



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VIII
“Peningkatan Profesionalisme Pendidik dan Periset Sains Kimia di
Era Masyarakat Ekonomi Asean (MEA)”
Program Studi Pendidikan FKIP UNS
Surakarta, 14 Mei 2016



**MAKALAH
PENDAMPING**

PARALEL D

ISBN : 978-602-73159-1-4

**KAJIAN POTENSI CoMo/USY SEBAGAI KATALIS
DESULFURISASI**

Nanda Pratiwi*, Khoirina Dwi Nugrahaningtyas

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Indonesia

*Keperluan korespondensi, tel/fax : +62815-6789-2015, email : khoirina@mipa.uns.ac.id

ABSTRAK

Desulfurisasi katalitik merupakan proses penghilangan gugus sulfur dengan bantuan katalis. Katalis yang diperlukan untuk desulfurisasi harus memiliki sisi aktif antara lain sifat keasaman. Logam Co dan Mo yang dipadukan dengan USY berpotensi sebagai katalis desulfurisasi karena logam bimetal mampu berperan sebagai sisi aktif katalitik, selain itu adanya gugus asam Brønsted pada USY lebih meningkatkan keasaman katalis. Preparasi katalis dapat dilakukan dengan beberapa metode antara lain dengan metode impregnasi dan koimpregnasi. Adapun uji aktivitas katalis dapat dilakukan dengan metode batch. Katalis CoMo/USY mampu memiliki aktivitas desulfurisasi yang baik dengan konversi produk $\geq 77\%$ dan selektif terhadap reaksi direct desulfurization.

Kata kunci: *Desulfurisasi, Katalis, CoMo/USY*

PENDAHULUAN

Keberadaan komponen sulfur dalam bahan bakar merupakan masalah lingkungan yang cukup serius, dimana pembakaran bahan bakar yang mengandung komponen sulfur akan menghasilkan gas polutan SO_2 [1]. Selain itu, kehadiran kontaminan berupa sulfur akan mampu berakibat pada kerusakan mesin kendaraan[2]. Kontaminan sulfur ini dapat dihilangkan salah satunya melalui proses

desulfurisasi katalitik[3]. Oleh karena itu, pengembangan katalis desulfurisasi yang aktif dan selektif adalah salah satu masalah yang paling mendesak yang dihadapi kalangan industri bahan bakar minyak bumi.

Katalis desulfurisasi berasal dari logam yang memiliki fase aktif. Logam yang biasanya digunakan merupakan logam dari golongan transisi dan beberapa diantara tersebut logam yang paling baik aktivitasnya

adalah Pd atau Pt. Namun logam Pd dan Pt ini mempunyai harga relatif sangat mahal. Sehingga digunakan alternatif lain yaitu menggunakan logam yang harganya relatif lebih murah dan memiliki sifat yang hampir sama dengan Pd dan Pt, sehingga aktivitasnya sebagai katalis juga baik dalam mengadsorpsi kontaminan dan juga selektif terhadap desulfurisasi. Beberapa diantaranya adalah logam Ni atau Co yang dipadukan dengan Mo menjadi katalis bimetal^[4]. Aktivitas dan selektivitas katalis logam akan meningkat jika logam Ni atau Co dengan Mo dipadukan. Tetapi memiliki kelemahan yang diantaranya luas permukaan relatif kecil dan selama proses katalitik dapat juga terjadi penggumpalan sehingga perlu dilakukan pendispersian kedalam suatu pengemban.

Katalis pengemban yang telah banyak digunakan dalam proses desulfurisasi antara lain Al_2O_3 , NaY, ZSM-5, USY, TiO_2 dan mordenit. Pengemban USY memiliki aktivitas katalitik yang lebih tinggi dibanding Al_2O_3 pada reaksi desulfurisasi tiofen dengan hydrogen^[5]. Selain itu juga dipaparkan bahwa NiMo dengan pengemban USY memiliki aktivitas katalitik tertinggi dibandingkan dengan NiMo yang diemban pada Al_2O_3 , NaY, ZSM-5^[6]. Dilakukan uji adsorpsi dengan amonia pengemban USY ini memiliki keasaman yang lebih tinggi dibanding HY^[7]. Katalis CoMo/ TiO_2 memiliki aktivitas lebih baik dibandingkan NiMo/ TiO_2 dalam reaksi desulfurisasi 4,6-dimetil dibenzotiofen dengan bantuan hidrogen^[8]. Katalis CoMo/HMS lebih selektif terhadap *direct*

desulfurization DBT dibandingkan dengan katalis NiMo/HMS^[9].

