

**STUDI INTERAKSI TETRAHIDROFURAN PADA PERMUKAAN
KATALIS Co/ZEOLIT DENGAN METODE *AB INITIO***



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS SEBELAS MARET
SURAKARTA
FEBRUARI, 2012**

commit to user

HALAMAN PENGESAHAN


Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas
Sebelas Maret Surakarta telah mengesahkan skripsi mahasiswa:

Siti Nurwidayanti NIM M0306058, dengan judul “Studi Interaksi Tetrahidrofuran
pada Permukaan Katalis Co/Zeolit dengan Metode *Ab Initio*”

Skripsi ini dibimbing oleh :

Pembimbing I

Pembimbing II



Yuniawan-Hidayat, M. Si

Dr. rer.nat. Fajar Rakhman W., M.Si.

NIP. 19790605 200501 1001

NIP. 19730605 200003 1001

Dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi pada :

Hari : Selasa

Tanggal : 31 Januari 2012


Anggota Tim Penguji:

1. Dr. Eddy Herald, M.Si.

NIP. 19640305 200003 1002

2. Nestri Handayani, M.Si., Apt.

NIP. 19701211 200501 2001

1. 

2. 

Ketua Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Sebelas Maret Surakarta



Dr. Eddy Herald, M.Si.

NIP. 19640305 200003 1002

commit to user

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi saya yang berjudul “STUDI INTERAKSI TETRAHIDROFURAN PADA PERMUKAAN KATALIS Co/ZEOLIT DENGAN METODE *AB INITIO*” adalah benar-benar hasil penelitian sendiri dan belum pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi, dan sepanjang pengetahuan saya juga belum pernah ditulis atau dipublikasikan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Surakarta, Februari 2012

SITI NURWIDAYANTI



STUDI INTERAKSI TETRAHIDROFURAN PADA PERMUKAAN KATALIS Co/ZEOLIT DENGAN METODE *AB INITIO*

SITI NURWIDAYANTI

Jurusan Kimia. Fakultas MIPA. Universitas Sebelas Maret

ABSTRAK

Tetrahidrofur (THF) dapat teradsorpsi pada permukaan katalis Co/zeolit dengan tiga interaksi. orientasi yang pertama, THF mendekati permukaan logam katalis Co/zeolit secara tegak melalui atom O (tipe 1). Kedua, THF diletakkan secara horisontal dimana ikatan CO dari THF berinteraksi dekat dengan logam Co/zeolit (tipe 2). Orientasi yang terakhir diletakkan secara vertikal dimana dua atom C didekatkan pada logam katalis Co/zeolit (tipe 3). Studi ini bertujuan untuk memahami orientasi THF yang lebih disukai oleh katalis dan distribusi elektron pada permukaan katalis Co/zeolit.

Struktur Co/zeolit, THF, dan THF-Co/zeolit dipelajari dengan menggunakan metode *ab initio* pada level teori *HF*. Hasil kami menunjukkan bahwa tipe 1 merupakan orientasi yang lebih disukai berdasarkan data energi interaksi dan distribusi elektron. *Occupancy* elektron pada orbital d_{yz} logam Co meningkat, dimana hal ini mengakibatkan interaksi adsorpsi meningkat.

Kata kunci: *Ab initio*, distribusi elektron, zeolit, THF

TETRAHYDROFURAN INTERACTION STUDIES ON THE CATALYST SURFACE Co/ZEOOLIT BY AB INITIO METHODS

SITI NURWIDAYANTI

Department of Chemistry. Mathematic and Natural Science Faculty. Sebelas
Maret University

ABSTRACT

Tetrahydrofuran (THF) was adsorbed on Co/zeolite catalyst surface in three orientations. The first orientation, THF was approaching on metal Co/zeolite catalyst surface perpendicularly by its O atom (type 1). The second, THF was arranged horizontally in such a way that THF's CO bond closely interact with metal Co/zeolite (type 2). The last orientation was vertically arrangement of two C atoms close to metal Co/zeolite catalyst (type 3). This study is aiming to understand preferable THF orientation to catalyst and electrons distribution on Co/zeolite catalyst surface.

The structure of Co/zeolite, THF, and THF-Co/zeolite were studied by means of *ab initio* method at HF level theory. Our results showed that type 1 is preferable orientation based on interaction energy and electrons distribution data. THF electrons are distributed to Co metal. The electrons occupancy of d_{yz} Co metal orbital increased, which is result in an increase of adsorption interaction.

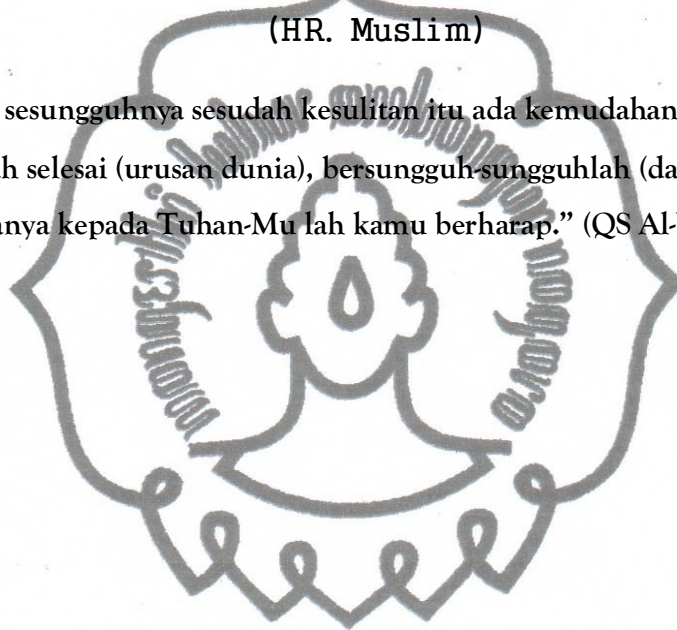
Key words: Ab initio, Electron distribution, Zeolite, THF

MOTTO

”Saat kamu terjatuh, tersenyumlah karena orang yang pernah terjatuh adalah orang sedang berjalan menunggu keberhasilan.” (no name)

“Kalau seorang manusia itu mati, putuslah amalnya kecuali tiga perkara. (Yaitu) amal jariyah, ilmu yang bermanfaat, dan anak yang shaleh yang mendoakan kebaikan untuknya.”
(HR. Muslim)

”Karena sesungguhnya sesudah kesulitan itu ada kemudahan. Maka apabila kamu telah selesai (urusan dunia), bersungguh-sungguhlah (dalam beribadah). Dan hanya kepada Tuhan-Mu lah kamu berharap.” (QS Al-Insyirah: 5-8)



PERSEMBAHAN



Sebuah karya kecil dengan penuh rasa syukur kepada Allah S. W. T.,
kupersembahkan untuk:

Ibu dan Bapak tercinta yang telah membanting tulang demi
kelancaran karya ini, terimakasih untuk perjuangan, kasih
sayang, cinta serta pengorbanan yang tiada hentinya...

Kakak-kakakku yang sangat aku sayangi yang telah melindungi
dan menyayangiku...

Ane, koko, mars, isna, dan ari sahabat-sahabat yang aku
banggakan yang selalu menemaniku...

Seluruh sahabat '06 tercinta dan pejuang-pejuang kimia...

Seseorang yang selalu memberi semangat, inspirasi, dan
kesabarannya...

Terima kasih

commit to user

KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum wr. wb.

Alhamdulillah, puji syukur kehadiran Allah S. W. T. atas limpahan rahmat, hidayah dan segala karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi dengan judul “STUDI INTERAKSI TETRAHIDROFURAN PADA PERMUKAAN KATALIS Co/ZEOLIT DENGAN METODE *AB INITIO*” untuk memenuhi sebagian persyaratan guna mencapai gelar Sarjana Sains dari Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret.

Skripsi ini tidak akan selesai tanpa adanya bantuan dari banyak pihak, oleh karena itu penulis menyampaikan terimakasih kepada:

1. Bapak Ir. Ari Handono Ramelan, MSc., PhD., selaku Dekan FMIPA UNS.
2. Bapak Dr. Eddy Heraldly, M. Si., selaku Ketua Jurusan Kimia.
3. Bapak I. F. Nurcahyo, M. Si., selaku Ketua Laboratorium Kimia Dasar FMIPA UNS.
4. Bapak Yuniawan Hidayat, M. Si., Pembimbing I atas bantuan, arahan dan kesabaran dalam membimbing penyusunan skripsi ini.
5. Bapak Dr. rer. nat. Fajar Rakhman Wibowo, M. Si., Pembimbing Akademik dan Pembimbing II atas bantuan, arahan dan kesabaran dalam membimbing penyusunan skripsi ini.
6. Bapak/Ibu Dosen dan seluruh staf Jurusan Kimia FMIPA UNS atas semua ilmu yang bermanfaat.
7. Seluruh staf dan laboran Laboratorium Kimia Dasar FMIPA UNS.
8. Seluruh staf dan laboran Sub Laboratorium Kimia FMIPA UNS.
9. Teman-teman dan semua pihak yang telah membantu hingga selesainya penyusunan skripsi ini.

Semoga Allah S. W. T. membalas jerih payah dan pengorbanan yang telah diberikan dengan balasan yang lebih baik. Penulis menyadari banyak kekurangan dalam penulisan skripsi ini. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran untuk menyempurnakannya. Namun demikian, penulis berharap semoga

commit to user

karya kecil ini bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan dan semuanya.

Amin.

Wa'alaikumsalam wr. wb.

Surakarta, Februari 2012

SITI NURWIDAYANTI



DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PENGESAHAN.....	ii
HALAMAN PERNYATAAN.....	iii
HALAMAN ABSTRAK.....	iv
HALAMAN <i>ABSTRACT</i>	v
HALAMAN MOTTO.....	vi
HALAMAN PERSEMBAHAN.....	vii
KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
 BAB I. PENDAHULUAN	
A. Latar Belakang Masalah.....	1
B. Perumusan Masalah.....	3
1. Identifikasi Masalah.....	3
2. Batasan Masalah.....	4
3. Rumusan Masalah.....	4
C. Tujuan Penelitian.....	4
D. Manfaat Penelitian.....	5

BAB II. LANDASAN TEORI

A. Tinjauan Pustaka.....	6
1. Pemodelan Logam Transisi/Zeolit dengan Komputasi.....	6
2. Tetrahidrofur (THF).....	8
a. Pemodelan Struktur THF.....	8
b. Adsorpsi THF pada Permukaan Logam.....	9
3. Metode Perhitungan <i>Ab Initio</i>	11
4. Optimasi Geometri.....	11
5. NBO (<i>Natural Bond Orbital</i>).....	12
B. Kerangka Pemikiran.....	13
C. Hipotesa.....	13
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN	
A. Tempat dan Waktu Penelitian.....	14
B. Alat dan Bahan.....	14
1. Alat.....	14
2. Bahan.....	14
C. Prosedur Penelitian.....	14
1. Optimasi Tetrahidrofur.....	14
2. Optimasi Kluster Zeolit.....	14
3. Optimasi Sistem Zeolit-Logam.....	15
4. Optimasi Sistem Zeolit-Logam-THF.....	15
D. Teknik Pengumpulan Data dan Analisa Data.....	15
1. Pengumpulan Data.....	15
2. Analisa Data.....	16

BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

commit to user

A. Optimasi Struktur Tetrahidrofuran (THF) 17

B. Optimasi Struktur Katalis 18

C. Interaksi THF pada Permukaan Katalis 20

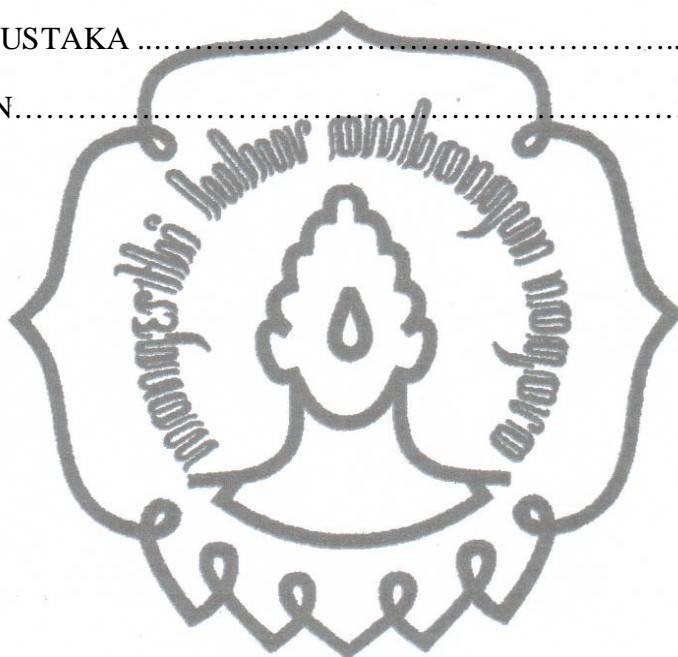
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan 25

B. Saran 25

DAFTAR PUSTAKA 26

LAMPIRAN..... 30



DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1. Pemodelan Kluster zeolit dalam Hidayat dan Nurcahyo (2007)	7
Gambar 2. Struktur THF menurut Gracia (2006).....	8
Gambar 3. Bentuk geometri amplop (a), setengah kursi (b), adsorpsi pada permukaan Pt melalui oksigen (c), diadsorpsi oksigen-karbon (d), diadsorpsi karbon-karbon (e). * adalah situs aktif permukaan katalis	9
Gambar 4. Sistematika interaksi C_2H_2 -Ag, menunjukkan (a) elektron π pada etilen didonasikan ke orbital s logam, (b) backdonation elektron pada orbital d_{yz} pada logam Ag ke orbital p^* antibonding etilen, dan (c) redistribusi elektron...	10
Gambar 5. Struktur THF hasil dari optimasi geometri	17
Gambar 6. Struktur zeolit hasil dari optimasi geometri	18
Gambar 7. Grafik hubungan energi dengan jarak dan struktur Co/zeolit hasil dari optimasi geometri	19
Gambar 8. Interaksi THF pada permukaan Co/zeolit, (a) model interaksi orientasi tipe 1, (b) model interaksi orientasi tipe 1, (c) model interaksi orientasi tipe 1.....	21
Gambar 9. Tahap adsorpsi THF pada permukaan katalis Co/zeolit, (a) donasi elektron dari atom O ke orbital d_{yz} logam Co dan backbonding dari orbital d_{xy} ke $p\pi^*$, (b) redistribusi dari $d_x^2 - y^2$ ke d_{xy}	24

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Hasil Optimasi Geometri Struktur THF	17
Tabel 2. Hasil Optimasi Geometri Struktur Zeolit	18
Tabel 3. Data IR Kluster Zeolit Menggunakan <i>ab initio</i>	19
Tabel 4. Data <i>occupancy</i> elektron pada orbital Co	22



