

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KATALIS Co-Mn/TiO₂ DENGAN MENGGUNAKAN METODE IMPREGNASI

Anggi Lanari Lubis, Ratna Sari, Alfian Putra

¹Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Lhokseumawe

Email: anggillubis@yahoo.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis katalis Co-Mn/TiO₂ dengan metode impregnasi. Tahapan penelitian meliputi refluks larutan Co-Mn, impregnasi katalis Co-Mn/TiO₂, kalsinasi katalis Co-Mn/TiO₂ dan karakterisasi. Karakterisasi katalis Co-Mn/TiO₂ dilakukan menggunakan SEM-EDX dan XRD, pengujian yang dilakukan adalah menghitung luas permukaan katalis Co-Mn/TiO₂. Hasil penelitian yang didapatkan menunjukkan berat campuran Co-Mn dan suhu kalsinasi mempengaruhi luas permukaan. Hasil pengujian luas permukaan didapatkan katalis (Co-Mn) 20% /TiO₂ pada suhu kalsinasi 800 °C yang terbesar yaitu 172.28 m²/g. Karakterisasi XRD menunjukkan difraksi pada 2 Θ : 27.4150⁰; 54.2980⁰; 36.0565⁰ yang memiliki intensitas tertinggi, ini menunjukkan katalis berbentuk kristal. Dari pengujian SEM-EDX menunjukkan bahwa morfologi yang halus yang sesuai dengan penelitian sebelumnya dan didapatkan bahwa didalam sampel terdapat kandungan kobalt, mangan dan titanium oksida..

Kata kunci: *Kalsinasi, Metilen Blue, SEM-EDX, XRD*

ABSTRAK

This research aims to synthesize Co-Mn / TiO₂ catalysts by impregnation method. The research stages included reflux of Co-Mn solution, impregnation of Co-Mn / TiO₂ catalyst, calcination of Co-Mn / TiO₂ catalyst and characterization. The characterization of Co-Mn / TiO₂ catalyst was carried out using SEM-EDX and XRD, the test was carried out to calculate the surface area of Co-Mn / TiO₂ catalyst. The results obtained showed that the weight of the Co-Mn mixture and the calcination temperature affected the surface area. The test results of surface area obtained catalyst (Co-Mn) 20% / TiO₂ at the largest 800 0C calcination temperature of 172.28 m² / g. XRD characterization showed diffraction at 2 Θ : 27.41500; 54.29800; 36.05650 which has the highest intensity, this shows a crystal-shaped catalyst. From SEM-EDX testing shows that fine morphology is in accordance with previous studies and it was found that in the sample there was a content of cobalt, manganese and titanium oxide.

Key words: *Calcination, Methylene Blue, SEM-EDX, XRD*

PENDAHULUAN

Semakin menipisnya persediaan bahan bakar konvensional di muka bumi, maka diperlukannya bahan bakar alternatif sebagai pengganti bahan bakar konvensional. Reaksi Fischer-Tropsch merupakan reaksi untuk menghasilkan bahan bakar diesel yang bersih bebas sulfur, bebas aromatic dan bebas nitrogen yang lebih unggul dibandingkan produk minyak bumi konvensional (Yang, dkk, 2008). Reaksi Fischer-Tropsch memerlukan katalis heterogen agar mudah dalam pemisahan produk dan katalis.

Katalis heterogen digunakan untuk reaksi Fischer-Tropsch yaitu katalis Fe dan Co, tetapi katalis kobalt memiliki keunggulan karena lebih murah, aktivasi tinggi dan membutuhkan tekanan operasi yang rendah (Hong, dkk 2009; Minga, dkk, 2010 ; Osedela, dkk, 2010 ; Ning, dkk 2015; Yamane, dkk. 2017). Katalis Co juga dapat digunakan untuk reaksi hidrogenasi (Su, dkk, 2011 ; Sahin, dkk, 2016) dan reaksi hidroformilasi (Hu, dkk, 2015 ; Yamane, dkk, 2017). Katalis berbasis Mn dan Co dapat menggunakan support oksida seperti MnO_2 , V_2O_5 , dan TiO_2 sebagai pengganti support konvensional SiO_2 dan Al_2O_3 (Khodaei, dkk, 2014).