Berdasarkan dari penelitian-penelitian terdahulu, maka katalis CoMo/USY ini sangat berpotensi sebagai katalis yang memiliki aktivitas dan selektivitas yang baik dalam proses desulfurisasi.

METODE

Preparasi Katalis

Katalis bimetal CoMo yang diemban kepada pengemban USY dilakukan menggunakan dua metode yang berbeda. Seperti katalis CoMo yang diemban dengan ko-impregnasi dan impregnasi berturut pada pengemban Ti-HMS^[10].

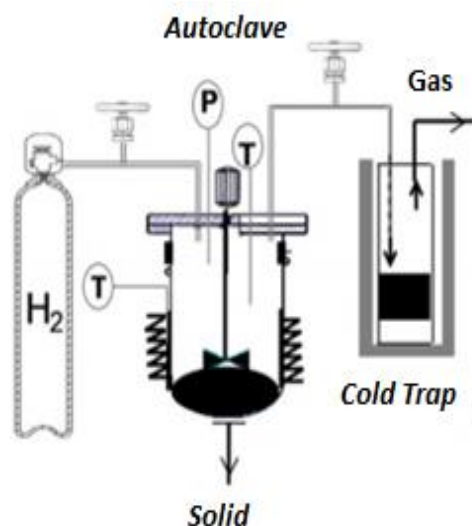
Ko-impregnasi (ko-i), dengan menggunakan metode ini, kobalt dan molibdenum ditambahkan dari larutan $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%) dan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 98%; pH 8). Kemudian dikeringkan pada suhu kamar selama 18 jam dan pada 378 K selama 2 jam. Selanjutnya kalsinasi dilakukan pada 773 K selama 4,5 jam, mencapai suhu ini dalam waktu 3,5 jam. Semua katalis CoMo yang diemban pada Ti-HMS dengan komposisi nominal 3,0 dan 9,0% berat Co dan Mo, masing-masing (Co/(Co + Mo) rasio atom = 0,32).

Impregnasi berturut-turut (i), metode impregnasi berturut-turut, prosedur pembuatan katalis melibatkan peresapan pertama dengan larutan $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%; pH 4). Setelah dikeringkan pada suhu kamar selama 18 jam dan kemudian pada 378 K

selama 2 jam. Setelah ini, kalsinasi dilakukan pada 773 K selama 4,5 jam, mencapai suhu ini dalam waktu 3,5 jam. Kemudian peresapan kedua dilakukan dengan larutan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 98%; pH 8) diikuti dengan pengeringan dan kalsinasi seperti sebelumnya dilakukan.

Uji Aktivitas Katalis

Uji aktivitas katalitik desulfurisasi dilakukan dengan menggunakan reaktor *batch* [3,11,12]. Reaksi katalitik biomassa dengan katalis $\text{CuNi}_2\text{Ru}_1@\text{CsPW}$ menggunakan reaktor *batch*, katalis dan biomassa dimasukkan dalam rangkaian alat (Gambar 1) dengan dialirkan hidrogen setelah tekanan 40 bar hidrogen dimasukkan ke dalam reaktor pada suhu kamar kemudian dipanaskan pada 470°C ($3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) selama 3 jam sambil diaduk (400 rpm). Setelah itu, diperoleh lima fraksi, fase gas, dua fasa cair (Organik dan air) dan dua fase padat (coke dan aseton larut polimer) telah terisolasi dan ditimbang^[13].



Gambar 1. Skema reaktor *batch* yang digunakan untuk reaksi katalitik dari biomassa menjadi biofuel^[13].

