 dan 1). Zeolit alam (ZA) diperoleh dari Ende-Flores. ZA diaktivasi masing-masing menggunakan larutan HF 1%, HCl 6 N dan NH₄Cl 1 N, menghasilkan zeolite alam aktif (ZAA). Katalis tersebut disintesis menggunakan (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O dan Co(Cl)₂·6H₂O sebagai precursor, K₂CO₃ sebagai sumber logam *dopping* kalium dan NaBH₄ sebagai reduktor. Aktivasi katalis melalui proses kalsinasi pada suhu 500 °C. Karakterisasi katalis K-CoMo/ZAA menggunakan TEM, BET dan keasaman total katalis ditentukan menggunakan metode gravimetri uap piridin. Hasil pengukuran sifat keasaman total menunjukkan bahwa katalis K-CoMo/ZAA dengan rasio Mo:Co = 0,3 mempunyai keasaman paling tinggi. Penambahan logam Mo, Co dan K ke dalam ZAA cenderung menurunkan luas permukaan spesifik, sedangkan rerata jejari pori dan volume total pori meningkat. Hasil uji TEM memperlihatkan morfologi berbeda pada masing-masing rasio logam Mo/Co. Penambahan logam Mo berlebih ke dalam ZAA akan menghasilkan pembentukan kluster partikel logam di permukaan katalis. Karakter katalis dari hasil penelitian ini menunjukkan bahwa partikel logam Mo, Co dan K berhasil didispersikan pada permukaan dan menyatu ke dalam pori ZAA

Kata kunci : Katalis, ZAA, K-CoMo/ZAA, Karakter

ABSTRACT

The purpose of this research is to study the characters of K-CoMo/ZAA catalyst synthesized using the co-reduction method at four Mo/Co molar ratios (0; 0.3; 0.6, and 1). ZA is Ende-Flores Natural Zeolite. ZA was activated using HF solutions of 1%, HCl 6 N, and NH₄Cl 1 N, respectively, to produce an active natural zeolite (ZAA). The catalyst synthesized using (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Co(Cl)₂·6H₂O as precursors, K₂CO₃ as a source of potassium doped metal, and NaBH₄ as a reducing agent. Activation of the catalyst by calcination at a temperature of 500 °C. Characterization of the K-CoMo/ZAA catalysts using TEM, BET, and the catalyst's total acidity is determined using the pyridine vapor gravimetric method. The result of total acidity measurement indicates that the catalyst with molybdenum to cobalt molar ratio of 0.3 has the highest acidity. The addition of Mo, Co, and K metals into the ZAA tends to decrease the specific surface area, while the average pore radius and total pore volume increase. Excessive dispersion of Mo metal into ZAA resulting in the formation of metal particle clusters on the catalyst's surface. TEM test results showed different morphology in each Mo/Co molar ratio. The catalyst characters authenticate that Mo, Co, and K metal particles were successfully dispersed on the surface and incorporated into ZAA pores.

Keywords: Catalyst, ZAA, K-Co-Mo/ZAA, character

PENDAHULUAN

Energi merupakan kebutuhan dasar dalam kehidupan masyarakat, aktivitas sosial dan kehidupan setiap hari. Populasi manusia, standar kehidupan dan kebutuhan energi meningkat secara terus menerus. Cadangan minyak bumi semakin menipis dan meningkatnya kebutuhan bahan bakar ramah lingkungan mendorong para peneliti untuk mencari sumber energi alternatif selain minyak bumi. Salah satu masalah yang paling serius dihadapi dunia saat ini adalah berkurangnya cadangan minyak bumi karena meningkatnya industrialisasi dan motorisasi [1]. Bahan bakar yang bersumber dari fosil tidak dapat digunakan secara berkelanjutan dalam pembangunan sosial jangka panjang karena persoalan tidak dapat diperbarui, ekologi dan proteksi lingkungan [2]. Sebagai konsekuensi dari persoalan-persoalan tersebut, pengembangan biofuel cair menjadi semakin sangat penting. Oleh karena itu perlu dilakukan upaya pengelolaan bahan bakar alternatif untuk mengatasi keterbatasan bahan bakar minyak selain minyak bumi yang merupakan sumber utama bahan bakar, sehingga dapat memenuhi kebutuhan masyarakat [3]. Untuk mendapatkan sumber energi baru perlu mengoptimalkan riset tentang pemanfaatan sumber daya alam terbarukan yang berpotensi menjadi sumber energi dengan memanfaatkan rekayasa teknologi yang memungkinkan untuk mengkonversi bahan alam terbarukan menjadi bahan bakar alternatif pengganti minyak bumi. Salah satu rekayasa teknologi yang sangat penting adalah pengembangan katalis yang bermutu dan ekonomis

Katalis merupakan salah satu faktor penting keberhasilan suatu produk yang dapat dilihat dari berbagai aspek. Pada industri minyak bumi misalnya, lebih dari 80% molekul dari jutaan ton diproses per tahun di seluruh dunia dan diproses dengan menggunakan katalis padat [4]. Dari segi ekonomi, industri perminyakan yang menggunakan katalis, produk yang dihasilkan akan lebih menguntungkan karena diperlukan energi yang relatif lebih kecil. Pada industri pengolahan minyak bumi biasanya menggunakan katalis bimetal karena lebih efisien dibandingkan katalis logam tunggal. Katalis logam tunggal tidak cukup menyediakan situs aktif dan luas permukaan yang sesuai dengan fraksi berat hidrokarbon. Selain itu, logam bimetal mempunyai peran saling mendukung kinerja katalis yang bersangkutan [5].

