

## Sintesis Katalis NiMo secara *Sequential Deposition* dan *Codeposition* pada Silika Mesopori Tercetak Gelatin

### Synthesis of NiMo Catalysts by Sequential Deposition and Codeposition on Mesoporous Silica Using Gelatin Templating

Nurmalasari

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Cokroaminoto Palopo

Email: nur87.mipa@gmail.com

#### ABSTRAK

Katalis NiMo terimpregnasi pada silika mesopori (SM) tercetak gelatin tulang sapi telah berhasil disintesis serta aplikasinya pada hidrorengkah pelumas bekas telah dilakukan. SM disintesis dengan metode sol-gel pada pH 4 dan dikalsinasi pada suhu 550 °C. SM dianalisis menggunakan FTIR, SSA and TEM. Katalis NiMo(s)/SM dipreparasi menggunakan metode sequential deposition dan NiMo(c)/SM dipreparasi menggunakan metode codeposition. Katalis dioksidasi menggunakan gas O<sub>2</sub> dilanjutkan reduksi menggunakan H<sub>2</sub>, kemudian dikarakterisasi dengan SEM EDS, SAA dan metode gravimetri. Aktivitas katalitik katalis diuji dalam hidrorengkah pelumas bekas pada suhu 450 °C selama 120 menit dibawah laju alir gas H<sub>2</sub> 15 mL/menit dengan perbandingan katalis dan umpan 1:10. Sampel SM memiliki diameter pori 7,98 nm; luas permukaan spesifik 550 m<sup>2</sup>/g dan volume pori 1,10 cm<sup>3</sup>/g dan menunjukkan struktur wormhole-like (seperti lubang cacing). Keasaman total katalis sampel SM, NiMo(s)/SM dan NiMo(c)/SM adalah 5,1; 6,7 dan 7,3 mmol/g.

**Kata kunci:** Katalis, Silika, Deposition, Pelumas, Limbah

#### ABSTRACT

NiMo catalyst impregnated on mesoporous silica (SM) using gelatin templating of bovine bone as well as its application in hydrocracking of waste lubricant has been evaluated. The SM sample was synthesized by sol-gel method at pH 4 and calcined at 550 °C. Mesoporous silica material was analyzed by FTIR, SSA and TEM. The NiMo(s)/SM catalyst was prepared by sequential deposition method and the NiMo(c)/SM was prepared by codeposition method. The catalysts were oxidated using O<sub>2</sub> gas followed by reduced using H<sub>2</sub> gas then characterized according to SEM EDS, SAA, and gravimetric method. Catality Activity was tested in hydrocracking of waste lubricant at temperature 450 °C with H<sub>2</sub> flow rate 15 mL/min for 120 min and catalyst to feed ratio of 1:10. The result showed that the SM sample had pore diameter, spesific surface area and pore volume of 7.98 nm, 550 m<sup>2</sup>/g and

1,10 cm<sup>3</sup>/g, respectively and showed wormhole-like structure. Total acidity of SM, NiMo(s)/SM and NiMo(c)/SM samples were 5.1; 6.7 and 7.3 mmol/g.

**Keywords:** *Catalyst, Silica, Deposition, Lubricant, Waste*

## PENDAHULUAN

Energi berperan penting dalam kehidupan manusia yang mana merupakan kunci utama dalam berbagai sektor ekonomi yang dapat mempengaruhi kualitas kehidupan manusia. Kebutuhan energi di Indonesia masih sangat bergantung pada minyak bumi. Minyak bumi yang berasal dari fosil merupakan sumber alam yang tidak dapat diperbarui. Semakin meningkatnya kebutuhan energi maka dapat menjadikan berkurangnya ketersediaan sumber daya alam tersebut karena tidak terbarukan. Hal ini yang menjadi alasan untuk mencari energi alternatif yang dapat diperbarui untuk mengurangi penggunaan minyak bumi.

