

## **Sintesis dan Karakterisasi Katalis Bimetal Ni-Mo-zeolit untuk Proses Pencairan langsung Biomasa menjadi Biooil**

Syaiful Bahri\*, Yuri Sapta Indra\*, Panca Setia Utama\* dan Muhdarina\*\*  
[sybahri2002@yahoo.co.uk](mailto:sybahri2002@yahoo.co.uk)

\*Laboratorium Teknik Reaksi Kimia Jurusan Teknik Kimia  
Fakultas Teknik Universitas Riau

\*\*Laboratorium Kimia Fisika Jurusan Kimia  
Fakultas FMIP Universitas Riau

### Abstrak

*Bimetal Ni-Mo-Zeolite catalyst has been synthesized using incipient wetness impregnation method. Several process variables were investigated such as type and concentration of the metal selected. Ni and Mo were selected having several various concentrations of 1, 3 and 5%. The catalysts obtained were followed by calcination, oxidation and reduction as the activation processes.*

*The catalyst results were characterized using XRD and SEM methods. As the result the catalyst having 1, 3 and 5% of Ni-Mo-ZA were achieved to be used as the catalyst suitable on the catalytic process of biomass to biooil.*

*Key words: biomass, bio oil, catalysts, catalyst characterization*

## **1. Pendahuluan**

Pertambahan jumlah penduduk yang disertai dengan peningkatan kesejahteraan masyarakat berdampak pada meningkatnya kebutuhan akan sarana transportasi dan aktivitas industri. Hal ini tentu saja menyebabkan kebutuhan akan energi yang berasal dari bahan bakar fosil juga semakin meningkat. Data menunjukkan bahwa laju produksi minyak bumi Indonesia terus menurun sejak tahun 1995, dan cadangan minyak bumi akan habis pada 10-20 tahun mendatang.<sup>1</sup>

Indonesia sejak tahun 2000 telah menjadi net-importer bahan bakar minyak (BBM). Produksi BBM Indonesia pada tahun 2006 hanya mencapai 1,029 juta barel perhari, sedangkan konsumsi BBM mencapai 1,3 juta barel perhari sehingga terdapat defisit BBM sebesar 270.000 barel yang harus dipenuhi melalui impor<sup>2</sup>. Sudah saatnya Indonesia mengembangkan sumber energi alternatif yang dapat diperbaharui salah satunya yaitu *bio-oil* sebagai pengganti bahan bakar minyak bumi.

Energi alternatif telah banyak dikembangkan melalui pengolahan sumber daya alam yang dapat diperbaharui. Biomassa seperti kayu, kulit kayu, kertas atau

biomassa lainnya merupakan bahan yang dapat diolah menjadi energi alternatif<sup>2</sup>, bio-oil atau bahan bakar cair (BBC) dapat diproduksi dari biomass melalui proses *pyrolysis*. Negara tropis seperti Indonesia umumnya mempunyai biomasa yang berlimpah, kira-kira 250 milyar ton/tahun yang dihasilkan dari biomasa hutan dan limbah perkebunan<sup>3</sup>.

Berdasarkan data BPS tahun 2004 dari 4 juta Ha total luas perkebunan kelapa sawit di Indonesia, sekitar 1.231.323 Ha berada di Propinsi Riau. Luas areal perkebunan tersebut terus mengalami peningkatan, Pada periode 2004-2007 luas kebun sawit Riau meningkat sebesar 20,41% dari 1,34 juta hektar menjadi 1,61 juta hektar<sup>4</sup>. Luasnya lahan kebun kelapa sawit akan menghasilkan limbah padat sawit yang sangat banyak. Limbah padat sawit yang dihasilkan berupa cangkang, batang, pelepah dan lain-lain merupakan sisa dari industri sawit yang belum dimanfaatkan secara optimal<sup>5</sup>[Padil, 2005]. Setiap satuan massa tandan buah segar (TBS) mempunyai kandungan minyak sawit sebesar 21% massa, kernel 4%, cangkang sawit 17% dan TKS 23%<sup>6</sup>. Selama ini, limbah padat sawit di bakar di lahan dan menghasilkan abu yang digunakan sebagai pupuk tanaman<sup>3</sup>.

Disisi lain Indonesia merupakan salah satu negara dengan potensi zeolit alam yang besar. Menurut Departemen Pertambangan dan Energi (1995), Indonesia diperkirakan memiliki cadangan zeolit alam sebesar 207,0 juta ton yang tersebar di pulau Sumatera, Jawa dan Sulawesi. Metal berpengemban Zeolit alam dapat dimanfaatkan sebagai katalis untuk menyempurnakan proses pencairan biomassa<sup>7</sup>.

Mengingat jumlah tandan kosong sawit (TKS) dan zeolit alam yang berlimpah, maka perlu dilakukan suatu penelitian tentang pembuatan katalis yang berbasis zeolit alam untuk menyempurnakan proses perengkahan TKS menjadi bahan bakar cair sebagai sumber energi alternatif terbarukan.

