

**PENGARUH PENGEMBANAN LOGAM Ni DAN Nb₂O₅ PADA KARAKTER
KATALIS Ni/ZEOLIT DAN Ni/ZEOLIT-Nb₂O₅**

**THE INFLUENCES OF LOADING OF Ni AND Nb₂O₅ TO CHARACTERS OF
Ni/ZEOLITE And Ni/ZEOLITE-Nb₂O₅ CATALAYSTS**

Rodiansono^{1*}, Wega Trisunaryanti², Triyono²

¹Program Studi Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat Banjarbaru

²Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

ABSTRAK

Telah dilakukan preparasi dan karakterisasi katalis Ni/zeolit dan Ni/zeolit-Nb₂O₅ untuk mempelajari pengaruh pengembanan logam Ni dan Nb₂O₅. Katalis dibuat dengan metode impregnasi, dilanjutkan kalsinasi pada temperatur 500°C, oksidasi dan reduksi pada temperatur 400°C, masing-masing dengan aliran gas nitrogen, oksigen dan hidrogen. Karakterisasi katalis meliputi penentuan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori menggunakan metode BET, penentuan jumlah situs asam total menggunakan metode gravimetri dan kekuatan situs asam menggunakan sepektroskopi infra merah (IR).

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa luas permukaan spesifik turun, rerata jejari pori dan volume total pori meningkat setelah pengembanan logam Ni dan Nb₂O₅ dibandingkan dengan zeolit. Jumlah situs asam masing-masing katalis meningkat dibanding zeolit setelah pengembanan logam Ni dan Nb₂O₅.

Keywords: *nikel, niobium oksida, katalis*

ABSTRACT

Preparation, characterization of Ni/zeolite and Ni/zeolite-Nb₂O₅ catalysts were done. Catalysts were prepared by impregnation method, then were calcined at 500°C, oxidized and reduced at 400°C under nitrogen, oxygen and hydrogen stream, respectively. The characterization of catalysts including spesific surface area, average pore radius, and total pore volume were determined by gas sorption analyzer, amount of total acid sites was determined by gas sorption method, and acid site strength was confirmed by IR sepectroscopy.

The characterization results showed that spesific surface area decreased, average pore radius, and total pore volume of the zeolite sample increased after loading of the metal and Nb₂O₅. Amount of total acid sites of the catalysts were higher than that of the zeolite sample.

Keywords: *nickel, niobium oxide, catalyst*

* e-mail: rodian_ch@yahoo.com

PENDAHULUAN

Kebutuhan akan katalis dari tahun ke tahun semakin meningkat, terutama dalam proses industri kimia, petrokimia maupun minyak bumi. Untuk memenuhi kebutuhan katalis tersebut, hingga saat ini masih impor yang menyebabkan biaya produksi menjadi mahal. Akibatnya produk dari proses yang menggunakan katalis juga mahal. Penelitian untuk mendapatkan katalis yang memiliki kinerja yang baik mendesak untuk dilakukan. Bahan-bahan katalis dapat berupa bahan sintesis maupun bahan alam atau modifikasi keduanya.

Jenis katalis yang digunakan dalam proses perengkahan dan isomerisasi sampah plastik oleh peneliti sebelumnya, umumnya menggunakan katalis sintesis. Akibatnya proses perengkahan menjadi mahal, sehingga diusulkan bagaimana jika menggunakan bahan alami seperti zeolit alam aktif yang jumlahnya melimpah? Zeolit alam telah diketahui memiliki sifat yang cukup baik sebagai katalis maupun sebagai padatan pengemban. Kinerja zeolit alam aktif dapat ditingkatkan dengan cara mengembankan logam transisi maupun oksida logam transisi. Pengemban logam maupun oksida akan mengubah sifat permukaan zeolit alam aktif, yang akhirnya merubah aktivitas dan selektivitasnya.

