

---

# SINTESIS $\gamma$ -ALUMINA SEBAGAI PENYANGGA KATALIS

**T. Walmiki Samadhi, Subagjo, Temy Nurfahmiawati**  
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung  
Labtek X, Jl. Ganesha 10, Bandung 40132  
E-mail : [twsamadhi@che.itb.ac.id](mailto:twsamadhi@che.itb.ac.id)

## Abstrak

Dari berbagai material penyangga katalis yang digunakan dalam industri pengilangan minyak bumi,  $\gamma$ -alumina merupakan salah satu material yang paling umum digunakan, terutama dalam proses-proses hydrotreating. Sehubungan dengan luasnya penggunaan  $\gamma$ -alumina, sintesis material ini merupakan kompetensi kunci yang sangat penting dalam upaya mengurangi ketergantungan pengembangan katalis di Indonesia terhadap bahan-bahan impor. Tujuan penelitian ini adalah mengidentifikasi variabel-variabel kunci dalam sintesis  $\gamma$ -alumina menurut metode sol-gel yang dipatenkan oleh Rana dkk., yang menggunakan aluminium nitrat sebagai bahan awal pembentukan gel boehmite, yang selanjutnya dikalsinasi untuk memperoleh fasa  $\gamma$ -alumina. Sintesis dilaksanakan pada rancangan percobaan statistik  $2^3$  full factorial yang melibatkan jenis basa (sebagai gelling agent), konsentrasi basa, dan waktu aging sebagai variabel-variabel percobaan. Jenis-jenis basa yang digunakan dalam penelitian ini adalah amonium karbonat dan urea. Konsentrasi basa dan waktu aging divariasikan pada 50% dan 200% dari nilai yang digunakan dalam prosedur paten Rana dkk. Analisis varians (ANOVA) terhadap hasil pengukuran luas permukaan spesifik pada tingkat keyakinan 95% menunjukkan signifikansi jenis dan konsentrasi basa, serta interaksi antara kedua variabel tersebut. Luas permukaan spesifik tertinggi yang diperoleh adalah 195,16 m<sup>2</sup>/g, dengan menggunakan amonium karbonat pada konsentrasi 5,05 mol/mol aluminium nitrat, dan waktu aging 20 jam. Luas permukaan ini lebih tinggi daripada nilai yang dicantumkan dalam prosedur Rana, yakni sebesar 175 m<sup>2</sup>/g.

**Kata kunci :**  $\gamma$ -alumina, penyangga katalis, luas permukaan spesifik, ANOVA

## Abstract

Of the numerous catalyst support materials utilized in the petroleum refining industry,  $\gamma$ -alumina is one of the most commonly used materials, especially in the hydrotreating processes. Due to the large-scale application of  $\gamma$ -alumina, a competence in the synthesis of this material is essential in an effort to reduce the dependency of catalyst development in Indonesia on imported materials. The objectives of this research is to identify key variables in the synthesis of  $\gamma$ -alumina according to a sol-gel procedure patented by Rana et al., which utilizes aluminum nitrate as the precursor for the formation of boehmite gel, which in turn is calcined to obtain the  $\gamma$ -alumina phase. The synthesis is undertaken in  $2^3$  full factorial experiment design involving type of base (gelling agent), concentration of base, and aging time as experimental variables. Types of base in this research are ammonium carbonate and urea. Concentrations of base and aging time were varied at 50% and 200% relative to the values set in the patented procedure. Analysis of variance (ANOVA) of the specific surface area results at a confidence level of 95% indicates the significance of type and concentration of base, and the interaction between the two variables. The highest specific surface area obtained is 195.16 m<sup>2</sup>/g, using ammonium carbonate at a concentration of 5.05 mole/mole aluminum nitrates and aging time of 20 hours. This specific surface area is higher than that stated in Rana's procedure, which is namely 175 m<sup>2</sup>/g.

**Keywords:**  $\gamma$ -alumina, catalyst support, specific surface area, ANOVA

## 1. Pendahuluan

Dalam industri kimia, katalis berperan sangat penting sebagai penentu laju produksi karena fungsinya dalam meningkatkan laju konversi kimiawi secara sangat berarti. Hal ini menjadi sangat penting dalam setiap industri kimia sehingga penemuan dan berbagai penelitian yang dilakukan mengenai katalis menyebabkan pesatnya perkembangan industri kimia di dunia. Katalis yang paling banyak digunakan pada industri kimia adalah katalis heterogen atau katalis berfasa padat. Salah satu jenis katalis padat yang paling umum digunakan adalah katalis padat yang terdiri dari beberapa komponen, yaitu fasa aktif, penyangga dan promotor.

Terdapat banyak pilihan material yang dapat digunakan sebagai penyangga katalis. Salah satu material yang paling banyak digunakan adalah  $\gamma$ -alumina, yang merupakan salah satu fasa transisi dalam sistem polimorfi aluminium oksida. Dengan demikian, kemampuan untuk mensintesis material ini merupakan *know-how* yang penting untuk dikuasai dalam upaya mengurangi ketergantungan terhadap bahan impor dalam mengembangkan kemampuan rekayasa katalis di lembaga-lembaga penelitian di Indonesia.

Penelitian ini bertujuan mengidentifikasi variable-variabel kunci dalam merekayasa sifat fisik  $\gamma$ -alumina yang disintesis melalui proses sol-gel. Metode sintesis yang diusulkan oleh Rana dkk. (Rana dkk, 2004) dijadikan sebagai dasar dalam perancangan percobaan dalam penelitian ini. Metode ini pada dasarnya merupakan metode sol-gel yang berintikan pada metode agregasi fasa boehmite (polimer alumina hidrat) oleh reaksi antara larutan aluminium nitrat dengan senyawa basa lemah sebagai *gelling agent*.

## 2. Fundamental

Katalis merupakan suatu substansi yang dapat meningkatkan laju reaksi kimia untuk mencapai kesetimbangan tanpa terlibat secara permanen dalam reaksi itu sendiri. Suatu katalis padat sering tersusun dari sejumlah komponen yaitu fasa aktif, penyangga dan promotor.