Salah satu bahan yang dapat diolah menjadi bahan bakar alternatif adalah pelumas bekas. Pelumas bekas termasuk dalam golongan limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (B3), sehingga jika tidak ditangani dengan tepat dapat merusak lingkungan. Proses recycling dapat dilakukan untuk mengubah limbah pelumas bekas menjadi bahan bakar minyak. Perengkahan pelumas bekas secara termal merupakan salah satu proses recycling (Trisunaryanti, W. dkk., 2008). Hidrorengkah dapat menghasilkan fraksi hidrokarbon dengan berat molekul lebih kecil yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan

bakar. Cara ini dinilai kurang ekonomis karena bekerja pada temperatur dan tekanan tinggi serta hasilnya kurang optimal. Tetapi Ini dapat diatasi menggunakan cara perengkahan katalitik.

Aktivitas katalitik tertinggi dicapai pada kombinasi berbagai logam transisi dengan pengemban yang menghasilkan katalis dengan berbagai macam fungsi. Ini terjadi karena efek sinergis dari gabungan logam dengan pengembannya. Pengembanan logam untuk menghasilkan katalis bimetal dapat dilakukan dengan metode impregnasi, pertukaran ion dan kopresipitasi. Pengembanan logam secara impregnasi dibagi menjadi dua, yaitu memasukkan garam logam secara bersama (koimpregnasi) dan memasukkan garam logam yang berbeda secara bertahap (impregnasi terpisah) (Augustine, R.L., 1996). Untuk itu pengemban katalis harus mempunyai luas permukaan dan porositas yang besar, tahan terhadap suhu tinggi dan jika memungkinkan padatan tersebut dapat juga bersifat katalis untuk proses yang diinginkan. Material mesopori lebih diarahkan pada pembentukan mesostruktur agar memiliki luas permukaan yang besar sehingga memungkinkan terjadinya difusi dan adsorpsi molekul besar ke dalam sistem pori, serta dapat

digunakan dalam berbagai aplikasi (Taguchi, A. & Schüth, F., 2005; Fedeyko, J. M., 2006). Pemilihan bahan dasar material mesopori merupakan hal yang penting karena berperan sebagai building block. Salah satu bahan dasar yang dapat digunakan adalah silika karena mempunyai sifat yang stabil secara termal, murah dan tidak berbahaya. Oleh karena itu pada penelitian ini, katalis NiMo diimbangkan pada silika mesopori secara sequential deposition (impregnasi berurutan) dan codeposition (koimpregnasi).

## METODE PENELITIAN

### A. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan adalah seperangkat alat gelas dan alat plastik, pengaduk magnet, cawan porselen, oven (Memert German), lumpang porselen, stirring hot plate (As-One), desikator, seperangkat alat refluks, (tanur Carbolite dan Thermoline), autoclave berbahan dasar Teflon dengan pengaman stainless steel, sentrifugator (Kokusan H-107), timbangan analit (Mettler-AT 200), spektrofotometer inframerah (FTIR-8201 PC Shimadzu), TEM (JEOL JEM-1400), SEM EDS (JEOL JSM-6510) dan GC-MS, Shimadzu QP2010S, Surface Area Analyser (SSA) Quantachrome NovaWin versi 11.0.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah natrium silikat,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  37%,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Glasial,  $\text{NaOH}$ , Akuabides, indikator pH universal, dan pelumas bekas.