Logam dan oksida logam yang telah diketahui memiliki aktivitas yang cukup baik sebagai katalis seperti Ni, Mo, Pd dan

Nb₂O₅. Katalis logam Ni yang diembankan pada pengemban zeolit HZSM-5-silika-alumina memiliki aktivitas yang cukup baik dalam proses hidorengkah dan hidroisomerisasi HDPE (Ding et al., 1997). Oksida logam seperti Nb₂O₅ mampu meningkatkan keasaman ZrO₂ dan -Al₂O₃ yang disumbang oleh situs asam Brönsted dari Nb₂O₅ (Weissman, 1996; Onfroy et al., 2003). Trisunaryanti et al. (2000) mengemban logam krom (Cr) ke pengemban zeolit alam dan memiliki sifat dengan aktivitas yang tinggi dan menghasilkan kokas yang sedikit. Dalam penelitian ini, dilakukan preparasi katalis zeolit aktif (zeolit), Ni/zeolit dan Ni/zeolit-Nb₂O₅ metode impregnasi. Karakterisasi katalis meliputi penentuan jumlah situs asam total, luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori yang dihubungkan dengan pengaruh pengembanan logam Ni dan Nb₂O₅.

METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut: (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, piridin, amoniak 25%, Nb₂O₅ semuanya dari E. Merck, zeolit alam aktif (zeolit) produksi PT. Prima Zeolita, gas O₂, H₂, N₂ dari PT Samator Gas.

Pembuatan katalis zeolit alam aktif (Zeolit), Ni/zeolit, dan Ni/zeolit-Nb₂O₅

Pembuatan zeolit alam aktif (Zeolit).

Zeolit alam aktif diperoleh dari PT. Prima Zeolita Yogyakarta dengan ukuran 100 mesh. Sebanyak 15 gram zeolit direndam dalam akuades yang dicampur dengan ammonium klorida 10% pada temperatur 90°C sambil diaduk selama 12 jam. Campuran dikeringkan dengan evaporator vakum dan oven biasa diperoleh padatan zeolit alam aktif. Sampel padatan tersebut dikalsinasi pada temperatur 500°C dengan aliran gas N₂ 10 mL/menit selama 5 jam.

Pembuatan katalis Ni/zeolit.

Sebanyak 24,75 gram zeolit alam aktif (Z) direndam dalam larutan Ni(NO₃)₂·6H₂O sambil diaduk temperatur 90°C selama 12 jam. Campuran dikeringkan sehingga diperoleh padatan Ni/zeolit. Padatan Ni/zeolit dikalsinasi pada temperatur 500°C, dioksidasi dan direduksi pada temperatur 400°C masing-masing dengan aliran gas N₂, O₂ dan H₂. Total logam Ni yang diembankan adalah 1% b/b.

Pembuatan katalis Ni/zeolit-Nb₂O₅. Katalis Ni/zeolit-Nb₂O₅ dibuat dengan cara yang sama dengan prosedur pembuatan katalis Ni/zeolit, hanya pengembannya diganti padatan zeolit-Nb₂O₅. Total logam yang diembankan 1% b/b.

Karakterisasi Katalis

Penentuan jumlah situs asam total

menggunakan metode gravimetri dengan amoniak dan piridin sebagai basa adsorbat pada temperatur kamar (data kuantitatif), sedangkan kekuatan situs asam katalis menggunakan spektroskopi inframerah (IR) FTIR-8021PC Shimadzu pada daerah bilangan gelombang 1200-2100 cm⁻¹ (data kualitatif). Penentuan luas permukaan, rerata jejari pori dan volume total pori menggunakan *Gas Sorption Analyzer NOVA-1000*, metode Brunauer-Emmet-Teller (BET).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Katalis