Feyzi, dkk (2012), telah membuat katalis 15% Co-Mn/ TiO_2 dengan rasio Co terhadap Mn 1 : 6 dengan metode fusi. Bahan campuran dipanaskan hingga suhu 80 °C. Selanjutnya dikeringkan pada suhu 180 °C selama 24 jam dan dihancurkan sebagai bahan prekursor katalis yang dikalsinasi dengan variasi udara dan nitrogen yang divariasikan. Hasil penelitian menunjukkan kalsinasi dengan udara memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar dan menghasilkan

konversi CO meningkat, selektivitas olefin meningkat dan selektivitas CH_4 menurun.

Khodaei, dkk (2014), mensintesis katalis Co-Mn/ TiO_2 dengan membandingkan metode sol-gel dan metode pengendapan. Pada metode sol-gel, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dan $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dilarutkan dengan etanol pada suhu 60 °C secara terpisah. $Ti(OC_4H_9)_4$ dilarutkan dalam etanol pada suhu 60 °C dan kemudian ditambahkan Co-Mn dengan rasio Co/Mn = 1:1 yang memvariasikan 10%, 15%, 20%, 25%, 30% 35% dan 40%. Yang kedua metode pengendapan dengan katalis 30% Co-Mn/ TiO_2 dengan mencampurkan $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dan TiO_2 dan dipanaskan pada suhu 70 °C dalam labu refluks yang dilengkapi kondensator. Larutan Na_2CO_3 0.25 mol/l ditambakan secara tetes demi tetes ke dalam larutan campuran sambil diaduk pada suhu 70 °C sampai pH 8 tercapai. Bahan endapan kemudian disaring dan dicuci dengan aquades. Endapan dikeringkan pada suhu 120 °C selama 16 jam dan dikalsinasi pada suhu 600 °C selama 6 jam. Hasil dari penelitian katalis dengan metode sol-gel pada konsentrasi 30% menunjukkan kinerja katalitik yang lebih baik karena luas permukaan spesifik yang tinggi. Katalis metode sol-gel lebih selektif terhadap olefin C_{2-4} . Katalis metode pengendapan lebih selektif terhadap hidrokarbon C_{5+} .

Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis Co dan Mn sebagai fase aktif dengan support TiO_2 menggunakan metode impregnasi basah dengan memvariasikan berat campuran Co-Mn (rasio 1 : 1) dengan variasi 10% 20% 30%, 40% 50% dan memvariasikan suhu kalsinasi 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C dan 800 °C.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini termasuk satu set refluks, oven binder, furnace carbolite cwf 1300, spektrofotometer 6300 JENWAY, saringan 80/100 mesh, desikator, timbangan digital, SHIMADZU XRD - 7000 X-RAY DIFFRACTOMETER dan SEM EDX carl zeiss-bruker (EVO MA10). Sedangkan bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MERCK dan TiO_2 BUTTERFIELD.

Sintesis Co-Mn/ TiO_2 dengan Metode Impregnasi

Larutan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sebanyak 5 ml dengan komposisi 10%, 20%, 30%, 40% dan 50% berdasarkan berat TiO_2 (Co/Mn = 1/1) direfluks pada suhu 70 °C selama 6 jam. Selanjutnya dikeringkan menggunakan oven pada suhu 120 °C sampai berat konstan. Prekursor dikalsinasi menggunakan furnace dengan divariasikan suhu 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, dan 800 °C selama 4 jam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Katalis Co-Mn/ TiO_2