### B. Prosedur Kerja

#### 1. Sintesis Silika Mesopori dengan Cetakan Gelatin

Sebanyak 1 gram gelatin dilarutkan dalam 25 mL akuabides pada temperatur 40 °C. Natrium silikat sebanyak 4 gram dalam Beker polipropilen ditambah dengan 25 mL akuabides dan dipanaskan sampai temperatur 40 °C. Asam sulfat 0,1 M ditambahkan sampai pH 5 secara. Setelah mencapai pH 5, larutan gelatin juga ditambahkan ke dalam Beker plastik secara bertetes-tetes. Campuran diaduk dengan kecepatan konstan selama 1 jam. Larutan gel yang terbentuk dipindahkan dalam autoclave dan dipanaskan selama 24 jam pada temperatur 100 °C. Padatan dipisahkan dari filtratnya dengan kertas Whatman No. 42. Padatan dicuci dengan akuabides sampai pH filtrat mencapai pH 5. Padatan dioven pada temperatur 80 °C sampai kering. Hasil yang diperoleh dianalisis dengan spektrofotometer infra merah. Padatan dikalsinasi sampai temperatur 550 °C dengan kenaikan temperatur 2 °C/menit. Pemanasan ini dilakukan selama 5 jam. Padatan yang diperoleh dianalisis dengan FTIR, BET-BJH, dan TEM.

#### 2. Preparasi katalis

Preparasi katalis NiMo(c)/SM dilakukan dengan melarutkan kedua garam precursor,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dan  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dalam aquabides. Selanjutnya silika dilarutkan dalam larutan garam tersebut dan dilanjutkan dengan merefluks larutan tersebut pada suhu 90 °C. Setelah proses refluks selesai, larutan dioven sampai kering.

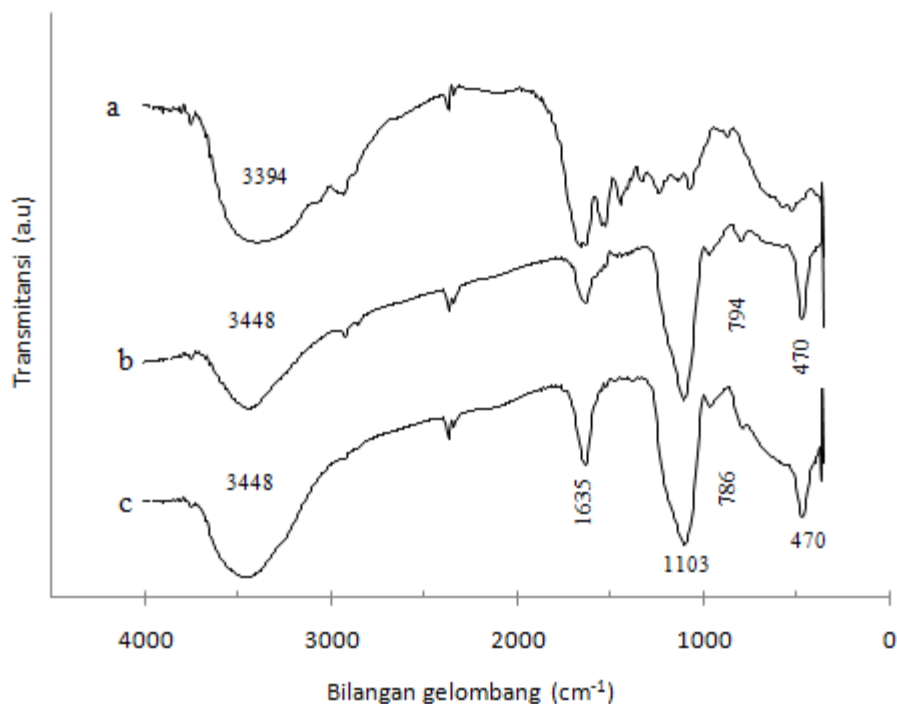
Katalis NiMo(s)/SM dipreparasi dengan melarutkan 1 gram silika ditambahkan ke dalam larutan  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  yang dilarutkan dalam aquabides. Larutan sampel yang telah dilarutkan direfluks pada temperatur  $90\text{ }^\circ\text{C}$  selama 4 jam. Dilanjutkan dengan mengoven pada suhu  $90\text{ }^\circ\text{C}$  sampai kering. Selanjutnya sampel kering dilarutkan dalam larutan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kemudian direfluks pada suhu  $90\text{ }^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Setelah itu disaring dan selanjutnya dikeringkan dengan menggunakan oven  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Semua sampel yang telah kering dikalsinasi dengan dialiri gas  $\text{N}_2$  dilanjutkan dengan oksidasi dengan

gas  $\text{O}_2$  dan reduksi dengan gas  $\text{H}_2$ . Masing-masing perlakuan dilaksanakan dengan laju alir  $10\text{ mL/menit}$ . Katalis yang terbentuk dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR, SSA, TEM dan SEM EDS.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### 1. Karakterisasi Silika Mesopori