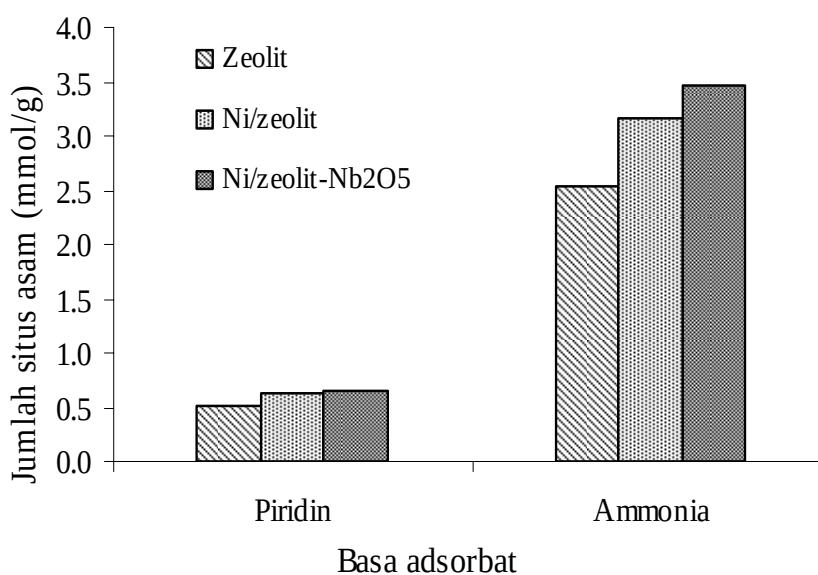
Penentuan jumlah situs asam

Dalam penelitian ini, keasaman katalis dikategorikan menjadi dua yaitu jumlah situs asam dan kekuatan situs asam. Jumlah situs asam dengan amoniak sebagai basa adsorbat merupakan jumlah situs asam total dengan asumsi bahwa ukuran molekul NH₃ 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.

Tabel 1. Data hasil penentuan jumlah situs asam total dan permukaan

Padatan katalis	Jumlah situs asam (mmol/gram) ^a	
	Total (amoniak)	Permukaan (piridin)
Zeolit	2,55	0,52
Ni/zeolit	3,16	0,62
Ni/zeolit-Nb ₂ O ₅	3,47	0,65

^{a)} Penentuan jumlah situs asam dilakukan masing-masing sebanyak 3 (tiga) kali pengulangan

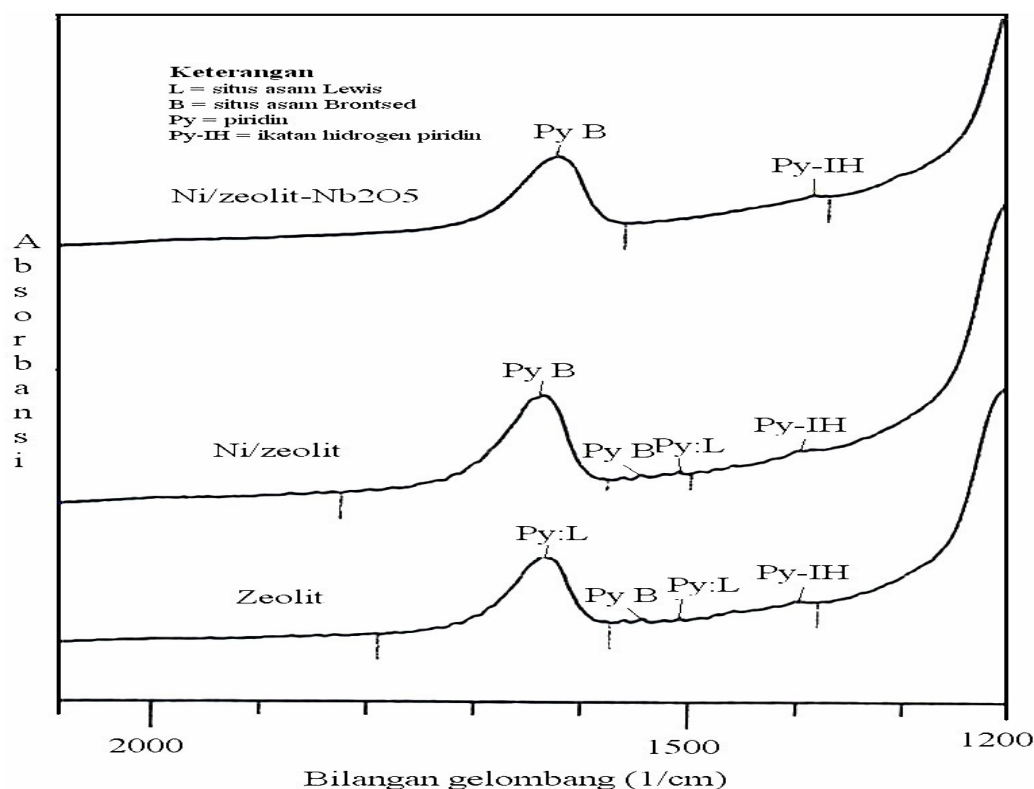


Gambar 1. Kurva jumlah situs asam masing-masing katalis untuk dua basa adsorbat yang berbeda.

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 dan penambahan Nb₂O₅, jika dibandingkan dengan zeolit alam aktif meningkatkan keasaman yang cukup signifikan (Tabel 1 dan Gambar 1). Hal ini dapat dipahami dari sifat logam Ni 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 ini merupakan situs asam Lewis.