HASIL DAN PEMBAHASAN

PREPARASI KATALIS

Dari kedua metode preparasi katalis yang digunakan, katalis bimetal CoMo yang diimbangkan pada pengemban Ti-HMS menunjukkan bahwa dengan menggunakan metode ko-impregnasi aktivitas katalitik yang dimiliki lebih baik dibandingkan dengan metode impregnasi berturut. Dilihat dari volume pori dan situs asam yang dimiliki katalis (i) lebih rendah hanya sebesar $0,99 \text{ cm}^3/\text{g}$ dan $0,74 \text{ NH}_3 \text{ g}^{-1}$, sedangkan katalis (ko-i) mencapai volume pori $1,16 \text{ cm}^3/\text{g}$ dan situs asam sebesar $0,86 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$. Ketika dilakukan uji katalitik terhadap aktifitas dan selektif reaksi HDS 4,6-DMDBT, hasil menunjukkan bahwa aktifitas yang baik dimiliki oleh katalis (ko-i) karena % konversi mencapai 61,3% sedangkan katalis (i) hanya terkonversi 56,2% sebagai produk. Selektifitas reaksi menunjukkan hasil yang berbeda, dimana katalis (i) memiliki selektifitas lebih tinggi dibandingkan dengan katalis (ko-i)^[10].

UJI AKTIVITAS KATALIS CoMo/USY

Katalis NiMoS dan CoMoS memiliki aktivitas yang lebih aktif dibandingkan dengan kedua katalis NiS dan CoS, yang menunjukkan bahwa Mo secara efektif kopresipitasi dengan Co atau Ni untuk membentuk sulfida bimetal dengan meningkatkan aktivitas desulfurisasi^[4]. Dapat dilihat melalui Tabel 1.

Tabel 1. Aktivitas HDS tiofen dan benzotiofen

Katalis	Aktivitas ($10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
---------	---

	Area permukaan (m ² g ⁻¹)	Desulfurisasi Tiofen	Desulfurisasi Benzotiofen
CoS	4 ±1	0,0	6,0
CoMoS	4 ±1	6,4	18,8
NiS	4 ±1	0.4	8,4
NiMoS	4 ±1	1,9	19,4

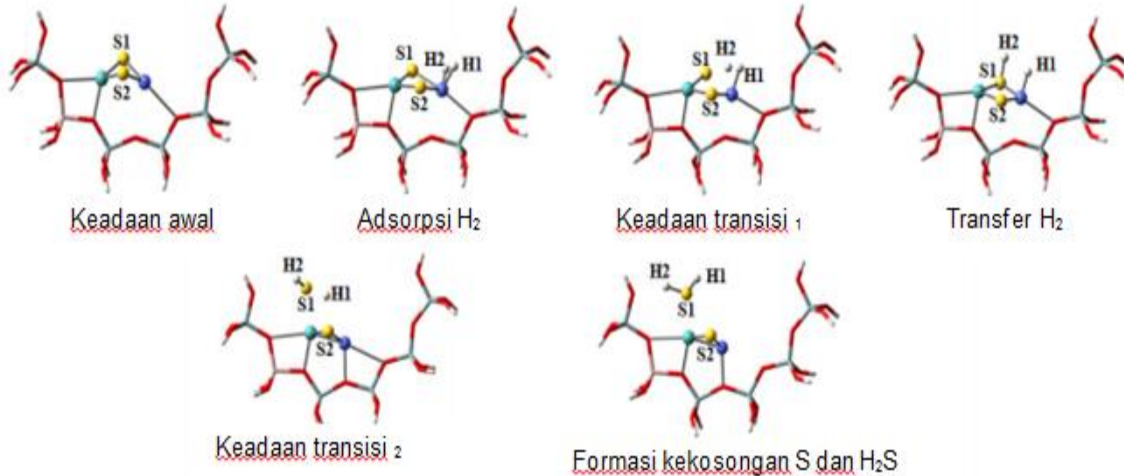
Peranan logam Co dan Mo ini dapat ditunjukkan melalui mekanisme reaksi desulfurisasi tiofen dengan penambahan hydrogen menggunakan katalis CoMo/Al₂O₃ (Gambar 2) [14]:



Gambar 2. Mekanisme reaksi HDS dengan jalur DDS¹⁴

Pada jalur DDS (Gambar 2) secara umum yang terjadi yaitu kekosongan sulfur pada

Skema 1. Kekosongan sulfur



Katalis NiMo yang diembankan ke berbagai pengemban kemudian dilakukan uji aktivitas katalitik HDS menunjukkan bahwa NiMo/USY memiliki aktivitas terbaik dibandingkan dengan katalis dengan pengemban lainnya. Hal ini ditunjukkan melalui Tabel 2.