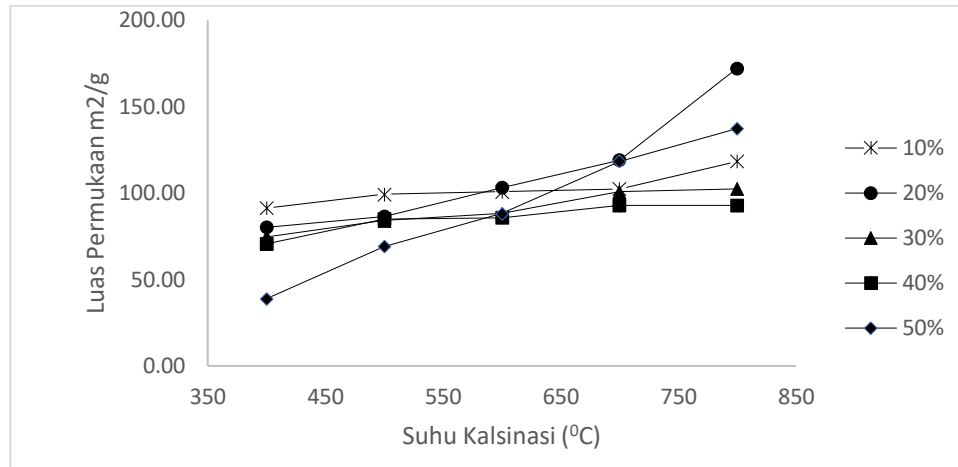
Pada penelitian ini, katalis disintesis dengan menggunakan metode impregnasi. Co dan Mn sebagai promotor dan TiO_2 berfungsi sebagai pengemban atau penyangga. Dalam mensintesis katalis Co-Mn/ TiO_2 , larutan Co dan Mn di refluks sampai 6 jam hingga larutan homogen. Proses pelarutan senyawa $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ke dalam aquades menghasilkan larutan berwarna ungu yang berasal dari

campuran ion kompleks heksaaquakobalt(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ yang berwarna merah muda pucat dan ion kompleks tetrakloro $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ yang berwarna biru gelap.

Selanjutnya larutan yang direfluks diteteskan ke atas permukaan padatan pengemban TiO_2 dan diaduk pada suhu 70 °C hingga menjadi pasta yang berwarna ungu hingga merah muda sesuai dengan variasi komposisi Co-Mn yang diberikan. Berdasarkan pengamatan secara visual, semakin besar komposisi Co yang ditambahkan maka semakin keunguan. Hal ini menunjukkan bahwa ion logam telah menyebar diseluruh permukaan TiO_2 , kemudian pasta dikeringkan dalam oven untuk menghilangkan molekul pelarut. Hasil yang diperoleh berupa padatan berwarna ungu muda. Padatan tersebut dikalsinasi dengan variasi suhu dan menghasilkan padatan berwarna bervariasi. Berubahnya warna ini menandakan hilangnya kompleks Co dengan terbentuknya logam oksida. Berdasarkan pengamatan secara visual ternyata semakin besar komposisi Co maka semakin pekat warnanya.

Pengaruh berat campuran promotor Co-Mn dan suhu kalsinasi terhadap luas permukaan katalis dengan metode metilen blue

Hasil luas permukaan pada penelitian ini yaitu berkisar 38.9 - 172.28 m^2/g . Berikut grafik luas permukaan katalis Co-Mn/ TiO_2 terhadap suhu kalsinasi.