Karakter dan aktivitas katalis logam dapat dipengaruhi oleh jenis dan komposisi pengemban yang digunakan, metode preparasi katalis, jenis dan komposisi logam atau penambahan logam lain yang secara katalitik tidak aktif (misalnya Ce, Mo, W) pada permukaan katalis [6]. Katalis harus mempunyai kriteria sifat-sifat umum dalam penggunaannya seperti aktif, stabil, sensitif terhadap perubahan panas, mudah diregenerasi dan mempunyai kekuatan mekanik. Cara mudah untuk mendapatkan katalis yang mempunyai luas permukaan komponen aktif yang luas dan mudah pemakaiannya adalah dengan mendispersikan komponen aktif pada pengemban [7]. Karena sifat pengemban yang digunakan akan memberi pengaruh pada karakter katalis yang digunakan, maka kinerja suatu katalis dapat ditingkatkan dengan menambah logam promotor atau modifikasi pengemban.

Aktivitas katalis merupakan ukuran kemampuan suatu logam atau senyawa kimia untuk mengkatalisis suatu reaksi kimia. Hal ini dapat ditunjukkan oleh besar kecilnya persentase konversi atau jumlah produk yang terbentuk dari sejumlah reaktan yang dikonsumsi. Banyak faktor yang mempengaruhi aktivitas dan kinerja suatu katalis, seperti jenis reaktor yang digunakan, kondisi reaksi dan perbandingan katalis/umpan yang digunakan dalam reaksi [8], selain itu juga dipengaruhi oleh karakter katalis dan sejumlah faktor lainnya.

Logam yang biasa digunakan sebagai katalis merupakan logam dari golongan transisi yaitu Ni, Mo, Co, Ti, Pd, atau Pt. Diantara logam-logam tersebut yang paling baik digunakan dalam proses katalitik adalah logam Pt dan Pd tetapi harganya relatif mahal sehingga digunakan logam Co yang harganya lebih murah. Cobalt merupakan salah satu logam transisi yang dapat digunakan sebagai katalis, khususnya pada reaksi hidrogenasi, karena memiliki konfigurasi elektron yang tidak lengkap [9]. Apabila dengan katalis saja belum cukup membentuk interaksi dengan molekul reaktan, maka perlu ditambahkan promotor seperti logam Mo. Logam ini berfungsi sebagai penstabil dan memperkuat kinerja katalis. Aktivitas dan selektivitas katalis logam akan meningkat jika logam Co dan Mo dipadukan, tetapi memiliki kelemahan, diantaranya luas permukaan relatif kecil dan selama proses katalitik dapat terjadi penggumpalan sehingga katalis tersebut perlu didispersikan ke dalam suatu bahan pengemban [10].

Selain itu, untuk meningkatkan kinerja katalis yang dihasilkan digunakan zat yang disebut promotor. Promotor adalah substansi yang tidak aktif dalam katalisis tetapi mampu meningkatkan aktivitas dari katalis. Promotor yang digunakan dalam sejumlah penelitian diantaranya adalah kalium (K) yang diperoleh dari K_2CO_3 atau K_2O dan fosfor (P) yang diperoleh dari H_2PO_3 . Selain promotor tersebut juga terdapat promotor Natrium yang biasa dipakai dalam meningkatkan kinerja katalis. Dibanding dengan natrium, kalium memiliki kemampuan sebagai promotor yang lebih tinggi daripada logam natrium [11]. Chorkendorff dan Niemantsverdriet [12], mengemukakan bahwa penambahan logam Na dan K pada katalis Co-Mo mampu mengurangi pembentukan kokas.

Target riset preparasi suatu katalis dengan metode tertentu adalah mempelajari aktivitas, selektivitas, stabilitas, morfologi, ketahanan mekanik, sifat termal, regenerasi, dapat diproduksi kembali, biaya produksi dan dapat dipatenkan atau tidak. Pada dasarnya terdapat dua metode untuk mendispersikan komponen aktif logam ke dalam pengemban berpori yaitu metoda impregnasi dan pertukaran ion [13]. Hasil penelitian Brunelle menunjukkan bahwa katalis dengan metode pertukaran ion, ukuran ion tidak bertambah dengan kenaikan kandungan logam sedangkan katalis hasil impregnasi mempunyai ukuran ion yang bertambah secara progresif [14].

Reduksi garam logam-logam transisi dalam suatu larutan digunakan secara luas untuk membuat nanopartikel logam yang terstabilkan oleh ligan-ligan organik. Ko-presipitasi merupakan proses pengendapan melalui reduksi dua macam garam logam dalam suatu larutan secara serentak. Reduksi garam logam dalam suatu pelarut dapat membentuk suspensi partikel berukuran nanometer. Katalis dengan ukuran partikel sekala nanometer mempunyai karakter dan aktivitas berbeda dengan katalis yang berukuran lebih besar. Metode ko-presipitasi atau ko-reduksi telah digunakan untuk mensintesis nanopartikel Pd-Ni [15].