Katalis bimetal yang akan dibuat pada penelitian ini merupakan katalis yang biasa dipakai pada proses perengkahan dan hidrogenasi fraksi minyak bumi. Trisunaryanti dkk (2005)<sup>8</sup> melakukan penelitian modifikasi katalis Zeolit alam dengan pengembanan bimetal Ni-Mo pada rasio Ni/Mo 0,25- 1 dan persentase pengembanan logam 1% b/b, dari karakterisasi katalis yang dilakukan menunjukkan

bahwa perlakuan asam (dealuminasi) dan pengembanan logam terhadap zeolit alam dapat meningkatkan keasaman katalis yang berpengaruh langsung terhadap aktivitas dan selektivitas katalis. Rodiansono dkk (2007)<sup>9</sup> telah melakukan pembuatan dan uji aktivitas katalis Ni-Mo/zeolit alam aktif dan Ni-Mo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> untuk hidrodengkah fraksi sampah plastik menjadi fraksi bensin, katalis dibuat dengan metode impregnasi dengan perbandingan Ni/Mo = 0,5 dan total logam Ni dan Mo yang diembankan 1 % b/b dilanjutkan dengan kalsinasi, oksidasi dan reduksi. Siswodiharjo (2006)<sup>10</sup> telah melakukan uji reaksi hidrodengkah parafin menggunakan katalis Ni/zeolit, Mo/zeolit dan Ni-Mo/zeolit, dari uji aktivitas diketahui bahwa katalis Ni-Mo/zeolit memiliki efektivitas katalis yang paling baik ditandai dengan konversi total sebesar 48,701%. Dari penelitian- penelitian terdahulu terlihat masih minim data-data karakterisasi katalis pada konsentrasi logam yang lebih tinggi, maka akan dilakukan penelitian pembuatan katalis bimetal Ni-Mo pada pengembanan zeolit alam aktif atau NZA (*Natural Zeolite deAluminated*) dengan total logam yang diembankan akan divariasikan sampai dengan 5 % b/b, dan akan dilakukan variasi waktu kalsinasi Katalis yang didapat akan dipakai sebagai katalis pada pencairan langsung tandan kosong sawit menjadi bahan bakar cair berdasarkan sifat selektivitas dan aktivitas bimetal NiMo terhadap pemutusan ikatan hidrokarbon.

Penelitian ini bertujuan membuat katalis Ni-Mo/NZA untuk proses pencairan langsung Tandan Kosong Sawit (TKS) menjadi Bahan Bakar Cair (BBC), dengan mempelajari pengaruh pengembanan logam terhadap kristalinitas dan morfologi katalis serta pengaruh waktu kalsinasi terhadap kristalinitas katalis.

Adapun manfaat penelitian ini adalah mendapatkan katalis yang dapat dimanfaatkan untuk menyempurnakan proses pencairan langsung tandan kosong sawit menjadi bahan bakar cair dan selanjutnya akan dapat mengurangi masalah pencemaran lingkungan akibat penumpukan tandan kosong sawit di areal pabrik kelapa sawit dan dalam jangka panjang akan menghasilkan bahan bakar yang dapat diperbaharui dan digunakan sebagai pengganti bahan bakar yang berasal dari minyak bumi.

## **2. Metodologi**

Metodologi penelitian ini yaitu meliputi persiapan zeolit sebagai pengemban logam dengan perlakuan pengurangan ukuran partikel kemudian diikuti dengan perlakuan asam, selanjutnya impregnasi (*incipient wetness process*), dan tahapan aktivasi berupa kalsinasi, oksidasi dan reduksi.

Pada perlakuan asam, Zeolit alam sebanyak 100 gram direfluks dalam larutan HCl 6 N sebanyak 500 ml selama 30 menit pada temperatur 50 °C sambil diaduk dengan motor pengaduk pada reaktor alas datar volume 1 liter, kemudian disaring dan dicuci berulang kali sampai tidak ada ion Cl<sup>-</sup> yang terdeteksi oleh larutan AgNO<sub>3</sub>, cake dikeringkan pada suhu 130 °C selama 3 jam dalam oven. Sampel tersebut kemudian direndam kembali dalam 500 ml larutan NH<sub>4</sub>Cl pada temperatur 90 °C sambil diaduk pada reaktor alas datar selama 3 jam sehari yang dilakukan sampai satu minggu. Sampel tersebut kemudian disaring, dicuci dan dikeringkan dalam oven selama 24 jam. Pada tahap ini didapat sampel yang dinamai dengan sampel NZA.

Pengembanan logam Mo dan Ni, sampel NZA direndam dalam larutan Mo(NH<sub>4</sub>)<sub>7</sub>. 6H<sub>2</sub>O dan direfluks pada 60 °C selama 6 jam sambil diaduk pada reaktor alas datar ukuran 1 L, kemudian disaring dan dicuci. Cake kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 3 jam (diperoleh sampel Mo/NZA). Sampel tersebut kemudian direfluks kembali dengan larutan Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 9H<sub>2</sub>O pada suhu 90 °C dengan waktu yang sama, kemudian disaring dan dicuci. Sampel ini dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 3jam sehingga didapat sampel Ni-Mo/NZA. Pengembanan logam divariasikan sebesar 1%, 3% dan 5% b/b terhadap sampel NZA.