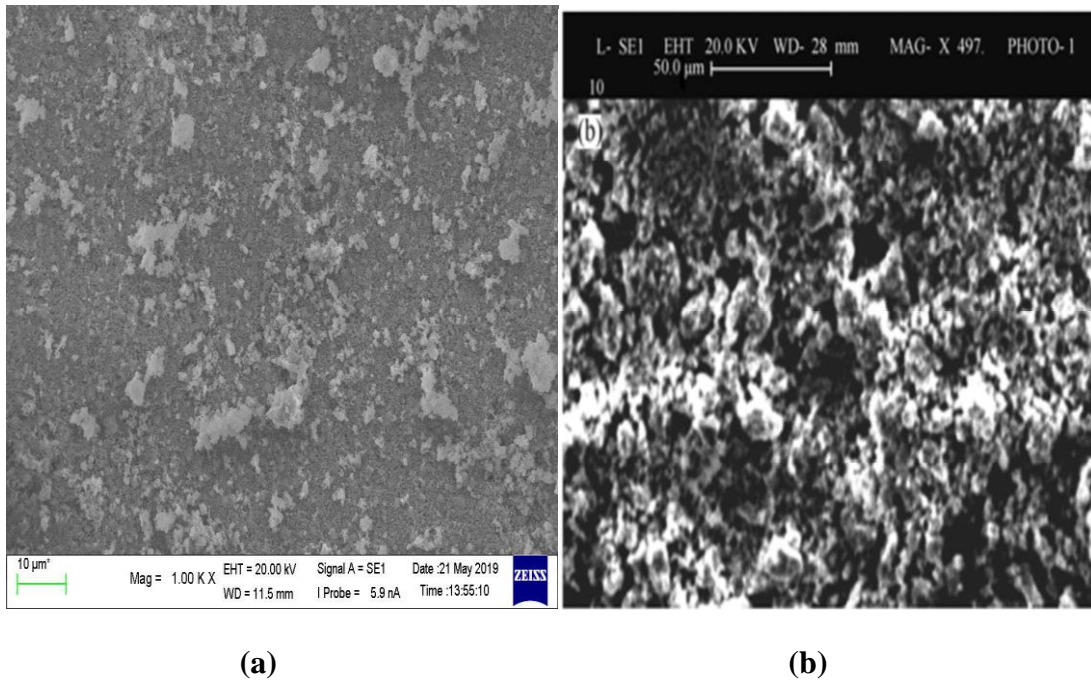


Gambar 1 Pengaruh suhu kalsinasi dan berat campuran Co-Mn terhadap luas permukaan katalis

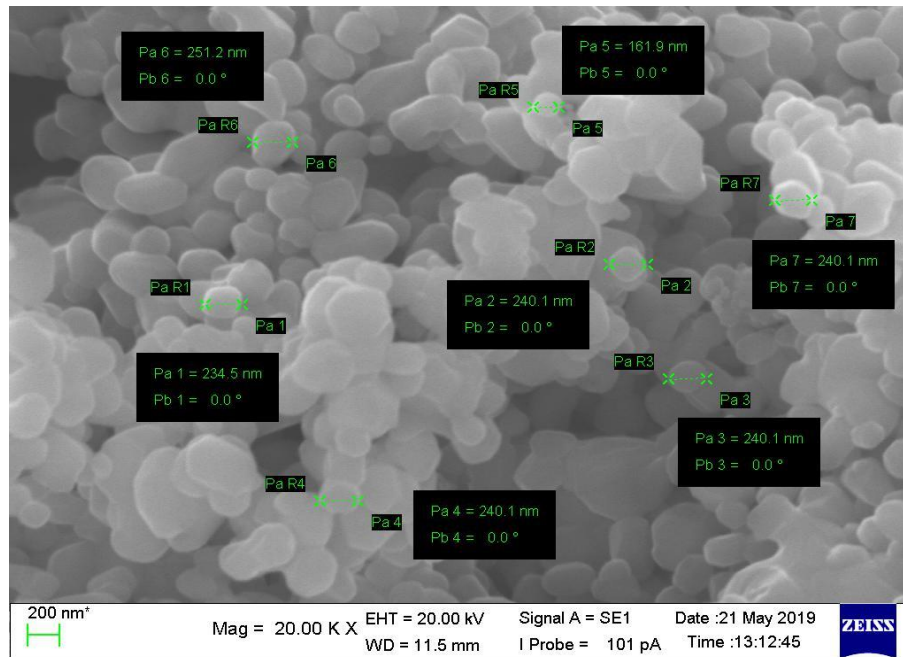
Berdasarkan Gambar 1 dapat dilihat bahwa terjadi peningkatan luas permukaan seiring dengan meningkatnya suhu kalsinasi. Menurut Kurniawan dkk, (2014) meningkatnya suhu kalsinasi akan terjadi penyusutan ukuran partikel dan pori-pori mengecil hingga tertutup sempurna dan batas butiran akan menghilang maka membesarnya luas permukaan dan terbentuknya granula-granula besar dan lebar. Pada penelitian ini komposisi promotor terbaik pada berat promotor 20% berdasarkan berat TiO_2 pada suhu kalsinasi 800°C yang menghasilkan luas permukaan sebesar $172.28\text{ m}^2/\text{g}$. Luas permukaan dipengaruhi oleh ukuran partikel dan ukuran pori katalis, semakin kecil ukuran partikel dan semakin besarnya pori-pori katalis maka semakin besar luas permukaan katalis. Pada Penelitian sebelumnya yang dilakukan Feyzi & Mirzaei pada tahun 2012 dengan metode fusi sebesar $43.5\text{ m}^2/\text{g}$.