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.	Data perhitungan optimasi geometri THF	30
Lampiran 2.	Data perhitungan optimasi geometri zeolit	31
Lampiran 3.	Data perhitungan optimasi geometri katalis Co/zeolit.....	34
Lampiran 4.	Data perhitungan optimasi geometri katalis Co/zeolit-THF orientasi tipe 1.....	37
Lampiran 5.	Data perhitungan optimasi geometri katalis Co/zeolit-THF orientasi tipe 2.....	41
Lampiran 6.	Data perhitungan optimasi geometri katalis Co/zeolit-THF orientasi tipe 3.....	45
Lampiran 7.	Data perhitungan NBO struktur Co/zeolit	48
Lampiran 8.	Data perhitungan NBO struktur Co/zeolit-THF orientasi tipe 1.....	49
Lampiran 9.	Data perhitungan NBO struktur Co/zeolit-THF orientasi tipe 2.....	50
Lampiran 10.	Data perhitungan NBO struktur Co/zeolit-THF orientasi tipe 2.....	51
Lampiran 11.	Struktur THF sebelum dan sesudah optimasi geometri.....	52
Lampiran 12.	Struktur zeolit sebelum dan sesudah optimasi geometri....	52
Lampiran 13.	Struktur Co/zeolit sebelum dan sesudah optimasi geometri.....	53
Lampiran 14.	Struktur orientasi tipe 1 sebelum dan sesudah optimasi geometri.....	53
Lampiran 15.	Struktur orientasi tipe 2 sebelum dan sesudah optimasi geometri.....	54
Lampiran 16.	Struktur orientasi tipe 3 sebelum dan sesudah optimasi geometri.....	54

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang Masalah

Tetrahidrofuran merupakan senyawa hidrokarbon yang telah banyak digunakan dalam penelitian *hydrotreating*. THF digunakan sebagai model umpan reaksi HDO dengan katalis Pt/ γ -alumina (Sofiana, 2011; Saputro, 2011) dan Pt-Pd/zeolit alam aktif (Hidayat, 2005). Jenis umpan dalam *hydrotreating* dapat berupa senyawa hidrokarbon alifatik, siklik dan aromatik. THF digunakan untuk mewakili rantai siklik senyawa hidrokarbon. Jenis umpan alifatik mudah dipecah dan siklik dengan rantai yang besar juga lebih mudah dipecah daripada siklik rantai pendek. Umpan dengan siklik cincin lima yang memiliki jumlah cincin lebih sedikit, pada umumnya diperlukan energi yang lebih besar untuk dipecah oleh katalis. Apabila pemutusan rantai siklik dengan cincin yang lebih sedikit dapat dipecah oleh katalis maka siklik rantai besar dan alifatik lebih mudah dipecah.

Logam-logam transisi dapat berperan penting dalam reaksi katalitik. Hal tersebut dikarenakan pada logam transisi terdapat suatu orbital *d*. Logam-logam transisi seperti kobalt (Co) dapat digunakan dalam reaksi katalitik karena didalamnya juga terdapat orbital *d* yang belum penuh. Coulier (2001) melaporkan penggunaan katalis Co dalam proses *hydrotreating*. Logam Co juga telah digunakan sebagai katalis dalam oksidasi CO, desulfurisasi, *hydrodeoxygenation* (HDO), dan lain-lain. Logam-logam transisi dapat diembankan ke dalam suatu material pengemban untuk meningkatkan aktivitas katalitiknya serta memperbesar luas permukaan. Material pengemban yang dapat digunakan antara lain : alumina, silika, silika-alumina dan zeolit (Navarro *et al.* dalam Alsobaai *et al.*, 2007).

Zeolit merupakan suatu katalis yang sangat berguna karena memiliki beberapa karakteristik penting yang tidak di miliki oleh katalis lain (Smart and Moore, 2005). Kabe *et al.* (1999) menyatakan bahwa suatu logam seperti Ni dan Co ketika ditambahkan ke dalam suatu katalis dapat menghasilkan suatu pengaruh aktivitas, selektivitas dan stabilitas yang diinginkan. Penambahan tersebut

mengakibatkan kemampuan dari situs asam Lewis dan jumlah situs asam Bronsted meningkat serta peningkatan secara signifikan pada aktivitas katalitiknya. Cid *et al.* (1993) menggunakan Co, Mo dan Co-Mo yang diimbangkan ke dalam Na-Y zeolit dalam proses hidrodesulfurisasi minyak pada temperatur tinggi. Sintesis hidrokarbon juga berhasil dilakukan dengan menggunakan Co/zeolit (Lapidus *et al.*, 2007).

Aspek interaksi antara katalis dengan adsorbat khususnya distribusi elektron sulit diamati secara eksperimen. Pendekatan komputasi diprediksikan dapat digunakan untuk mengetahui distribusi elektron antara katalis dan adsorbat (Ralp, 2003). Pendekatan komputasi dapat dilakukan dengan mencari hubungan antara struktur baik elektronik maupun geometrik dari suatu molekul dengan molekul yang lain. Dengan demikian dimungkinkan dapat dikaji bentuk molekul yang kompleks yang hasil perhitungannya dapat berkorelasi secara signifikan dengan eksperimen.

Pemodelan interaksi adsorpsi antara katalis zeolit dan adsorbat telah banyak dilakukan. Beberapa jurnal telah melaporkan penggunaan kluster yang kecil sudah dapat mewakili dari *framework* zeolit. Teunissen, *et al.* (1993) memodelkan kluster zeolit Si-O-Al untuk mengadsorp NH_4^+ . Perhitungan menggunakan *ab initio* dengan basis set untuk Al dan Si adalah 6-31G. Ketrat dan Limtrakul (2003) telah berhasil memodelkan kluster zeolit Si-O-Al-O-Si dengan Li dan Na yang diimbangkan untuk adsorpsi etena menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) dengan basis set 6-31G. Pemodelan dalam penelitian ini dilakukan terhadap logam transisi yang teremban pada zeolit dan tetrahidrofurana (THF) sebagai senyawa yang teradsorp pada permukaan katalis dengan metode *ab initio Hartree-Fock* (HF). Bartok (1985) menyatakan bahwa adsorpsi THF pada permukaan logam dapat terjadi melalui tiga orientasi yaitu tegak, horisontal dan vertikal. Penjelasan mengenai aspek interaksi sistem katalis beserta adsorbatnya diharapkan diperoleh melalui penelitian ini. Berdasarkan pada interaksi tersebut dihubungkan dengan kemampuan adsorpsi sehingga dapat diprediksikan interaksi adsorpsi paling kuat.

B. Perumusan Masalah

1. Identifikasi Masalah

Setiap logam transisi memiliki karakter untuk mengadsorpsi adsorbat yang berbeda-beda. Kabe *et al.* (1999) menggunakan logam Ni dan Co yang ditambahkan ke dalam suatu katalis untuk menghasilkan suatu aktivitas, selektivitas dan stabilitas yang diinginkan. Cid *et al.* (1993) juga telah menggunakan logam Co dan Mo yang diimbangkan ke dalam Na-Y zeolit dalam proses hidrodesulfurisasi minyak. Logam transisi diimbangkan di permukaan katalis dalam posisi yang berbeda menghasilkan parameter yang berbeda juga.

Zeolit dapat dimodelkan dalam berbagai bentuk seperti unit sel, kluster, dan *bulk*. Model struktur zeolit dalam bentuk *bulk* memiliki struktur yang besar sehingga akan menyebabkan perhitungannya membutuhkan waktu yang lama. Ketrat dan Limtrakul (2003) telah berhasil memodelkan kluster zeolit Si-O-Al-O-Si dengan Li dan Na yang diimbangkan untuk adsorpsi etena. Teunissen, *et al.* (1993) memodelkan kluster zeolit Si-O-Al untuk mengadsorp NH_4^+ . Pemodelan zeolit yang lain adalah dengan memodelkan bentuk sangkar sodalit (Santen, 1997).

Pemodelan katalis dalam kimia komputasi dapat menggunakan metode seperti DFT yang telah dilakukan oleh Ketrat dan Limtrakul (2003), *ab initio* (Teunissen *et al.*, 1993), dan semi empirik. Penggunaan basis set dalam perhitungan mekanika kuantum harus tepat berdasarkan kebutuhan kemungkinan orbital yang diperlukan. Struktur yang lebih kompleks digunakan basis set yang lebih tinggi. Basis set yang digunakan dalam pemodelan katalis seperti 6-31G** (Kramer *et al.*, 1991), 6-31G* (Kramer *et al.*, 1991), dan 6-31G (Teunissen *et al.*, 1993; Ketrat dan Limtrakul, 2003).

Kemampuan adsorpsi melalui pendekatan komputasi dapat dipengaruhi oleh orientasi dari adsorbat. Orientasi adsorbat yang berbeda dapat menghasilkan kemampuan adsorpsi yang berbeda. THF juga memiliki orientasi yang berbeda-beda sehingga nantinya kemampuan adsorpsi juga berbeda. Orientasi THF dibedakan dari ikatan yang terjadi antara logam dan THF yaitu: logam dengan atom O secara tegak (orientasi tipe 1), logam dengan atom O dan C secara

commit to user

horizontal (orientasi tipe 2) serta logam dengan dua atom C secara vertikal (orientasi tipe 3).

Metode komputasi dapat digunakan untuk mempelajari aspek interaksi antara adsorbat dengan katalis terhadap kemampuan mengadsorpsinya. Aspek interaksi dapat diamati dari berbagai hal seperti polarisabilitas, energi HOMO-LUMO, distribusi elektron, dan lain-lain. Orientasi adsorpsi THF yang berbeda akan memiliki distribusi elektron yang berbeda-beda.

2. Batasan Masalah

Berdasarkan identifikasi masalah tersebut, maka dibuat batasan masalah sebagai berikut :

- a. Pemodelan katalis dalam komputasi menggunakan logam Co yang diimbangkan ke dalam zeolit diantara O-Al-O.
- b. Struktur zeolit digunakan model kluster Si-O-Al-O-Si.
- c. Metode komputasi dalam penelitian ini menggunakan metode *ab initio* HF dengan basis set 6-31G untuk atom C, O, H, Al, dan Si sedangkan basis set LANL2DZ untuk atom Co.
- d. Orientasi adsorpsi THF pada permukaan katalis melalui tiga cara yaitu logam dengan atom O secara tegak (orientasi tipe 1), logam dengan atom O dan C secara horizontal (orientasi tipe 2) serta logam dengan dua atom C secara vertikal (orientasi tipe 3).
- e. Aspek interaksi dilihat melalui distribusi *occupancy* elektron di orbitalnya.

3. Rumusan Masalah

- a. Orientasi THF mana yang lebih teradsorp kuat pada katalis?
- b. Apa hubungan kuat adsorpsi dengan distribusi *occupancy* elektron?

C. Tujuan Penelitian

Dari permasalahan tersebut di atas, maka penelitian ini bertujuan:

1. Mempelajari orientasi THF yang disukai oleh katalis.
2. Mengetahui distribusi elektron pada interaksi THF dengan katalis Co/zeolit.

D. Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah dapat memberikan informasi berkaitan dengan kemampuan interaksi adsorpsi THF pada katalis Co yang tererman di dalam zeolit.



BAB II

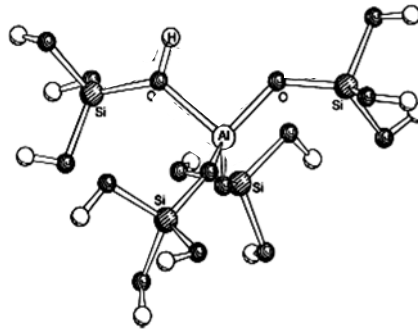
LANDASAN TEORI

A. Tinjauan Pustaka

1. Pemodelan Logam Transisi/Zeolit dengan Komputasi

Zeolit merupakan aluminosilikat berpori yang tersusun dari tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang bergabung melalui atom oksigen membentuk kerangka tiga dimensi (Govind *et al.*, 2002). Penggunaan penting dari zeolit adalah sebagai katalis heterogen. Katalis zeolit kebanyakan digunakan dalam pengolahan minyak bumi, misalnya penggunaan zeolit USY sebagai katalis dalam hidrorengkang *petroleum gas oil* yang dilakukan oleh A M. Alsobaai *et al.* (2007).

Untuk mengamati permulaan struktur keadaan transisi agar dipahami dengan lebih mudah maka dapat digunakan prinsip-prinsip dasar kimia komputasi. Pemodelan zeolit dapat dilakukan dengan memodelkan kluster zeolit. Suatu model kluster terbentuk dengan memotong suatu bagian kecil dari kisi katalis dan berikatan hidrosil atau hidrida (Curtiss dan Gordon, 2004). Ukuran kluster dipilih sehingga reaksi dapat dimodelkan menggunakan metode mekanika kuantum (Bates dan Van Santen, 1998). Sebuah penelitian penting untuk mendapatkan hasil dengan kualitas yang tinggi adalah penggunaan kluster-kluster untuk memodelkan lingkungan sekitar proton zeolit (Van Santen, 1997). Model kluster yang umum digunakan adalah Si-O-Al-O-Si (gambar 1). Xiaobo zheng (2006) dan Kramer *et al.* (1991) menggunakan kluster T3 zeolit Si-O-Al-O-Si untuk reaksi metana pada zeolit dengan basis set 6-31G* dan 6-31G**. Ketrat dan Limtrakul (2003) juga menggunakan kluster zeolit Si-O-Al-O-Si untuk adsorpsi etana dengan logam alkali yang diimbangkan dalam zeolit. Cara pemodelan zeolit yang lain adalah dengan memodelkan bentuk sangkar sodalit (Santen, 1997). Govind *et al.* (2002) melaporkan menggunakan katalis zeolit dengan bentuk sodalit dalam reaksi katalisis gas metana dari metanol dengan metode DFT.



Gambar 1. Pemodelan Kluster zeolit dalam Hidayat dan Nurcahyo (2007)

Pemodelan kluster zeolit dilakukan oleh Zaragosa *et al.* (2000) yaitu HZSM-5 dengan menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT). Struktur zeolit HZSM-5 terdiri dari cincin 10 dari unit-unit tetrahedral SiO_4 (10T) dengan basis set orbitalnya merupakan polarisasi numerik ganda. Zaragosa menemukan bahwa energi sistem yang paling disukai yaitu adanya substitusi oleh alumina pada situs silikat dengan perbandingan Si/Al 9:1.

Pemodelan kluster zeolit juga berhasil dilakukan oleh Shenhui Li *et al.* (2007) yang menggambarkan HY zeolit dengan metode DFT. Struktur terdiri dari unit-unit tetrahedral SiO_4 (9T) dengan 4 cincin. Teunissen *et al.* (1993) menggunakan kluster zeolit Si-O-Al untuk mengadsorp NH_3 dengan perhitungan klusternya menggunakan metode *ab initio*.

Kemampuan logam transisi berikatan atau mengadsorp substansi pada permukaannya yaitu dengan membentuk senyawa kompleks yang dinyatakan dengan bilangan koordinasi (jumlah total ikatan logam dengan ligan dalam sebuah kompleks) (Oxtobi *et al.*, 2003). Senyawa kompleks terbentuk dari atom pusat dan ligan. Ligan menyediakan atom donor elektron (pemberi elektron) dan atom pusat bertindak sebagai akseptor elektron (penerima elektron). Unsur-unsur transisi dalam senyawa bermuatan positif dan menyediakan orbital *d* tidak penuh maka mempunyai kecenderungan mengakomodasi banyak pasangan elektron disekelilingnya (Sugiyarto *et al.*, 2011).