Pada tahap aktivasi yaitu kalsinasi, oksidasi dan reduksi dimana sampel katalis dimasukkan kedalam *tube*, dimana didalam tube sebelumnya telah diisi dengan *porcelain bead* sebagai *Heat Carrier* dan penyeimbang unggun katalis, diantara *porcelain bead* dengan unggun katalis diselipkan *glass woll*. *Tube* ditempatkan dalam *tube furnace* secara vertikal, dikalsinasi pada suhu 500 °C dengan variasi waktu 2, 4, 6 jam sambil dialirkan gas nitrogen sebesar ±400 ml/menit, dilanjutkan dengan oksidasi pada suhu 400 °C menggunakan gas oksigen sebesar ± 400 ml/menit selama 2 jam dan reduksi pada suhu 400 °C menggunakan gas hidrogen sebesar ± 400 ml/menit selama 2 jam.

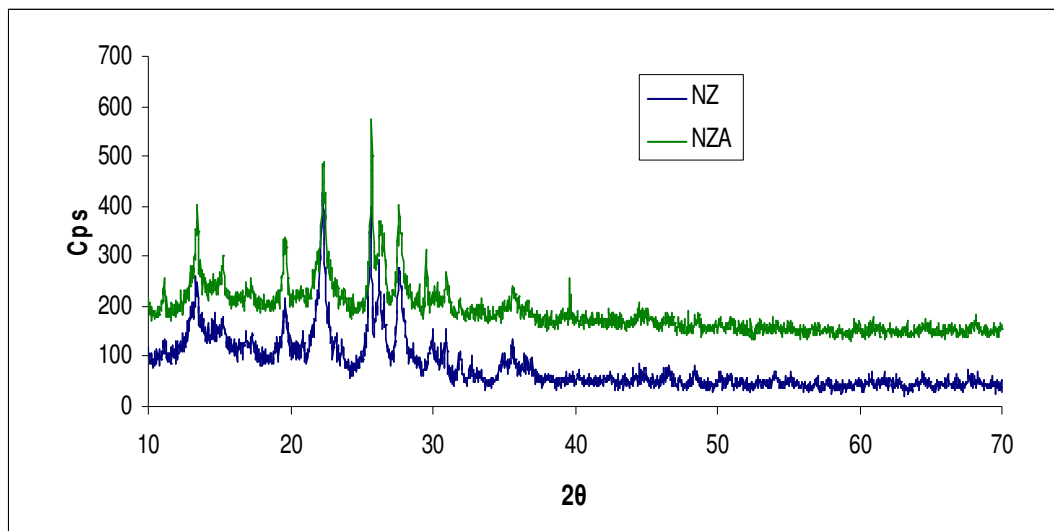
### 3. Hasil dan Diskusi

#### Perlakuan Awal Zeolit Alam

Zeolit alam Yogyakarta digerus dalam lumpang porselein dan diayak pada pengayak no 100 dan 200 mesh, ukuran partikel yang dipakai merupakan partikel yang lolos pada pengayak 100 mesh dan tertahan pada pengayak 200 mesh, hal ini bertujuan untuk memperbesar luas permukaan zeolit sehingga kemampuan adsorpsinya lebih optimal.

#### Aktivasi Zeolit Alam dengan Perlakuan HCl dan NH<sub>4</sub>Cl

Aktivasi zeolit alam dengan asam mengakibatkan zeolit alam mengalami dealuminasi, Setyawan dan Handoko (2002)<sup>11</sup> melaporkan bahwa dealuminasi optimal terjadi pada konsentrasi HCl 6 N, proses dealuminasi menyebabkan perubahan struktur zeolit, hal ini diakibatkan oleh berkurangnya kerangka Al penyusun zeolit. Pola difraksi sinar X menunjukkan adanya perubahan pola difraksi antara zeolit alam (NZ) dengan zeolit alam terdealuminasi (NZA), berikut merupakan pola difraksi sinar X dari zeolit alam dan NZA



Gambar 1. Pola Difraksi NZ dan NZA

Dari gambar 1 tampak bahwa terjadi peningkatan intensitas puncak-puncak pada  $2\theta$ :  $11,125^\circ$ ;  $13,475^\circ$ ;  $19,675^\circ$ ;  $25,7^\circ$ ;  $27,5^\circ$ ;  $29,5^\circ$  dan  $39,46^\circ$  dan penurunan intensitas puncak pada  $2\theta$ :  $22,225^\circ$ ;  $26,4^\circ$ . Puncak – puncak yang muncul pada pola difraksi mewakili dari kristal penyusun zeolit, puncak-puncak yang muncul pada  $2\theta$ :  $13,475^\circ$ ;  $19,675^\circ$ ;  $22,275^\circ$ ;  $25,675^\circ$ ; dan  $27,65^\circ$  merupakan puncak dari mordenit JCPDS no 6-239, puncak-puncak yang muncul pada  $2\theta$ :  $11,125^\circ$ ;  $22,2^\circ$ ; dan  $26,325^\circ$  merupakan puncak-puncak kristal klinoptilolit dan puncak pada  $2\theta$ :  $39,46^\circ$  teridentifikasi sebagai puncak kuarsa JCPDS no 5-0490, identifikasi puncak ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Srihapsari (2006)<sup>12</sup> dan Korkuna dkk (2005)<sup>13</sup>.