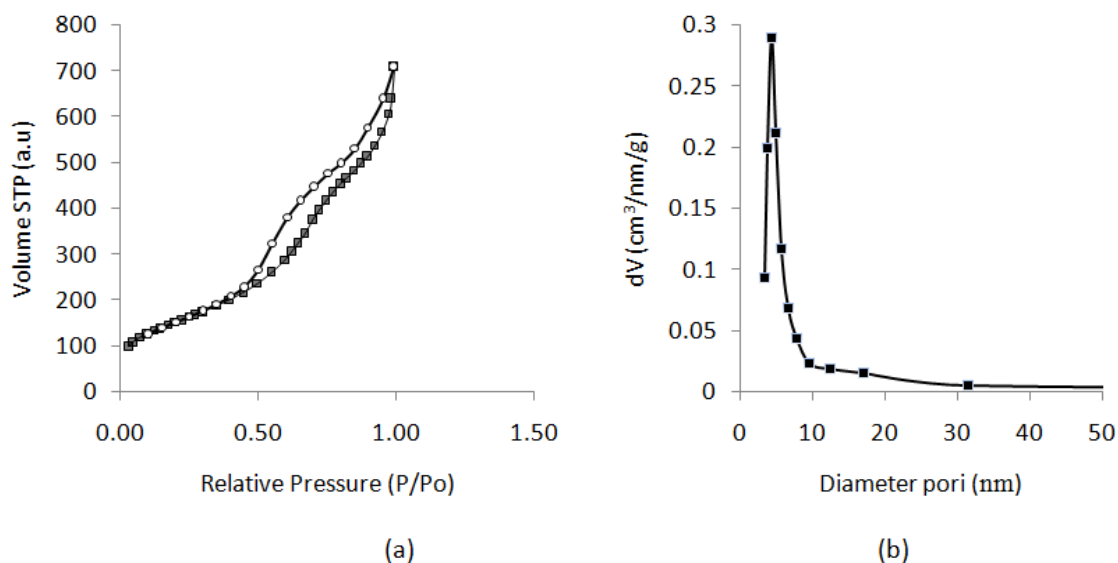
Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang  $3394\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi regangan N-H yang berpasangan dengan gugus O-H. Daerah bilangan gelombang  $3078\text{ cm}^{-1}$  dan  $2931\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi rentangan simetris dan asimetris gugus fungsi  $\text{CH}_2$ .



**Gambar 1.** Spektra FTIR (a) Gelatin; (b) Silika Mesopori sebelum Kalsinasi dan (c) Silika Mesopori setelah Kalsinasi

Bilangan gelombang 1635 dan  $1527\text{ cm}^{-1}$  adalah vibrasi regangan C=O dan vibrasi bending N-H (amina primer). Daerah-daerah bilangan gelombang tersebut merupakan bilangan gelombang khas gugus fungsi gelatin (Setyawan, H. & Balgis, R., 2012 & Wang, X., 2011). Komposit

silika gelatin dapat diamati gambar 1(b) yang ditandai dengan serapan gugus fungsi silika pada daerah bilangan gelombang 1103, 1635, 972 dan  $470\text{ cm}^{-1}$  sedangkan gugus fungsi gelatin berada pada bilangan gelombang 2924, 2854, dan  $1543\text{ cm}^{-1}$ .