Karakterisasi Katalis Co-Mn/TiO₂ Menggunakan SEM

Karakterisasi SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi dan diameter partikel sampel. Dari Gambar 2 menunjukkan hasil analisa SEM sampel kondisi operasi kalsinasi 800°C dengan waktu 3 jam merupakan sampel yang menunjukkan morfologi yang sesuai dengan penelitian Khodaei dkk (2014). *Secondary electron* memiliki energi yang rendah maka hanya elektron yang dekat dengan permukaan akan terpental keluar dari permukaan dan membentuk image morfologi. *Secondary electron* menghasilkan topografi yang permukaan tinggi berwarna yang lebih cerah daripada permukaan yang rendah. Katalis Co-Mn/TiO₂ dengan kalsinasi menghasilkan morfologi yang halus.



Gambar 2 a. morfologi katalis (Co-Mn) 20% /TiO₂ b.Morfologi katalis (Co-Mn) 30% /TiO₂
 (khodaei dkk, 2014)

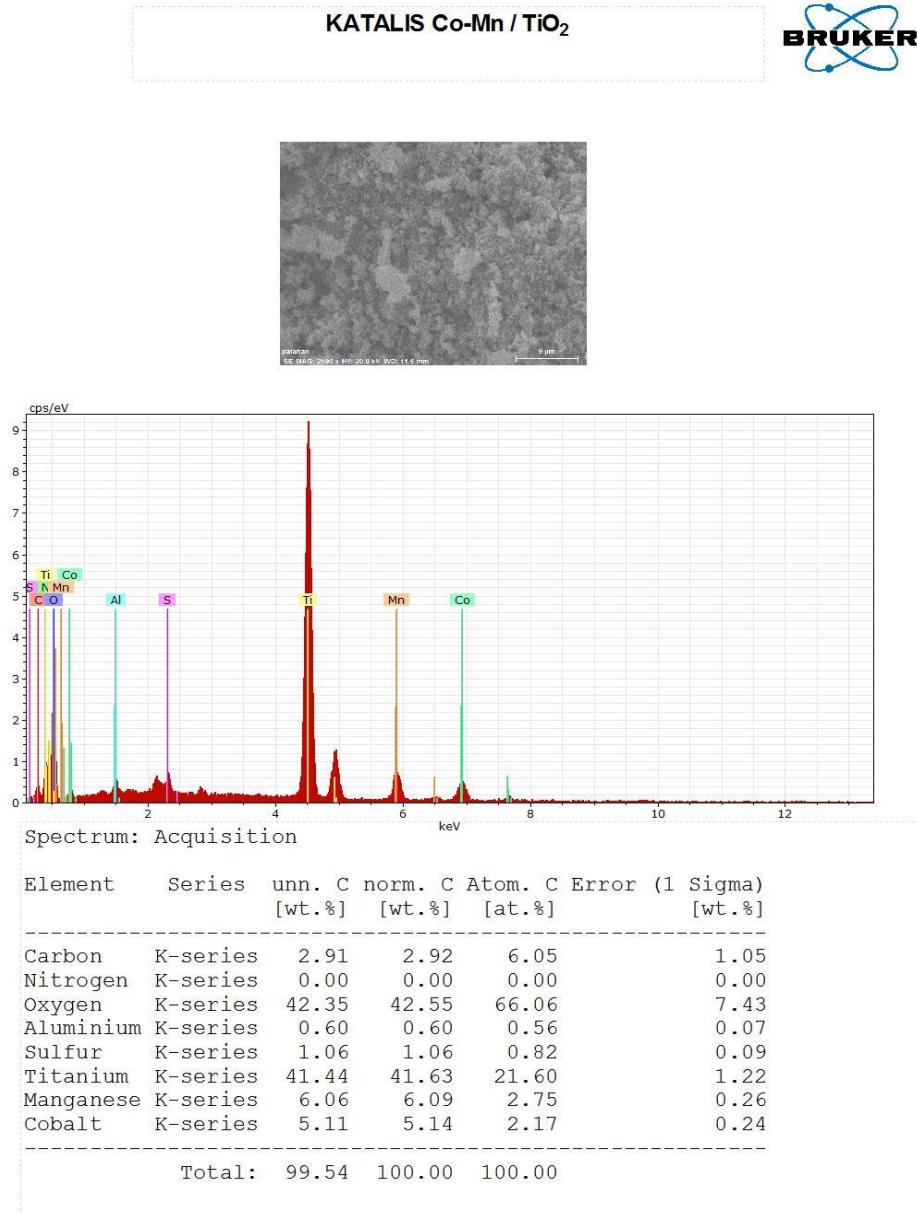


Gambar 3 Ukuran Diameter Partikel Katalis (Co-Mn) 20% /TiO₂

Gambar 4.3 menunjukkan ukuran diameter partikel yang didapat berkisar 161.9 -251.9 nm. Pada Penelitian sebelumnya yang dilakukan Khodaei dkk pada tahun 2014 untuk katalis (Co-Mn) 30% /TiO₂ diperoleh diameter katalis sebesar 38 nm.