Material  $\gamma$ -alumina telah digunakan secara luas dalam industri pengilangan minyak sebagai penyangga katalis. Proses *hydrotreating* merupakan salah pengguna utama  $\gamma$ -alumina pada kilang minyak. Sebagai contoh, setiap tahapan konversi kimiawi dalam unit *hydrotreating* pada kilang minyak menggunakan  $\gamma$ -alumina sebagai penyangga katalis, yang dikombinasikan dengan fasa aktif yang berbeda-beda. *Hydrotreating* merupakan istilah *generic* bagi proses-proses hidrogenasi katalitik yang bertujuan untuk menyingkirkan sulfur, nitrogen, oksigen dan

logam dari minyak bumi serta mengubah senyawa-senyawa hidrokarbon tak jenuh menjadi senyawa hidrokarbon jenuh. Setiap proses *hydrotreating* berlangsung dalam kondisi yang berbeda-beda bergantung pada umpan yang diolah. Hal ini juga mempengaruhi karakteristik katalis yang diperlukan. Pada pengolahan fraksi residu misalnya, terdapat banyak molekul heteroatom seperti senyawa sulfur, nitrogen, vanadium dan nikel yang tidak diharapkan karena dapat merusak katalis pada proses selanjutnya (Rana dkk, 2004). Untuk itu diperlukan penyangga katalis dengan luas permukaan yang besar agar dapat menangkap senyawa-senyawa heteroatom yang tidak diinginkan tadi.

Penggunaan  $\gamma$ -alumina sebagai penyangga katalis didasarkan pada beberapa keunggulan. Pertama,  $\gamma$ -alumina mempunyai luas permukaan yang besar sehingga sangat efektif untuk mendispersikan fasa aktif katalis dan mempunyai kemampuan untuk menangkap kotoran yang tidak diinginkan. Kedua,  $\gamma$ -alumina mempunyai batas stabilitas termal yang cukup tinggi, yakni sekitar 750 °C. Di atas temperatur ini akan terjadi transisi fasa polimorfik membentuk fasa-fasa alumina lain dengan luas permukaan yang jauh lebih rendah sehingga aktivitas katalitiknya sangat berkurang. Meskipun demikian, alumina memiliki titik lebur yang tinggi yaitu 2318°C, lebih tinggi dari material lain yang biasa digunakan sebagai penyangga katalis (Richardson, 1989). Karakteristik ini setidaknya memberikan ketahanan termal terhadap peleburan / sintering secara total yang akan mengakibatkan kerusakan parah terhadap reaktor yang bersangkutan. Ketiga, struktur  $\gamma$ -alumina memudahkan penggabungan molekul-molekulnya dengan molekul fasa aktif sehingga dapat membentuk struktur katalis yang kompak (Topsøe dkk, 1996).

## 3. Metodologi

Langkah pertama dalam sintesis  $\gamma$ -alumina adalah dengan menyiapkan larutan garam logam dengan menggunakan air sebagai pelarut. Konsentrasi larutan garam logam yang digunakan disesuaikan dengan kelarutannya dan kuantitas senyawa oksida yang diinginkan, dalam hal ini  $\gamma$ -alumina, dan ukuran peralatan laboratorium yang tersedia (Richardson, 1989).

Pemilihan anion didasarkan pada beberapa faktor, seperti kelarutan, kemurnian, harga dan kemudahannya untuk dipisahkan dari endapan. Sebagian anion-anion garam dapat teradsorpsi ke dalam partikel endapan sehingga harus dibuang baik melalui pencucian ataupun penguapan selama pengeringan dan kalsinasi. Beberapa anion garam yang biasa digunakan adalah  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  dan  $\text{SO}_4^{2-}$ .

yang masing-masing dapat mempengaruhi stabilitas endapan yang terbentuk. Ion klorida yang tersisa dalam partikel dapat meningkatkan keasaman sedangkan sulfat dapat membentuk  $\text{SO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{S}$  yang sulit untuk dihilangkan (Digne, 2002). Dalam percobaan ini, digunakan garam aluminium dengan anion nitrat dengan pertimbangan kemudahan penghilangan nitrat melalui dekomposisi termal pada saat kalsinasi.

Langkah selanjutnya dalam sintesis  $\gamma$ -alumina adalah presipitasi. Tujuan dari tahap presipitasi adalah untuk membentuk sol (McCallister, 1977). Sol adalah partikel koloid yang tidak stabil, sulit untuk disaring dan tidak tampak mata kecuali dengan bantuan mikroskop ultra (Richardson, 1989). Pembentukan sol yang merupakan langkah awal terbentuknya struktur berpori dalam  $\gamma$ -alumina dilakukan dengan menambahkan basa berupa amonium karbonat ke dalam larutan aluminium nitrat (Le Loarer, 2003; McCallister, 1977).

Penambahan amonium karbonat harus dilakukan perlahan-lahan dengan pengadukan yang konstan sehingga reaksi terjadi secara bertahap. Hal ini dapat menuntun terbentuknya endapan dengan luas permukaan yang besar dan struktur pori yang teratur. Bila amonium karbonat ditambahkan sekaligus maka presipitasi akan terjadi dengan sangat cepat sehingga kemungkinan terbentuk endapan dengan ukuran partikel yang kasar, dengan luas permukaan dan porositas yang kecil. Hal lain yang perlu diperhatikan dalam penambahan amonium karbonat untuk presipitasi adalah laju pengadukan tidak terlalu cepat, untuk mencegah dekomposisi dini amonium karbonat yang menyebabkan miskinnya kadar basa di dalam campuran reaksi, yang dapat menurunkan perolehan endapan.

Presipitasi sol dapat terjadi karena dua hal yaitu melalui proses hidrolisis dan bila sistem berada pada fasa supersaturasi, atau dengan kata lain kelarutannya telah lewat jenuh. Fasa supersaturasi sistem dapat dilihat dari kurva kelarutan pada Gambar 1 yang merupakan fungsi dari temperatur dan konsentrasi (Richardson, 1989).