Perubahan intensitas puncak mengidentifikasi terjadinya peningkatan kristalinitas dari zeolit alam setelah dilakukan aktivasi (NZA), perubahan secara signifikan tampak pada peningkatan kristalinitas fasa amorf dari zeolit alam, hal ini ditandai dengan meningkatnya intensitas puncak-puncak fasa amorf pada  $2\theta$ :  $40^\circ$ - $70^\circ$ , peningkatan kristalinitas ini erat kaitannya dengan larutnya pengotor-pengotor dan sebagian rangka Al pada zeolit dikarenakan proses dealuminasi, terlepasnya pengotor pada zeolit menyebabkan lebih membukanya pori zeolit sehingga luas permukaan katalis meningkat dan memudahkan pengembunan logam.

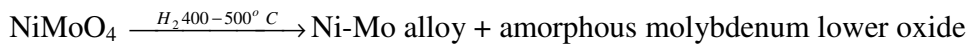
### **Pengaruh Waktu Kalsinasi terhadap Kristalinitas Katalis**

Kalsinasi merupakan proses pemanasan yang bertujuan untuk mendekomposisi garam menjadi bentuk oksidanya, menaikkan stabilitas mekanik dan menghilangkan kadar air yang masih tersisa, pada penelitian ini, suhu kalsinasi yang digunakan  $500^\circ\text{C}$ , hal ini sesuai dengan yang dilakukan oleh Trisunaryanti dkk<sup>7</sup> (2005) dan Rodiansono dkk (2007)<sup>8</sup>, Lestari dalam tesisnya melaporkan bahwa suhu kalsinasi optimal pada rentang 673-873 K, suhu dibawah 673 K tidak memberikan hasil yang baik terhadap aktivitas katalis, sedangkan suhu diatas 873 K, dapat mengakibatkan sintering yang akan merusak fasa aktif katalis.

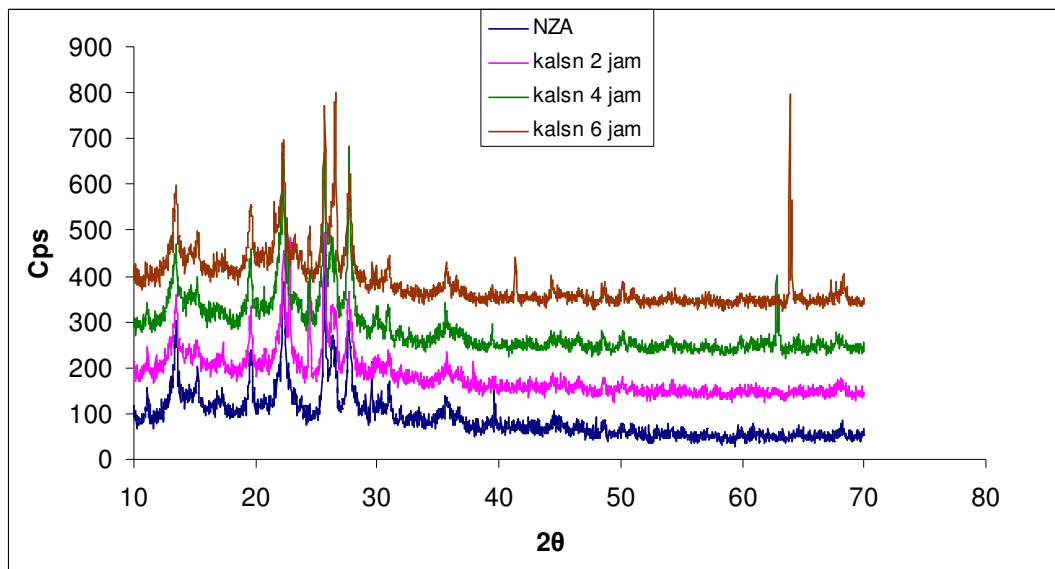
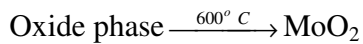
Pola difraksi sinar X dapat memprediksi adanya fasa aktif yang tersebar pada permukaan dan pori katalis, fasa aktif diharapkan berupa fasa metalik dari logam yang diimbangkan yaitu paduan logam Ni dan Mo, namun kenyataannya pada

permukaan katalis juga berkemungkinan ditemukannya fasa oksida yang tidak tereduksi secara optimal, hal ini akan dijelaskan lebih lanjut berdasarkan pola difraksi sinar X pada gambar 2, Madeira dkk (2004)<sup>14</sup> melaporkan bahwa pada tahap kalsinasi, terjadi beberapa bentuk oksida dari logam Ni dan Mo yang diembankan, fasa-fasa yang muncul merupakan bentuk oksida seperti MoO<sub>3</sub>, NiO dan NiMoO<sub>4</sub>, untuk mereduksi fasa-fasa tersebut dilakukan proses oksidasi untuk merubah fasa tersebut menjadi oksida lanjut dan proses reduksi untuk mereduksi fasa oksida lanjut menjadi fasa intermetalik dan metalik, dengan mekanisme reaksi reduksi dengan hidrogen sebagai berikut:

Tahap 1.



