

PREPARASI DAN KARAKTERISTIK KATALIS COMO/ZEOLIT Y DENGAN METODE PERTUKARAN ION

Yayuk Mundriyastutik¹, Didi Dwi Anggoro², Nur Hidayati³

¹Prodi Farmasi, STIKES Muhammadiyah Kudus,

²Teknik Kimia Universitas Diponegoro,

³Universitas Muhammadiyah surakarta

Abstrak

Preparasi katalis adalah persiapan pembuatan katalis dari bahan baku hingga menjadi sebuah katalis. Metode pertukaran ion di kenal juga dengan metode adsorpsi pada larutan. Prinsip kerja dari metode ini adalah menukarkan ion yang terdapat pada situs aktif pengemban dengan katalis logam. logam yang di emban pada padatan harus mempunyai kriteria yang terdiri dari stabilitas pengemban, sifat inert pengemban, biaya, legalitas terhadap hak paten. Katalis kobalt dan molybednum merupakan katalis aktif yang sering digunakan untuk reaksi hidrogenasi. Katalis CoMo zeolit Y dibuat dengan metode pertukaran ion yang dilanjutkan dengan proses kalsinasi selama 3 jam dengan suhu 550°C. Karakterisasi katalis meliputi penentuan kristalinitas dengan XRD, penentuan jumlah situs asam dengan analisa piridin, serta penentuan struktur dan jenis ikatan kimia dengan FTIR. Hasil dari perengkahan Hasil karakterisasi analisa XRD menunjukkan bahwa Co dan Mo sudah teremban ke dalam zeolit Y sebesar 19,0867°, 12,2274°, 20,7809°. Analisa FTIR menunjukkan pergeseran puncak serapan antara zeolit Y dan CoMo zeolit Y. Analisa piridin menunjukkan bahwa semakin banyak logam yang teremban semakin meningkat keasamannya dan semakin tinggi keasaman semakin meningkat konversi produk.

Keywords: katalis Co-Mo/zeolit Y, pertukaran ion, karakterisasi

Abstract

Preparation of catalyst is the catalyst from the raw materials to be a catalyst. Ion exchange method known also by the method of adsorption solution. The working principle of this method is to exchange ions contained in the active site with a metal catalyst carrier. metal that falls on the solids must have criteria consisting of the carrier stability, inert nature of the carrier, the costs, the legality of the patent right. Molybednum cobalt catalyst and the active catalyst commonly used for hydrogenation reactions. CoMo/ zeolite Y catalyst prepared by the method of ion exchange followed by calcination for 3 hours at a temperature of 550C. Catalyst characterization includes determining crystallinity by XRD, determination of the number of acid sites with pyridine analysis, as well as the determination of the structure and the type of chemical bond with FTIR. The results of XRD analysis cracking characterization results indicate that Co and Mo are already into zeolite Y for 19,0867°, 12,2274°, 20,7809°. FTIR analysis shows a shift in the absorption peak between zeolite Y and zeolite Y. CoMo pyridine analysis showed that the more metal increasing acidity and the higher the acidity increased conversion products

Keywords : catalyst Co-Mo/Zeolit Y. ion exchange, characterization

I. PENDAHULUAN

Katalis dalam dunia industri mempunyai peranan yang penting dalam proses sintesis organik maupun anorganik. Berdasarkan fasanya katalis dibedakan menjadi dua yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa sama dengan fasa reaksi sehingga daya yang dihasilkan lebih kuat daripada katalis heterogen. Kelemahan katalis homogen adalah sulit dipisahkan dari sistem reaksinya. Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa berbeda dengan fasa reaksinya, sehingga katalis heterogen kurang reaktif, tetapi katalis ini lebih mudah dipisahkan dengan sistem reaksinya serta relatif stabil dalam perlakuan panas (Zhao, et al., 2006; Syukri, et al., 2007).