Proses presipitasi berjalan dengan perlahan pada daerah supersaturasi metastabil. Daerah ini dapat tercapai dengan cara meningkatkan konsentrasi melalui penguapan pelarut (A ke C), menurunkan temperatur (A ke B), dan atau meningkatkan pH sehingga kurva kelarutan akan bergeser ke kurva D, sehingga titik A akan berada pada daerah supersaturasi.

Pada percobaan ini, presipitasi terjadi melalui mekanisme terakhir, yaitu peningkatan pH melalui penambahan basa amonium karbonat

hingga pH sekitar 8. Hal lain yang menjadi alasan terjadinya presipitasi adalah proses hidrolisis. Pada percobaan, hidrolisis terjadi ketika larutan direfluks selama 4 jam pada temperatur  $95^\circ\text{C}$  dengan tujuan untuk mempercepat reaksi hidrolisis aluminium nitrat.

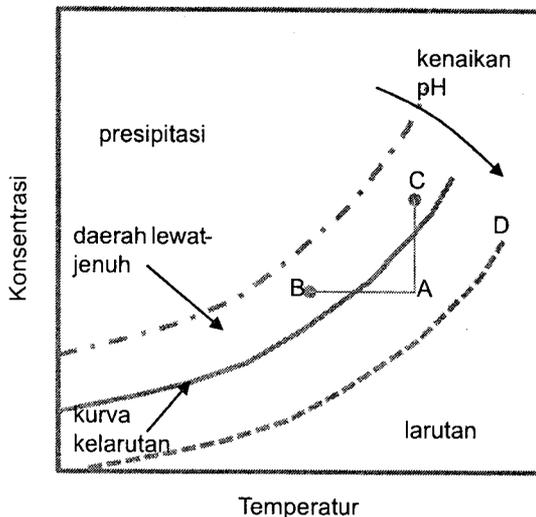
Tahap selanjutnya dalam sintesis  $\gamma$ -alumina adalah aglomerasi. Pada tahap ini terjadi pembentukan hidrogel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  melalui proses *aging* (atau penuaan), yaitu pendiaman larutan selama 10 jam. Hidrogel mempunyai struktur tiga dimensi yang melibatkan ikatan antara partikel-partikel dalam struktur hidrogel dengan molekul-molekul air melalui ikatan hidrogen. Partikel-partikel ini mengalami aglomerasi dan tumbuh menjadi hidrogel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  berukuran besar dan stabil ketika didiamkan selama proses *aging* (Richardson, 1989; Stanislaus, 2002).

Tahap selanjutnya adalah pencucian dan penyaringan. Pencucian dilakukan untuk menghilangkan pengotor dan basa yang masih tersisa dalam hidrogel  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , sedangkan penyaringan dilakukan untuk memisahkan hidrogel dengan larutan induknya. Kedua proses ini dapat dilakukan secara berkebalikan yaitu pencucian sebelum penyaringan atau penyaringan sebelum pencucian. Pencucian sebelum penyaringan dapat dilakukan dengan metode dekantasi. Hidrogel ditambahkan ke dalam sejumlah besar akuades lalu diaduk dalam suatu tempat yang cukup besar. Setelah beberapa waktu, partikel-partikel hidrogel akan turun dan terlihat batas yang jelas antara hidrogel dan larutan, lalu larutan diambil dengan dekantasi. Pencucian ini dilakukan berulang sampai selesai, dilanjutkan dengan penyaringan hidrogel.

Metode ini mempunyai kelemahan, yaitu melibatkan air untuk mencuci dalam jumlah yang banyak dan memerlukan waktu yang panjang untuk menuntaskan pengendapan partikel-partikel hidrogel. Hal ini harus dicegah karena hidrogel dapat mengalami peptisasi yaitu berubah kembali menjadi partikel koloidal sol yang tidak dapat disaring. Oleh karena itu, dalam percobaan ini dilakukan penyaringan sebelum pencucian untuk menghindari terjadinya peptisasi. Larutan hidrogel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dituang melalui kertas saring lalu dicuci dengan akuades sedikit demi sedikit sampai pencucian selesai.

Proses sintesis  $\gamma$ -alumina kemudian dilanjutkan dengan proses pengeringan. Pengeringan ini dilakukan pada temperatur  $120^\circ\text{C}$  dengan tujuan untuk menghilangkan kandungan air dalam hidrogel (Hyun Cho, 1998; McCallister, 1977). Selama pengeringan, gradien temperatur yang tinggi dalam sampel harus dihindari untuk mencegah terjadinya kehilangan permukaan yang

terlalu besar karena laju penguapan yang sangat cepat. Hal ini dapat dicapai melalui pemanasan sampel perlahan-lahan dalam oven dengan laju kenaikan temperatur tertentu sampai mencapai temperatur  $120^{\circ}\text{C}$  sehingga sampel mengalami pemanasan secara bertahap. Selanjutnya temperatur dipertahankan pada  $120^{\circ}\text{C}$  selama 24 jam lalu diturunkan perlahan dengan laju penurunan temperatur tertentu.



Gambar 1. Kurva Kelarutan

Tahap awal pengeringan terjadi melalui penguapan kelembaban dari permukaan luar hidrogel dengan laju kehilangan air yang konstan. Proses ini berlanjut sampai kandungan kelembaban turun hingga 50% dan filtrat menjadi menyusut karena kehilangan air. Material ini dinamakan *xerogel*. *Xerogel* yang telah dikeringkan mengandung sekitar 25-30% kandungan air yang terperangkap di dalam pori atau berikatan secara kimia dalam strukturnya. Dalam bentuk ini, *xerogel* biasanya lebih mudah untuk dibentuk menjadi pelet atau ekstrudat (Brundage, 2002; Le Loarer, 2003). Pada percobaan, *xerogel* ini merupakan boehmite dengan rumus  $\text{AlOOH}$  yaitu fasa awal dari fasa-fasa transisi lain alumina (Paglia dkk., 2004).