Kekuatan situs asam dianalisis menggunakan spektroskopi inframerah (IR) terhadap padatan katalis yang telah diadsorpsikan uap piridin pada temperatur kamar (spektra IR ditampilkan pada Gambar 3).



Gambar 2. Spektra IR adsorpsi uap piridin untuk katalis zeolit, Ni/zeolit, Ni/zeolit-Nb₂O₅

Menurut Tanabe (1981), puncak serapan interaksi piridin dengan situs asam Bronsted muncul pada daerah bilangan gelombang 1485-1500, 1540, ~1620, dan ~1640 cm⁻¹, interaksi piridin dengan situs asam Lewis muncul di 1447-1460, 1488-1503, ~1580, dan 1600-1633 cm⁻¹ dan interaksi piridin dalam bentuk ikatan hidrogen, muncul di 1400-1447, 1485-1490 dan 1580-1600 cm⁻¹. Pada Gambar 2 ditunjukkan 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.

Pada Gambar 2 dapat dilihat pergeseran puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1635,5 cm⁻¹ zeolit alam aktif (zeolit) ke bilangan gelombang 1639,4 cm⁻¹ untuk katalis Ni/zeolit dan Ni/zeolit-Nb₂O₅. Pergeseran puncak serapan ini sekaligus perubahan jenis ikatan yang terjadi antara piridin dengan situs asam yang teramati. Perubahan itu adalah dari situs asam Lewis katalis zeolit alam aktif menjadi situs asam Bronsted katalis Ni/zeolit dan Ni/zeolit-Nb₂O₅. Perubahan juga terjadi pada puncak

serapan pada bilangan gelombang $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan puncak serapan situs asam Lewis menjadi hilang setelah penambahan Nb_2O_5 . Fakta ini sejalan dengan asumsi yang disampaikan oleh Datka *et al.* (1992) bahwa penambahan Nb_2O_5 dapat menyebabkan hilangnya situs asam Lewis yang tidak selalu diikuti oleh terbentuknya situs asam Bronsted baru. Fakta lain juga terlihat bahwa walaupun

jumlah situs asamnya tinggi, tetapi kekuatannya lemah, sehingga kemampuannya mengikat basa adsorbat menjadi lemah.

Data hasil penentuan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori menggunakan metode BET selengkapnya disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 4.

Tabel 2. Hasil Penentuan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori total menggunakan metode BET

Sampel Padatan katalis	Luas permukaan (m^2/g)	Rerata jari-jari pori ($\text{\AA}$)	Volume total pori ($10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$)
Zeolit	26,96	14,03	18,91
Ni/zeolit	22,53	17,49	19,70
Ni/zeolit- Nb_2O_5	27,36	20,89	28,57

Luas Permukaan Spesifik

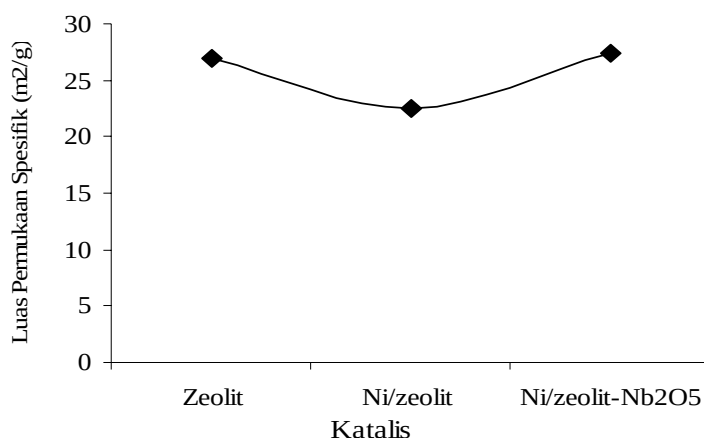
Dalam proses reaksi katalisis heterogen, luas permukaan kontak menjadi faktor yang menentukan walaupun tidak selalu berbanding dengan aktivitas katalis. Luas permukaan katalis yang tinggi akan memberikan luas kontak yang besar antara molekul reaktan dengan katalis. Besarnya kontak tersebut secara langsung akan mempengaruhi proses katalisis secara keseluruhan.