Logam transisi yang teremban dalam zeolit sangat membantu dalam meningkatkan aktivitas katalitik reaksi kimia. Logam transisi memiliki orbital *d*

belum penuh yang berperan dalam proses katalitik. Dalam keadaan kristal, sebagian elektron dari kulit d berpindah melewati pita konduksi sehingga dapat terjadi pertukaran elektron orbital d dengan orbital s di luarnya. Hal tersebut menyebabkan terjadinya kekosongan pada orbital d maupun terjadinya orbital s dan d yang memiliki elektron tidak berpasangan akibat transisi tersebut. Orbital-orbital kosong dan setengah penuh menyebabkan terjadinya aktivasi terhadap reaktan dengan melakukan pemutusan dan pembentukan ikatan kimia baru (Somorjai, 1981).

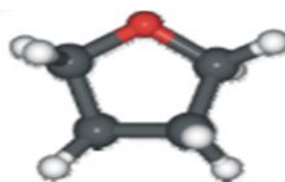
Pemodelan sistem logam transisi-zeolit diasumsi bahwa logam transisi terjerat pada lautan elektron oksigen dari cincin zeolit (Smart dan More, 1995) dan penempatan logam transisi pada kluster zeolit berdasarkan pada efek sterik paling kecil di permukaan zeolit. Ketrat dan Limtrakul (2003) memodelkan sistem katalis logam alkali tidak berikatan dengan jembatan atom oksigen pada umumnya dalam AlO^4 tetapi terikat secara simetris bidentat pada O1 dan O2 dari AlO^4 tetrahedral yang sesuai dengan percobaan sebelumnya.

2. Tetrahidrofur (THF)

a. Pemodelan struktur THF

Tetrahidrofur merupakan senyawa organik yang memiliki bentuk dasar struktur heterosiklik dengan rumus molekul C_4H_8O . Tetrahidrofur termasuk molekul eter yang paling polar dan diperoleh dengan mengeliminasi air dari 1,4-butanediol. Tetrahidrofur juga dapat disintesis dari hidrogenasi katalitik furan.

Tetrahidrofur digambarkan sebagai cincin atom yang kaku dengan empat molekul CH_2 dan satu atom O. Struktur THF memiliki beberapa konformasi yaitu planar, amplop dan *twist* (Strajb and Florian, 1998). Struktur THF dapat ditunjukkan pada gambar 2.

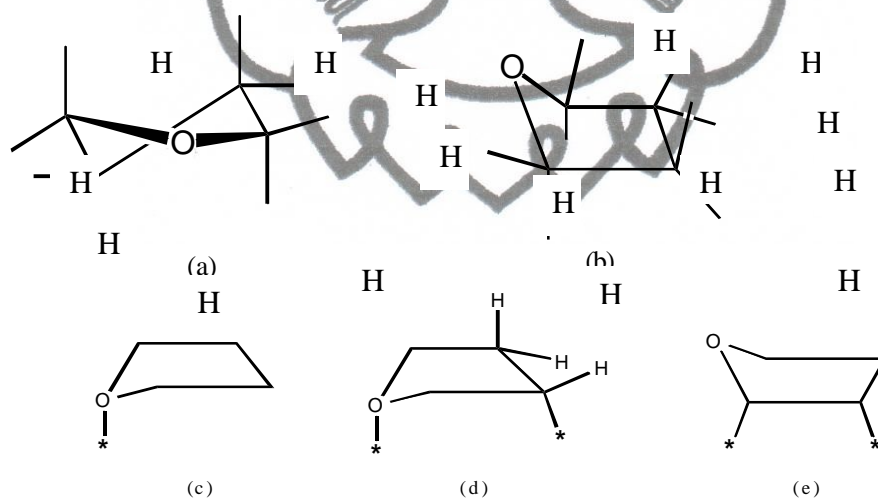


Gambar 2. Struktur THF menurut Gracia (2006)

Konformasi *twist* merupakan bentuk yang stabil daripada bentuk amplop (Cremer and Pople dalam Garcia, 2006). Perhitungan dengan metode *ab initio* telah dilakukan menunjukkan bahwa pemodelan THF dalam bentuk *twist* juga merupakan yang paling stabil (Zhao, 2006).

b. Adsorpsi THF pada permukaan logam

Tetrahidrofuran merupakan cincin lima atom yang kaku terdiri dari empat C dan satu atom O. Menurut Bartok. (1985), tahap adsorpsi THF pada permukaan logam katalis dari beberapa penelitian dapat terjadi melalui pembentukan ikatan oksigen-logam dan THF juga dapat teradsorpsi melalui α,β -diadsorpsi dari oksigen dan karbon tetangganya. THF juga dapat teradsorpsi melalui ikatan kedua karbon dari rantai sikliknya meskipun sulit terjadi. Model adsorpsi dipengaruhi juga dari bentuk geometri THF yaitu dapat dilipat setengah kursi dan bentuk amplop serta bentuk geometri permukaan katalisnya.



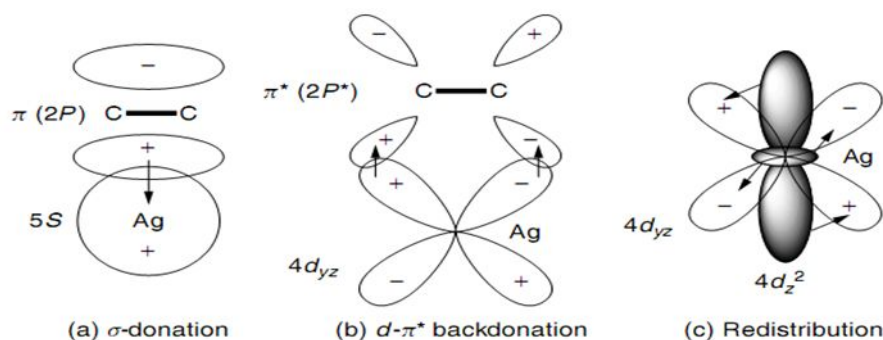
Gambar 3. Bentuk geometri amplop (a), setengah kursi (b), adsorpsi pada permukaan Pt melalui oksigen (c), diadsorpsi oksigen-karbon (d), diadsorpsi karbon-karbon (e). * adalah situs aktif permukaan katalis

Hengrasmee *et al.* (2009) melaporkan adsorpsi etilen pada NaY zeolit. Etilen teradsorpsi pada NaY zeolit melalui tiga tipe mekanisme, yaitu: interaksi donasi sigma atau kation- π , CH- π , dan interaksi CH-O. Densitas elektron dari orbital π pada etilen didonasikan secara langsung ke orbital kosong logam dan

logam mendonasikan kembali densitas elektronnya menuju orbital kosong π^* pada etilen.

Ralph (2003) menyatakan bahwa kuat ikatan antara adsorbat dengan adsorben tergantung pada (a) orbital kosong logam pada permukaan adsorben, (b) adanya elektron pada adsorbat yang mampu didonasikan pada orbital logam yaitu berkaitan dengan kekuatan donasi elektron, dan (c) adanya elektron pada adsorben yang mampu didonasikan pada orbital adsorbat yaitu berkaitan dengan kekuatan *backbonding*. Semakin besar kekuatan donasi elektron dan *backbonding* maka ikatan antara adsorben dan adsorbat semakin kuat.

Ralph (2003) mengemukakan bahwa interaksi adsorben dengan adsorbat yang memiliki ikatan phi (π), maka biasanya akan terbentuk ikatan sigma (σ) dengan orbital s -nya dan elektron pada orbital d logam dapat melakukan *backbonding* ke orbital π antibonding pada adsorbat untuk berikatan. Chen and Yang dalam Ralph (2003) melaporkan interaksi etilen dengan AgX (dimana X= halida) dan Ag/zeolit. Interaksi etilen dengan logam Ag pada adsorben dilihat dari *occupancy* elektron pada orbitalnya yaitu *occupancy* elektron meningkat pada orbital s mengindikasikan terjadinya σ donation dari ikatan π pada molekul adsorbatnya ke orbital s logam Ag dan penurunan *occupancy* elektron mengindikasikan d - π^* *backbonding* dari orbital $4d$ logam Ag ke ikatan π^* pada adsorbat. Sistemika interaksi etilen dengan Ag dapat diamati pada gambar 5.



Gambar 4. Sistemika interaksi C_2H_2 -Ag, menunjukkan (a) elektron π pada etilen didonasikan ke orbital s logam, (b) *backbonding* elektron pada orbital d_{yz} pada logam Ag ke orbital p^* antibonding etilen, dan (c) redistribusi elektron.

3. Metode perhitungan *ab initio*

Metode kimia kuantum *ab initio* telah banyak digunakan sebagai suatu metode untuk mengetahui struktur, stabilitas, kinetika reaksi dan mekanisme reaksi dari suatu sistem molekuler yang berbeda. Zheng dan Paul (2005) melaporkan bahwa perhitungan *ab initio* didasarkan pada perhitungan mekanika kuantum melalui beberapa pendekatan matematis. Metode komputasi ini memberi jawaban dari persamaan Schrodinger melalui suatu seri perhitungan matematika yang akurat.

Perbedaan antara metode semi empirik dan *ab initio* tergantung dari segi biaya dan ketepatan dari hasil yang diperoleh. Perhitungan secara relatif tidak mahal dan menyediakan hasil (energi dan struktur) yang cukup akurat dengan tersedianya parameter-parameter yang baik. Metode *ab initio* menyediakan hasil yang sangat akurat untuk suatu sistem (Frank dalam Zheng, 2006). Penggunaan Metode *ab initio* yang sederhana dan murah umumnya adalah *Hartree-Fock* (HF) (Zheng, 2006).

Perhitungan *Hartree-Fock* (HF) berdasarkan dengan metoda pendekatan medan pusat (*central field approximation*). Ini berarti bahwa tolakan Coulombik antar elektron tidak secara spesifik dimasukkan dalam perhitungan, tetapi efek total interaksi korelasinya dimasukkan dalam perhitungan sebagai suatu besaran konstan. Energi yang diperoleh dengan perhitungan HF terkadang lebih tinggi daripada energi eksak dan cenderung pada harga limit tertentu yang dinamakan HF limit. Metoda ini merupakan perhitungan variasional, yang berarti bahwa energipendekatan terhitung adalah sama atau lebih tinggi daripada energi eksaknya.

4. Optimasi Geometri

Optimasi geometri merupakan suatu cara untuk menggerakkan fungsi koordinat untuk menghasilkan energi terendah atas bagaimana mendapatkan energi terendah dari fungsi yang acak (Cramer, 2002). Langkah awal dari semua perhitungan menggunakan optimasi geometri. Menurut Ralph (2003) menyatakan bahwa perhitungan untuk semua parameter seperti muatan, populasi orbital, dan energi semua didasarkan pada sistem optimasi geometri.

Prosedur optimasi geometri yaitu menghitung fungsi gelombang dan energi pada geometri awal kemudian mencari geometri baru dari energi yang lebih rendah. Optimasi geometri dalam perhitungan membutuhkan waktu kerja CPU yang cukup lama bergantung pada besar molekul dan basis set yang digunakan. Melalui perhitungan optimasi geometri dalam perhitungan kuantum mekanik diharapkan panjang ikatan dari molekul yang dihitung mendekati panjang ikatan ideal.

5. NBO (*Natural Bond Orbital*)

Natural bond orbital (NBO) adalah suatu teknik analisis populasi. NBO merupakan metode analisis populasi yang lebih akurat dibandingkan yang lain (Glendening dalam Ralph, 2003). Analisis NBO diperoleh informasi seperti keberadaan elektron yang terdapat pada atom (*occupancy*) dan muatan atom (Cramer, 2002; Young, 2001)

Metode NBO mengubah suatu fungsi gelombang yang diberikan untuk keseluruhan struktur molekuler ke dalam bentuk yang terlokalisasi berkaitan dengan unsur satu-pusat dan dua-pusat (Ralph, 2003). Prinsip lokalisasi merujuk pada orbital yang menunjukkan pusat atom dan pasangan atom yang menghasilkan muatan dari atom.

Analisis dengan NBO dikelompokkan sebagai orbital ikatan, anti ikatan, pusat (*core*) dan *Rydberg* (Young, 2001). Metode NBO dapat digunakan untuk menghitung densitas electron secara teliti dengan teknik fungsi gelombang baik dalam perhitungan *restricted* atau *unrestricted* HF, DFT, dst. Metode NBO lebih difokuskan dan keakuratannya lebih pada jenis sistem tertutup dibandingkan tipe kulit terbuka (Glendening *et al.*, 2011). NBO merupakan teknik yang umum digunakan karena tersedia dalam banyak software dan telah banyak digunakan oleh peneliti (Young, 2001). Teknik analisa ini juga merupakan metode yang lebih disukai untuk analisis populasi dalam mempelajari sistem adsorpsi (Frisch *et al.* dalam Ralph, 2003).

B. Kerangka Pemikiran

Metode *ab initio* telah digunakan sebagai metode perhitungan komputasi untuk mengoptimasi bentuk kluster zeolit dan THF. Pemodelan dilakukan dengan pembentukan model dua dimensi yang dirubah menjadi tiga dimensi menggunakan program molden. Interaksi antara adsorbat dan katalis dapat dilihat dari bentuk geometri dan distribusi elektron yang akan mempengaruhi kemampuan adsorpsi katalis dalam mengadsorp adsorbat.

Bentuk geometri dapat mempengaruhi orientasi penempelan adsorbat pada katalis terhadap kemampuan adsorpsinya. Bentuk geometri THF terdiri dari amplop, planar dan *twist*. Pemodelan THF digunakan bentuk *twist*. Hal lain yang mempengaruhi kemampuan adsorpsi yaitu orientasi THF yang terdiri dari: tegak (orientasi tipe 1), horisontal (orientasi tipe 2), dan vertikal (orientasi tipe 3). Logam transisi yang elektropositif akan berikatan dengan atom yang elektronegatif dan yang memiliki *lone pair* elektron. Melalui optimasi geometri akan diperoleh nilai energi dari masing-masing orientasi. Nilai energi yang rendah menunjukkan tingkat kestabilan dari masing-masing bentuk orientasi tersebut.

Interaksi adsorbat dengan adsorben dapat dilihat dari distribusi elektronnya yaitu yang akan berpengaruh terhadap kemampuan adsorpsi. Setelah diperoleh nilai energi terendah dari optimasi geometri, kemudian dilakukan proses analisis NBO untuk memperoleh distribusi *occupancy* elektronnya. Semakin besar distribusi *occupancy* elektron maka elektron adsorbat lebih terdistribusi ke arah permukaan logam sehingga adsorbat berinteraksi kuat dengan katalis.

C. Hipotesis

1. Orientasi THF dengan model tegak lebih teradsorp kuat dipermukaan Co/zeolit dibandingkan orientasi lainnya.
2. Semakin banyak elektron terdistribusi ke logam maka THF berinteraksi kuat dengan katalis.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

A. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan pada bulan April sampai bulan November, bertempat di laboratorium komputasi jurusan kimia FMIPA UNS

B. Alat dan Bahan

1. Alat

Seperangkat komputer dengan spesifikasi: *Processor Phenom II X6 1055T*, RAM DDR3 8GB, 2 x Sata II 500GB Cache 16MB.