Alumina dan zeolit sintetis sering digunakan sebagai pengemban katalis logam. Penggunaan zeolit alam sebagai pengemban katalis logam dan dimanfaatkan secara komersial sejauh ini belum banyak dikembangkan. Bahan zeolit alam ditemukan di beberapa Negara seperti Jepang, Amerika Serikat, Kuba, Soviet Union, Italia, Afrika Selatan, Yugoslavia, Mexico, Korea, Ceko, Slovakia, Hungaria, Bulgaria, dan Indonesia. Indonesia memiliki cadangan zeolit alam yang cukup melimpah lebih dari 205,82 juta ton [16]. Zeolit alam Indonesia umumnya memiliki komposisi yang terdiri dari clinoptilolit, mordenit, smectit dan lainnya. Di Indonesia telah ditemukan deposit zeolite alam seperti di Sumatra selatan (Campang-Sidomulyo-Lampung), Jawa Barat (Nanggung, cikembar, Cisolok, Cisaat, dan Bayah), Jawa Tengah (Sragen-Banjarnegara), Jawa Timur (Pule-Karanganyar, Sukohidul-Terenggalek dan Ngarangan-Blitar) dan Nusa Tenggara Timur (Nangapenda-Ende-Flores). Zeolit alam di Ende-Flores memiliki deposit lebih dari 20 juta ton [17]. Berdasarkan laporan akhir pemetaan makro bahan galian golongan C [18], di kabupaten Ende-Flores propinsi NTT terdapat kandungan zeolit alam yang melimpah, dengan komponen utama zeolit jenis mordenit. Zeolit mordenit memiliki struktur unit 5-1 dari TO_4 yang berikatan satu sama lain membentuk deretan rantai yang saling bergabung membentuk dua kanal utama, yang satu membentuk jendela yang dibatasi oleh 12 oksigen, satunya lagi membentuk jendela dengan batas 8 oksigen yang dikenal dengan nama cincin 12 (S12R) dan 8 (S8R). Ukuran pori zeolite mordenite sekitar 7 Å. Ukuran tersebut dinilai cukup besar untuk dimasuki suatu senyawa yang diproses pada saat uji aktivitas katalis.

Permukaan oksida logam terdiri dari susunan situs asam-basa. Pusat kation logam berperan sebagai situs asam Lewis sedangkan pusat oksigen anionik berperan sebagai basa Lewis. Gugus hidroksi permukaan dapat berperan sebagai situs asam atau basa Brønsted, tergantung dari dapat memberikan atau menerima proton. Kekuatan dan jumlah situs asam-basa Lewis dan Brønsted akan menentukan aktivitas katalitik oksida logam [19].

Nilai keasaman suatu katalis merupakan jumlah situs asam total, yang menunjukkan jumlah situs aktif pada permukaan katalis, maka semakin tinggi nilai keasaman akan semakin banyak situs aktif di dalam katalis yang pada akhirnya aktivitas katalitiknya akan semakin meningkat [20]. Penentuan keasaman suatu katalis dapat menggunakan berbagai metode yang melibatkan adsorpsi kimia berbagai macam molekul basa, dalam fasa cair maupun gas. Kuantitas basa yang teradsorpsi menunjukkan keasaman katalis. Keasaman total dapat ditentukan menggunakan metode gravimetri dengan basa piridin atau ammonia sebagai adsorbat. Penggunaan spektrofotometri (IR) dalam studi keasaman suatu padatan untuk menentukan karakter keasaman Lewis dan Brønsted [21].

Salah satu faktor yang mempengaruhi karakter suatu katalis adalah komposisi logam. Hasil penelitian tentang sintesis katalis Ni-Mo/Mordenite untuk konversi asam stearat menunjukkan bahwa variasi rasio Mo/Ni: 0/1, 1/0, 1/1, 2/1, dan 3/1 masing-masing memberikan pengaruh pada karakter katalis yaitu menurunkan harga luas permukaan spesifik dan volume pori total, dan menaikkan harga rerata jejari pori dan keasaman [22]. Bagaimana kaitan antara rasio molar logam prekursor Mo/Co pada sintesis katalis K-CoMo/ZAA dengan sifat keasaman, morfologi permukaan, luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jejari pori akan dikaji dalam penelitian ini.

METODE

Alat

Seperangkat alat gelas, termometer, pengayak 140-200 *mesh*, lumpang porselin dan penggerus, oven (*Fisher scientific*), *furnace* kolom, reaktor kalsinasi dan reduksi, oven vakum (*Precision Scientific Inc.*), corong *buncher*, pompa vakum, evaporator (*Jencons LTD*), *Thermocontrol* 1200 °C (*NUX Hanyoung-HY 2000*), *termocouple*, *Transmission Electron Microscopy* (*JOEL JEM 1400* beroperasi pada 120 kV), *Surface Area Analyzer* (*NOVA 1000*).

Bahan

Zeolit Alam dari Ende-Flores NTT, NH₄Cl (*Merck*), (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (*Merck*), HF (*Merck*), HCl (*Merck*), CoCl₂.6H₂O (*Merck*), NaBH₄ (*Merck*), isopropil alkohol (*Merck*), AgNO₃ (*Merck*), K₂CO₃ (*Merck*), air bebas ion, Piridin (*Merck*), Amoniak (*Merck*), gas nitrogen (*Samator gas*).

Preparasi ZAA

Zeolit alam asal Ende-Flores ukuran 120-140 *mesh* dicuci dengan air bebas ion, kemudian diaktivasi masing-masing dengan larutan HF 1 %, larutan HCl 6 N dan larutan NH₄Cl 1 N, dicuci sampai tidak ada ion Cl⁻, dikeringkan, dihasilkan zeolit alam aktif (ZAA).