**Gambar 2.** (a) Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Gas Nitrogen (b) Distribusi Pori SM

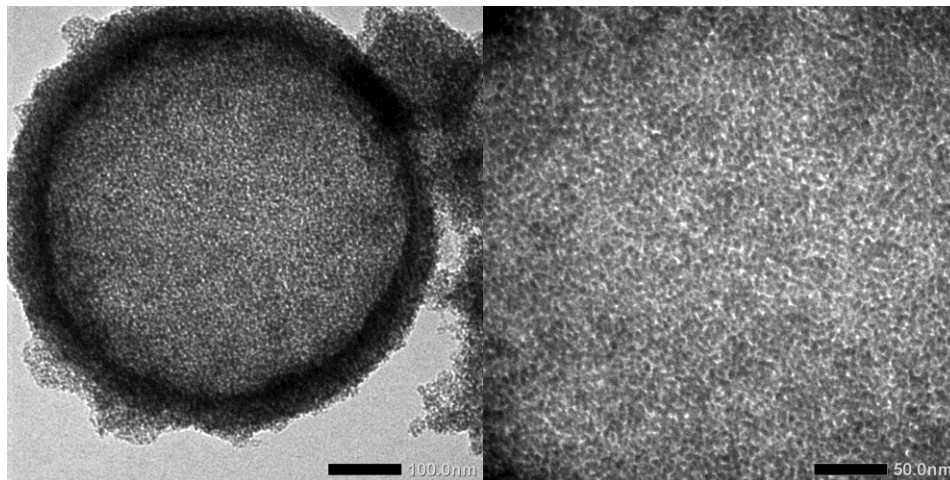
Daerah-daerah bilangan gelombang ini berkaitan dengan kerangka silika terkondensasi. Puncak pada  $786$ , dan  $470\text{ cm}^{-1}$  dapat diindikasikan sebagai regangan simetris dan deformasi Si-O-Si, sedangkan serapan sekitar  $1103\text{ cm}^{-1}$  berkaitan dengan vibrasi regangan jembatan Si-O-Si. Selanjutnya puncak pada daerah  $3448$  dan  $1635\text{ cm}^{-1}$  diindikasikan merupakan spesies ikatan hidrogen silanol (Si-OH). Hasil interpretasi FTIR ini mengindikasikan bahwa material berkerangka silikat berhasil disintesis dengan gelatin tulang sapi sebagai cetakan (Setyawan,

H. & Balgis, R., 2012 & Wang, X., 2011). Karakterisasi luas permukaan, volume pori, dan distribusi pori didasarkan pada data adsorpsi-desorpsi isoterm gas N<sub>2</sub>. Isoterm untuk silika mesopori diilustrasikan pada Gambar 2(a). Pada gambar ini memperlihatkan bahwa proses adsorpsi desorpsi isoterm silika mesopori.

Tipe histeresis dari silika mesopori dengan cetakan tulang sapi adalah tipe H3. Histeresis ini dapat diamati pada Gambar 2(a), yaitu dengan munculnya hysteresis loops cabang desorpsi yang landai dari cabang adsorpsinya dengan tipe

histeresis H3. Gambar 2(b) menunjukkan bahwa material silika hasil sintesis memiliki distribusi ukuran pori yang dominan pada 4,3 nm yang merupakan kategori material mesopori. Data distribusi ukuran pori ini membuktikan bahwa material hasil sintesis memiliki keseragaman pori yang tinggi pada daerah mesopori, khususnya 4,3 nm. Silika mesopori yang dihasilkan mempunyai rerata diameter pori 7,98 nm berdasarkan perhitungan dengan metode BJH (Barrett – Joyner – Halenda). Luas permukaan spesifik material adalah

550,08 m<sup>2</sup>/gram yang dihitung dengan metode BET (Brunauer-Emmett-Teller). Volume pori ditentukan dengan adsorpsi nitrogen pada tekanan relatif (P/P<sub>0</sub>) 0,977, sehingga diperoleh volume pori silika mesopori sebesar 1,10 cm<sup>3</sup>/g. Hasil analisis dengan Surface Area Analyzer (SSA) ini menunjukkan bahwa gelatin dapat menjadi agen pengarah struktur (structure directing agent) yang cukup efektif pada sistem larutan natrium silikat untuk membentuk silika mesopori.