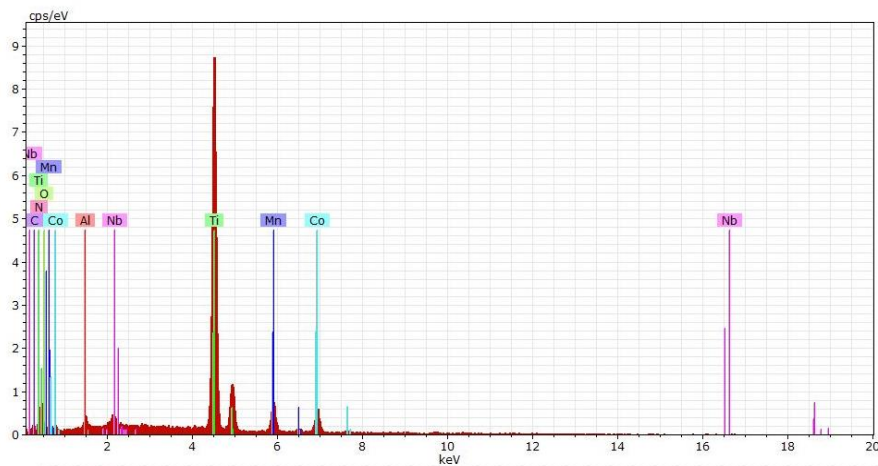
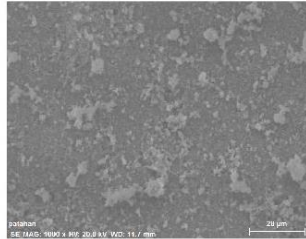
Karakteristik katalis Co-Mn/TiO₂ menggunakan EDX

Karakterisasi EDX dilakukan untuk mengetahui informasi tentang komposisi unsur-unsur penyusun sampel. Hasil EDX terdapat pada gambar 3:



(a)

KATALIS Co-Mn / TiO₂



Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	1.52	1.68	3.90	0.70
Nitrogen	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Oxygen	K-series	31.26	34.63	60.30	5.97
Aluminium	K-series	0.88	0.97	1.01	0.10
Titanium	K-series	43.16	47.80	27.81	1.27
Manganese	K-series	6.10	6.76	3.43	0.25
Cobalt	K-series	5.77	6.39	3.02	0.26
Niobium	L-series	1.61	1.78	0.53	0.12
Total:		90.29	100.00	100.00	

(b)

Gambar 4 a. EDS katalis (Co-Mn) 20%/TiO₂1 dengan pembesaran 2500 kali b. EDS katalis (Co-Mn) 20%/TiO₂2 dengan pembesaran 1000 kali

Analisa EDX pada katalis (Co-Mn) 20% /TiO₂ dilakukan dua kali pengulangan dengan pembesaran 2500 dan 1000 kali.

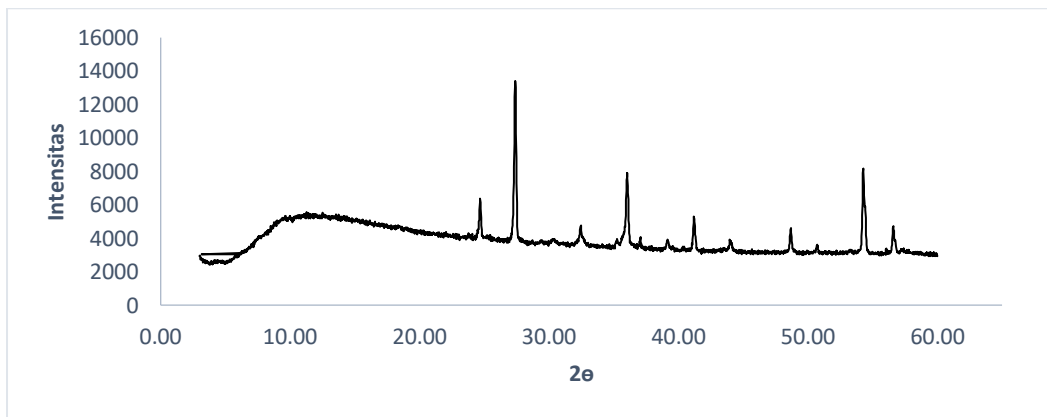
Dari tabel pada masing-masing gambar dapat dilihat bahwa telah terdistribusinya