Tahap akhir dari preparasi  $\gamma$ -alumina adalah kalsinasi yang merupakan pemanasan lebih jauh setelah pengeringan. Selama kalsinasi terjadi beberapa proses seperti hilangnya molekul-molekul air yang terikat, perubahan struktur pori, penataan ulang permukaan partikel dan stabilisasi sifat-sifat mekanik. Pada alumina, fasa awal yang terbentuk setelah pengeringan adalah boehmite. Pemanasan yang lebih tinggi di atas  $300^{\circ}\text{C}$  menyebabkan terjadinya beberapa perubahan fasa seiring dengan hilangnya gugus hidroksil

menghasilkan fasa  $\eta$ -,  $\gamma$ - dan  $\delta$ -alumina. Fasa-fasa transisi ini memiliki rumus kimia  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dengan  $n = 0.6-0$ . Kalsinasi di atas  $1000^{\circ}\text{C}$  membentuk  $\theta$ -alumina dan kalsinasi di atas  $1200^{\circ}\text{C}$  membentuk  $\alpha$ -alumina (Digne dkk, 2002). Kelompok ini terdapat dalam bentuk anhidrat, mempunyai luas permukaan yang rendah dan kekuatan mekanik yang baik. Kondisi terbentuknya fasa-fasa transisi alumina ini sangat bergantung pada proses sintesis dan sulit untuk ditentukan secara pasti.

Analisis yang dilakukan terhadap material hasil sintesis mencakup *Differential Thermal Analysis* (DTA), *X-Ray Diffraction* (XRD) dan analisis luas permukaan spesifik dengan metode adsorpsi nitrogen dengan model adsorpsi BET (Brunauer, Emmett and Teller). *Differential Thermal Analysis* (DTA) dilakukan untuk menentukan temperatur kalsinasi yang diperlukan untuk perubahan fasa boehmite menjadi  $\gamma$ -alumina, sedangkan analisis *X-Ray Diffraction* (XRD) merupakan analisis kualitatif untuk mengidentifikasi terbentuknya fasa  $\gamma$ -alumina. Pengukuran luas permukaan spesifik memberikan gambaran mengenai kecukupan  $\gamma$ -alumina yang dihasilkan sebagai material penyangga katalis, dibandingkan dengan  $\gamma$ -alumina komersial.

Percobaan diawali dengan pembuatan  $\gamma$ -alumina sesuai paten yang dikembangkan oleh Rana dkk (Rana dkk, 2004) yang merupakan metode sol-gel berbasis dasar aluminum nitrat dengan larutan basa sebagai *gelling agent*. Selanjutnya percobaan dikembangkan dengan menggunakan rancangan percobaan  $2^3$  full factorial, yakni percobaan dengan tiga variabel percobaan, masing-masing divariasikan pada dua nilai, sehingga jumlah tempuhan secara keseluruhan adalah 8. Variabel-variabel percobaan mencakup jenis basa *gelling agent* yaitu amonium karbonat dan urea, konsentrasi *gelling agent* sebesar 50% dan 200% dari nilai pada paten, dan waktu *aging* sebesar 50% dan 200% dari nilai paten. Variasi kondisi percobaan ini ditujukan untuk mengidentifikasi variabel-variabel yang berpengaruh secara berarti terhadap sifat fisik  $\gamma$ -alumina. Pengetahuan ini merupakan langkah awal dalam upaya mengembangkan  $\gamma$ -alumina secara optimum.

Bahan-bahan yang digunakan dalam percobaan adalah aluminum nitrat,  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  berkualitas PA dari Merck, urea teknis  $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ , dan amonium karbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  berkualitas PA dari Merck.

Pada penggunaan amonium karbonat sebagai *gelling agent*, ke dalam 50 mL air ditambahkan aluminum nitrat sebanyak 28,125 g.

Ke dalam larutan ini ditambahkan 21,6 g amonium karbonat yang dilarutkan dalam 100 mL air. Larutan lalu direfluks pada temperatur sekitar 95°C selama 4 jam dengan mempertahankan pH sekitar 7,5-8,5 dan didiamkan selama 10 jam lalu disaring, dicuci dan dikeringkan pada temperatur 120°C selama 24 jam. Selanjutnya dilakukan kalsinasi pada temperatur 550°C selama 5 jam.

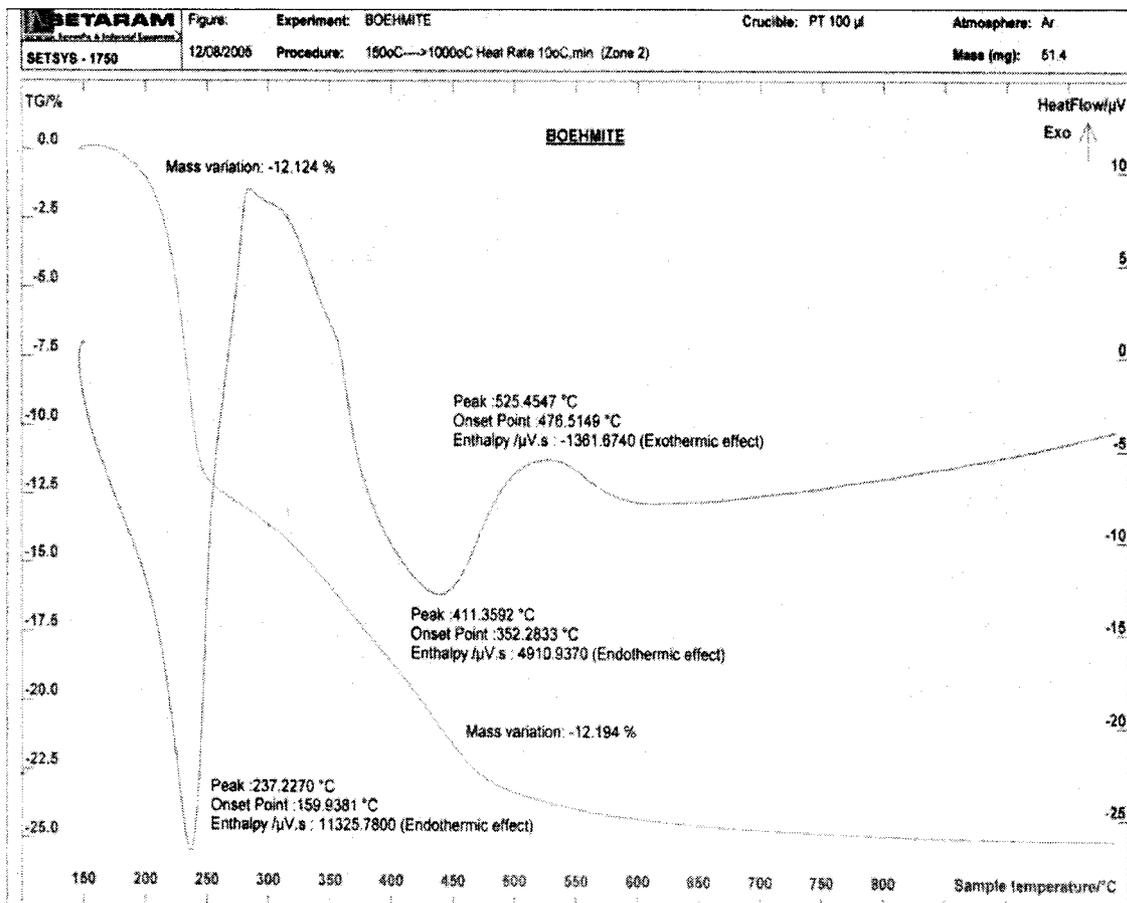
Pada penggunaan urea sebagai *gelling agent*, ke dalam 100 mL larutan aluminum nitrat 0,06 M ditambahkan urea sebanyak 20 g. Larutan lalu direfluks pada temperatur sekitar 95°C selama 10 jam dengan mempertahankan pH sekitar 7,5-8,5 dan didiamkan selama 10 jam lalu disaring, dicuci dan dikeringkan pada temperatur 120°C selama 24 jam. Selanjutnya dilakukan kalsinasi pada temperatur 550°C selama 5 jam.