Pemilihan logam yang di emban pada padatan harus mempunyai kriteria yang terdiri dari stabilitas pengemban, sifat inert pengemban, biaya, legalitas terhadap hak paten. Dalam penelitian ini katalis yang di pilih adalah katalis heterogen yaitu logam transisi. Logam transisi merupakan senyawa yang memiliki satu atau lebih ikatan logam karbon atau biasa di kenal dengan organologam yang tersusun dari atom pusat dan ligan (Blaser et al., 2000). Atom suatu senyawa yang sering digunakan adalah logam transisi deretan pertama yaitu: Cr, Mn, Co, Ni, Cu, dan Zn. Katalis kobalt dan molybednum merupakan katalis aktif yang sering digunakan untuk reaksi hidrogenasi (Haka, et al., 1997 dan Liorca., et al., 2001).

Faktor-faktor yang mempengaruhi sifat katalis adalah sifat fisika dan kimia yang meliputi kondisi

operasi seperti suhu, tekanan, laju alir, waktu kontak, jenis umpan yang digunakan, dan jenis padatan pendukung. Apabila katalis di preparasi dengan cara yang berbeda maka akan menghasilkan aktivitas dan selektivitas yang berbeda (Rieke, dkk., 1997).

Preparasi katalis merupakan persiapan pembuatan katalis dari bahan baku hingga menjadi sebuah katalis. Dalam pemilihan metode preparasi yang tepat akan mempengaruhi karakteristik katalis yang sesuai diinginkan seperti aktivitas, selektivitas, dan stabilitas katalis. Tujuan dari preparasi katalis adalah untuk mendistribusikan logam aktif katalis ke permukaan penyangga dengan cara yang tepat.

Metode pertukaran ion di kenal juga dengan metode adsorpsi pada larutan. Prinsip kerja dari metode ini adalah menukarkan ion yang terdapat pada situs aktif pengemban dengan katalis logam. Tujuan dari metode ini yaitu memasukkan inti aktif yang berguna untuk menghilangkan senyawa berbahaya, selain itu juga bertujuan untuk menambah promotor. Cara metode ini dengan memasukkan kation ke dalam kerangka zeolit yang dilakukan melalui pertukaran antara kation alkali atau alkali tanah dengan larutan garam prekursor. Pemilihan metode pertukaran ion untuk memudahkan kation tersulfonasi saat terjadi pertukaran ion. Kelebihan dari metode ini dari segi biaya karena larutan garam lebih murah dari pada menggunakan metode impregnasi kering.

Peneliti Emelik, dkk dan Tsitsishvli, G.V melakukan pembuatan katalis dengan metode impregnasi dan metode pertukaran ion dengan menggunakan zeolit alam dan Ni^{2+} . Parameter yang dikaji dalam penelitian tersebut adalah konsentrasi ion amonium. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan metode pertukaran ion logam Ni berhasil dimasukkan ke dalam zeolit dengan konsentrasi 2,0 M dan suhu reduksi 400°C

Pemilihan zeolit sebagai preparasi katalis karena zeolit memiliki kemampuan kation Si^{4+} yang dapat digantikan oleh kation yang bervalensi tiga atau lima dan memiliki beberapa fungsi yang salah satunya berfungsi sebagai katalis karena terdapat kation yang dapat dipertukarkan. Kemampuan suatu katalis dapat di ukur dari aktivitas yang dinyatakan dalam prosentase konversi atau jumlah produk yang dihasilkan dari jumlah reaktan yang digunakan selama waktu reaksi serta selektivitas yang merupakan ukuran katalis dalam mempercepat reaksi dalam pembentukan produk. Salah satu zeolit yang sering digunakan dalam pembuatan katalis adalah zeolit Y rumus $Na_{20}.Al_{12}O_3.4,8SiO_2.8,9H_2O$ (Breck, 1974).

Rasio zeolite Y adalah Si/Al 1,5-3 (Weitkamp and Puppe, 1999), berwujud padatan struktur dari zeolit Y tersusun atas muatan negatif dengan kerangka 3 dimensi tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang membentuk oktahedra terpancung (sodalite). Apabila 6 buah sodalite terhubung oleh prisma heksagonal maka akan membentuk lubang besar (*supercages*) dengan diameter ~13Å. Lubang tersebut tersusun atas 4 kristal tetrahedral yang tersebar, yang tiap kristal mempunyai 12 cincin oksigen dengan diameter 7,4 Å, dimana lubang tersebut akan saling bersambung membentuk sistem pori pada zeolit.