**Gambar 3.** Citra TEM Material Silika Mesopori Hasil Sintesis

Gambar 3 menunjukkan bahwa silika mesopori hasil sintesis memiliki bentuk struktur seperti lubang cacing (wormhole). Silika mesopori dengan bentuk pori wormhole-like dihasilkan dengan menggunakan gelatin sebagai pengarah mesostruktur (Wang, X., 2011). Berdasarkan citra TEM Gambar 3, silika mesopori dengan cetakan gelatin tulang sapi memiliki pori dengan ukuran yang cukup seragam. Keseragaman pori material ini telah

dibuktikan dengan grafik distribusi pori pada Gambar 4. Distribusi ukuran pori paling besar berada pada range meso yaitu 6 nm.

## 2. Katalis NiMo

Karakter katalis ditampilkan dalam Tabel 1, tampak bahwa pengembangan logam Ni dan Mo meningkatkan keasaman pada silika mesopori hasil sintesis. Hal ini dapat dipahami dari sifat logam Ni dan Mo

yang terdispersi pada silika mesopori memiliki orbital d kosong atau setengah penuh yang efektif menerima pasangan elektron dari basa adsorbat. Pada tahap impregnasi berurutan maupun koimpregnasi logam Ni yang teremban pada katalis lebih sedikit.

Hal ini dimungkinkan karena logam Mo menutup pori pengemban sehingga logam Ni kurang terdistribusi ke dalam pori pengemban dan Jumlah logam Mo juga menunjukkan nilai yang lebih besar dari logam Ni untuk kedua katalis.

**Tabel 1.** Kandungan Logam dan Keasaman Katalis

Katalis	Kandungan Logam		Keasaman Total (mmol/g)
	Ni (% b/b)	Mo	
Silika	-	-	5,1
NiMo(s)/SM	0,07	0,83	6,7
NiMo(c)/SM	0,12	0,95	7,3

Penentuan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori selengkapannya disajikan pada Tabel 2. Luas permukaan NiMo(c)/SM dan NiMo(s)/SM cenderung lebih kecil

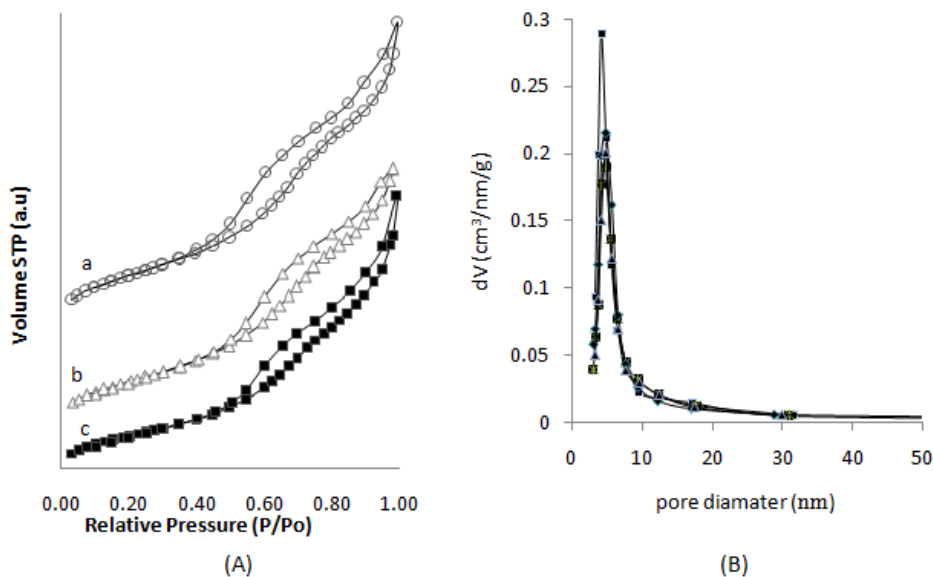
jika dibandingkan dengan silika tetapi luas permukaan meningkat sesuai hal ini dikarenakan jumlah logam yang terdistribusi ke permukaan silika meningkat dari pada silika.