Sintesis Katalis K-CoMo/ZAA

Sebanyak 40 gram Zeolit Alam Aktif (ZAA) dicampur dalam 20 mM larutan CoCl₂.6H₂O, 20 mM, larutan (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O dan 0,1 M larutan K₂CO₃ dalam isopropil alkohol-air (1:3 v/v) kemudian direfluks pada suhu 50 °C selama 6 jam. Selanjutnya dititrasi menggunakan 34 mmol K₂CO₃, suspensi yang terbentuk dipanaskan sampai 80 °C dan dijaga konstan. Selanjutnya reduktor natrium borohidrida (NaBH₄) ditambahkan berlebih dan dibiarkan bereaksi selama 2 jam, kemudian dievaporasi dan dikeringkan dengan kondisi vakum pada 90 °C. Jumlah logam Co dan Mo yang didispersikan sebanyak 2% dari massa ZAA. Komposisi Co dan Mo divariasi seperti pada tabel 1. Masing-masing katalis diaktivasi melalui proses kalsinasi pada suhu 500 °C pada atmosfer nitrogen.

Tabel 3.2 Jenis Katalis K-CoMo/ZAA, Jumlah Logam dan Prekursor yang Digunakan

No.	Nama Katalis	Massa Co (g)	Massa Mo (g)	Massa CoCl ₂ .6H ₂ O (g)	Massa (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O (g)	Rasio Molar Mo:Co
1.	K-Co/ZAA	0,800	-	3,2298	-	0
2.	K-CoMo _{0,3} /ZAA	0,536	0,264	2,1639	0,4858	0,3
3.	K-CoMo _{0,6} /ZAA	0,404	0,396	1,6310	0,7287	0,6
4.	K-CoMo ₁ /ZAA	0,304	0,496	1,2273	0,9127	1

Karakterisasi Katalis K-CoMo/ZAA

Karakterisasi katalis yang mencakup keasaman katalis, ditentukan menggunakan metode grafimetri uap piridin, morfologi permukaan menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) dan luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jejari pori menggunakan metode BET dan BJH. Keasaman katalis, K_{kat} (mmol/gram) dihitung dengan persamaan

$$K_{kat} = \frac{(W_2 - W_1)1000}{(W_1 - W_0)M_b} \quad (1)$$

K_{kat} adalah keasaman katalis (mmol/gram) dan Mb adalah berat molekul basa, W_0 adalah berat krus kosong, W_1 merupakan berat krus + katalis dan W_2 adalah berat krus + katalis setelah adsorpsi uap piridin.

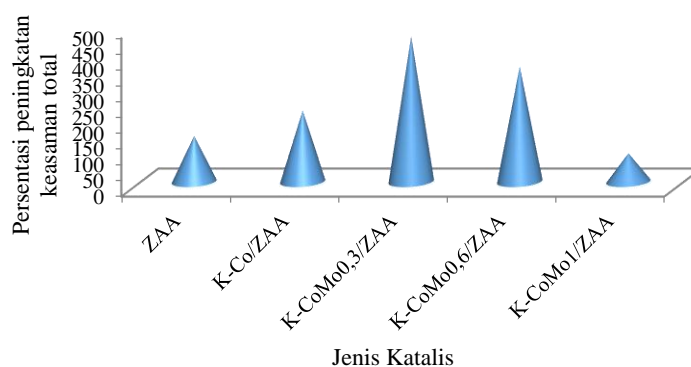
HASIL

Pada penelitian ini, uji keasaman katalis secara kuantitatif menggunakan metode gravimetri uap piridin. Keasaman suatu katalis dapat ditentukan melalui pengukuran jumlah milimol basa piridin yang teradsorpsi pada permukaan katalis, dimana jumlah basa piridin dari fasa gas yang teradsorpsi oleh permukaan katalis ekuivalen dengan jumlah situs asam permukaan. Penggunaan gas piridin selain karena bersifat basa yang dapat berinteraksi dengan pusat aktif asam dalam zeolit alam aktif dan katalis, juga karena tingkat kemurnian tinggi, meskipun ukuran molekulnya cukup besar dibandingkan molekul basa lainnya seperti ammonia. Katalis yang terbentuk merupakan padatan oksida logam yang terdiri dari situs asam-basa. Logam transisi seperti molibden dan kobalt berperan sebagai pusat asam Lewis. Oksigen anionik pada permukaan katalis dapat berperan sebagai situs basa Lewis. Gugus hidroksi yang terbentuk dapat berperan sebagai asam atau basa Brønsted tergantung dari kemampuan sebagai akseptor proton atau donor proton. Pengaruh rasio logam prekursor Mo/Co dalam katalis K-CoMo/ZAA terhadap keasaman katalis disajikan pada table 2.

Tabel 2. Keasaman total ZA, ZAA dan Katalis pada masing-masing rasio molar Mo/Co

Nama Katalis	Rasio Molar Mo:Co	Keasaman (mmol/gram)
ZA	-	0,07
ZAA	-	0,16
K-Co/ZAA	0	0,22
K-CoMo _{0,3} /ZAA	0,3	0,37
K-CoMo _{0,6} /ZAA	0,6	0,31
K-CoMo ₁ /ZAA	1	0,13

Tabel 2 di atas menunjukkan bahwa aktivasi ZA menjadi ZAA dan penambahan logam K, Mo dan Co meningkatkan nilai keasaman total. Peningkatan keasaman total tertinggi terjadi pada katalis dengan rasio Mo/Co 0,3, dengan persentase peningkatan keasaman 461,76% dibandingkan ZA. Penambahan logam Mo yang berlebih seperti pada rasio molar logam prekursor Mo/Co 0,6 dan 1 menyebabkan keasaman total menurun, sebagai akibat dari banyaknya partikel logam Mo yang ada di permukaan katalis dan menutupi pusat aktif asam yang sudah ada. Peningkatan keasaman katalis relatif terhadap ZAA dapat dilihat pada gambar 1.