Beberapa peneliti sudah banyak yang melakukan modifikasi zeolit Y dengan alasan memiliki keasaman yang tinggi yang mampu digunakan untuk mengurangi uap air (S. Al-Khattaf, 2006), melepaskan asam (Z. Qin, L., et al., 2013), dan mengekstraksi aluminium dari rangka zeolit jika bereaksi dengan $SiCl_4$, EDTA atau $(NH_4)SiF_6$ (H. M Kao., et al., 2003). Selain itu kandungan asam yang tinggi pada zeolit Y dapat mendeposisikan karbon terutama pada permukaan luar yang disebabkan karena adanya deaktivasi katalis yang terlalu cepat.

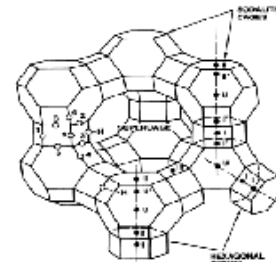


Diagram 1. Struktur zeolit Y

Penelitian Nugrahaningtyas, et al (2009) menggunakan katalis zeolit berbasis Y, menghasilkan karakter katalis yang baik dalam proses *hydrocracking* ban bekas, tetapi pada proses *hydrocracking* lebih dipilih menggunakan sistem katalis logam pengemban.

Penelitian Trisunaryanti, dkk (2012) melakukan karakterisasi dan uji aktivitas katalis Mordenit dan Zeolit Y pada proses hidrengkah ban bekas dengan variasi suhu selama 30 menit menunjukkan bahwa zeolit Y menghasilkan kristalinitas yang tinggi daripada mordenit serta menghasilkan produk tertinggi sebesar 9,14% (selektivitas fraksi bensin 99%) pada suhu 350 °C sedangkan mordenit 11,3% (selektivitas bensin 53%) pada suhu 400°C.

II. METODE PENELITIAN

A. Persiapan

Bahan yang digunakan dalam penelitian Zeolit Y (PT. Zeolyst International) sebesar 10 gram, Gas hidrogen 99,99% (PT. Samator), Piridin 50 mL (Merck, 99,5%).

Alat utama yang digunakan dalam penelitian kondensor, *valve*, *flow meter*, magnetic stirrer dan heater, gelas beker, desikator. Alat uji menggunakan XRD dan FIR

B. Preparasi katalis

Preparasi katalis Co-Mo/Zeolit Y menggunakan metode pertukaran ion. Logam 0,59 gram $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam aquadest 100 ml, dan untuk logam molybdenum 0,5 gram $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam aquadest 100 ml. Bubuk zeolite Y sebanyak 5 gram dicampurkan dengan larutan yang mengandung logam cobalt dan molybdenum selama 3 jam. Campuran tadi difiltrasi lalu dikeringkan dalam oven dengan suhu 110°C selama 24 jam. Katalis yang sudah dikeringkan kemudian di kalsinasi dengan suhu 550°C selama 3 jam. Menghasilkan katalis Co-Mo/Zeolit Y

C. Karakterisasi katalis

FTIR bertujuan untuk mengetahui struktur kimia pada permukaan katalis. Senyawa yang mempunyai ikatan kovalen organik maupun anorganik mampu mengadsorpsi energi gelombang dari radiasi elektromagnetik di bagian spektra infra merah yaitu sekitar panjang gelombang 2,5-1,5 μm . Radiasi infra merah akan menyerap energi yang digunakan oleh molekul untuk menaikkan energi vibrasi dari ikatan. Perbedaan radiasi untuk sinar yang masuk dan keluar sampai terdeteksi dan terbentuk hasil merupakan spektrum absorbansi atau transmitansi (Bose, D., 2007).