Kedua rute gelas tersebut diduga menghasilkan fasa boehmite, yakni suatu fasa aluminum oksida hidrat polimerik. Fasa ini dapat diubah menjadi  $\gamma$ -alumina melalui pemanasan atau kalsinasi pada temperatur tertentu. Matriks percobaan terdapat pada Tabel 1. Konsentrasi

*gelling agent* yang dimuat pada Tabel 1 dinyatakan sebagai jumlah mol basa yang ditambahkan per satuan mol garam aluminum nitrat yang terkandung dalam campuran.

Tabel 1. Matriks Percobaan 2<sup>3</sup> Full Factorial

Jenis Basa	Konsentrasi Basa	Waktu Aging
Amonium karbonat	5,05 mol/mol Al-nitrat	20 jam
Amonium karbonat	5,05 mol/mol Al-nitrat	5 jam
Amonium karbonat	1,26 mol/mol Al-nitrat	20 jam
Amonium karbonat	1,26 mol/mol Al-nitrat	5 jam
Urea	0,111 mol/mol Al-nitrat	20 jam
Urea	0,111 mol/mol Al-nitrat	5 jam
Urea	0,028 mol/mol Al-nitrat	20 jam
Urea	0,028 mol/mol Al-nitrat	5 jam



Gambar 2. Pola DTA untuk boehmite

**4. Hasil dan Analisis**

*Differential Thermal Analysis (DTA)* dilakukan untuk mengetahui temperatur terjadinya perubahan fasa alumina dari boehmite menjadi  $\gamma$ -alumina yang akan dijadikan acuan untuk menentukan temperatur kalsinasi. Analisis DTA pada boehmite menghasilkan data seperti terdapat pada Gambar 2. Sampai temperatur 550°C belum terlihat adanya perubahan fasa pada alumina, namun plot *thermal gravimetric* menunjukkan terjadinya perubahan berat pada sampel. Perubahan berat ini terjadi karena senyawa-senyawa lain yang masih terdapat bersama boehmite mulai terdekomposisi pada temperatur dibawah 500°C. Dari hasil analisis DTA dapat diperkirakan bahwa temperatur terjadinya perubahan fasa boehmite menjadi  $\gamma$ -alumina adalah di atas 550°C dan dapat dikatakan bahwa temperatur kalsinasi yang diperlukan adalah lebih tinggi dari 550°C.

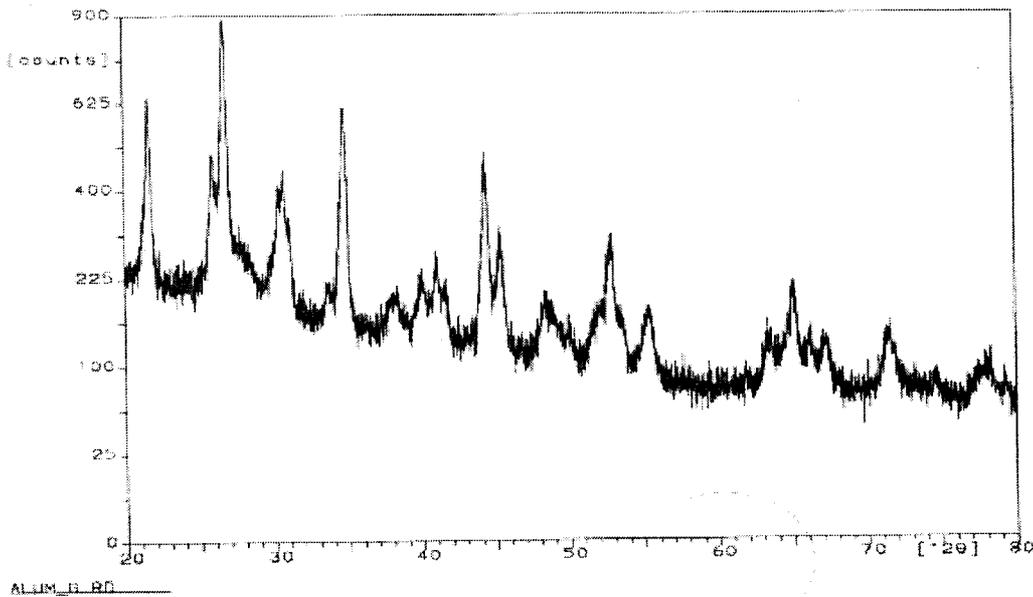
Karakterisasi boehmite dengan XRD menghasilkan pola pada Gambar 3. Pola XRD untuk boehmite menunjukkan banyak puncak dengan intensitas yang tidak terlalu tajam. Puncak-puncak ini berasal dari senyawa-senyawa selain alumina yang terdapat dalam boehmite seperti nitrat, karbonat dan pengotor lain. Puncak-puncak ini tidak spesifik sehingga sulit untuk diidentifikasi. Karakterisasi XRD  $\gamma$ -alumina hasil kalsinasi boehmite pada temperatur 550°C selama 5 jam menghasilkan pola pada Gambar 4. Puncak-puncak pada difraktogram dibandingkan terhadap