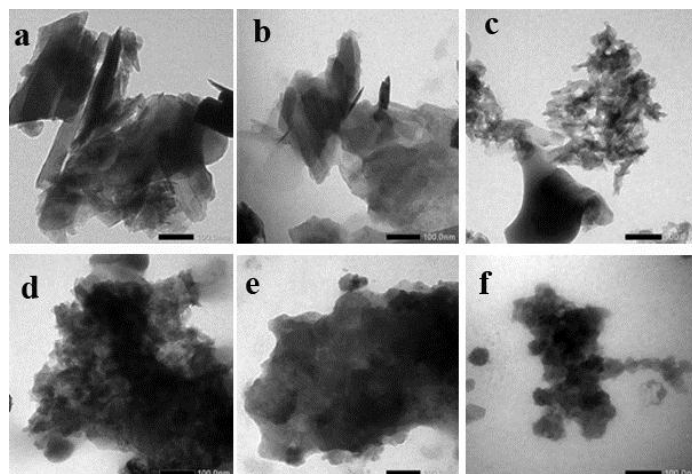


Gambar 1. Peningkatan keasaman total masing-masing katalis dibandingkan dengan ZA

Dari data di atas, nilai kesaman tertinggi terdapat pada katalis K-CoMo_{0,3}/ZAA sebesar 0,37 mmol/g dan nilai keasaman terendah ZA sebesar 0,07 mmol/g. Hal tersebut membuktikan bahwa terbentuknya situs asam dari katalis bergantung pada variasi logam prekursor yang didispersikan

pada ZAA. Penambahan logam ganda pada ZAA seperti pada katalis K-Co/ZAA dan K-CoMo_{0,3}/ZAA dapat meningkatkan situs asam permukaan.

Analisis morfologi permukaan menggunakan TEM dilakukan untuk mendapatkan citra permukaan struktur katalis pada tingkatan mikro dengan resolusi yang tinggi. Hasil foto TEM yang diperoleh ini hanya bagian tertentu saja dari sampel katalis yang secara umum mewakili keseluruhan permukaan padatan tersebut. Mikrograf dari zeolit alam, zeolit alam aktif dan katalis K-CoMo/ZAA dengan perbandingan variasi molar logam prekursor Mo/Co yang berbeda disajikan pada gambar 2.



Gambar 2. Foto TEM dengan *scale bar* 100,0 nm (perbesaran 100.000x) (a) ZA, (b) ZAA, (c) K-Co/ZAA, (d) K-CoMo_{0,3}/ZAA, (e) K-CoMo_{0,6}/ZAA, (f) K-CoMo₁/ZAA

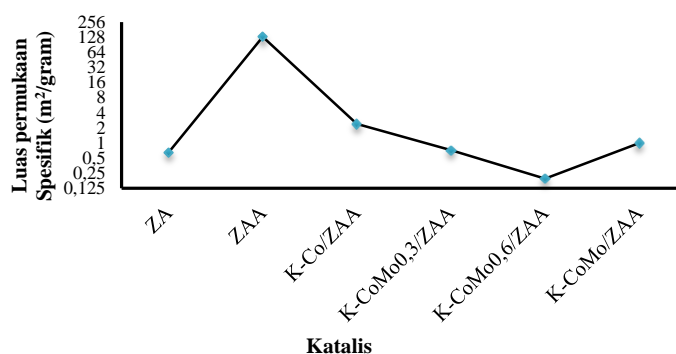
Dari Gambar 2(a) yang merupakan mikrograf dari ZA dapat dilihat adanya keteraturan susunan kristal pada zeolit alam yang ditandai dengan warna kelabu hingga kehitaman yang cukup merata, hal ini menunjukkan bahwa di dalam zeolit alam terdapat partikel-partikel logam selain Si dan Al. Gambar 2(b) yang merupakan mikrograf ZAA menunjukkan struktur yang hampir serupa namun terlihat adanya bagian yang nampak lebih terang di beberapa titik permukaan. Hal ini menunjukkan bahwa zat pengotor berupa senyawa anorganik yang semula terdapat pada permukaan zeolit alam sebelum diaktivasi telah berhasil dihilangkan sebagai akibat dari proses aktivasi yang dilakukan.

Berdasarkan Gambar 2(c) yang merupakan morfologi katalis K-Co/ZAA menunjukkan pola distribusi partikel yang kurang merata di permukaan ZAA. Dari gambar tersebut terlihat berwarna kelabu hingga kehitaman yang tampak tidak merata di setiap permukaan katalis. Adanya bercak-bercak hitam diduga karena adanya logam Co dan K yang terdispersi pada ZAA.