Tahap 2.



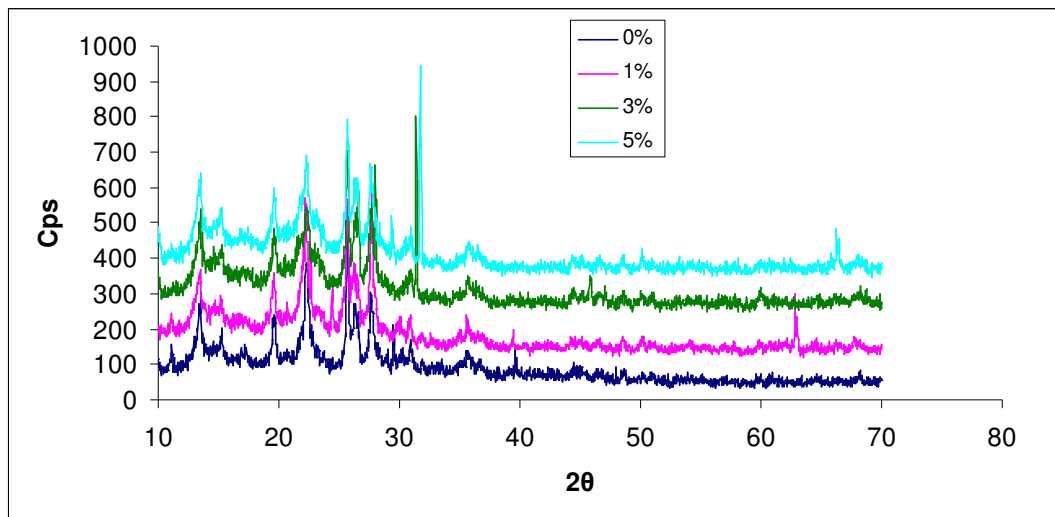
**Gambar 2. Pola Difraksi Sinar X untuk Variasi Waktu Kalsinasi**

Pola difraksi menunjukkan perubahan kristalinitas yang signifikan pada sample dengan waktu kalsinasi 4 dan 6 jam, proses kalsinasi menaikkan kristalinitas NZA, hal ini ditandai dengan meningkatnya intensitas puncak-puncak NZA pada  $2\theta: 13,5^\circ$ ;

19,65 °; 25,7 °; 26,57 ° dan 27,7 °, puncak- puncak selain yang disebutkan sebelumnya diperkirakan merupakan puncak-puncak dari logam yang diembankan, puncak NiMoO<sub>4</sub><sup>15</sup> muncul pada 2θ: 24,45 ° ( 2, 4, 6 jam kalsinasi); 41,3 ° (4 jam kalsinasi), sedangkan puncak – puncak paduan logam Ni-Mo<sup>15</sup>, muncul pada 2θ: 68,875° (kalsinasi 6 jam). Puncak NiO<sup>16</sup> muncul 2θ: 62,8 ° (4 jam kalsinasi). Oksida lain seperti MoO<sub>3</sub> tidak terdeteksi pada pola difraksi.

### Pengaruh Pengembanan Logam terhadap Kristalinitas dan Morfologi Katalis

Pola difraktogram hasil analisa X-RD untuk masing-masing konsentrasi logam adalah sebagai berikut:

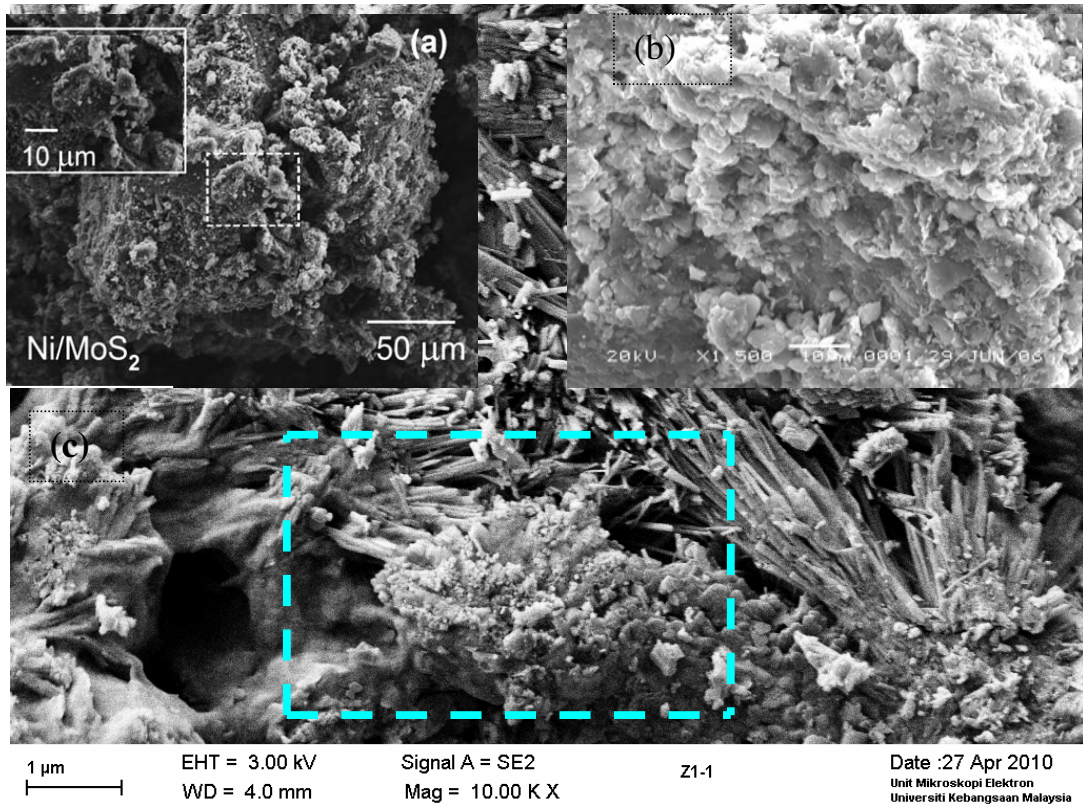


**Gambar 3. Pola Difraksi Sinar X untuk Berbagai Konsentrasi Logam**

Dari gambar 3 terlihat bahwa ada perbedaan yang spesifik untuk masing-masing persentase pengembanan logam, munculnya puncak-puncak baru diluar puncak-puncak utama NZA yang telah dijelaskan sebelumnya merupakan indikasi adanya persebaran logam, puncak NiMoO<sub>4</sub> terdeteksi pada 2θ: 24,4° (pengembanan 1% b/b), puncak NiO muncul pada 2θ: 62,8 ° (pengembanan 1% b/b), puncak-puncak yang muncul pada 2θ: 31,4° (pengembanan 3% b/b) dan 31,72° (pengembanan 5% b/b) merupakan puncak dari fasa intermetallic paduan logam Ni-Mo<sup>17</sup> puncak paduan logam Ni-Mo juga terdeteksi pada 2θ: 66,2° dengan intensitas rendah.

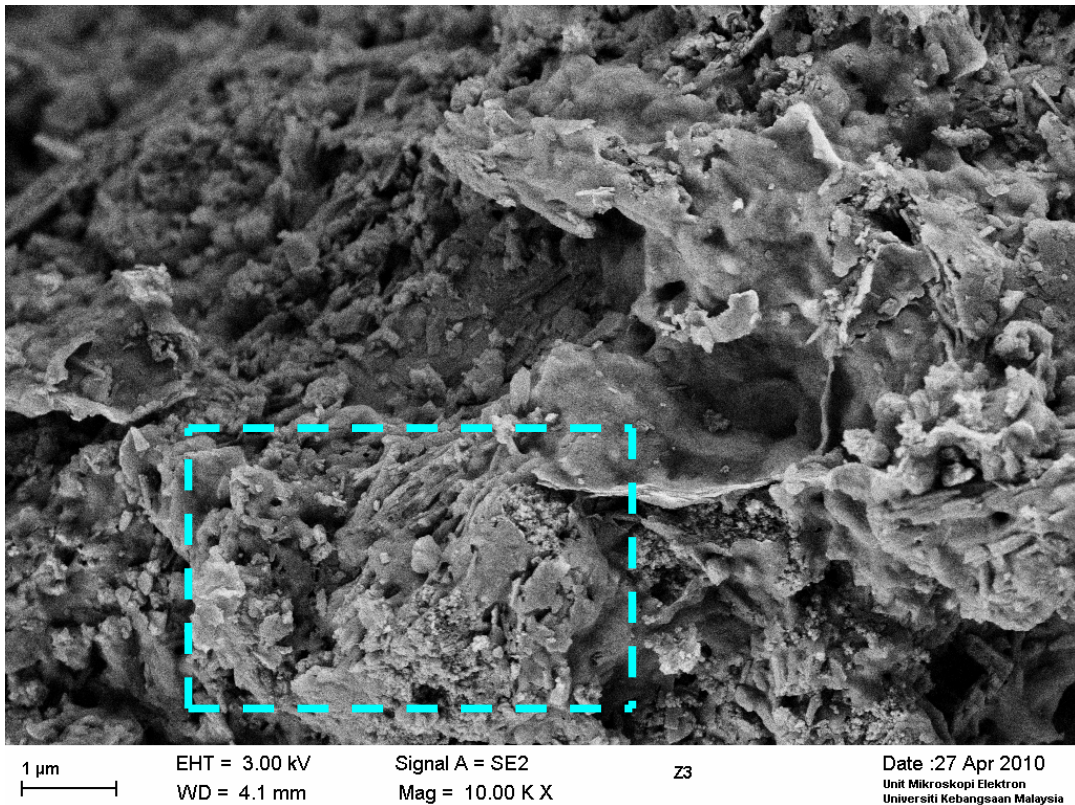


Pengembangan logam juga dapat menyebabkan perubahan morfologi kristal, gambar 4 berikut menunjukkan mikrograf hasil identifikasi dengan SEM,