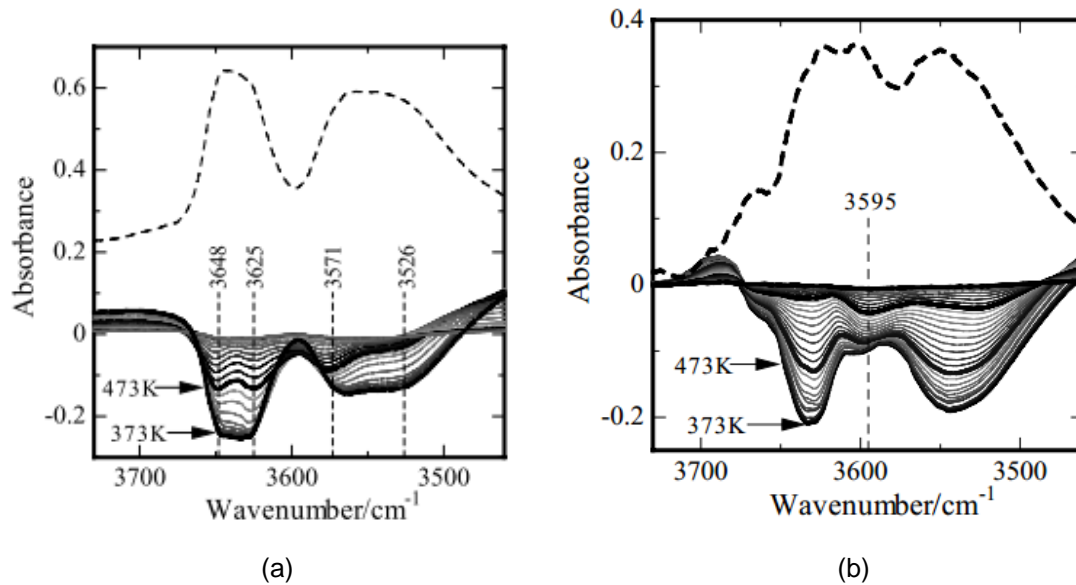
katalis Co-Mo sulfide yang bertindak sebagai situs aktif untuk reaksi HDS yang mengandung senyawa sulfur [11,15]. Dan logam Co berperan sebagai promotor, sangat baik dalam mengaktivasi molekul hidrogen dan memfasilitasi terbentuknya kekosongan sulfur diantara atom Mo dan atom Co dengan meningkatkan reaktivitas dan fleksibilitas sulfur[16]. Setelah pembentukan kekosongan sulfur, pemutusan ikatan C-S dalam reaksi HDS dapat dimulai dengan mengadsorp tiofen dan turunannya terhidrogenasi pada kekosongan sulfur[17,18]. Tiofen memiliki dua ikatan vinil C-S dan dilaporkan bahwa pemutusan ikatan vinil C-S hanya dapat terjadi dengan hidrogenolisis[11,19,20].

Tabel 2. Aktivitas HDS NiMo/Pengemban

Katalis	Aktivitas HDS	
	%	x10 ⁸ mmol/m ² .s
NiMoS/USY	93,	
	7	1,05
NiMoS/NaY	22,	
	6	0,26
NiMoS/Modernit	7,2	0,12
	7,2	0,16

Teknik IR-TPD digunakan pada EDTA-USY (Gambar 3). Hasil karakterisasi menunjukkan adanya tambahan getaran OH pada 3595 cm^{-1} yang tidak ditemukan pada HY-Zeolit. ΔH diukur pada OH di 3595 cm^{-1} sebesar 137 kJ mol^{-1} . Hal ini menunjukkan sebuah aktivitas katalitik yang

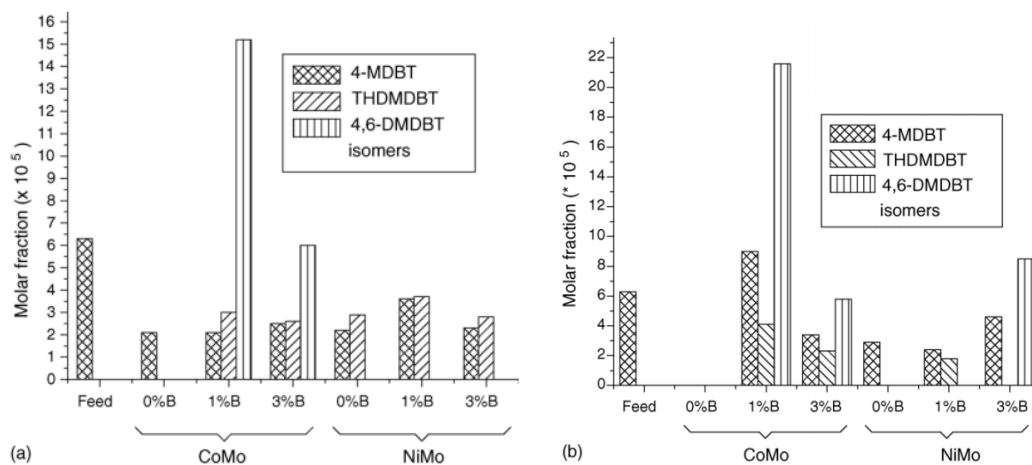
tinggi dari OH. Hal ini menunjukkan bahwa keasaman Bronsted USY lebih tinggi daripada HY. Sehingga ini menjadi tambahan situs aktif pada katalis *hydrocracking*^[7].