Pada gambar 2(d), terlihat adanya penyebaran partikel yang hampir merata di setiap bagian, ditandai dengan tidak terbentuknya kluster partikel logam yang menumpuk di salah satu area permukaan katalis saja. Pada katalis K-CoMo_{0,6}/ZAA yang tampak pada 2(e) terlihat adanya penurunan penyebaran logam dibandingkan dengan rasio sebelumnya. Selanjutnya pada gambar 2(f) yang merupakan mikrograf dari katalis dengan perbandingan rasio molar Mo/Co = 1, semakin nampak bahwa logam Co dan Mo yang didispersikan ke dalam ZAA, penyebarannya tidak merata, sehingga pada permukaan katalis tampak gerombolan partikel logam. Berdasarkan hal tersebut dapat dilihat bahwa pada rasio molar logam prekursor Mo/Co lebih rendah dari 0,6, penyebaran partikel logam cukup merata, sedangkan apabila logam Mo didispersikan berlebih maka tingkat disperse partikel logam pada permukaan katalis makin berkurang. Kondisi ini sesuai dengan uji keasaman katalis total yang menunjukkan terjadi peningkatan keasaman pada rentang rasio 0-0,3, sedangkan pada rasio dengan jumlah logam prekursor Mo yang lebih banyak, katalis memiliki keasaman yang lebih rendah. Penurunan keasaman disebabkan oleh makin banyaknya partikel logam yang membentuk kluster lebih besar di permukaan katalis seperti pada gambar 2(e) dan 2(f).

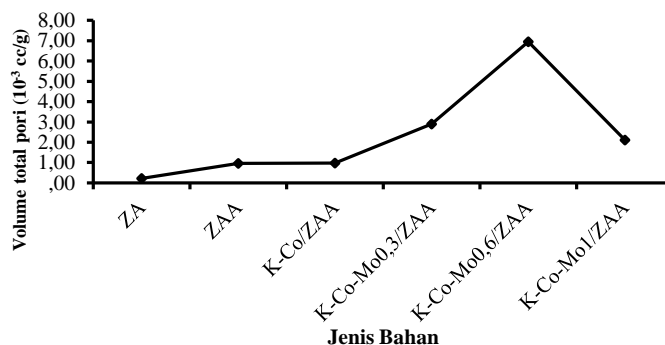
Luas permukaan menggambarkan permukaan yang aktif pada katalis yang dapat kontak dengan reaktan. Semakin besar permukaan aktif dari suatu katalis maka aktivitas katalis akan

semakin tinggi. Penentuan luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jejari pori didasarkan pada adsorpsi *monolayer* gas nitrogen dengan menggunakan metode BET. Luas permukaan spesifik (LPS) adalah luas permukaan tiap gram sampel katalis. Logam aktif yang terimpregnasi pada ZAA sangat mempengaruhi perubahan pada luas permukaan spesifik. Dari gambar 3 dapat kita lihat bahwa sampel ZA memiliki luas permukaan spesifik $0,647 \text{ m}^2/\text{g}$ lebih kecil dibanding dengan sampel ZAA. Hal ini diakibatkan karena sampel ZA merupakan Zeolit alam yang belum diaktivasi sehingga masih mengandung pengotor-pengotor organik dan anorganik yang menutupi permukaan padatan zeolite sedangkan sampel ZAA memiliki luas permukaan spesifik yang sangat besar, mencapai $128,771 \text{ m}^2/\text{g}$. Hal ini menunjukkan bahwa proses aktivasi yang telah dilakukan dapat mengurangi zat-zat pengotor yang menutupi permukaan padatan zeolite. Luas permukaan katalis K-Co/ZAA, katalis K-CoMo_{0,3}/ZAA, katalis K-CoMo_{0,6}/ZAA dan katalis K-CoMo/ZAA lebih kecil dari ZAA. Hal ini menunjukkan logam K, Mo dan Co yang didispersikan ke dalam ZAA menyatu di permukaan dan di dalam pori.



Gambar 3. Luas permukaan spesifik berdasarkan jenis bahan dan rasio molar Mo/Co

Selain itu, dari gambar tersebut memperlihatkan bahwa variasi rasio Mo/Co pada katalis memberikan hasil LPS yang bervariasi. Luas permukaan spesifik yang besar terdapat pada rasio atom K-Co/ZAA sebesar $2,375 \text{ m}^2/\text{g}$. Hal ini diakibatkan oleh masuknya logam K, Mo dan Co terdistribusi di permukaan, menutupi permukaan ZAA. Masuknya logam Mo pada katalis K-CoMo_{0,3}/ZAA menyebabkan luas permukaan makin menurun, demikian juga halnya dengan katalis K-CoMo_{0,6}/ZAA yang mempunyai luas permukaan spesifik paling rendah di antara katalis lainnya. Semakin besar jumlah atom Mo dapat menurunkan harga dari luas permukaan spesifik [22]. Namun hal ini tidak berlaku untuk katalis K-CoMo/ZAA dengan perbandingan rasio Mo/Co = 1. Penambahan logam Mo yang lebih banyak dapat menyebabkan terbentuknya permukaan baru sebagai akibat makin banyaknya kluster partikel logam yang terbentuk di permukaan katalis.