**Gambar 4. Morfologi Permukaan : (a) *Unsupported Ni-MoS<sub>2</sub>*<sup>18</sup>, (b) *NZA*<sup>19</sup>, (c) *Ni-Mo/NZA 1% b/b***

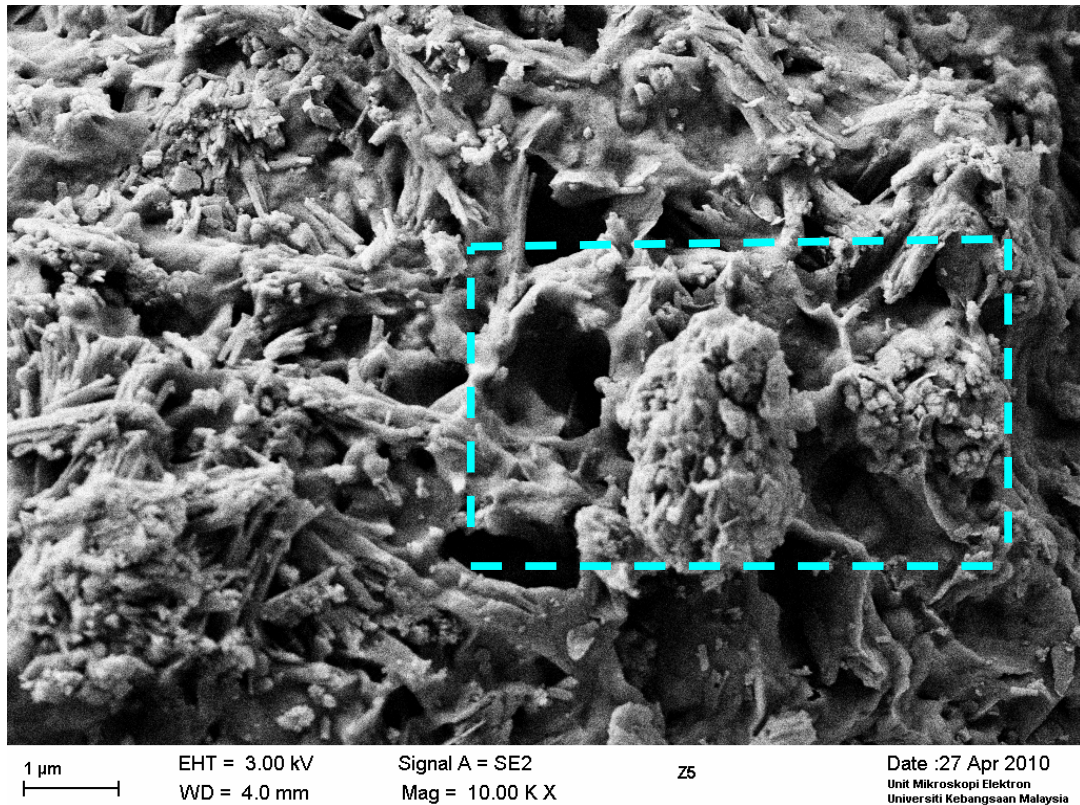
Seperti yang terlihat pada gambar 4, morfologi kristal yang dominan terdapat pada pengembangan logam 1% b/b adalah permukaan katalis yang terdiri kristal-kristal yang berbentuk batangan-batangan tajam homogen dan beberapa bagian yang ditempati oleh logam yang diembankan (pada gambar ditandai dengan area yang diberi garis putus-putus). Morfologi yang berbeda muncul pada pengembangan logam 3% dan 5% seperti pada gambar 5 dan 6.



**Gambar 5. Morfologi Permukaan Ni-Mo/NZA 3% b/b**

Pada pengembunan logam 3 % morfologi kristal dominan berupa lamelar-lamelar berlapis yang merupakan karakteristik permukaan NZA (lihat gambar 5) dengan beberapa bagian terdiri berisi granular kristalin (kemungkinan logam yang diembankan), sedangkan pada pengembunan logam 5 % b/b permukaan kristal NZA yang berupa lamelar tidak tampak, permukaan kristal tampak solid dengan beberapa bagian berupa gumpalan yang berkemungkinan merupakan aglomerasi logam yang diembankan, mikrograf SEM untuk pengembunan logam 5% adalah sebagai terlihat pada gambar 6 berikut:





**Gambar 6. Morfologi Permukaan Ni-Mo/NZA 5% b/b**

Adanya perbedaan morfologi tersebut dapat dikaitkan dengan persebaran logam yang tidak sama untuk masing-masing pengembangan logam, hal tersebut tampak jelas pada pengembangan logam 5%, dimana pada pengembangan 5% karakteristik permukaan NZA sama sekali tidak tampak lagi karena logam yang diembankan menutupi seluruh permukaan NZA.

#### **4. Kesimpulan**

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang dilakukan, maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

- Proses dealuminasi menyebabkan peningkatan kristalinitas komponen penyusun katalis terutam fasa *amorf*.