Gambar 3. Spektrum (a)HY (b)USY pada TPD amonia

Katalis CoMo dan NiMo dengan pengemban $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ dilakukan reaksi hidrodesulfurisasi, hasilnya menunjukkan

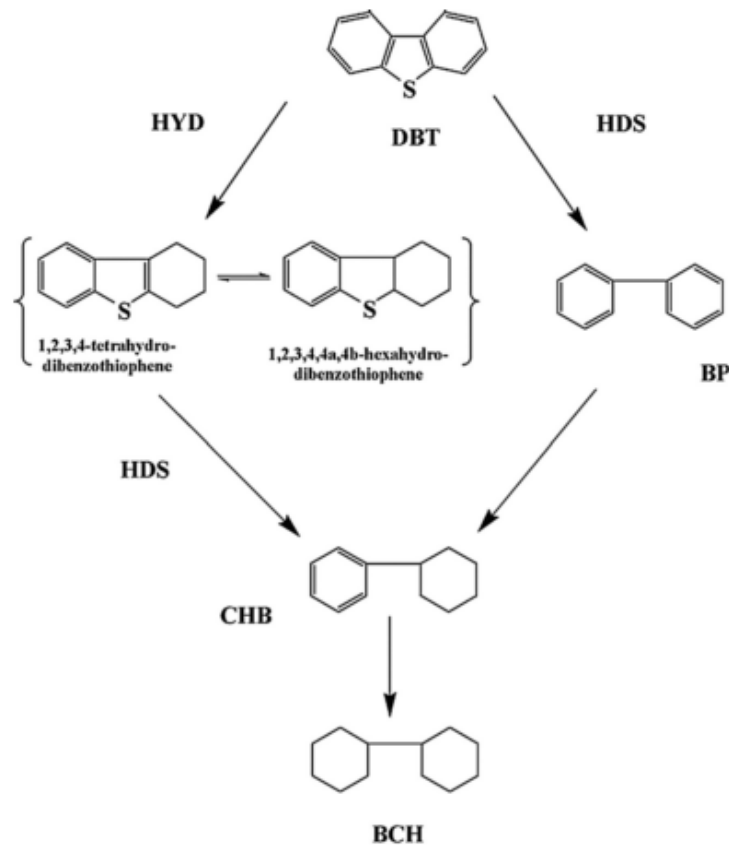
bahwa katalis $\text{CoMo/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ memiliki aktivitas yang lebih baik dari katalis $\text{NiMo/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Gambar 4)^[8].



Gambar 4. (a) senyawa sulfur intermediet HDS 4,6-DMDBT, 573 K. (b) senyawa sulfur intermediet HDS 4,6-DMDBT, 623 K