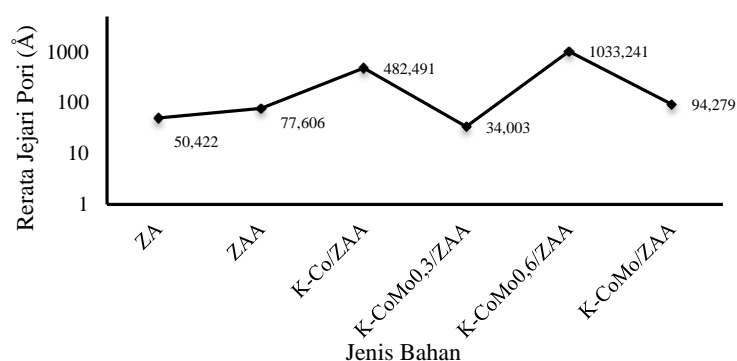


Gambar 4. Volume total pori berdasarkan jenis bahan dan rasio molar logam prekursor Mo/Co

Penentuan volume pori bertujuan untuk mengetahui volume pori katalis, karena semakin besar volume pori katalis maka peluang akan terjadinya reaksi semakin besar, sebagai akibat makin

banyaknya reaktan yang mencapai pusat aktif bagian dalam pori. Gambar 4 di atas menunjukkan bahwa katalis ZA mempunyai volume pori yang kecil yaitu $0,2221 \times 10^{-3}$ cc/gr sedangkan katalis ZAA memiliki volume pori sebesar $0,9925 \times 10^{-3}$ cc/gr. Perbedaan yang signifikan dari volume pori kedua katalis ini terjadi karena ZA merupakan bahan yang belum diaktivasi sehingga pori-porinya masih tertutupi oleh pengotor sehingga mengakibatkan nilai volume porinya kecil. Katalis ZAA yang merupakan hasil aktivasi ZA menghasilkan pori yang lebih besar. Pada proses aktivasi, aktivator bereaksi dengan komponen senyawa yang menutupi permukaan aktif dan pada bagian mulut serta di dalam pori. Sehingga pori-pori katalis yang sebelumnya masih tertutupi oleh pengotor menjadi lebih luas.

Hubungan variasi rasio jumlah logam Mo/Co pada katalis terhadap volume total pori dapat dilihat pada gambar 4. Dari gambar tersebut terlihat bahwa variasi rasio molar logam precursor Mo/Co pada katalis memberikan perbedaan yang besar pada nilai volume total pori. Pada penelitian ini, volume pori terbesar terdapat pada rasio atom logam prekursor Mo/Co = 0,6. Semakin besar rasio jumlah logam Mo/Co pada katalis, nilai volume total pori cenderung mengalami peningkatan, kecuali pada katalis K-CoMo₁/ZAA dengan perbandingan rasio molar Mo/Co = 1, hal ini sebagai akibat makin banyaknya logam Mo yang terdispersi akan menyebabkan pori-pori katalis tertutup dan membentuk kluster partikel. Kondisi ini sesuai dengan hasil uji karakter katalis menggunakan TEM, terlihat bahwa semakin banyak logam Mo yang didispersikan ke dalam ZAA, penyebaran partikel tidak merata, pada permukaan katalis tampak kluster partikel yang dapat menutupi pori-pori katalis. Pada katalis K-CoMo_{0,6}/ZAA mempunyai volume total pori yang besar, $6,591 \times 10^{-3}$ cc/g, tetapi memiliki luas permukaan spesifik yang paling kecil yaitu $0,194$ m²/g. Hal ini dapat terjadi karena adanya penggumpalan logam Mo yang menutupi bagian permukaan zeolit. Hal di atas mengindikasikan bahwa rasio molar logam prekursor Mo/Co sangat mempengaruhi karakter volume total pori dari katalis yang dihasilkan.



Gambar 5. Rerata jejari pori berdasarkan jenis bahan dan rasio molar logam precursor Mo/Co

Distribusi ukuran pori menggambarkan hubungan antara ukuran pori yang dinyatakan dengan jejari pori dengan volume pori yang memiliki ukuran tersebut. Dari Gambar 5 di atas dapat dilihat bahwa variasi rasio molar logam Mo/Co pada katalis memberikan pengaruh yang bervariasi pada karakter rerata jejari pori. Semakin besar rasio Mo/Co pada katalis menyebabkan nilai rerata jejari pori cenderung mengalami kenaikan. Pada katalis K-CoMo_{0,6}/ZAA memiliki nilai rerata jejari pori yang paling besar yaitu $1033,241$ Å, katalis K-CoMo_{0,3}/ZAA memiliki nilai rerata jejari pori sebesar $34,003$ Å, dan katalis K-CoMo₁/ZAA memiliki nilai rerata jejari pori sebesar $94,279$ Å. Semakin besar kandungan logam Mo dapat menurunkan harga Luas permukaan spesifiknya. Semakin kecilnya luas permukaan maka rerata jejari porinya akan semakin besar karena rerata jejari pori berbanding terbalik dengan luas permukaannya [22]. Rerata jejari pori besar menunjukkan ukuran dimensi ruang pori. Dalam penelitian ini, katalis K-CoMo_{0,6}/ZAA mempunyai luas permukaan spesifik kecil, volume total pori besar dan rerata jejari pori besar.

Pada sintesis katalis K-CoMo/ZAA, rasio molar logam Mo/Co = 0,6 menghasilkan katalis dengan sifat keasaman sedang, luas permukaan spesifik kecil, distribusi partikel cukup merata, volume total pori dan rerata jejari pori besar. Pada sintesis katalis tersebut, apabila rasio molar logam Mo/Co melebihi 0,6 akan menghasilkan katalis dengan sifat keasaman rendah, distribusi partikel

pada permukaan katalis tidak merata, luas permukaan sedang, volume pori dan rerata jejari pori kecil.