2. Bahan

Bahan yang digunakan: struktur tetrahidrofur, struktur kluster zeolit dan atom logam transisi. Software yang dipakai Gaussian 98, Gaussian 03, dan Molden.

C. Prosedur Penelitian

1. Optimasi Tetrahidrofur

Tetrahidrofur (THF) dibuat bentuk *twist* dalam dua dimensi kemudian dirubah menjadi tiga dimensi dengan menggunakan metode Molden. Struktur tersimpan dalam file com. Selanjutnya dilakukan proses optimasi geometri dengan metode *ab initio* pada level teori *Hartree-Fock* (HF) dan basis set 6-31g. Proses perhitungan dan hasil yang diperoleh direkam serta disimpan pada file log. Hasil optimasi dicatat energi sistem, panjang ikatan dan sudut ikatan antar atom penyusun THF.

2. Optimasi Kluster Zeolit

Optimasi kluster zeolit dilakukan langkah-langkah seperti pada optimasi THF dengan basis set 6-31G. Kemudian dioptimasi dan hasil optimasi tersimpan

commit to user

dalam file log. Data-data hasil optimasi dicatat seperti energi sistem, panjang ikatan dan sudut ikatan antara atom penyusun zeolit.

3. Optimasi Sistem Zeolit-Logam

File model dari zeolit dan logam yang telah teroptimasi dibuka. Model tersebut kemudian dijadikan satu diatur dengan susunan zeolit berada dibawah dan logam berada diatas, diletakkan diantara atom oksigen zeolit. Model-model tersebut tersimpan dalam file com kemudian dioptimasi dengan metode *ab initio* HF dan basis set LANL2DZ untuk logam Co. Hasil perhitungan tersimpan dalam file log. Selanjutnya dilakukan analisis populasi dengan perhitungan NBO dan hasil perhitungan tersimpan dalam file log. Data hasil perhitungan dicatat energi sistem dan *occupancy* elektron.

4. Optimasi Sistem Zeolit-Logam-THF

Optimasi sistem zeolit-logam-THF dilakukan pertama-tama membuka file dari model zeolit-logam teroptimasi dan THF teroptimasi. Kedua model di dekatkan satu sama lain yaitu THF diletakkan diatas sistem zeolit-logam teroptimasi. Optimasi dilakukan dengan metode *ab initio* HF dan basis set LANL2DZ untuk logam Co. Hasil perhitungan tersimpan dalam file log, kemudian dilakukan analisis populasi dengan perhitungan NBO dan hasil perhitungan tersimpan dalam file log. Data hasil perhitungan dicatat seperti energi system, jarak THF dengan logam, dan *occupancy* elektron.

D. Teknik Pengumpulan Data dan Analisa Data

1. Pengumpulan Data

Data yang diambil adalah energi sistem, panjang ikatan antara atom penyusun THF dan kluster zeolit serta *occupancy* elektron. Data-data yang diperoleh kemudian dibandingkan antara satu dengan yang lainnya.

2. Analisa Data

Data-data yang diperoleh dianalisa untuk mengetahui interaksi antara THF dengan katalis logam/zeolit. Data hasil optimasi seperti panjang ikatan dan sudut ikatan antara penyusun THF dan kluster zeolit dibandingkan dengan data eksperimen. Struktur dengan panjang ikatan dan sudut ikatan mendekati data eksperimen dapat digunakan untuk penelitian lebih lanjut.

Energi sistem yang diperoleh digunakan untuk mencari energi interaksi antara adsorbat dengan katalis, dengan rumus (Ralph, 2003) :

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbat}} + E_{\text{adsorbent}} - E_{\text{adsorben-adsorbat}}$$

Masing-masing Energi interaksi adsorpsi dibandingkan antara satu dengan yang lainnya untuk menentukan interaksi adsorpsinya yaitu interaksi fisorpsi dan chemisorpsi.

Data *occupancy* elektron dari hasil analisis NBO digunakan untuk mengetahui kekuatan donasi adsorbat ke logam dan *backbonding* dari logam ke adsorbat. Nilai *occupancy* elektron besar maka donasi adsorbat ke logam besar dan Nilai *occupancy* elektron kecil maka *backbonding* dari logam ke adsorbat besar.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

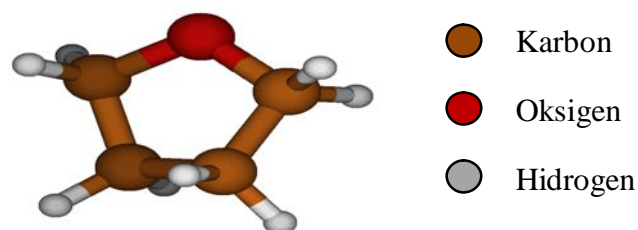
A. Optimasi Struktur Tetrahidrofuran (THF)

Optimasi stuktur THF dilakukan dengan model *twist* menggunakan metode *ab initio*. Hasil optimasi geometri dibandingkan dengan data eksperimen penelitian David and Ibberson dalam Wu and Cremer (2003) ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Optimasi Geometri Struktur THF

Jarak/Sudut	Hasil Optimasi	David and Ibberson dalam Wu and Cremer (2003)
O-C	1,444	1,438
C-C	1,531	1,516
C-H	1,084	1,094
C-O-C	111,4	109,9
O-C-C	105,3	106,4
C-C-C	102,7	102,6

Data pada Tabel 1 menunjukkan bahwa jarak ikatan O-C dan C-C lebih panjang dibandingkan dengan eksperimen, sedangkan C-H menjadi lebih pendek.. Data sudut antara C-O-C dan C-C-C lebih besar dari sudut eksperimen tetapi sudut O-C-C menjadi lebih kecil. Perbedaan panjang ikatan dari data diatas relatif kecil yaitu kurang dari 0,06 Å dan sudutnya juga tidak terlalu besar yaitu kurang dari 2°. Sehingga struktur THF tersebut dapat digunakan untuk penelitian lebih lanjut. Struktur THF setelah di optimasi geometri dapat diamati pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur THF hasil dari optimasi geometri

commit to user

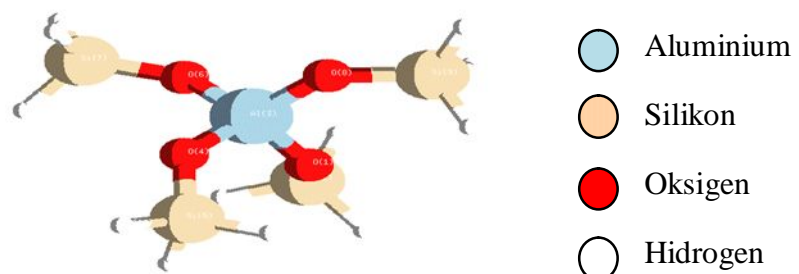
B. Optimasi Struktur Katalis

Pemodelan zeolit menggunakan bentuk kluster 5T yang terdiri dari Si-O-Al-O-Si yang telah banyak digunakan. Data kluster zeolit yang diperoleh dari hasil optimasi geometri dibandingkan dengan data eksperimen Hassen and Grundy dalam Thomson and Wentzcovitch (1998) ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Optimasi Geometri Kluster Zeolit

Jarak/Sudut	Hasil Optimasi	Hassen and Grundy dalam Thomson and Wentzcovitch (1998)
Al-O	1,771	1,740
Si-O	1,668	1,620
Si-O-Al	133,5	137,2
O-Al-O	112,8	112,2

Secara teori panjang ikatan Al-O lebih panjang daripada Si-O. Van Santen *et al.*(1991) menyatakan bahwa panjang ikatan Al-O pada zeolit lebih panjang daripada Si-O ($\delta r_{Al-O} = 0,12 \text{ \AA}$ dan $\delta r_{Si-O} = 0,09 \text{ \AA}$). Data tersebut sesuai dari data hasil optimasi yaitu panjang Al-O lebih panjang dari Si-OH dan perbedaan panjang ikatan dibandingkan dengan data Hassen and Grundy dalam Thomson and Wentzcovitch (1998) yaitu kurang dari 0,12 dan 0,09 \AA . Sedangkan sudut Si-O-Al dari hasil optimasi sesuai dengan Smart and Moore (2005) yaitu jembatan oksigen kerangka zeolit (Si-O-Al) memiliki sudut yang sangat fleksibel dengan sudut antara 120° hingga 180° . Struktur zeolit hasil dari optimasi geometri dapat diamati pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur zeolit hasil dari optimasi geometri

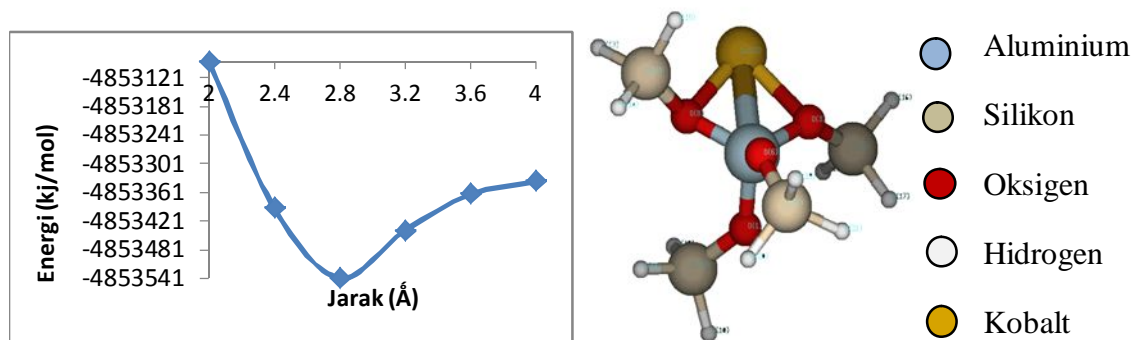
Data hasil optimasi tersebut diperkuat dengan IR zeolit yang ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Data IR Kluster Zeolit Menggunakan *ab initio*

Penelitian (cm^{-1})	Eksperimen (Tjie Kok, 2008) (cm^{-1})
782	680-850
1043	900-1250

Hasil dari IR yang tercantum pada Tabel 3 menunjukkan bahwa data penelitian sesuai dengan penelitian Tjie Kok (2008). Pita serapan pada 680-850 cm^{-1} berkaitan dengan *symmetric stretching* dari ikatan O-Si-O dan O-Al-O, sedangkan pita daerah serapan 900-1250 cm^{-1} merupakan *asymmetric stretching* dari ikatan O-Si-O dan O-Al-O. Menurut Rayalu *et al.* (2004) pada pita serapan daerah 1000-1500 cm^{-1} juga merupakan *asymmetric stretching* dari ikatan O-Si dan O-Al. Hasil dari optimasi tersebut dapat disimpulkan bahwa model kluster zeolit dalam penelitian ini telah sesuai dengan eksperimen.

Struktur logam transisi-zeolit dimodelkan berdasarkan Smart dan More (2005) yaitu logam ditempatkan diantara atom oksigen dari cincin zeolit dan berdasarkan efek sterik paling kecil. Variasi jarak penempatan logam dilakukan karena waktu yang dibutuhkan lama. Variasi jarak penempatan logam Co pada zeolit yang ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Grafik hubungan energi dengan jarak dan struktur Co/zeolit hasil dari optimasi.

Gambar 7 dapat diamati dua titik terendah pada grafik memiliki selisih energi sebesar 99 kJ/mol. Dengan jarak 0,4 Å perbedaan energi itu cukup besar untuk dilewati pada temperatur kamar berarti struktur tersebut relatif cukup rigid. Variasi jarak dilakukan antara atom Co dengan atom Al pada zeolit.

C. Interaksi THF pada Permukaan Katalis

Interaksi adsorpsi dilakukan dengan mendekatkan struktur THF pada logam transisi dari katalis. Posisi THF yang akan diadsorpsikan pada permukaan katalis Co/zeolit ditempatkan pada jarak 2 Å dari permukaan logam transisi Co. pemilihan penempatan THF didasarkan pada efek sterik paling kecil.

Interaksi THF pada permukaan katalis diposisikan dengan tiga model yaitu posisi tegak, horisontal, dan vertikal. Posisi tegak diasumsikan THF teradsorpsi melalui atom O nya (orientasi tipe 1) yaitu atom O didekatkan pada logam Co. THF yang teradsorpsi melalui atom O dan C nya diasumsikan sebagai model horisontal (orientasi tipe 2) yaitu atom O dan C didekatkan pada logam Co, sedangkan pada posisi vertikal THF teradsorpsi melalui kedua atom C rantai sikliknya (orientasi tipe 3) yaitu dua atom C didekatkan pada logam Co.

Energi interaksi antara adsorbat dengan katalis merupakan Energi adsorpsi, dengan rumus (Ralph, 2003) :

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbat}} + E_{\text{adsorbent}} - E_{\text{adsorben- adsorbat}}$$

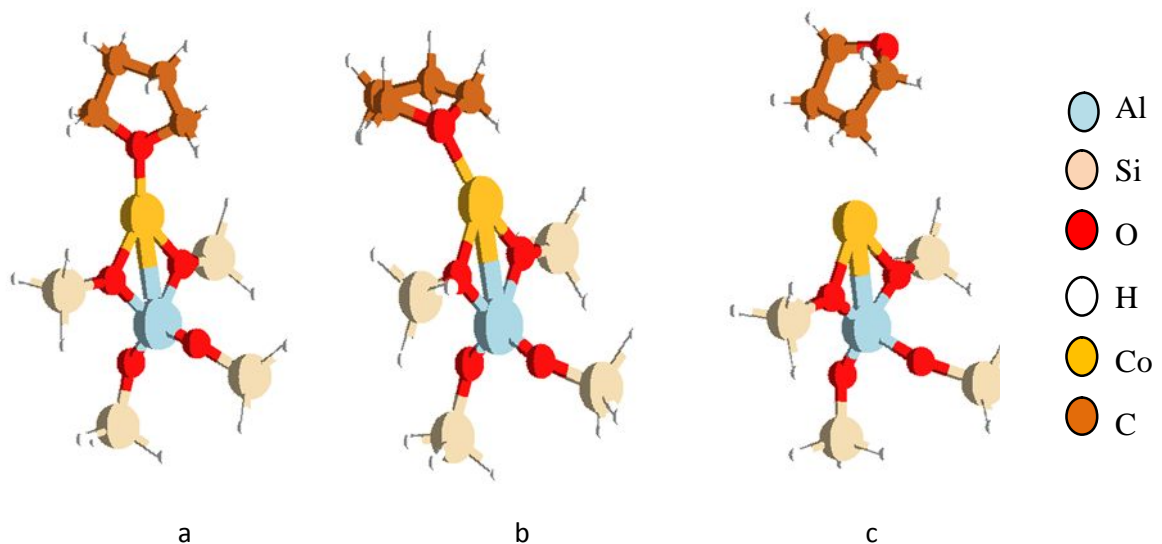
Energi interaksi dapat diketahui dengan menghitung masing-masing energi kompleks THF-katalis, energi katalis logam katalis/zeolit dan energi THF. Hasil perhitungan energi interaksi THF pada permukaan logam Co dari ketiga orientasi yaitu 529 kJ/mol (orientasi tipe 1), 433 kJ/mol (orientasi tipe 2), dan 121 kJ/mol (orientasi tipe 3).