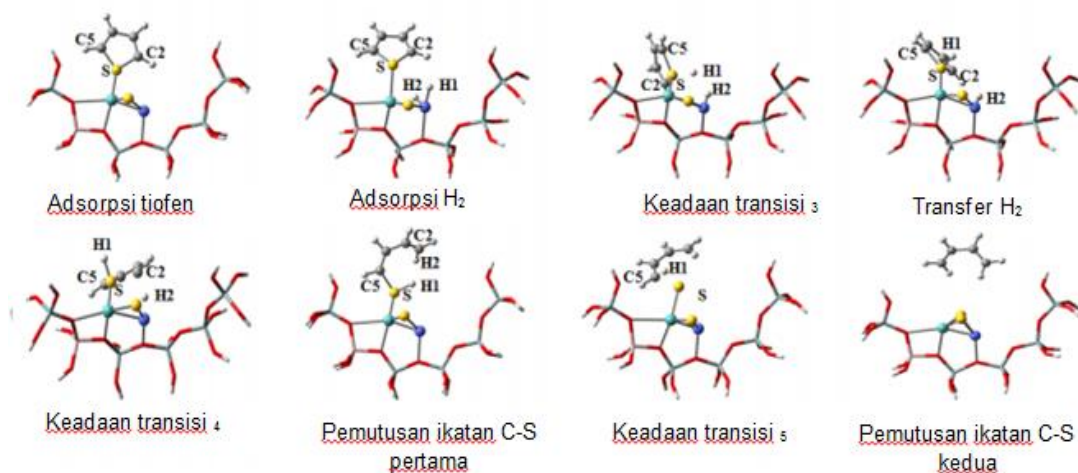
Dalam desulfurisasi terdapat 2 jalur reaksi (Gambar 5), yaitu: (1) jalur reaksi hidrogenasi (HYD); cincin aromatik dihidrogenasi terlebih dahulu, kemudian dilanjutkan dengan pemutusan ikatan C-S

dan (2) jalur *direct desulfurization* (DDS); pemutusan langsung ikatan C-S. Katalis NiMo umumnya lebih aktif untuk HYD sebaliknya CoMo aktif untuk DDS^[21].



Gambar 5. Skema mekanisme reaksi HDS DBT^[22].

Skema 2. Desulfurisasi



Tabel 3 menunjukkan katalis NiMo/Ti-HMS dibandingkan dengan katalis CoMo/Ti-HMS dalam reaksi HDS DBT bahwa NiMo/Ti-HMS memiliki selektivitas hidrodessulfurisasi lebih baik dibandingkan

CoMo/Ti-HMS. Sedangkan, katalis CoMo/Ti-HMS memiliki selektivitas terhadap *direct desulfurization* dibandingkan dengan NiMo/Ti-HMS^[9].

Tabel 3. Distribusi produk HDS DBT

Katalis	DDS		HYD		HYD/DDS	DDS/HYD
	BP(%)	CHB(%)	DCH(%)	THDBT(%)		
NiMo/Ti-HMS	78,44	3,15	7,21	1,24	0,148	11,97
CoMo/Ti-HMS	77,46	5,47	1	-	0,084	6,76

Desulfurisasi katalitik dilakukan dengan menggunakan reaktor *batch* mampu memberikan keuntungan yang banyak, selain rangkaian reaktornya yang sederhana sehingga biaya operasionalnya relatif murah, tidak terjadi perubahan temperatur selama reaksi berlangsung^[13], serta reaksi lebih homogen pada waktu yang sama. Sehingga, reaktor ini ideal untuk mendapatkan produk tinggi.

KESIMPULAN

Potensi Katalis CoMo/USY sebagai katalis desulfurisasi yang memiliki aktivitas dan selektivitas yang baik sangatlah tinggi. Hal ini dikarenakan logam Co sebagai promotor mampu menjadikan reaksi lebih mudah terjadi, serta logam Mo berperan dalam mengadsorpsi kontaminan sulfur, dan USY selain berperan sebagai pengemban agar logam bimetal tidak terjadi penggumpalan juga berperan sebagai penambah situs asam karena adanya situs

asam Brönsted. Katalis CoMo/USY mampu memiliki aktivitas desulfurisasi yang baik dengan konversi produk $\geq 77\%$ dan selektif terhadap reaksi *direct desulfurization*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis ingin mengucapkan terimakasih kepada pembimbing Dr. Khoirina Dwi Nugrahaningtyas M.Si.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Jeevanandam, P., Klabunde, K. J. & Tetzler, S. H. Adsorption of thiophenes out of hydrocarbons using metal impregnated nanocrystalline aluminum oxide. *Microporous Mesoporous Mater.* 79, 101–110 (2005)
- [2] Topsøe, H., Clausen, B. & Massoth, F. *Hydrotreating catalysis.* (1996).
- [3] Nava, R. et al. CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization. *Catal. Today* 127, 70–84 (2007).