- Kristalinitas dan pembentukan fasa aktif tertinggi didapatkan pada waktu kalsinasi 6 jam.
- Pengembangan logam menyebabkan perubahan kristalinitas dan morfologi permukaan katalis, persebaran logam yang terbaik terjadi pada pengembangan logam 1 % b/b.

## Pustaka

- [1]Maemunah, S., 2005, *Ketahanan Energi Nasional Rapuh*, Kompas <http://www2.kompas.com/kompas-cetak/0509/23/opini/2071332.htm>, Akses 12 desember 2008.
- [2]Hambali, E., Mujdalipah, S., Tambunan, A. H., Pattiwiri, A. W., dan Hendroko, R., 2007, *Teknologi Bioenergi*, Agromedia, Jakarta.
- [3]Suwono, A., 2005, *Indonesia's Potential Contribution of Biomass in Sustainable Energy Development*. Thermodynamics Laboratory. IURC for Engineering Sciences. Bandung Institute of Technology, Bandung, Indonesia
- [4]Fiz, 2008, *Sawit Riau Masih Cerah*, Riau Pos. <http://www.riiaupos.com/v2/content/view/11255/26/>, 13 Desember 2008
- [5]Padil, 2005, Rancangan Proses Pengolahan Limbah Padat Sawit Menjadi Asap Cair (Liquid Smoke), *Prosiding Seminar Teknik Kimia – Teknologi Oleo dan Petrokimia Indonesia (STK-TOPI)*, Pekanbaru, 21 Desember 2005
- [6]Susanto, H dan Budhi, W., 1997, Pemanfaatan Tandan Kosong Sawit Sebagai Sumber Energi Alternatif melalui Proses gasifikasi, *Prosiding Pertemuan Teknis Kelapa Sawit*, hal 41-53, Medan
- [7]Samolada, M. C., Papafotica, A., Vasalos, I. A., 2000, Catalyst Evaluation for Catalytic Biomass Pyrolysis, *Energi Fuels*, 25 : 1167
- [8]Trisunaryanti, W., Triwahyuni, E., dan Sudiono, S., 2005, Preparasi, Modifikasi dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit dan Mo-Ni/Zeolit Alam, *TEKNOIN*, Vol.4, no. 4, Hal 269 -282.
- [9]Rodiansono, Trisunaryanti, W., dan Triyono, 2007, Pembuatan, Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalis NiMo/Z dan NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Pada Reaksi Hidrorengkah Fraksi Sampah Plastik Menjadi Fraksi Bensin, *Berkala MIPA*, Vol. 17, No.2
- [10]Siswodiharjo, 2006, *Reaksi Hidrorengkah Katalis Ni/Zeolit, Mo/Zeolit, Ni-Mo/Zeolit Terhadap Parafin*, Abstrak, FMIPA UNS, Surakarta.
- [11]Setyawan, D., Handoko, P., 2002, Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi Logam Kromium Pada Zeolit Alam dalam Preparasi Katalis, *Jurnal Ilmu Dasar*, Vol. 3, no. 2, hal 103-109.

- [12] Srihapsari, D, 2006, *Penggunaan Zeolit Alam yang Telah diaktivasi dengan HCl untuk Menjerap Logam- logam Penyebab Kesadahan Air*, Tugas Akhir, Jurusan Kimia FMIPA UNNES
- [13] Korkuna, O., Lebeda, R., Skubiszewska-zieba, J., Vrublevska, T., Gunko, V, M., Ryzkowski, J., 2004, Structural and Physicochemical Properties of Natural Zeolite : Clinoptilolite and Mordenite, *Microporous and Mesoporous Material* , Vol: 87, P: 243- 254
- [14] Madaera, L, M., Portela, M, F., Mazzocchia, C, 2004, Nickel Molybdate Catalysts and Their Use in Selective Oxidation of Hydrocarbon, *Catalysts Review*, Vol: 46 No. 1, P: 53 - 110
- [15] Zhang, H., Zhao, Z., Xu, C., Duan, A., 2006, New Class of Catalysts for The Ammoxidation of Propane to Acrylonitrile over Nickel-Molybdenum mixed Nitrides, *Chemistry Letters*, Vol: 35, No.1
- [16] Yue, W dan Zhou, W., 2007, Porous Crystals of Cubic Metal Oxides Templated by Cage-Containing Mesoporous Silica, *supplementary material (ESI) for journal Material Chemistry*
- [17] Tarey, R, D., Rastogi, R, S., Chopra, K, L., 1987, Characterization of Thin Film by Glancing Incidence X-Ray Diffraction, *The Rigaku Journal*, Vol: 4, No 1/2
- [18] Lumbreras, J, A., Rivera- Munoz, E, M., Berhault, G., Alonso-Nunez, G, 2009, Unsupported Ni/Mo(W)S<sub>2</sub> Catalysts from Hexamethylen Diammonium Thiometallates Precursor: in situ Activation during the HDS of DBT, *Catal Lett*, Vol: 134, P: 138- 146.
- [19] Suharto, T, E., Gustian, I., Sundaryono, A., 2007, Pembuatan dan Karakterisasi Katalis Bifungsional dari Zeolit Alam, *Jurnal Gradien*, Vol: 3, No.2 , Hal: 138-146