Besar energi adsorpsi dari ketiga model interaksi (Gambar 8) secara berturut-turut yaitu orientasi tipe 1 > orientasi tipe 2 > orientasi tipe 3. Orientasi tipe 1 (model tegak) memiliki energi interaksi paling tinggi yaitu sebesar 529 kJ/mol. Hal ini menunjukkan bahwa penempelan THF dengan orientasi tipe 1 lebih teradsorpsi kuat pada katalis. Sedangkan energi interaksi paling kecil adalah

orientasi tipe 3 (model vertikal) sebesar 121 kJ/mol yang sesuai menurut Bartok., (1985) bahwa dari tiga tahap adsorpsi THF pada adsorbat kemungkinan paling kecil adalah ketika teradsorp melalui kedua atom C rantai sikliknya. Energi interaksi orientasi tipe 1 dan 2 kuat tetapi interaksi orientasi tipe 1 lebih disukai. Dilihat dari energi interaksi tersebut, interaksi antara logam Co dengan atom O pada THF lebih disukai daripada atom C. Hal ini dikarenakan atom O lebih elektronegatif daripada atom C.

Kolasinski (2002) menyatakan bahwa energi adsorpsi dibawah 30 kJ/mol termasuk interaksi fisisorpsi dan diatas 100 kJ/mol dimasukkan dalam interaksi kemisorpsi. Data pada Tabel 4 menunjukkan bahwa energi adsorpsi penempelan THF pada katalis merupakan interaksi kemisorpsi.

Data hasil optimasi orientasi tipe 1 memiliki jarak interaksi antara atom O dengan logam Co yaitu 1.96 Å. Pada orientasi tipe 1 antara atom O dan Co efek steriknya kecil sehingga jarak interaksinya dekat. Hasil interaksi THF pada permukaan Co/zeolit dapat diamati pada Gambar 8.



Gambar 8. Interaksi THF pada permukaan Co/zeolit, (a) model interaksi orientasi tipe 1, (b) interaksi orientasi tipe 2, (c) interaksi orientasi tipe 3.

Model interaksi orientasi tipe 2 dari data memiliki jarak antar atom O dan Co yaitu 2,05 Å serta atom C1 dan Co yaitu 2,45 Å. Jarak antara logam dengan O lebih pendek daripada dengan atom C. hal ini dikarenakan interaksi logam pada O efek steriknya lebih kecil dibandingkan dengan atom C yang efek steriknya lebih besar yaitu berikatan dengan atom hidrogen.

Jarak pada orientasi tipe 3 ini lebih panjang dari jarak interaksi tipe 1 dan 3. Berdasarkan Gambar 9 dapat diamati bahwa jarak interaksinya panjang karena adanya efek sterik yang besar pada atom C yaitu berikatan dengan atom H. jarak interaksi antara atom C2 dan C3 dengan logam Co yaitu 2,65 Å dan 3,49 Å.

Semakin dekat jarak interaksi maka energi interaksi semakin besar. energi interaksi orientasi tipe 1 lebih besar dari orientasi tipe 2 dan 3 dengan semakin dekat jarak interaksi antara THF dengan katalis Co/zeolit. Sedangkan pada orientasi tipe 2 jarak interaksinya lebih dekat dari pada orientasi tipe 3 dengan energi interaksinya juga lebih besar.

Proses interaksi adsorpsi THF pada permukaan logam dapat ditinjau dari distribusi elektron. Distribusi elektron dapat diamati dengan melihat *occupancy* elektron. Menurut Ralph (2003) semakin besar *occupancy* pada orbital logam maka elektron adsorbat lebih terdistribusi ke permukaan katalis. Data *occupancy* elektron ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Data *occupancy* elektron pada orbital Co

<i>Occupancy</i> elektron pada logam Co						
Orbital	4s	3d _{xy}	3d _{xz}	3d _{yz}	3d _{x²-y²}	3d _{z²}
Katalis	0,105	1,179	1,798	1,322	1,597	1,259
Orientasi tipe 1	0,153	1,013	1,675	1,927	1,343	1,228
Orientasi tipe 2	0,145	1,070	1,741	1,796	1,360	1,230
Orientasi tipe 3	0,120	1,093	1,738	1,579	1,421	1,225
Perubahan <i>occupancy</i> pada logam Co						
Orientasi tipe 1	0,048	-0,166	-0,123	0,605	-0,254	-0,031
Orientasi tipe 2	0,040	-0,109	-0,057	0,474	-0,237	-0,029
Orientasi tipe 3	0,015	-0,086	-0,060	0,257	-0,176	-0,034

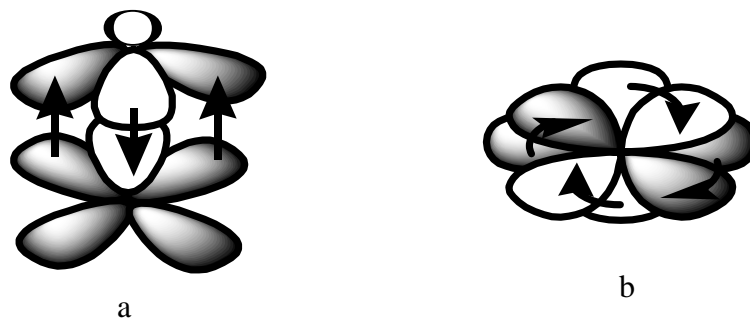
Berdasarkan Tabel 4, dapat diketahui bahwa dari ketiga model adsorpsi memiliki *occupancy* elektron paling besar pada orbital d_{yz}. Hal ini menunjukkan

bahwa *occupancy* elektron tersebut merupakan kekuatan donasi elektron dari adsorbat ke orbital logam. *Occupancy* elektron pada orbital logam menurun mengindikasikan adanya kekuatan ikatan *backbonding*. Perubahan penurunan *occupancy* paling besar dan paling utama terdapat pada orbital d_{xy} dan $d_{x^2-y^2}$ untuk orientasi tipe 1,2 dan 3.

Ralph (2003) menyatakan bahwa kuat ikatan antara adsorbat dengan adsorben tergantung pada (a) orbital kosong logam pada permukaan adsorben, (b) adanya elektron pada adsorbat yang mampu didonasikan pada orbital logam yaitu berkaitan dengan kekuatan donasi elektron, dan (c) adanya elektron pada adsorben yang mampu didonasikan pada orbital adsorbat yaitu berkaitan dengan kekuatan *backbonding*. Data pada Tabel 4 dapat diamati besar donasi elektron dan *backbonding* tiap model interaksi adsorpsi THF. Kekuatan donasi elektron dari orientasi tipe 1, orientasi tipe 2, dan orientasi tipe 3 berturut-turut yaitu 0,605; 0,474; dan 0,257. Sedangkan kekuatan *backbonding* dari ketiga model berturut-turut yaitu 0,166; 0,109; dan 0,086. Posisi adsorpsi THF yang memiliki ikatan paling kuat antara adsorbat dengan adsorben yaitu orientasi tipe 1.

Semakin besar kekuatan donasi dan *backbonding* maka energi adsorpsi juga semakin besar (Ralph, 2003). Berdasarkan data dapat diamati bahwa kekuatan donasi elektron dan *backbonding* dari ketiga orientasi paling besar adalah orientasi tipe 1 dengan energi interaksi paling besar daripada orientasi tipe yang lainnya.

THF dengan orientasi tipe 1 yang teradsorpsi paling kuat pada permukaan katalis Co/zeolit diindikasikan melalui 3 tahap, yaitu donasi elektron THF pada atom O yang diberikan pada orbital kosong logam yaitu $3d_{yz}$, terjadi *backbonding* dari orbital d_{xy} ke orbital p^* antibonding atom O dan redistribusi dari orbital $d_{x^2-y^2}$ ke d_{xy} .



Gambar 9. Tahap adsorpsi THF pada permukaan katalis Co/zeolit, (a) donasi elektron dari atom O ke orbital d_{yz} logam Co dan backbonding dari orbital d_{xy} ke p^* , (b) redistribusi dari $d_{x^2-y^2}$ ke d_{xy} .

Proses interaksi THF pada katalis Co/zeolit dapat diamati pada gambar 9 yaitu terjadi donasi pasangan elektron atom O terdistribusi secara langsung ke orbital kosong logam. Pada orbital d_{xy} occupancy elektron lebih kecil daripada $d_{x^2-y^2}$ dan dimungkinkan dapat terjadi overlap yang mengindikasikan bahwa terjadi redistribusi elektron antara dua orbital $3d$ sebelum terjadi *backbonding*.

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Hasil dari penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan :

1. Interaksi THF pada orientasi tipe 1 dan 2 relatif kuat tapi yang paling disukai adalah tipe 1 dengan energi 529 kJ/mol.
2. Semakin besar keberadaan elektron pada orbital logam yaitu orbital d_{yz} maka semakin besar elektron THF terdistribusi ke logam sehingga interaksi semakin kuat.

B. Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut dengan melakukan variasi logam transisi yang diimbangkan pada zeolit.

DAFTAR PUSTAKA

- Alsobaai, A. M., R. Zakaria and B. H. Hameed. 2007. Hydrocracking of Gas Oil Over Ni-W, Ni-Mo, Co-W and Co-Mo Catalysts on USY Zeolite. *AISER*, Vol. 3. Hal. 91-98.
- Bartok, M. 1985. *Stereochemistry of Heterogenous Metal Catalysis*. Canada: John Willey & Sons, Inc.
- Bates, S. P. and R. A. Van Santen. 1998. The Molecular Basis of Zeolite Catalysis: a Review of The Theoretical Simulations. *Advances in Catalysis*, Vol. 42. Hal. 1-114.
- Cid, R., F. J. Gil Llambias, M. González, and A. Lopez Agudo. 1993. Catalytic Activity of Co, Mo and CoMo supported on NaY Zeolit: Hydrodesulfurization of Gas Oil High Pressure. *Chemistry and Material Science*, Vol. 24. Hal. 147-157.
- Coulier, Lean. 2001. Hydrotreating Model Catalyst: From Characterization to Kinetics. *Proefschrift*. Eindhoven: Eindhoven University of Technology.
- Cramer, J. Christopher. 2002. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. John Wiley and Sons, Ltd.
- Curtiss, L. A and Gordon M. S. 2004. Computational Materials Chemistry Methods and Applications. *Kluwer academic Publishers*. Boston: Dordrecht.
- Garcia, Elsa Sanchez. 2006. Computational Study of Weakly Intacting Complexes. *Dissertation*. Bochum : Ruhr-Universität Bochum.
- Govind, N., J. Andzelm, K. Reindel, and G. Fitzgerald. 2002. Zeolite-Catalyzed Hydrocarbon Formation from Methanol: Density Functional Simulations. *Int. J. Mol. Sci.* 2002. 3. 423-434.
- Glendening, E. D, Clark R. Landis, and Frank Weinhold. 2011. *Natural Bond Orbital Methods.*, John Wiley & Sons.
- Hengrasmee, Sunantha., Nopbhasinthu P., Tipaporn S. and Kunwadee. 2009. Ethylene Adsorption on Cationic Surfactant Modified Zeolite NaX. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 131. Hal. 97-102.

commit to user

- Hidayat, Yuniawan. 2005 Pengaruh Laju Alir Hidrogen dan waktu Reaksi terhadap Aktivitas Katalis Pt-Pd/ZAA pada Reaksi Hidrodeoksigenasi Tetrahidrofuran. *Thesis*. Yogyakarta: Universitas Gajah Mada.
- Hidayat, Yuniawan and I.F. Nurcahyo. 2007. Analisis Pengaruh Sifat-Sifat Katalis Co/Zeolit dan Mo/Zeolit Terhadap Adsorpsi Gas Buang CO Kendaraan Menggunakan Pendekatan Komputasi. *Laporan Penelitian*. Surakarta: Universitas Sebelas Maret.
- Kabe, T., Isshihara A. and Qian W. 1999. *Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation*. Wiley-VCH Singapore.
- Ketrat, Sombat and Jumras Limtrakul. 2003. Theoretical Study of The Adsorption of Ethylene on Alkali-Exchanged Zeolites. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 94. Hal. 333-340.
- Kok, Tjie. 2008. Modifikasi Zeolit Alam dan Pemanfaatannya untuk Menurunkan Kadar Pencemaran Tembaga dari Limbah Air Buangan. *Artocarpus*, vol. 8. 2008. 74-84.
- Kolasinski, Kurt. W. 2002. *Surface Science : Foundation of Catalyt and Nanoscience*. New York: John Wiley and Sons.
- Kramer, G. J., A. J. M. De Man and R. A. Van Santen. 1991. Zeolites Versus Aluminosilicates Cluster: The Validity of A Local Description. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 113. Hal. 6435-6441.
- Lapidus, A. L., Ya. I. Asakov, Iv. Guseva, Kh. M. Microchevang Y and Ya. Eidus. 2007. Co-Zeolit Catalysist for Synthesis of Hydrocarbon Sciences. *Chemistry and Material Science*, Vol. 23. Hal. 1369
- Li, Shenhui., Anmin Zheng, Yonhchao Su, Haiku Zheng, Lei Chen, Jun yang, Chaohui Ye, and Feng Deng. 2007. Bronsted/Lewis acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study. *J. AM. CHEM. SOC.*, Vol. 129. Hal. 11161-11171.
- Oxtobi, David W., H. P. Gillis, Norman H. Nachtrieb. 2003. *Prinsip-Prinsip Kimia Modern*. Edisi empat. Jilid 2. Jakarta: Erlangga.
- Ralph, T.Y. 2003. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, Inc. *commit to user*

- Rayalu, S. S., J. S. Udhuji, S. U. Meshram, R. R. Naidu, and S. Devotta. 2005. Estimation of Crystallinity in Flyash-Based Zeolite-A using XRD and IR Spectroscopy. *Current Science*. Vol. 89. No. 12. 2147-2151.
- Santen, R. A. Van. 1997. Quantum-Chemistry of Zeolite Acidity. *Catalysis Today*, Vol. 38. Hal. 377-390.
- Santen, R.A. Van, Bruyn, D.P. de, Ouden, C.J.J, and Smith, B.1991. Introduction to Zeolite Science and Practice. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Edited H. Van Bekkum, E.M Flanigen, and J.C Jansen. Amsterdam: Elsevier.
- Saputro, Arifin Dwi. 2011. Uji Katalis Pt/ γ -Alumina untuk Reaksi Hidrodeoksigenasi Tetrahidrofurana. *Skripsi*. Surakarta: Universitas Sebelas Maret.
- Smart, Lesley E. and Elaine A. More. 2005. *Solid State Chemistry*. Third Edition. Taylor & Francis Group, Llc.
- Somorjai, G. A. 1981. *Chemistry in Two Dimension Surfaces*. New York: Cornell Univ. Press.
- Sofiana, Ana. 2011. Optimasi Reaksi Hidrodeoksigenasi THF Menggunakan Katalis Pt/ γ -Alumina Berdasarkan Temperatur. *Skripsi*. Surakarta: Universitas Sebelas Maret.
- Strajbl, Marek and Jan Florian. 1998. Density Fuctional Calculations of The Pseudorotational Flexibility of Tetrahydrofuran. *Theor Chem Acc*. Vol 99:166-170.
- Stuart, Barbara. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Jonh Wiley and Sons, Ltd.
- Sugiyarto, Kristian H., Hari Sutrisno, and Projo Santoso. 2011. *Buku Materi Pokok Kimia Anorganik 2*. Jakarta: Pusat Penerbitan Universitas Terbuka, Depdiknas.
- Teunissen, E. H., R. A. Van Santen, and A. P. J. Jansen. 1993. NH₄⁺ in Zeolites: Coordination and Solvation Effects. *J. Phys. Chem*. Vol. 97. Hal. 203-210.
- Thomson, K.T and R.M. Wentzcovitch. 1998. A Density Fuctional Study of the Electronic Structure of Sodalite. *J. Phys. Chem*. Vol. 108, No.22.