**Tabel 2.** Hasil Karakterisasi Luas Permukaan Spesifik, Diameter Pori dan Volume Pori

Sampel	Luas permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Diameter Pori (Å)	Volume pori (cc/g)
Silika	550,08	7,98	1,10
NiMo(s)/SM	503,68	8,29	1,04
NiMo(c)/SM	419,08	9,56	1,00

Dapat dilihat pada Tabel 2 hasil pengukuran diameter pori mengalami peningkatan ukuran yang lebih besar dari silika. Besarnya diameter pori diduga karena terjadinya pembukaan pori silika pada proses

oksidasi dan reduksi dan volume pori mengalami penurunan, hal ini dimungkinkan terjadi karena logam terdistribusi kedalam pori pengemban sehingga yang terhitung adalah sisa ruang pori.



**Gambar 4.** (A) Grafik Isoterm adsorpsi desorpsi; (a) silika mesopori, (b) NiMo(s)/SM dan (d) NiMo(c)/SM; (B) Distribusi pori

Klasifikasi ukuran pori berdasarkan IUPAC dapat dilakukan dengan mengamati distribusi ukuran pori. Pola isotherm adsorpsi desorpsi didukung oleh data distribusi ukuran pori masing-masing katalis, dimana pada Gambar 4 menunjukkan bahwa semua katalis tergolong dalam material mesopori. Dari grafik tersebut ukuran distribusi pori cukup merata. Hal ini menunjukkan bahwa pori pada silika baik yang terimpregnasi dan tidak, mempunyai keseragaman pori yang baik sebagai mana yang ditunjukkan oleh *loop* histerisisnya.

## KESIMPULAN

Silika mesopori memiliki diameter pori, luas permukaan spesifik dan volume pori masing masing 7,98 nm, 550 m<sup>2</sup>/g and 1,10 cm<sup>3</sup>/g, dan memperlihatkan struktur seperti lubang cacing. Jumlah logam Mo yang

berhasil teremban lebih banyak dari pada logam Ni. Keasaman total katalis sampel SM, NiMo(s)/SM dan NiMo(c)/SM adalah 5,1; 6,7 dan 7,3 mmol/g.

## DAFTAR PUSTAKA

- W. Trisunaryanti, S. Purwono and A. Putranto. 2008. Catalytic Hydrocracking of Waste Lubricant Oil into Liquid Fuel using ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Activated Natural Zeolite and their Modification. *Indo. J. Chem.* 8. 342-347.
- R.L. Augustine. 1996. *Heterogeneous Catalysis for The Synthetic Chemist*. Marcel Dekker Inc. New York.
- A. Taguchi and F. Schüth. 2005. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials.* 77. 1-45.



- J. M. Fedeyko, D.G. Vlacos and R. F. Lobo. 2006. Understanding the Differences Between Microporous and Mesoporous Synthesis Through The Phase Behaviour of Silica, *Micr. Meso Material*. 90. 102-111.
- H. Setyawan, & R. Balgis. 2012 Mesoporous Silicas Prepared from Sodium Silicate Using Gelatin Templating. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 7. 448-454.
- X. Wang, G. Zhou, H. Zhang, S. Du, S., Y. Xu, and C. Wang. 2011. Immobilization and catalytic activity of lipase on mesoporous silica prepared from biocompatible gelatin organic template. *J. Non-Cryst. Solids*. 357. 3027–3032.