database seperti terdapat pada Tabel 2 (International Centre of Diffraction Data, 1997). Polanya menunjukkan puncak yang lebih sedikit daripada boehmite karena banyak senyawa-senyawa pengotor yang telah terdekomposisi pada saat kalsinasi. Puncak-puncak ini spesifik untuk  $\gamma$ -alumina, yakni pada sudut  $2\theta$  sebesar 20,33; 48,89 dan 66,34, namun intensitasnya tidak terlalu tajam sehingga dapat dikatakan bahwa kristal  $\gamma$ -alumina belum benar-benar terbentuk pada temperatur ini.

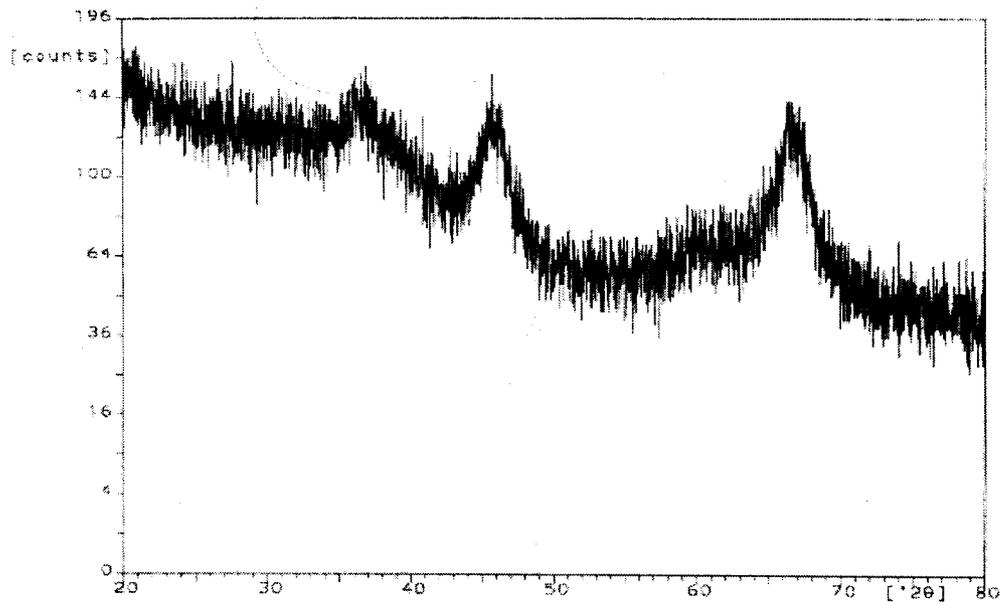
**Tabel 2. Puncak-puncak standar -alumina**

2 $\theta$	Intensitas relatif
19,466	40
31,962	20
37,635	80
39,524	50
45,827	100
60,951	30
66,822	100

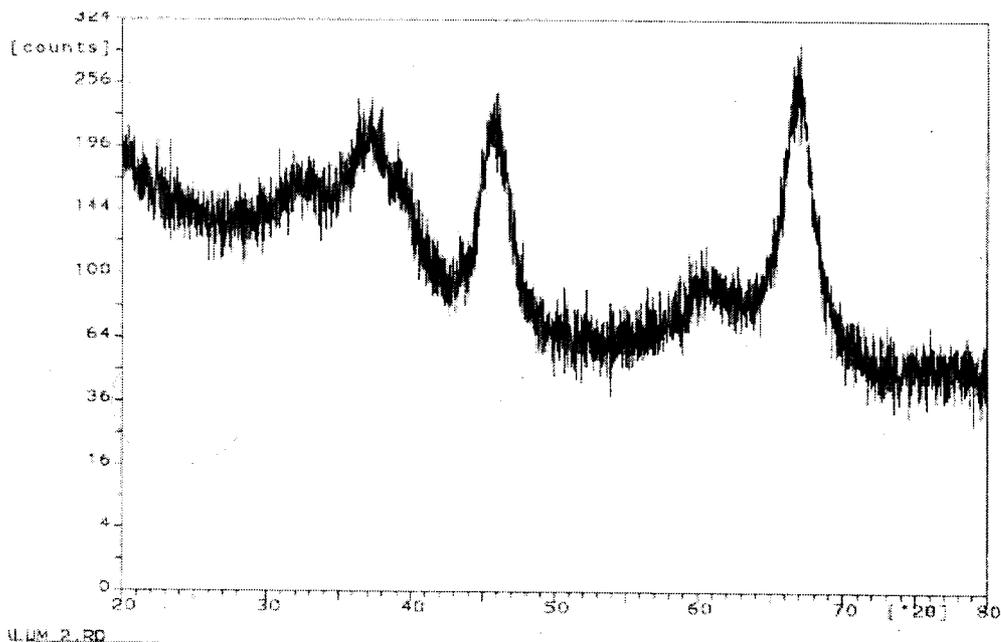
Gamma-alumina hasil boehmite yang dikalsinasi pada temperatur 750°C selama 5 jam menunjukkan pola XRD yang lebih baik dengan puncak-puncak yang spesifik dan intensitas yang lebih tajam seperti terlihat pada Gambar 5. Puncak-puncak yang teridentifikasi adalah pada  $2\theta$  sebesar 19,5; 37,42; 39,685 dan 67,06.