- Wu, Anan and Dieter Cremer. 2003. Extension of the Karplus Relationship for NMR Spin-Spin Coupling Constants to Nonplanar Ring Systems: Pseudorotation of Tetrahydrofuran. *Int. J. Mol. Sci.* 2003, 4, 158-192.
- Young, David C. 2001. *Computational Chemistry*. New York: John Wiley and Sons.
- Zaragosa, I.P., J.M. Martinez-Magadan, R. Santamaria, D. Dixon, dan M. Castro. 2000. DFT Study of the Interaction of the HZSM-5 Zeolite with the Benzene Molecule. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 80. 125–132 (2000).
- Zhao, Xiongce., Yongsheng Leng, and Peter T. 2006. Self-Assembly of 1,4-Benzenedithiolate/Tetrahydrofuran on a Surface: A Monte Carlo Simulation Study. *Langmuir* 2006. Vol. 22. Hal. 4116-4124.
- Zheng, X and B. Paul. 2005. The Investigation of Hydrocarbon Cracking Reaction Energetics using Composite Energy Method. *Molecular Simulation*.
- Zheng, Xiaobo. 2006. A Computational Investigation of Hydrocarbon Cracking: Gas Phase and Heterogenous Catalysis Reactions on Zeolits. *Dissertation*. Arizona: University of Arizona.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Data perhitungan optimasi geometri THF

```

...
-----
#P HF/6-31G Opt # GFINPUT IOP(6/7=3) 6D 10F
-----
1/18=20,38=1/1,3;
2/9=110,17=6,18=5,40=1/2;
3/5=1,6=6,8=22,11=9,16=1,24=10,25=1,30=1/1,2,3;
4//1;
5/5=2,38=5/2;
6/7=3,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
7//1,2,3,16;
1/18=20/3(1);
99//99;
2/9=110/2;
3/5=1,6=6,8=22,11=9,16=1,25=1,30=1/1,2,3;
4/5=5,16=3/1;
5/5=2,38=5/2;
7//1,2,3,16;
1/18=20/3(-5);
2/9=110/2;
6/7=3,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;
99/9=1/99;
...
Symbolic Z-matrix:
o
c          1      co2
c          2      cc3      1      cco3
c          3      cc4      2      ccc4      1      dih4
0
c          4      cc5      3      ccc5      2      dih5
0
h          3      hc6      4      hcc6      5      dih6
0
h          3      hc7      4      hcc7      5      dih7
0
h          2      hc8      3      hcc8      4      dih8
0
h          2      hc9      3      hcc9      4      dih9
0
h          4      hc10     3      hcc10     2      dih10
0
h          4      hc11     3      hcc11     2      dih11
0
h          5      hc12     4      hcc12     3      dih12
0
h          5      hc13     4      hcc13     3      dih13
0

```

commit to user

Variables:

co2	1.59288
cc3	1.45
cco3	104.063
cc4	1.45
ccc4	109.471
dih4	0.
cc5	1.45
ccc5	109.471
dih5	0.
hc6	1.089
hcc6	109.471
dih6	180.
hc7	1.089
hcc7	109.471
dih7	90.
hc8	1.089
hcc8	109.471
dih8	180.
hc9	1.089
hcc9	109.471
dih9	-60.
hc10	1.089
hcc10	109.471
dih10	180.
hc11	1.089
hcc11	109.471
dih11	90.
hc12	1.089
hcc12	141.058
dih12	180.
hc13	1.089
hcc13	83.621
dih13	-108.435

...

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000037	0.000450	YES
RMS Force	0.000011	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.001344	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000413	0.001200	YES

Optimization completed.
 -- Stationary point found.

...

Lampiran 2. Data perhitungan optimasi geometri zeolit

...

 #P HF/6-31G Opt=modredundant # GFINPUT IOP(6/7=3) 6D 10F

 1/18=120,38=1/1,3;
 2/9=110,17=6,18=5,40=1/2;
 3/5=1,6=6,8=22,11=9,24=10,25=1,30=1/1,2,3;
 4//1;
 5/5=2,38=4/2;
 6/7=3,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
 7//1,2,3,16;
 1/18=20/3(1);
 99//99;
 2/9=110/2;
 3/5=1,6=6,8=22,11=9,25=1,30=1/1,2,3;
 4/5=5,16=2/1;
 5/5=2,38=4/2;
 7//1,2,3,16;
 1/18=20/3(-5);
 2/9=110/2;
 6/7=3,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;
 99/9=1/99;
 ...

Symbolic Z-matrix:

o							
si	1	sio2					
al	1	alo3	2	alosi3			
o	3	oal4	1	oalo4	2	dih4	
0							
si	4	sio5	3	sioal5	1	dih5	
0							
o	3	oal6	1	oalo6	2	dih6	
0							
si	6	sio7	3	sioal7	1	dih7	
0							
o	3	oal8	1	oalo8	2	dih8	
0							
si	8	sio9	3	sioal9	1	dih9	
0							
h	2	hsi10	1	hsio10	3	dih10	
0							
h	2	hsi11	1	hsio11	3	dih11	
0							
h	2	hsi12	1	hsio12	3	dih12	
0							
h	7	hsi13	6	hsio13	3	dih13	
0							
h	7	hsi14	6	hsio14	3	dih14	
0							
h	7	hsi15	6	hsio15	3	dih15	
0							
h	9	hsi16	8	hsio16	3	dih16	
0							
h	9	hsi17	8	hsio17	3	dih17	
0							
h	9	hsi18	8	hsio18	3	dih18	
0							

com user

```

h          5      hsi19      4      hsio19      3      dih19
0
h          5      hsi20      4      hsio20      3      dih20
0
h          5      hsi21      4      hsio21      3      dih21
0

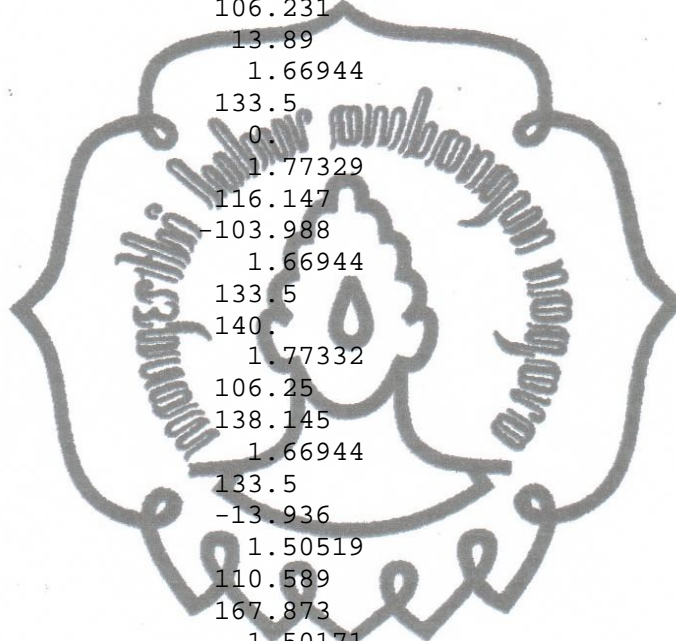
```

Variables:

```

sio2          1.66944
alo3          1.77329
alosi3        133.5
oal4          1.77332
oalo4         106.231
dih4          13.89
sio5          1.66944
sioal5        133.5
dih5          0.
oal6          1.77329
oalo6         116.147
dih6          -103.988
sio7          1.66944
sioal7        133.5
dih7          140.
oal8          1.77332
oalo8         106.25
dih8          138.145
sio9          1.66944
sioal9        133.5
dih9          -13.936
hsi10         1.50519
hsio10        110.589
dih10         167.873
hsi11         1.50171
hsio11        113.458
dih11         -73.383
hsi12         1.50221
hsio12        113.654
dih12         48.898
hsi13         1.50519
hsio13        110.589
dih13         167.873
hsi14         1.50171
hsio14        113.458
dih14         -73.383
hsi15         1.50221
hsio15        113.654
dih15         48.898
hsi16         1.50521
hsio16        110.59
dih16         -167.799
hsi17         1.50222
hsio17        113.656
dih17         -48.818
hsi18         1.50173
hsio18        113.455

```




```

dih18          73.457
hsi19          1.50521
hsio19         110.59
dih19         -167.799
hsi20          1.50222
hsio20         113.656
dih20         -48.818
hsi21          1.50173
hsio21         113.455
dih21          73.457
...

```

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000016	0.000450	YES
RMS Force	0.000005	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.001478	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000441	0.001200	YES

Optimization completed.
-- Stationary point found.

Lampiran 3. Data perhitungan optimasi geometri katalis Co/zeolit

```

...
-----
#HF/Gen Pseudo=Read Opt=modredundant scf=qc # GFINPUT
IOP(6/7=3) 6D 10
F
-----
1/18=120,38=1/1,3;
2/9=110,17=6,18=5,40=1/2;
3/5=7,8=22,11=9,16=1,17=8,24=10,25=1,30=1/1,2,3;
4/11=1/1;
5/5=2,8=3,38=4/8;
6/7=3,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
7//1,2,3,16;
1/18=20/3(1);
99//99;
2/9=110/2;
3/5=7,6=1,8=22,11=9,16=1,17=8,25=1,30=1/1,2,3;
4/5=5,11=1,16=2/1;
5/5=2,8=3,38=4/8;
7//1,2,3,16;
1/18=20/3(-5);
2/9=110/2;
6/7=3,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;
99/9=1/99;
...
Symbolic Z-matrix:

o
al          1      alo2
o          2      oal3 to use1      oalo3

```

si	3	sio4	2	sioal4	1	dih4
0						
si	1	sio5	2	sioal5	3	dih5
0						
o	2	oal6	1	oalo6	5	dih6
0						
si	6	sio7	2	sioal7	1	dih7
0						
o	2	oal8	1	oalo8	5	dih8
0						
si	8	sio9	2	sioal9	1	dih9
0						
h	5	hsi10	1	hsio10	2	dih10
0						
h	5	hsi11	1	hsio11	2	dih11
0						
h	5	hsi12	1	hsio12	2	dih12
0						
h	9	hsi13	8	hsio13	2	dih13
0						
h	9	hsi14	8	hsio14	2	dih14
0						
h	9	hsi15	8	hsio15	2	dih15
0						
h	4	hsi16	3	hsio16	2	dih16
0						
h	4	hsi17	3	hsio17	2	dih17
0						
h	4	hsi18	3	hsio18	2	dih18
0						
h	7	hsi19	6	hsio19	2	dih19
0						
h	7	hsi20	6	hsio20	2	dih20
0						
h	7	hsi21	6	hsio21	2	dih21
0						
co	2	coal22	8	coalo22	3	dih22
0						

Variables:

alo2	1.77987
oal3	1.7687
oalo3	105.895
sio4	1.6685
sioal4	133.5
dih4	1.703
sio5	1.67004
sioal5	133.5
dih5	-126.829
oal6	1.77529
oalo6	108.787
dih6	111.6
sio7	1.6688
sioal7	133.5
dih7	24.959

commit to user

```

oal8          1.77078
oalo8         108.047
dih8          -3.448
sio9          1.66956
sioal9        133.5
dih9          131.689
hsi10         1.50473
hsio10        110.617
dih10         -173.876
hsi11         1.5023
hsio11        113.446
dih11         -55.021
hsi12         1.50138
hsio12        113.508
dih12         67.113
hsi13         1.50532
hsio13        110.506
dih13         173.902
hsi14         1.50237
hsio14        113.397
dih14         -67.585
hsi15         1.50133
hsio15        113.745
dih15         54.809
hsi16         1.505
hsio16        110.673
dih16         174.792
hsi17         1.50251
hsio17        113.503
dih17         -66.378
hsi18         1.50273
hsio18        113.716
dih18         55.792
hsi19         1.50401
hsio19        111.022
dih19         169.208
hsi20         1.50321
hsio20        113.228
dih20         -71.814
hsi21         1.50231
hsio21        113.457
dih21         49.751
coal22        2.8
coalo22       57.
dih22         0.
    
```

...

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000018	0.000450	YES
RMS Force	0.000003	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.001344	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000270	0.001200	YES

```
Optimization completed.
-- Stationary point found.
```

...