Molekul reaktan akan bergerak bebas sebelum mengalami adsorpsi pada permukaan katalis kemudian teraktivasi dan bereaksi menghasilkan produk. Semakin banyak molekul reaktan yang

teradsorpsi dan teraktivasi, maka semakin tinggi juga peluang terjadinya reaksi terkatalisis menghasilkan produk. Untuk melihat karakter luas permukaan kontak katalis dengan reaktan maka dilakukan pengukuran luas permukaan spesifik padatan katalis. Metode yang paling populer dan sering digunakan adalah metode BET. Dalam metode ini padatan diasumsikan sebagai padatan monolayer yang akan mengadsorpsi gas N_2 pada tekanan yang sangat rendah kemudian ditentukan perubahan tekanan yang terjadi sebelum dan sesudah proses adsorpsi gas N_2 hingga jenuh.

Hasil penentuan luas permukaan spesifik masing-masing padatan katalis ditampilkan pada Tabel 2 dan Gambar 2. Pada Tabel 2 tampak bahwa secara luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori untuk masing-masing katalis berbeda. Pengembangan logam Ni pada zeolit alam aktif (zeolit)

mengakibatkan tertutupnya lapisan tunggal permukaan zeolit. Penutupan lapisan tunggal permukaan zeolit menyebabkan luas permukaan spesifik menjadi turun, sebaliknya pengembangan Nb_2O_5 meningkatkan luas permukaan spesifik



Gambar 2. Kurva luas permukaan spesifik masing-masing padatan katalis

Rerata Jejari Pori dan Volume Total Pori

Rerata jejari pori suatu padatan berkaitan erat dengan sifat padatan sebagai penyaring molekul (*molecular sieve*). Molekul-molekul reaktan yang sesuai ukurannya dengan diameter pori saja yang dapat masuk dan teradsorpsi pada permukaan katalis. Diameter pori yang besar mampu mengadsorpsi molekul-molekul reaktan dengan ukuran yang besar pula. Sebaliknya, diameter pori yang kecil hanya akan mampu mengadsorpsi molekul-molekul reaktan yang kecil pula. Selengkapannya perubahan rerata jejari pori dan volume total pori masing-masing katalis di tampilkan pada Gambar 3.

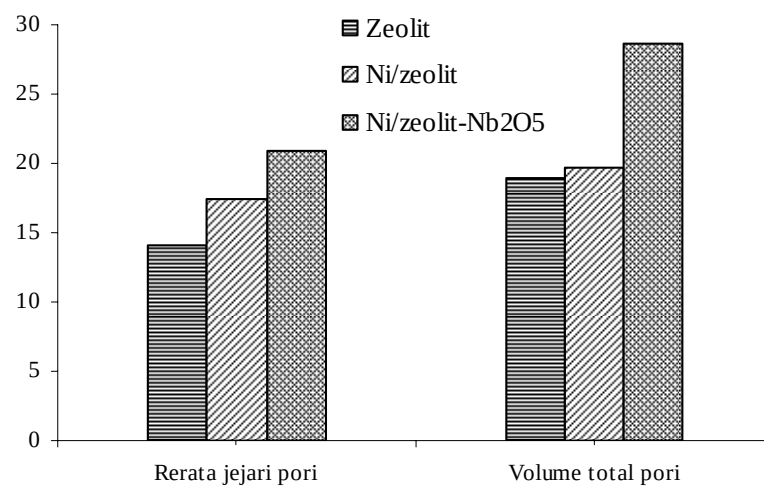
Pada tabel 2 dan Gambar 4 tampak bahwa rerata jejari pori dan volume total pori untuk masing-masing katalis mengalami kenaikan. Kenaikan rerata jejari pori dan volume total pori diduga karena terjadinya pembukaan pori zeolit alam aktif selama prose pengembangan logam Ni dan Nb_2O_5 serta prose kalsinasi, oksidasi dan reduksi.