katalis CO-Mn pada permukaan TiO₂. Pada pembesaran 2500 kali Ti 41.44%, O₂ 42.35%, Co 5.11% dan Mn 6.06%, sedangkan pada pembesaran 1000 kali Ti 43.16%, O₂ 31.26%, Co 5.77% Mn 6.1%. Namun pada pembesaran 2500 kali terdapat unsur pengotor yaitu carbon 2.91%, aluminium 0.6% dan sulfur 1.06%, sedangkan pada pembesaran 1000 kali terdapat unsur pengotor yaitu carbon 1.52%, aluminium 0.88% dan niobium 1.61%. Katalis yang dikalsinasi akan berubah warna yang menandakan hilangnya kompleks Co dan Mn dengan terbentuknya logam

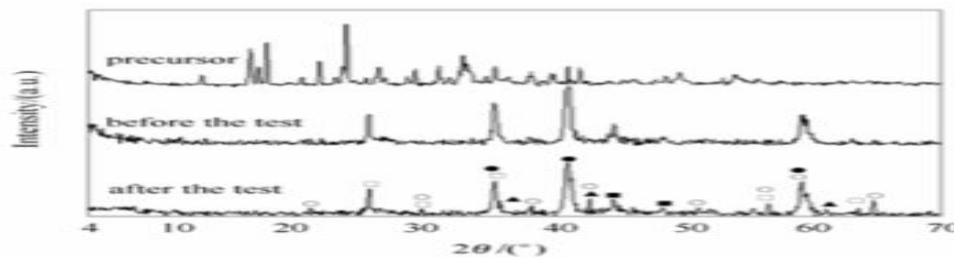
oksida. Munculnya pengotor akibat kerusakan lapisan luar wadah logam furnace sehingga bercampur dengan sampel saat proses kalsinasi pada suhu tinggi.

Bentuk kekrystalan dari katalis Co-Mn/TiO₂ menggunakan analisa XRD

Analisa XRD bertujuan untuk melihat kristalinitas dan menentukan bentuk kristal sampel yang dihasilkan. Analisa XRD dilakukan untuk katalis Co-Mn/TiO₂ dengan komposisi promotor 20% pada suhu kalsinasi 800 °C.



(a)



(b)

Gambar 5 Perbandingan difraktogram a. katalis (Co-Mn) 20% /TiO₂ b. katalis Co-Mn/TiO₂ sebelum kalsinasi, sesudah kalsinasi dan sesudah pengujian ▲ : CoO (cubic); ■: Co(cubic); □: CoTiO₃ (cubic); ●: MnO (cubic); ○: MnO₂ (cubic) (Feyzi & Mirzaei, 2012)

Gambar 5 (a) menunjukkan hasil analisa XRD sampel kondisi operasi kalsinasi 800 °C dengan waktu 4 jam merupakan sampel yang

menunjukkan hasil peak intensitas difraksi sinar-X yang mendekati dengan standar katalis komersial.

Tabel 1 Hasil Analisa Kekristalan dari katalis Co-Mn/TiO₂ menggunakan XRD

Sudut Difraktogram 2 Θ	Intensitas (CPS)
8.8343 ⁰	246
9.0524 ⁰	256
9.4095 ⁰	276
9.7072 ⁰	250
10.0449 ⁰	219
24.4668 ⁰	209
24.7124 ⁰	1622
27.4150 ⁰	6882
30.3474 ⁰	224
32.4574 ⁰	868
32.6762 ⁰	373
35.2619 ⁰	302
35.6336 ⁰	350
36.0465 ⁰	3266
37.0681 ⁰	411
39.1681 ⁰	456
41.2134 ⁰	1605
44.0210 ⁰	521
48.6881 ⁰	1245
48.9760 ⁰	276
50.7393 ⁰	406
54.2980 ⁰	4328
56.0861 ⁰	243
56.6133 ⁰	1405
57.2616 ⁰	206

Tabel 2 menunjukkan intensitas pada sampel, dimana katalis Co-Mn/TiO₂ pada komposisi promotor 20% dan pada suhu kalsinasi 800 °C. Hal ini membuktikan bahwa

katalis berbentuk kristal. Semakin tinggi intensitas pembiasan, maka semakin banyak bentuk kristal yang terdapat dalam katalis Co-Mn/TiO₂.