Lampiran 4. Data perhitungan optimasi geometri Co/zeolit-THF orientasi tipe 1

...

```
-----
#HF/Gen Pseudo=Read Opt=modredundant scf=qc # GFINPUT
IOP(6/7=3) 6D 10
F
-----
```

```
1/18=120,38=1/1,3;
2/9=110,17=6,18=5,40=1/2;
3/5=7,8=22,11=9,16=1,17=8,24=10,25=1,30=1/1,2,3;
4//1;
5/5=2,8=3,38=5/8;
6/7=3,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
7//1,2,3,16;
1/18=20/3(1);
99//99;
2/9=110/2;
3/5=7,6=1,8=22,11=9,16=1,17=8,25=1,30=1,82=7/1,2,3;
4/5=5,16=3/1;
5/5=2,8=3,38=5/8;
7//1,2,3,16;
1/18=20/3(-5);
2/9=110/2;
6/7=3,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;
99/9=1/99;
```

...
Symbolic Z-matrix:

c						
c	1	cc2				
o	2	oc3	1	occ3		
c	3	co4	2	coc4	1	dih4
0						
c	4	cc5	3	cco5	2	dih5
0						
co	3	coo6	4	cooc6	5	dih6
0						
o	6	oco7	3	ocoo7	4	dih7
0						
si	7	sio8	6	sioco8	3	dih8
0						
al	6	alco9	7	alcoo9	8	dih9
0						
o	9	oal10	6	oalco10	7	dih10
0						
si	10	sio11	9	sioal11	6	dih11
0						

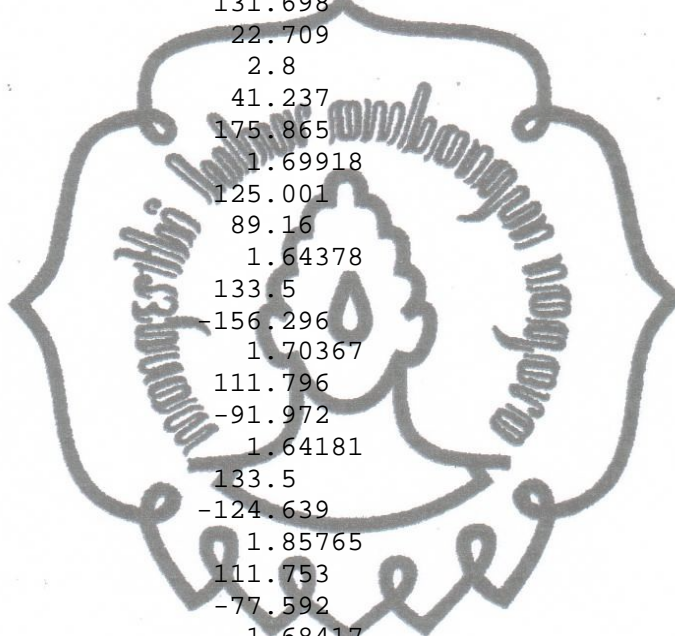
commit to user

o	9	oal12	6	oalco12	7	dih12
0						
si	12	sio13	9	sioal13	6	dih13
0						
o	9	oal14	12	oalo14	13	dih14
0						
si	14	sio15	9	sioal15	12	dih15
0						
h	13	hsi16	12	hsio16	9	dih16
0						
h	13	hsi17	12	hsio17	9	dih17
0						
h	13	hsi18	12	hsio18	9	dih18
0						
h	15	hsi19	14	hsio19	9	dih19
0						
h	15	hsi20	14	hsio20	9	dih20
0						
h	15	hsi21	14	hsio21	9	dih21
0						
h	8	hsi22	7	hsio22	9	dih22
0						
h	8	hsi23	7	hsio23	9	dih23
0						
h	8	hsi24	7	hsio24	9	dih24
0						
h	11	hsi25	10	hsio25	9	dih25
0						
h	11	hsi26	10	hsio26	9	dih26
0						
h	11	hsi27	10	hsio27	9	dih27
0						
h	4	hc28	3	hco28	6	dih28
0						
h	4	hc29	3	hco29	6	dih29
0						
h	5	hc30	4	hcc30	3	dih30
0						
h	5	hc31	4	hcc31	3	dih31
0						
h	1	hc32	2	hcc32	3	dih32
0						
h	1	hc33	2	hcc33	3	dih33
0						
h	2	hc34	3	hco34	6	dih34
0						
h	2	hc35	3	hco35	6	dih35
0						

Variables:

cc2	1.52229
oc3	1.4689
occ3	104.286
co4	1.46376 <i>not to user</i>
coc4	110.878

dih4	7.332
cc5	1.51701
cco5	103.872
dih5	17.162
coo6	1.9778
cooc6	126.437
dih6	-168.601
oco7	1.95549
ocoo7	127.205
dih7	-67.276
sio8	1.67594
sioco8	131.698
dih8	22.709
alco9	2.8
alcoo9	41.237
dih9	175.865
oal10	1.69918
oalco10	125.001
dih10	89.16
sio11	1.64378
sioal11	133.5
dih11	-156.296
oal12	1.70367
oalco12	111.796
dih12	-91.972
sio13	1.64181
sioal13	133.5
dih13	-124.639
oal14	1.85765
oalo14	111.753
dih14	-77.592
sio15	1.68417
sioal15	129.951
dih15	93.637
hsi16	1.46966
hsio16	110.76
dih16	-116.352
hsi17	1.47914
hsio17	109.777
dih17	4.207
hsi18	1.47616
hsio18	109.373
dih18	122.781
hsi19	1.4771
hsio19	104.906
dih19	-168.813
hsi20	1.4623
hsio20	108.723
dih20	-49.699
hsi21	1.46547
hsio21	109.417
dih21	73.084
hsi22	1.46955
hsio22	108.038



```

dih22          -111.97
hsi23          1.46334
hsio23         109.494
dih23          9.855
hsi24          1.47462
hsio24         106.764
dih24          130.714
hsi25          1.47103
hsio25         109.732
dih25         -179.133
hsi26          1.4751
hsio26         110.695
dih26         -58.407
hsi27          1.47844
hsio27         109.484
dih27          60.972
hc28           1.08111
hco28          106.964
dih28          72.337
hc29           1.07907
hco29          107.776
dih29          -46.519
hc30           1.08131
hcc30          111.714
dih30         -155.655
hc31           1.08407
hcc31          110.198
dih31          83.661
hc32           1.08285
hcc32          110.394
dih32          89.826
hc33           1.08188
hcc33          111.447
dih33         -150.035
hc34           1.07956
hco34          107.626
dih34          -45.557
hc35           1.07975
hco35          106.684
dih35          72.984

```

```

...
Item          Value      Threshold  Converged?
Maximum Force 0.000004  0.000450  YES
RMS Force     0.000001  0.000300  YES
Maximum Displacement 0.001532  0.001800  YES
RMS Displacement 0.000330  0.001200  YES

```

```

Optimization completed.
-- Stationary point found.

```

```

...

```

commit to user

Lampiran 5. Data perhitungan optimasi geometri Co/zeolit-THF orientasi tipe 2

...

```
-----
#HF/Gen Pseudo=Read Opt=modredundant scf=qc # GFINPUT
IOP(6/7=3) 6D 10
F
-----
```

```
1/18=120,38=1/1,3;
2/9=110,17=6,18=5,40=1/2;
3/5=7,8=22,11=9,16=1,17=8,24=10,25=1,30=1/1,2,3;
4/11=1/1;
5/5=2,8=3,38=4/8;
6/7=3,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
7//1,2,3,16;
1/18=20/3(1);
99//99;
2/9=110/2;
3/5=7,6=1,8=22,11=9,16=1,17=8,25=1,30=1/1,2,3;
4/5=5,11=1,16=2/1;
5/5=2,8=3,38=4/8;
7//1,2,3,16;
1/18=20/3(-5);
2/9=110/2;
6/7=3,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;
99/9=1/99;
```

...

Symbolic Z-matrix:

c							
c	1	cc2					
c	2	cc3	1	ccc3			
o	3	oc4	2	occ4	1	dih4	
0							
c	4	co5	3	coc5	2	dih5	
0							
co	4	coo6	3	cooc6	2	dih6	
0							
o	6	oco7	4	ocoo7	3	dih7	
0							
si	7	sio8	6	sioco8	4	dih8	
0							
o	6	oco9	7	ocoo9	8	dih9	
0							
al	9	alo10	6	aloco10	7	dih10	
0							
o	10	oal11	9	oalo11	6	dih11	
0							
si	11	sio12	10	sioal12	9	dih12	
0							
si	9	sio13	6	sioco13	10	dih13	
0							

commit to user

o	10	oal14	6	oalco14	9	dih14
0						
si	14	sio15	10	sioal15	6	dih15
0						
h	12	hsi16	11	hsio16	10	dih16
0						
h	12	hsi17	11	hsio17	10	dih17
0						
h	12	hsi18	11	hsio18	10	dih18
0						
h	8	hsi19	7	hsio19	6	dih19
0						
h	8	hsi20	7	hsio20	6	dih20
0						
h	8	hsi21	7	hsio21	6	dih21
0						
h	13	hsi22	9	hsio22	6	dih22
0						
h	13	hsi23	9	hsio23	6	dih23
0						
h	13	hsi24	9	hsio24	6	dih24
0						
h	15	hsi25	14	hsio25	10	dih25
0						
h	15	hsi26	14	hsio26	10	dih26
0						
h	15	hsi27	14	hsio27	10	dih27
0						
h	5	hc28	4	hco28	3	dih28
0						
h	5	hc29	4	hco29	3	dih29
0						
h	1	hc30	2	hcc30	3	dih30
0						
h	1	hc31	2	hcc31	3	dih31
0						
h	2	hc32	3	hcc32	4	dih32
0						
h	2	hc33	3	hcc33	4	dih33
0						
h	3	hc34	2	hcc34	1	dih34
0						
h	3	hc35	2	hcc35	1	dih35
0						

Variables:

cc2	1.5354
cc3	1.52019
ccc3	103.399
oc4	1.47067
occ4	104.472
dih4	-29.989
co5	1.47029
coc5	111. <i>commit to user</i>
dih5	12.687

coo6	4.78903
cooc6	87.261
dih6	110.534
oco7	1.99461
ocoo7	154.166
dih7	-29.149
sio8	1.66755
sioco8	134.712
dih8	-8.354
oco9	1.99418
ocoo9	81.151
dih9	169.756
alo10	1.82595
aloco10	94.167
dih10	-0.563
oal11	1.71105
oalo11	107.488
dih11	115.685
sio12	1.63517
sioal12	133.5
dih12	-176.147
sio13	1.66686
sioco13	134.94
dih13	170.625
oal14	1.71056
oalco14	119.134
dih14	94.88
sio15	1.63691
sioal15	133.5
dih15	-145.75
hsi16	1.47201
hsio16	110.477
dih16	-157.256
hsi17	1.47797
hsio17	110.643
dih17	-36.219
hsi18	1.47962
hsio18	110.109
dih18	82.572
hsi19	1.47317
hsio19	107.874
dih19	56.985
hsi20	1.46619
hsio20	109.274
dih20	177.457
hsi21	1.47186
hsio21	109.063
dih21	-61.098
hsi22	1.47531
hsio22	107.338
dih22	47.058
hsi23	1.46636
hsio23	109.368
dih23	166.978

```

hsi24          1.47025
hsio24         109.617
dih24          -70.993
hsi25          1.47359
hsio25         110.824
dih25          -115.695
hsi26          1.47868
hsio26         110.414
dih26           4.901
hsi27          1.4764
hsio27         109.853
dih27          124.017
hc28           1.08444
hco28          102.188
dih28          -110.097
hc29           1.07909
hco29          104.79
dih29          135.262
hc30           1.08102
hcc30          112.566
dih30          155.959
hc31           1.08252
hcc31          111.172
dih31          -82.146
hc32           1.08293
hcc32          110.461
dih32           89.267
hc33           1.08105
hcc33          110.79
dih33          -150.729
hc34           1.07896
hcc34          118.503
dih34          -146.343
hc35           1.08472
hcc35          114.75
dih35           80.621

```

...

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000012	0.000450	YES
RMS Force	0.000002	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.001380	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000258	0.001200	YES

Optimization completed.
 -- Stationary point found.

...

commit to user

Lampiran 6. Data perhitungan optimasi geometri Co/zeolit-THF orientasi tipe 3

...

```
#HF/Gen Pseudo=Read Opt=modredundant scf=qc # GFINPUT
IOP(6/7=3) 6D 10F
```

```
-----
1/18=120,38=1/1,3;
2/9=110,17=6,18=5,40=1/2;
3/5=7,8=22,11=9,16=1,17=8,24=10,25=1,30=1/1,2,3;
4/11=1/1;
5/5=2,8=3,38=4/8;
6/7=3,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
7//1,2,3,16;
1/18=20/3(1);
99//99;
2/9=110/2;
3/5=7,6=1,8=22,11=9,16=1,17=8,25=1,30=1/1,2,3;
4/5=5,11=1,16=2/1;
5/5=2,8=3,38=4/8;
7//1,2,3,16;
1/18=20/3(-5);
2/9=110/2;
6/7=3,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;
99/9=1/99;
```

```
...
Symbolic Z-matrix:
```

o							
si	1	sio2					
al	1	alo3	2	alosi3			
co	3	coal4	1	coalo4	2	dih4	
0							
o	4	oco5	3	ocoal5	1	dih5	
0							
si	5	sio6	4	sioco6	3	dih6	
0							
o	3	oal7	1	oalo7	2	dih7	
0							
si	7	sio8	3	sioal8	1	dih8	
0							
o	3	oal9	1	oalo9	2	dih9	
0							
si	9	sio10	3	sioal10	1	dih10	
0							
h	2	hsi11	1	hsi11	3	dih11	
0							
h	2	hsi12	1	hsi12	3	dih12	
0							
h	2	hsi13	1	hsi13	3	dih13	
0							

commit to user

h	6	hsi14	5	hsio14	3	dih14
0						
h	6	hsi15	5	hsio15	3	dih15
0						
h	6	hsi16	5	hsio16	3	dih16
0						
h	8	hsi17	7	hsio17	3	dih17
0						
h	8	hsi18	7	hsio18	3	dih18
0						
h	8	hsi19	7	hsio19	3	dih19
0						
h	10	hsi20	9	hsio20	3	dih20
0						
h	10	hsi21	9	hsio21	3	dih21
0						
h	10	hsi22	9	hsio22	3	dih22
0						
c	4	cco23	5	cco23	7	dih23
0						
c	23	cc24	4	cco24	7	dih24
0						
c	24	cc25	23	cco25	4	dih25
0						
o	25	oc26	24	cco26	23	dih26
0						
c	23	cc27	24	cco27	25	dih27
0						
h	24	hc28	23	cco28	27	dih28
0						
h	24	hc29	23	cco29	27	dih29
0						
h	25	hc30	24	cco30	23	dih30
0						
h	25	hc31	24	cco31	23	dih31
0						
h	23	hc32	24	cco32	25	dih32
0						
h	23	hc33	24	cco33	25	dih33
0						
h	27	hc34	23	cco34	24	dih34
0						
h	27	hc35	33	cco35	24	dih35
0						

Variables:

sio2	1.78112
alo3	1.95323
alosi3	133.5
coal4	2.8
coalo4	101.391
dih4	-101.338
oco5	2.13759
ocoal5	38.605 <i>mit to user</i>
dih5	96.087

sio6	1.69475
sioco6	118.581
dih6	143.127
oal7	1.7496
oalo7	99.982
dih7	-149.617
sio8	1.69336
sioal8	133.5
dih8	-83.632
oal9	1.67981
oalo9	106.607
dih9	78.84
sio10	1.65316
sioal10	133.5
dih10	24.959
hsi11	1.45606
hsio11	104.656
dih11	-144.655
hsi12	1.45897
hsio12	105.994
dih12	-22.752
hsi13	1.46138
hsio13	99.15
dih13	95.798
hsi14	1.46623
hsio14	106.182
dih14	169.041
hsi15	1.46542
hsio15	108.181
dih15	-70.672
hsi16	1.46769
hsio16	107.841
dih16	50.149
hsi17	1.46476
hsio17	108.303
dih17	-92.871
hsi18	1.46805
hsio18	106.829
dih18	27.21
hsi19	1.46565
hsio19	106.831
dih19	146.734
hsi20	1.4648
hsio20	110.258
dih20	-150.017
hsi21	1.48484
hsio21	107.192
dih21	-31.023
hsi22	1.46924
hsio22	110.14
dih22	86.549
cco23	3.
cco23	109.471
dih23	180.

```

cc24          1.52923
cccc24       60.
dih24         0.
cc25          1.5279
ccc25       101.394
dih25       180.
oc26         1.40907
occ26       106.2
dih26       30.536
cc27         1.5277
ccc27       101.464
dih27       -35.942
hc28         1.08379
hcc28       113.735
dih28       -157.366
hc29         1.08589
hcc29       110.293
dih29       81.105
hc30         1.08313
hcc30       113.305
dih30       149.908
hc31         1.08731
hcc31       111.061
dih31       -88.188
hc32         1.08373
hcc32       113.719
dih32       -157.394
hc33         1.08587
hcc33       110.266
dih33       81.115
hc34         1.08324
hcc34       113.302
dih34       149.673
hc35         1.08691
hch35       111.122
dih35       -88.411

```

...