D. X-Ray Diffraction (XRD)

Metode difraksi sinar X digunakan untuk menganalisis kristalinitas, dan bahan yang biasa digunakan berbentuk serbuk. Pada zeolit pola sinar di fraksi dinyatakan dengan plot intensitas yang disebut dengan indeks Miller (hkl) sebagai fungsi 2θ di mana θ merupakan sudut di fraksi.

E. Keasaman katalis

Uji keasaman katalis menggunakan metode gravimetri dengan adsorpsi piridin dengan cara dengan memanaskan kurs porselen dalam oven selama 1 jam dengan suhu 120°C kemudian kurs porselen ditimbang massanya (W_1). Sampel katalis ditimbang sebanyak 0,5g dimasukkan ke dalam kurs porselen kemudian di oven pada suhu 120°C selama 1 jam dan ditimbang (W_2). Kurs yang telah berisi

sampel katalis dimasukkan kedalam desikator dan ditambahkan piridin 3 mL. Desikator di tutup dan didiamkan selama 24 jam. Kemudian desikator dibuka dan didiamkan selama 30 menit untuk menguapkan piridin yang tidak teradsorp^[23]. Keasaman katalis dapat di hitung dengan persamaan:

$$\text{Keasaman} = \frac{W_3 - W_2}{(W_2 - W_1) \times M} \times 1000 \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \quad (1)$$

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Preparasi katalis

Preparasi katalis ini terbentuk larutan Co, Mo dan zeolit Y di aduk selama 5 jam dengan suhu sebesar 30°C kemudian di oven selama 24 jam. Proses pengeringan bertujuan untuk menghilangkan kadar air yang berada di dalam katalis sehingga garam logam dapat mengendap pada permukaan pori. Suhu yang digunakan dalam penelitian 110°C selama 24 jam. Selama proses pengeringan laju pengeringan harus dijaga dengan tepat karena jika laju pengeringan terlalu lambat akan menyebabkan zat terlarut mengendap di pori, dan jika dilakukan dengan laju pengeringan terlalu cepat dapat menyebabkan kristal mengendap pada permukaan pori (Fujikawa, et al., 2003 dan Richardson, 1989). Kalsinasi dilakukan selama 3 jam pada suhu 550°C bertujuan untuk menghilangkan kadar air yang masih tersisa dari proses pengeringan serta mengubah garam menjadi bentuk oksida, jika menggunakan suhu kalsinasi lebih dari 550°C akan menyebabkan katalis bekerja kurang baik dan jika kalsinasi dilakukan dengan suhu sangat tinggi akan menyebabkan molybdenum oksida menguap dan aktivitas katalitik akan menurun yang disebabkan karena luas permukaan menurun (Subagio, 2005., Topsoe, et al, 1996., Nugrahaningtyas., 2009).

B. Karakterisasi katalis

X-Ray Diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) berguna untuk mengidentifikasi dan menggambarkan struktur zeolit. Dari data pengujian XRD terdapat sudut (2θ), jarak antar kisi kristal (d), dan intensitas relatif (%), sehingga dapat di ketahui struktur dari kristal dengan melihat peak

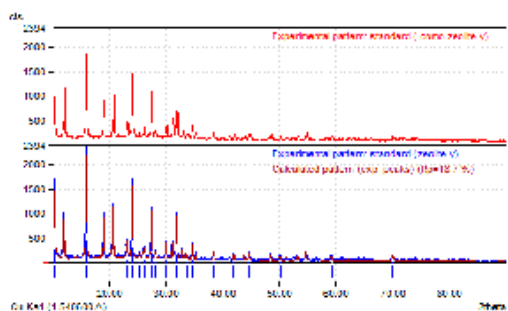
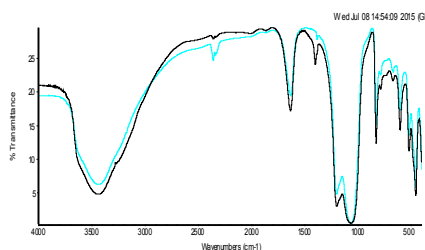