**Gambar 3. Pola XRD boehmite**



Gambar 4. Pola XRD -alumina hasil kalsinasi boehmite pada 550°C



Gambar 5. Pola XRD -alumina hasil kalsinasi boehmite pada 750°C

Setelah mengidentifikasi prosedur sintesis yang terbaik untuk kondisi dasar, percobaan selanjutnya dikembangkan dengan melakukan beberapa variasi. Parameter sintesis yang divariasikan dipilih berdasarkan prakiraan bahwa parameter-parameter tersebut berpengaruh terhadap kualitas  $\gamma$ -alumina yang dihasilkan. Pengaruh parameter-parameter tersebut dapat diketahui setelah melakukan percobaan. Variasi dilakukan pada tiga variabel yaitu jenis basa,

konsentrasi basa dan waktu *aging* masing-masing pada dua titik yaitu titik tinggi 200% dari paten dan titik rendah 50% dari paten.

Tabel 3 menampilkan nilai-nilai perolehan -alumina untuk tiap kondisi percobaan, yang didefinisikan sebagai persentase jumlah mol  $\gamma$ -alumina yang diperoleh relatif terhadap jumlah mol maksimum (atau teoritik) yang dapat diperoleh berdasarkan kuantitas reaktan. Tabel 3 menunjukkan bahwa urea bereaksi lebih baik

dengan aluminium nitrat  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , dibandingkan dengan amonium karbonat, sehingga memberikan yang perolehan yang jauh lebih tinggi. Tabel ini juga menunjukkan bahwa kondisi tempuhan sesuai paten, yakni tempuhan ke-0, ternyata merupakan salah satu tempuhan dengan perolehan  $\gamma$ -alumina terburuk, yakni sebesar 29%. Perolehan terbaik sebesar praktis 100% dihasilkan dengan menggunakan *gelling agent* urea, dengan konsentrasi basa dan waktu *aging* sebesar 200% dari nilai yang direkomendasikan dalam paten Rana dkk. (Rana dkk., 2004).

Besarnya persentase perolehan urea dapat disebabkan oleh sifat urea yang lebih sukar terurai daripada amonium karbonat. Urea hanya dapat terurai dengan pemanasan, sedangkan amonium karbonat mudah sekali terurai tanpa pemanasan sehingga terdapat kecenderungan terlepasnya amonium karbonat saat pencampuran yang mengurangi ketersediaan basa amonia dalam campuran reaksi. Urea baru terurai pada saat campuran reaksi direfluks, dengan melepaskan  $\text{NH}_4\text{OH}$  secara sinambung selama refluks. Dengan demikian, ketersediaan basa dalam konsentrasi memadai dalam campuran reaksi dapat dijaga selama proses refluks berlangsung.

Bila ditinjau dari luas permukaannya, amonium karbonat menghasilkan  $\gamma$ -alumina yang lebih baik daripada urea. Luas permukaan  $\gamma$ -alumina paling baik yang diperoleh dari basa amonium karbonat adalah  $195,16 \text{ m}^2/\text{g}$  pada konsentrasi basa yang tinggi dan waktu *aging* yang lama, sedangkan luas permukaan  $\gamma$ -alumina paling baik yang diperoleh dari urea adalah  $144,78 \text{ m}^2/\text{g}$  pada konsentrasi basa yang tinggi dan waktu *aging* yang lama.

Perolehan  $\gamma$ -alumina berbanding lurus dengan waktu *aging*. Waktu *aging* yang lebih panjang memungkinkan terjadinya flokulasi partikel-partikel boehmite lebih lanjut, sehingga kuantitas boehmite yang terendapkan meningkat pula. Namun demikian, pengaruh variasi waktu *aging* terhadap luas permukaan tidak terlalu signifikan bila dibandingkan dengan jenis dan konsentrasi basa.

Signifikansi pengaruh variabel-variabel percobaan dipastikan melalui analisis varians (ANOVA) terhadap luas permukaan spesifik  $\gamma$ -alumina yang diperoleh. Analisis varians ini dilaksanakan dengan menggunakan perangkat lunak Minitab.

Tabel 3. Persentasi Perolehan  $\gamma$ -alumina

Tempuhan	Variasi			Perolehan (%)
	Jenis Basa	Konsentrasi Basa	Waktu <i>Aging</i>	
0	am.karbonat	0	0	29
1	am.karbonat	+	+	97,5
2	am.karbonat	+	-	45,55
3	am.karbonat	-	+	29,26
4	am.karbonat	-	-	28,9
5	urea	+	+	100
6	urea	+	-	93,33
7	urea	-	+	86,67
8	urea	-	-	81,67

Tabel 4. Luas Permukaan Masing-masing Tempuhan

Tempuhan	Variasi			Luas Perm. ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
	Jenis Basa	Konsentrasi Basa	Waktu <i>Aging</i>	
0	am.karbonat	0	0	175
1	am.karbonat	+	+	195,16
2	am.karbonat	+	-	174,56
3	am.karbonat	-	+	142,35
4	am.karbonat	-	-	122,96
5	urea	+	+	144,78
6	urea	+	-	148,62
7	urea	-	+	117,68
8	urea	-	-	126,97

Tabel 5. Hasil Analisis Varians (ANOVA) terhadap Luas Permukaan Spesifik yang Diperoleh dari Percobaan 2<sup>3</sup> Full Factorial