- [4] Ramos, R. R., Bolívar, C., Castillo, J., Hung, J. & Scott, C. E. Ultrasound assisted synthesis of nanometric Ni, Co, NiMo and CoMo HDS catalysts. *Catal. Today* 133-135, 277–281 (2008).
- [5] Rawat, K., Kumar, M., Gupta, J. & Bal, R. Catalytic Functionality of NiMo and CoMo Catalysts, Supported on US-Y Zeolite for hydrotreating processes. *Catal.* (2010).
- [6] Li, D., Xu, H. & Guthrie, G. D. Zeolite-Supported Ni and Mo Catalysts for Hydrotreatments. *J. Catal.* 189, 281–296 (2000).
- [7] Niwa, M., Suzuki, K. & Katada, N. Bronsted Acidity in HY and USY Studied by IRMS-TPD of Ammonia. 16th Saudi Arab. Jt. Symp. 1–10 (2006).
- [8] Torres-Mancera, P. et al. Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on B₂O₃-Al₂O₃. *Catal. Today* 107-108, 551–558 (2005).
- [9] Zepeda, T. A. et al. Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT. *Microporous Mesoporous Mater.* 111, 157–170 (2008).
- [10] Pawelec, B., Fierro, J. L. G., Montesinos, A. & Zepeda, T. A. Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways. *Appl. Catal. B Environ.* 80, 1–14 (2008).
- [11] Wang, H. & Prins, R. HDS of benzothiophene and dihydrobenzothiophene over sulfided Mo/Y-Al₂O₃. *Appl. Catal. A Gen.* 350, 191–196 (2008).
- [12] Marroquin, G., Ancheyta, J. & Esteban, C. A batch reactor study to determine effectiveness factors of commercial HDS catalyst. *Catalysis Today* 104, 70–75 (2005).
- [13] Larabi, C. et al. Design of plurimetallic catalysts for solid biomass conversion: Batch versus continuous reactors. *Fuel Process. Technol.* 142, 192–200 (2016).
- [14] Liu, B. et al. A theoretical study on the mechanism for thiophene hydrodesulfurization over zeolite L-supported sulfided CoMo catalysts: Insight into the hydrodesulfurization over zeolite-based catalysts. *Comput. Theor. Chem.* 1052, 47–57 (2015).
- [15] Moses, P. G., Hinnemann, B., Topsøe, H. & Nørskov, J. K. The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions: A density functional study. *J. Catal.* 248, 188–203 (2007).
- [16] Kogan, V. M. & Nikulshin, P. A. On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts. 149, 224–231 (2010).
- [17] Liu, D. et al. In situ FT-IR study of thiophene adsorbed on the surface of sulfided Mo catalysts. *Fuel* 92, 77–83 (2012).
- [18] Sullivan, D. L. & Ekerdt, J. G. Mechanisms of Thiophene Hydrodesulfurization on Model Molybdenum Catalysts☆. *J. Catal.* 178,

226–233 (1998).

- [19] Sun, Y. & Prins, R. Mechanistic studies and kinetics of the hydrodesulfurization of dibenzothiophene on Co – MoS₂ / c – Al₂O₃. J. Catal. 267, 193–201 (2009).
- [20] Wang, H. & Prins, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo/γ-Al₂O₃. J. Catal. 258, 153–164 (2008).
- [21] Topsøe, H. et al. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. Catal. Today 107-108, 12–22 (2005).
- [22] Silva-Rodrigo, R. et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMoP/MCM41-??Al₂O₃ catalysts for DBT hydrodesulfurization. Catal. Today 250, 2–11 (2014).

TANYA JAWAB

Penanya : Erlina Arikawati

Pertanyaan:

Apakah perbedaan pengemban HY dengan USY padahal keduanya sama-sama Zeolit ?

Penjawab: Nanda Pratiwi

Jawaban:

Perbedaannya yaitu dari kestabilan didalam air, dimana H-Y diperoleh dari kalsinasi 300-500°C sehingga tidak stabil dalam air. sedangkan USY diperoleh dari kalsinasi >500°C, sehingga stabil di dalam air, dan disebut ultrastabil zeolit

Penanya : Albaiti

Pertanyaan:

Mengapa katalis CoMo memiliki aktivitas yang lebih baik bila dibandingkan katalis NiMo?

Penjawab: Nanda Pratiwi

Jawaban:

CoMo dibandingkan dengan NiMo, menurut kurva katalitik bahwa logam Co memiliki aktivitas lebih baik, dilihat daripada orbitalnya Ni dan Co sama-sama memiliki orbital setengah penuh. ketika dipadukan Co dengan logam Mo memiliki aktivitas dan selektifitas lebih baik terhadap desulfurisasi katalitik.