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000004	0.000450	YES
RMS Force	0.000001	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.002932	0.001800	NO
RMS Displacement	0.000522	0.001200	YES

Optimization completed.
 -- Stationary point found.

...

Lampiran 7. Data perhitungan NBO struktur katalis Co/zeolit

...

```

-----
# SP HF/Gen Pseudo=Read scf=qc pop=nbo # GFINPUT IOP(6/7=3) 6D
10F

```

...

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies

NAO	Atom	No	lang	Type(AO)	Occupancy
-----	------	----	------	----------	-----------

...

180	Co	22	S	Cor(3S)	1.99744
181	Co	22	S	Val(4S)	0.10516
182	Co	22	S	Ryd(5S)	0.00105
183	Co	22	S	Ryd(6S)	0.00019
184	Co	22	S	Ryd(7S)	0.00001
185	Co	22	px	Cor(3p)	1.99947
186	Co	22	px	Ryd(4p)	0.00360
187	Co	22	px	Ryd(5p)	0.00030
188	Co	22	py	Cor(3p)	1.99968
189	Co	22	py	Ryd(4p)	0.00643
190	Co	22	py	Ryd(5p)	0.00040
191	Co	22	pz	Cor(3p)	1.99989
192	Co	22	pz	Ryd(4p)	0.00597
193	Co	22	pz	Ryd(5p)	0.00053
194	Co	22	dxy	Val(3d)	1.17954
195	Co	22	dxy	Ryd(4d)	0.00062
196	Co	22	dxz	Val(3d)	1.79866
197	Co	22	dxz	Ryd(4d)	0.00036
198	Co	22	dyz	Val(3d)	1.32198
199	Co	22	dyz	Ryd(4d)	0.00065
200	Co	22	dx2y2	Val(3d)	1.59728
201	Co	22	dx2y2	Ryd(4d)	0.00048
202	Co	22	dz2	Val(3d)	1.25924
203	Co	22	dz2	Ryd(4d)	0.00063

...

Lampiran 8. Data perhitungan NBO struktur katalis Co/zeolit-THF orientasi tipe 1

...

```
# SP HF/Gen Pseudo=Read scf=qc pop=nbo # GFINPUT IOP(6/7=3) 6D
10F
```

...

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies

NAO	Atom	No	lang	Type(AO)	Occupancy
-----	------	----	------	----------	-----------

...

46	Co	6	S	Cor(3S)	1.99717
47	Co	6	S	Val(4S)	0.15338

48	Co	6	S	Ryd(5S)	0.00049
49	Co	6	S	Ryd(6S)	0.00019
50	Co	6	S	Ryd(7S)	0.00008
51	Co	6	px	Cor(3p)	1.99911
52	Co	6	px	Ryd(4p)	0.00138
53	Co	6	px	Ryd(5p)	0.00041
54	Co	6	py	Cor(3p)	1.99911
55	Co	6	py	Ryd(4p)	0.00446
56	Co	6	py	Ryd(5p)	0.00027
57	Co	6	pz	Cor(3p)	1.99987
58	Co	6	pz	Ryd(4p)	0.00551
59	Co	6	pz	Ryd(5p)	0.00023
60	Co	6	dxy	Val(3d)	1.01268
61	Co	6	dxy	Ryd(4d)	0.00070
62	Co	6	dxz	Val(3d)	1.67528
63	Co	6	dxz	Ryd(4d)	0.00045
64	Co	6	dyz	Val(3d)	1.92726
65	Co	6	dyz	Ryd(4d)	0.00025
66	Co	6	dx2y2	Val(3d)	1.34299
67	Co	6	dx2y2	Ryd(4d)	0.00052
68	Co	6	dz2	Val(3d)	1.22831
69	Co	6	dz2	Ryd(4d)	0.00062

...

Lampiran 9. Data perhitungan NBO struktur katalis Co/zeolit-THF orientasi tipe 2

...

 # SP HF/Gen Pseudo=Read scf=qc pop=nbo # GFINPUT IOP(6/7=3) 6D
 10F

...

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies

NAO	Atom	No	lang	Type(AO)	Occupancy

...					
46	Co	6	S	Cor(3S)	1.99686
47	Co	6	S	Val(4S)	0.14508
48	Co	6	S	Ryd(5S)	0.00093
49	Co	6	S	Ryd(6S)	0.00026
50	Co	6	S	Ryd(7S)	0.00011
51	Co	6	px	Cor(3p)	1.99892
52	Co	6	px	Ryd(4p)	0.00207
53	Co	6	px	Ryd(5p)	0.00064
54	Co	6	py	Cor(3p)	1.99902
55	Co	6	py	Ryd(4p)	0.00289
56	Co	6	py	Ryd(5p)	0.00052
57	Co	6	pz	Cor(3p)	1.99985
58	Co	6	pz	Ryd(4p)	0.00721

59	Co	6	pz	Ryd(5p)	0.00033
60	Co	6	dxy	Val(3d)	1.07051
61	Co	6	dxy	Ryd(4d)	0.00156
62	Co	6	dxz	Val(3d)	1.74190
63	Co	6	dxz	Ryd(4d)	0.00079
64	Co	6	dyz	Val(3d)	1.79653
65	Co	6	dyz	Ryd(4d)	0.00049
66	Co	6	dx2y2	Val(3d)	1.36012
67	Co	6	dx2y2	Ryd(4d)	0.00065
68	Co	6	dz2	Val(3d)	1.23449
69	Co	6	dz2	Ryd(4d)	0.00108

...

Lampiran 10. Data perhitungan NBO struktur katalis Co/zeolit-THF orientasi tipe 3

...

 # SP HF/Gen Pseudo=Read scf=qc pop=nbo # GFINPUT IOP(6/7=3) 6D
 10F

...

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies

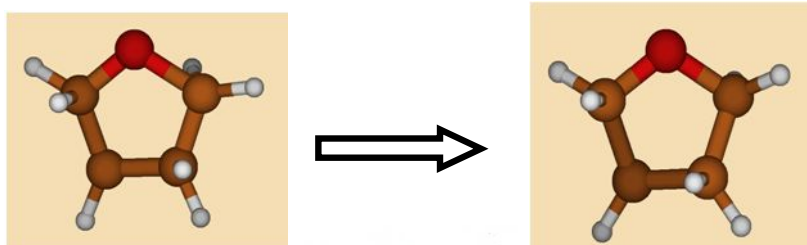
NAO	Atom	No	lang	Type(AO)	Occupancy
-----	------	----	------	----------	-----------

...

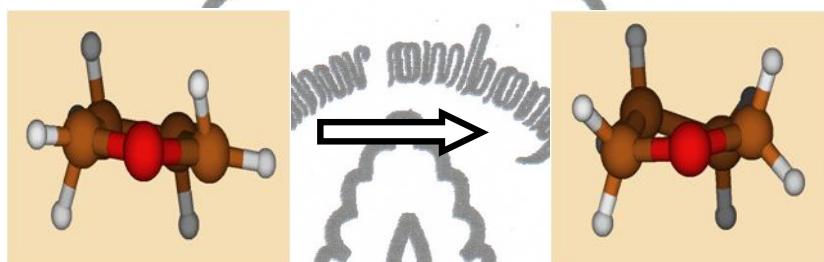
76	Co	6	S	Cor(3S)	1.99742
77	Co	6	S	Val(4S)	0.12041
78	Co	6	S	Ryd(5S)	0.00123
79	Co	6	S	Ryd(6S)	0.00045
80	Co	6	S	Ryd(7S)	0.00003
81	Co	6	px	Cor(3p)	1.99934
82	Co	6	px	Ryd(4p)	0.00172
83	Co	6	px	Ryd(5p)	0.00140
84	Co	6	py	Cor(3p)	1.99953
85	Co	6	py	Ryd(4p)	0.00543
86	Co	6	py	Ryd(5p)	0.00061
87	Co	6	pz	Cor(3p)	1.99990
88	Co	6	pz	Ryd(4p)	0.00678
89	Co	6	pz	Ryd(5p)	0.00054
90	Co	6	dxy	Val(3d)	1.09282
91	Co	6	dxy	Ryd(4d)	0.00119
92	Co	6	dxz	Val(3d)	1.73824
93	Co	6	dxz	Ryd(4d)	0.00059
94	Co	6	dyz	Val(3d)	1.57944
95	Co	6	dyz	Ryd(4d)	0.00050
96	Co	6	dx2y2	Val(3d)	1.42119
97	Co	6	dx2y2	Ryd(4d)	0.00078
98	Co	6	dz2	Val(3d)	1.22548
99	Co	6	dz2	Ryd(4d)	0.00070

...

Lampiran 11. Struktur THF sebelum dan sesudah optimasi geometri



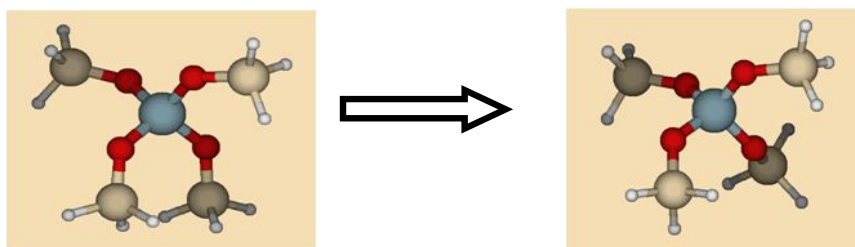
Struktur sebelum optimasi geometri Struktur sesudah optimasi geometri



Struktur sebelum optimasi geometri Struktur sesudah optimasi geometri

Jarak/Sudut	Struktur sebelum optimasi geometri	Struktur sesudah optimasi geometri
O-C	1,593	1,444
C-C	1,450	1,531
C-H	1,089	1,084
O-C-C	104,1	105,3
C-C-C	109,5	102,7

Lampiran 12. Struktur zeolit sebelum dan sesudah optimasi geometri

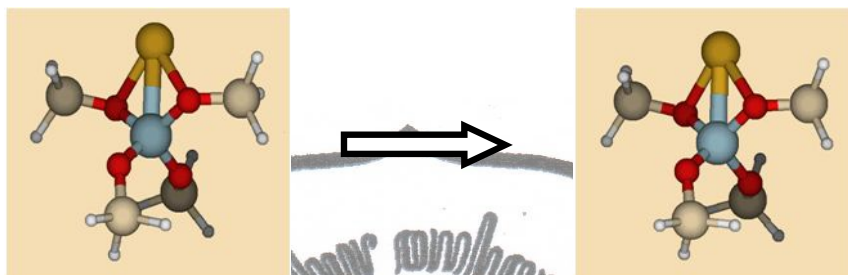


Struktur sebelum optimasi geometri Struktur sesudah optimasi geometri

Jarak/Sudut	Struktur sebelum optimasi geometri	Struktur sesudah optimasi geometri
Al-O	1,773	1,771

Si-O	1,669	1,668
Si-O-Al	133,5	133,5
O-Al-O	116,2	112,8

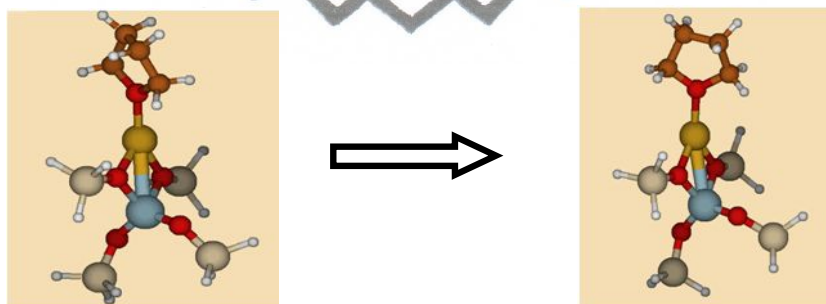
Lampiran 13. Struktur Co/zeolit sebelum dan sesudah optimasi geometri



Struktur sebelum optimasi geometri Struktur sesudah optimasi geometri

Jarak/Sudut	Struktur sebelum optimasi geometri	Struktur sesudah optimasi geometri
Al-O	1,771	1,747
Si-O	1,669	1,694
O-Al-O	108,1	96,7

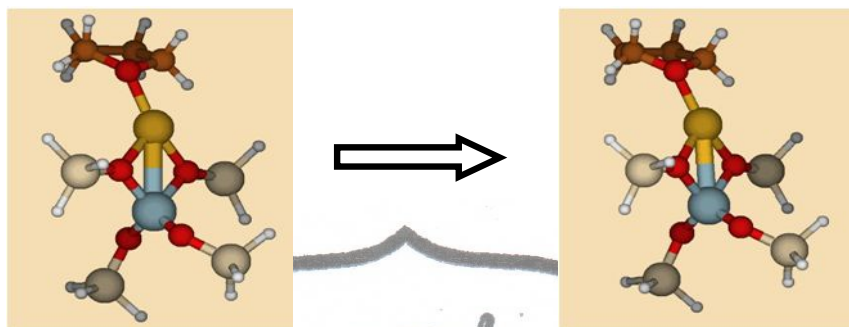
Lampiran 14. Struktur orientasi tipe 1 sebelum dan sesudah optimasi geometri



Struktur sebelum optimasi geometri Struktur sesudah optimasi geometri

Jarak/Sudut	Struktur sebelum optimasi geometri	Struktur sesudah optimasi geometri
Co-O(THF)	1,97	1,96
O-Al-O	87,0	86,7
Co-O(zeolit)	1,95	1,92

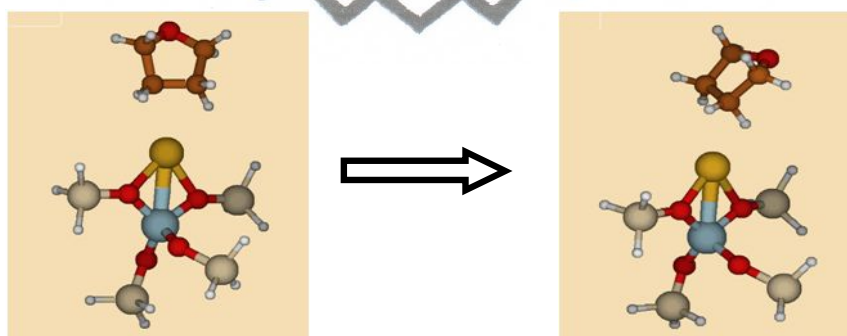
Lampiran 15. Struktur orientasi tipe 2 sebelum dan sesudah optimasi geometri



Struktur sebelum optimasi geometri Struktur sesudah optimasi geometri

Jarak/Sudut	Struktur sebelum optimasi geometri	Struktur sesudah optimasi geometri
Co-O(THF)	2,5	2,05
Co-C	2,1	2,45
O-Al-O	85,0	86,1

Lampiran 16. Struktur orientasi tipe 3 sebelum dan sesudah optimasi geometri



Struktur sebelum optimasi geometri Struktur sesudah optimasi geometri

Jarak/Sudut	Struktur sebelum optimasi geometri	Struktur sesudah optimasi geometri
Co-C	2,67	2,60
Co-C	2,8	3,49
O-Al-O	96,7	100,4