SIMPULAN

Pada sintesis katalis K-CoMo/ZAA menggunakan metode ko-reduksi, perbedaan rasio molar logam precursor Mo/Co menghasilkan karakter katalis berbeda. Katalis K-CoMo_{0,3}/ZAA mempunyai keasaman paling tinggi. Penambahan logam Mo, Co dan K ke dalam ZAA dan meningkatnya rasio logam precursor Mo/Co cenderung menurunkan luas permukaan spesifik, sedangkan rerata jejari pori dan volume total pori meningkat. Morfologi permukaan katalis berbeda pada masing-masing rasio molar logam prekursor Mo/Co. Penambahan logam Mo berlebih ke dalam ZAA akan menghasilkan pembentukan kluster partikel di permukaan katalis. Karakter katalis dari hasil penelitian ini menunjukkan bahwa partikel logam Mo, Co dan K berhasil didispersikan pada permukaan dan menyatu ke dalam pori ZAA.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] S. Liu, Q. Zhu, Q. Guan, L. He and W. Li, "Bio Aviation Fuel Production from Hydroprocessing Castor Oil Promoted by the Nickel-based Bifunctional Catalysts," *Bioresour. Technol.*, Vol. 183, pp. 93-100, 2015.
- [2] B. Kamm, P. R. Gruber, and M. Kamm, ed., *Biorefinery Industrial Processes and Products: Status and Quo Future Direction*, Weinheim: Wiley-Verlay Gmbtt and Co. KGaA, 2006.
- [3] S. Sayles and R. Ohmes, "Clean Fuels: What are the Issues ?," *Hydrocarbon Processing*, vol. 84, no. 2, pp. 39-43, 2005.
- [4] I. Fatimah, "Optimasi Laju Alir Gas H dan Perbandingan Berat Katalis Terhadap Umpan Serta Kajian Kinetika Pada Hydrocracking Isopropil Benzena Menggunakan Katalis Ni/Zeolit Y," *Logika*, vol. 7, no. 8, 2002.
- [5] C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalyst In Practice*, Boston: McGraw-Hill Book Company, 1990.
- [6] P. Braunstein and J. Rose, "Heterometallic Clusters in Catalysis" in *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, I. Bernal, ed., Amsterdam: Elsevier, 1989, vol. 3, pp. 3-138.
- [7] Triyono, "Hidrogenolisis Tetrahidrofuran pada Katalisator Platina" *Berkala Ilmiah MIPA-UGM*, vol. 4, no. 1, pp. 17-26, 1995.
- [8] R. Mandey, K. Wijaya, Triyono and A. Syoufian, "Chrome impregnated on Bentonite (Cr-Bentonite) as hydrocracking catalyst of used cooking oil," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 28, no. 2, pp. 282-286, 2016.
- [9] I. G. Prabasari, R. Sarip, S. Rahmayani and Nazarudin "Catalytic Cracking of Used Cooking Oil Using Cobalt-impregnated Carbon Catalysts," *Makara Journal of Science*, vol. 23, no. 3, pp. 162-168, 2019.
- [10] L.L. Hegeudus, R. Aris, A.T. Bell, M. Boudart, N.Y. Chen, B.C. Gates, W.O. Haag, G.A. Sarmojai and J.Wei, *Catalyst Design Progress and Prospective*, New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [11] H. S. Oktaviano and W. Trisunaryanti, "Sol-gel Derived Co and Ni Based Catalysts: Application for Steam Reforming of Ethanol," *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 8, no. 1, pp. 47-53, 2008.
- [12] I. Chorkendorff and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 1st Ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [13] B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, New York: Mc Graw-Hill Book Company, 1979.
- [14] R.L. Augustin, *Heterogeneous Catalysis For The Synthetic hemist*, 1st ed., New York: Marcel Decker Inc., 1996.
- [15] J.P. Singh, X.G. Zhang, H. Li, A. Singh and R.N. Singh, "Electrocatalytic Activities of Pd-Ni Nanoparticles Obtained on Multiwallet Carbon Nanotubes towards Oxygen Evolution in 1M KOH," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 3, pp. 416-426, 2008.

- [16] W. Sriningsih, M.G. Saerodji, W. Trisunaryanti, Triyono, R. Armunanto and I.I. Falah, "Fuel Production from LDPE Plastic Waste over Natural Zeolite Supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo Metals," *Procedia Environmental Sciences*, vol. 20, pp. 215 – 224, 2014.
- [17] Y. Arryanto, S. Amini and M.G.Q. Lu, "Prospects of Natural Zeolites in Indonesia for Industrial Separations and Environmental Management, *Jurnal Zeolit Indonesia*, vol. 1, no. 1, pp. 1-4, 2002.
- [18] Dinas Pertambangan dan Energi NTT, *Laporan Akhir Pemetaan Makro Bahan Galian Golongan C Tahun 1992-1993*, Kupang: Dinas Pertambangan dan Energy, **1993**.
- [19] K. Muralidhara and P. Misra, "A Study on the Surface Properties of Transition Metal Oxides," *International Journal of scientific research and management*, vol. 2, no. 12, pp. 1880-1883, 2014.
- [20] W. Trisunaryanti, S. Purwono and A. Putranto, "Catalytic Hydrocracking of Waste Lubricant Oil Into Liquid Fuel Fraction Using ZnO, Nb₂O₅, Activated Natural Zeolite and Their Modification," *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 8, no. 3, pp. 342-347, 2008.
- [21] J. F. Le Page, J. Cosyns and P. Courty, *Applied Heterogeneous Catalyst: Design Manufacture Use of Solid Catalysts*, Paris: Editions Technip, 1987.
- [22] W. Trisunaryanti, Triyono and F. Denty A., "Preparation of Ni-Mo/Mordenite Catalysts Under The Variation of Mo/Ni Ratio and Their Characterizations for Stearic Acid Conversion," *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 80-90, 2003.