SIMPULAN

Berat campuran Co-Mn dan suhu kalsinasi dapat mempengaruhi luas permukaan katalis. Dari hasil penelitian berat campuran Co-Mn 20% berdasarkan berat TiO₂ dan suhu kalsinasi 800 °C merupakan katalis terbaik yang menghasilkan luas permukaan 172.28 m²/g. Dari uji SEM didapatkan hasil bahwa katalis (Co-Mn) 20% /TiO₂ dengan kalsinasi 800 °C menghasilkan morfologi yang halus. Dari uji EDX didapatkan hasil bahwa terdapat unsur-unsur pengotor pada katalis Co-Mn/TiO₂. Difraksi sinar X (XRD) menunjukkan difraksi pada 2Θ : 27.4150⁰; 54.2980⁰; 36.0565⁰ yang memiliki intensitas tertinggi. Ini menunjukkan katalis berbentuk kristal dan meningkatkan kristalinitas, yang ditunjukkan dengan meningkatkan intensitas pada nilai 2Θ .

DAFTAR PUSTAKA

- Feyzi, M., and A.A. Mirzaei. 2012. "Catalytic Behaviors of Co-Mn/TiO₂ Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis." *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 40(12): 1435–43.
- Hong J, Chernavskii A. Effect of promotion with ruthenium on the structure and catalytic performance of mesoporous silica (smaller and larger pore) supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Catal Today* 2009;140(3):135–41.
- Hu, Xiaojing et al. 2015. "Nanotubular TiO₂-Supported Amorphous Co-B Catalysts and Their Catalytic Performances for Hydroformylation of Cyclohexene." *Catalysis Communications* 59: 45–49.
- Khodaei, Mohammad Mehdi, Mostafa Feyzi, Jahangir Shahmoradi, and Mohammad Joshaghani. 2014. "The Sol-Gel Derived Co-Mn/TiO₂ Catalysts for Light Olefins Production." *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 42(2): 212–18.
- Minga H, Bakera BJ, Jasieniaka M. Characterization of cobalt Fischer–Tropsch catalysts 2. Rare earth-promoted cobalt–silica gel catalysts prepared by wet impregnation. *Appl Catal A* 2010;381(1):216–25.
- Ning, Wensheng, Hehong Shen, Yangfu Jin, and Xiazhen Yang. 2015. "Effects of Weak Surface Modification on Co/SiO₂ Catalyst for Fischer-Tropsch Reaction" *PLoS ONE* 10(5): 1–11.
- Osadela AR, DeLucas A, Valverde JL, Romero A, Monteagudo A, Coca P, et al. Influence of alkali promoters on synthetic diesel production over Co catalyst. *Catal Today* 2011.
- Şahin, Ömer et al. 2012. "Influence of the Using of Methanol Instead of Water in the Preparation of Co-B-TiO₂catalyst for Hydrogen Production by NaBH₄hydrolysis and Plasma Treatment Effect on the Co-B-TiO₂catalyst." *Catalysis Communications* 10(4): 2006–2006.
- Su, Chia Chi, Yu Jen Shih, Yao Hui Huang, and Ming Chun Lu. 2011. "Synthesis and Characterization of Co/SiO₂ as Catalyst Catalyze Hydrogen Generation." *Materials Letters* 65(21–22): 3212–15.
- YAMANE, Noriyuki, Minghui TAN, and Noritatsu TSUBAKI. 2017. "Oxygenates Synthesis by Hydroformylation of 1-Hexene over Co Nanoparticle Catalyst." *Journal of the Japan Institute of Energy* 96(6): 186–

89.

Yang, Guohui et al. 2008. "Design and Modification of Zeolite Capsule Catalyst, a Confined Reaction Field, and Its Application in One-Step Isoparaffin Synthesis from Syngas." *Energy and Fuels* 22(3): 1463–68