Diagram 1. Difraktroma katalis zeolit Y dan CoMo zeolit Y

Berdasarkan Diagram 1 menunjukkan bahwa CoMo sudah terlembam ke dalam zeolit Y sebesar $19,0867^\circ$, $12,2274^\circ$, $20,7809^\circ$. Logam yang terlembam pada zeolit Y mengalami penurunan kristalinitas, penurunan terjadi karena adanya deposit logam pada sampel katalis yang menutupi permukaan pori sehingga dapat mengubah karakteristik kristal zeolit dan menyebabkan penurunan intensitas pada kurva. Penurunan puncak zeolit juga dapat disebabkan karena hilangnya sebagian kation struktural dari struktur zeolit yang menyebabkan daya tahan struktur zeolit berkurang akibat terjadi keruntuhan struktur zeolit tetapi penurunan intensitas pada zeolit Y masih dalam batas toleransi yaitu sebesar 99,18% sehingga tidak mengganggu kristalinitas zeolit.

Fourier transform infra red (FTIR)

FTIR berfungsi untuk mengetahui gugus atau senyawa yang terdapat pada katalis.



Keterangan : — (zeolit Y)
— (CoMo/zeolit Y)

Diagram 2. Spektrum FTIR Katalis CoMo zeolit Y dan Zeolit Y

Berdasarkan Gambar 3 ciri serapan pada zeolit menunjukkan adanya gugus asymmetric stretch O-Si-O dan O-Al-O yang ditunjukkan pada spectrum $1067,88 \text{ cm}^{-1}$, daerah symmetric stretch O-Si-O dan O-Al-O pada zeolit Y $787,27 \text{ cm}^{-1}$, stretching vibration O-H menunjukkan $3440,71 \text{ cm}^{-1}$. Spektrum FTIR CoMo zeolit Y terjadi pergeseran pada O-Si-O sebesar $1067,66 \text{ cm}^{-1}$ dan daerah symmetric stretch sebesar $787,01 \text{ cm}^{-1}$. Pergeseran puncak serapan antara zeolit Y dan CoMo zeolit Y menunjukkan adanya perubahan, diduga karena adanya penambahan logam Co dan Mo.

Keasaman katalis

Uji keasaman katalis menggunakan metode gravimetri dengan adsorpsi piridin yang bertujuan untuk mengetahui jumlah situs asam pada katalis. Hasil uji keasaman katalis disajikan pada Diagram 3.

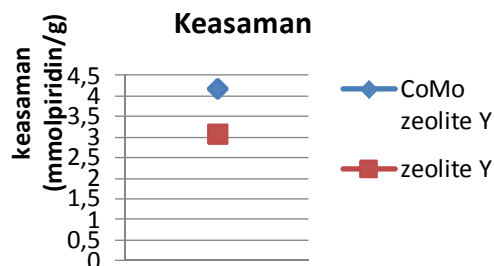


Diagram 3. Diagram keasaman katalis CoMo zeolit Y dan zeolit Y

Berdasarkan gambar 4 menunjukkan bahwa konsentrasi CoMo zeolit Y mengalami kenaikan jumlah keasaman sebesar $4,22 \text{ mmol/gram}$ piridin dibandingkan dengan zeolite Y awal sebesar $3,09 \text{ mmol/gram}$ piridin. Kenaikan jumlah keasaman disebabkan karena logam Mo yang terlembam pada pori zeolit memiliki 6 elektron yang tidak penuh pada orbital d daripada logam Co yang terlembam pada pori zeolit hanya memiliki 3 elektron yang tidak berpasangan pada orbital. Logam-logam transisi yang mempunyai orbital d tidak penuh sangat efektif sebagai akseptor pasangan elektron dari adsorbat yang berfungsi sebagai penyumbang situs asam lewis yang mampu meningkatkan keasaman katalis (Nuryanti, & Salimy, 2008).