Fractional Factorial Fit: Luas perm. versus A, B, C

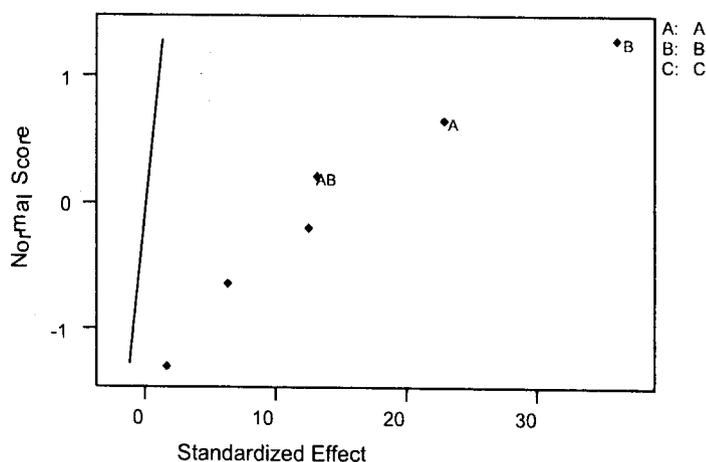
Estimated Effects and Coefficients for Luas (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		146.635	0.5300	276.67	0.002
A	24.245	12.122	0.5300	22.87	0.028
B	38.290	19.145	0.5300	36.12	0.018
C	6.715	3.358	0.5300	6.33	0.100
A*B	13.915	6.958	0.5300	13.13	0.048
A*C	13.280	6.640	0.5300	12.53	0.051
B*C	1.665	0.832	0.5300	1.57	0.361

Analysis of Variance for Luas (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	4198.07	4198.07	1399.36	622.71	0.029
2-Way Interactions	3	745.52	745.52	248.51	110.58	0.070
Residual Error	1	2.25	2.25	2.25		
Total	7	4945.83				

Normal Probability Plot of the Standardized Effects  
(response is Luas per, Alpha = .05)



Gambar 6. Plot Probabilitas Normal untuk respon luas permukaan

Variabel-variabel yang tercakup dalam analisis varians adalah jenis basa (A), konsentrasi basa (B), waktu *aging* (C), interaksi antara jenis basa dan konsentrasi basa (AB), interaksi antara jenis basa dan waktu *aging* (AC) dan interaksi antara konsentrasi basa dan waktu *aging* (BC). Tabel 5 menampilkan rangkuman hasil analisis varians pada tingkat keyakinan 95% beserta besaran *P-value* yang menyatakan signifikansi masing-masing variabel, yang ditandai dengan besaran *P-value* kurang dari 0,05. Signifikansi variabel-variabel percobaan juga dievaluasi dengan menyusun plot probabilitas normal dari efek setiap variabel, yang ditampilkan pada Gambar 6.

Baik Tabel 5 maupun Gambar 6 menunjukkan signifikansi jenis basa (A), konsentrasi basa (B), serta interaksi antara jenis basa dan konsentrasi basa (AB) pada tingkat keyakinan 95%. Dengan demikian, untuk memperoleh -alumina dengan luas permukaan spesifik yang besar, maka jenis basa dan konsentrasi basa perlu diperhitungkan dengan baik karena memberikan pengaruh yang signifikan. Dalam penelitian ini, untuk mendapatkan  $\gamma$ -alumina dengan luas permukaan spesifik yang besar, digunakan jenis basa amonium karbonat dan konsentrasi basa yang tinggi, sementara lamanya waktu *aging* tidak berpengaruh secara berarti.

## 5. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, didapatkan bahwa temperatur kalsinasi boehmite yang diperlukan untuk pembentukan  $\gamma$ -alumina dari reaktan aluminium nitrat dan *gelling agent* urea maupun amonium karbonat adalah 750°C. Luas permukaan terbaik  $\gamma$ -alumina yang disintesis berdasarkan variasi prosedur Rana dkk. adalah 195 m<sup>2</sup>/g, yang diperoleh dengan *gelling agent* amonium karbonat, pada konsentrasi dan waktu *aging* yang dipatok pada 200% dari nilai dalam prosedur paten. Luas permukaan spesifik ini lebih tinggi dari nilai yang tercantum dalam paten Rana dkk., yakni sebesar 175 m<sup>2</sup>/g.

Percobaan sintesis  $\gamma$ -alumina dengan rancangan statistik *full factorial* berhasil mengidentifikasi jenis basa, konsentrasi basa, serta interaksi antara kedua variabel tersebut sebagai faktor-faktor yang berpengaruh secara berarti terhadap luas permukaan spesifik  $\gamma$ -alumina yang diperoleh. Waktu *aging* diidentifikasi sebagai variabel yang tidak berpengaruh secara berarti terhadap luas permukaan spesifik  $\gamma$ -alumina.

## Daftar Pustaka

- [1.] Brundage, Kevin R dan Swaroop, S.H., (2002), "High Strength/High Surface Area Alumina Ceramics", *United States Patent* No. 6365259 B1.
- [2.] Digne, Mathieu, Sautet, P., Rayboud, P., Toulhoat, H., dan Artacho, E., (2002), "Structure and Stability of Aluminum Hydroxide: A Theoretical Study", *Journal of Physical Chemistry*, 106, 5155-5162.
- [3.] Cho, Ihl H., Park, S.B., Cho, S.J. dan Ryoo, R., (1998), "Investigation of Pt/ $\gamma$ -Alumina Catalysts Prepared by Sol-Gel Method", *Journal of Catalysis*, 173, 295-303.
- [4.] Le Loarer, Jean-Luc, Nussbaum, H. dan Bortzmeyer, D., (2003), "Alumina Extrudates, Methods for Preparing and Use as Catalysts Supports", *United States Patent* No. 6656875 B1.
- [5.] McCallister, Kenneth R., (1977), "Manufacture of Alumina Sol.", *United States Patent* No. 4032472
- [6.] Rana, Mohan S., Ancheyta, J., Rayo, P. dan Maity, S.K., (2004), "Effect of Alumina Preparation on Hydrodemetallization and Hydrodesulfurization of Maya Crude", *Catalysis Today*, 98, 151-160.
- [7.] Richardson, J.T., (1989), "*Principles of Catalyst Development*", Plenum Press., New York.
- [8.] Stanislaus, Antony, Al-Dolama, K. dan Absi-Halabi, M., (2002), "Preparation of a Large Pore Alumina-Based HDM Catalysts by Hydrothermal Treatment and Studies on Pore Enlargement Mechanism", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181, 33-39.
- [9.] Topsoe, H., Clausen, B.S. dan Massoth, F.E., (1996), "*Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*". Springer., Berlin.
- [10.] \_\_\_\_\_, (1997), *International Centre for Diffraction Data*., v.1.30., 10-0425.