Gambar 4 menampilkan distribusi ukuran pori masing-masing padatan katalis zeolit, Ni/zeolit, Ni/zeolit- Nb_2O_5 . Distribusi ukuran pori katalis zeolit, Ni/zeolit, Ni/zeolit- Nb_2O_5 berkisar dan didominasi pada daerah 15-25 Å. Fakta yang menarik bahwa dengan adanya pengembangan Nb_2O_5 memunculkan

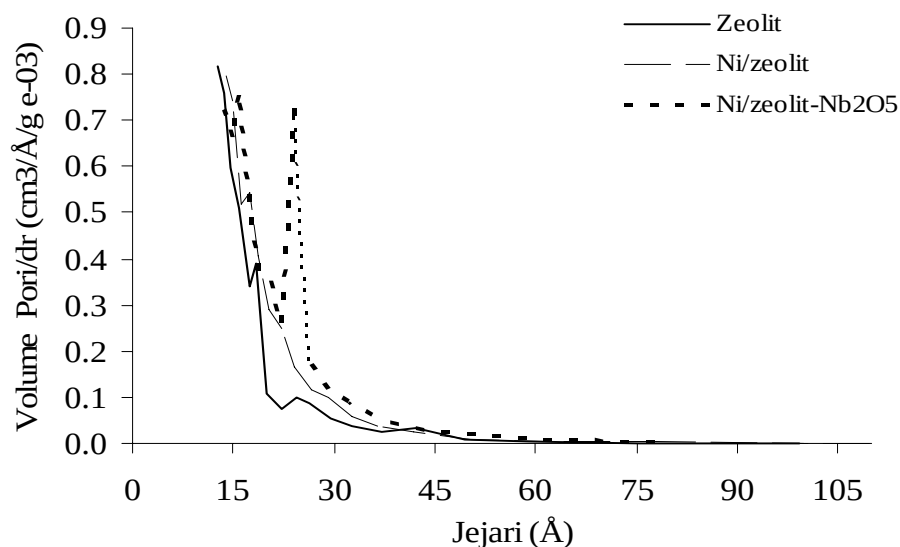
ukuran jejari pori yang menyumbang cukup signifikan terhadap volume total pori yaitu pada daerah sekitar 23-25 Å. Perubahan ukuran rerata jejari pori dan volume total pori ini diperkirakan hasil penataan ulang padatan pengembangan selama proses kalsinasi, oksidasi dan reduksi. Kemungkinan yang lain adalah terjadinya pembukaan pori yang sesungguhnya dari pengembangan zeolit

selama proses pengembangan logam dan Nb_2O_5 proses kalsinasi, oksidasi dan reduksi.

Berdasarkan uraian tersebut di atas, pengembangan logam Ni dan Nb_2O_5 merubah karakter katalis seperti jumlah situs asam dan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori secara signifikan.



Gambar 3. Kurva rerata jejari pori dan volume total pori masing-masing katalis



Gambar 4. Distribusi ukuran pori katalis zeolit, Ni/zeolit, Ni/zeolit-Nb₂O₅

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil karakterisasi masing-masing katalis dapat disimpulkan bahwa pengembangan logam Ni dan Nb₂O₅ memberikan pengaruh pada:

- Jumlah situs asam meningkat dibanding zeolit alam aktif (zeolit).
- Luas permukaan spesifik turun setelah pengembangan logam Ni dan naik dengan pengembangan Nb₂O₅.
- Rerata jejari pori dan volume total pori meningkat dengan pengembangan logam Ni dan Nb₂O₅.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Direktur Beasiswa BPPS dan Proyek Penelitian Hibah Bersaing XII (2004-2005) Diknas atas bantuan biaya penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Ding, W., Jing, J., and Anderson, A.L., 1997, "Hydrocracking and Hydroisomerization of High-Density Polyethylene and Waste Plastic over Zeolite and Silica-Alumina-Supported Ni and Ni-Mo Sulfides", *Energy & Fuels*, **11**, 1219-1224.
- 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.
- Onfroy, T., Clet, G, Bukallah, S.B., Hercules, D.M., and Houalla, M., 2003, "Development of The Acidity of Zirconia-Supported Niobia Catalyst", *Catal. Lett.*, 89 (1-2), 15-19.
- 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.

Trisunaryanti, W., Triyono, Sudarmaji, 2000, "Modifikasi Zeolit Alam Aktif dan Karakterisasinya untuk Katalis pada Proses Perengkahan Katalitik Fraksi Sampah Plastik Menjadi Fraksi Bensin", Laporan Penelitian QUE Project Grant Jurusan Kimia, FMIPA UGM, Yogyakarta.

Weissman, J.G., 1996, "Niobia-Alumina Supported Hydroprocessing Catalysts: Relationship Between Activity and Support Surface Acidity", *Catal. Today*, **28**, 159-166.