IV. KESIMPULAN

Kesimpulan dari hasil penelitian menunjukkan bahwa hasil karakterisasi katalis analisa XRD menunjukkan bahwa Co dan Mo sudah terlembam ke dalam zeolit Y, analisa FTIR menunjukkan pergeseran puncak serapan antara zeolit Y dan CoMo zeolit Y, analisa piridin menunjukkan semakin meningkat keasamannya dan meningkat)

Untuk penelitian berikutnya disarankan melakukan dengan logam dan zeolit yang lain serta melakukan uji aktivitas katalis.

DAFTAR PUSTAKA

- S. Al-Khattaf. 2006. Catalytic Transformation of Toluene Over a High Acidity Y-Zeolite Based Catalyst. Energy Fuels 20. 946-954.
- Blaser, Hans-Ulrich, A, Schnyder. 2000. Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes. Current Science Vol. 78 No. 11. PP 1336-1344.

- Breck, D. 1974. Zeolite Molecules Sieves: Structure, Chemistry, and Use. John Wiley and Sons: New York.
- Emelik, B. (1980). Catalysis by Zeolite, Proceeding of an International Symposium. Elsevier Scientific Publishing Co. New York
- Tsitsishvili, G.V. (1992). Natural Zeolites. Ellis Horwood. New York. PP 16-19.
- Fujikawa, Takashi., Takayuki Oshaki, Hiroshi Kimura, Hirofumi Mizuguchi, Minoru Hashimoto, Hiroyasu Tagami, Masahiro Kato. (2003). Catalyst for Hydrogenation Treatment of Gas Oil and Method for Preparation There of, and Process for Hydrogenation Treatment of Gas Oil. United States Patent Application 20030173256
- Haga, F., Nakajima, T., Miya, H., and Mishima, S. (1997). Catal. Lett. 48. PP 343-351. Brine, C.J; 1984, Chitin : Accomplishment and Perspectives in Chitin, Chitosan and Related Enzymes, Academic Press Inc, Orlando, Florida.
- H. -M , Kao, Y,-C, Chend. (2003). ²⁷Al and ¹⁹F Solid State NMR Studied of Zeolite H-Dealuminated with Ammonium Hexafluorosilicate. J. Phys, Chem, B. 107. PP 3367-3375
- Nugrahaningtyas, K. D., Trisunaryanti, W., Triyono, Nuryono, Widjonarko, D. M., Yusnani, A., et al. (2009). Preparation and Characterization The Non-Sulfided Metal Catalyst : Ni/USY and NiMo/USY. Indo. J. Chem, 177-183
- Nuryanti, & Salimy, D. H. (2008). Metode Permukaan Respon dan Aplikasinya pada Optimasi Eksperimen Kimia. Risalah Lokakarya Komputasi dalam Sains dan Teknologi Nuklir, 373-391.
- Richardson, James T. (1989). Principles of Catalyst Developmet. Plenum Press, New York and London.
- Rieke, R, D., Thakur, D., Roberts, B., and White, T. 1997. Fatty Methyl Ester Hydrogenation to Fatty Alcohol Part I: Correlation Between Catalyst Properties and Activity/ Selectivity. JAOCS, Vol 74 No. 4. 333-339.
- Subagio. (2005). Katalis Padat Material Katalis. Bahan Kuliah Katalis dan Katalisis. Departemen Teknik Kimia ITB.
- Topsoe, Henrik, Clausen, Bjerne, S., Massoth, Franklin E. (1996). Hydrotreating Catalysis Science and Technology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Syukri, S. W., Sun F. E, Khun. 2007. Immobilization of Ruthenium (II) salen Complexes on Poly (4-Vinylpyridine) and Their Application In Catalytic Aldehyde Olefination. Tetrahedron Letters. Vol. 48. PP 32-39.
- Liorca, J., Hoams, N., Sales, J., and De La Piscina, P. R. (2002). J. Catal, 209. PP 306-317.
- Weitkamp, J., and Puppe L. 1999. Catalyst and Zeolites. Springer-Verlag: Berlin
- Zhao, X. S., X.Y., Bao., W. Guo, F. Y., Lee. 2006. Immobilizing Catalysts on Porous Materials. Materials today. Vol. 9, No. 23. PP 32-39.