

# Preparasi dan Karakterisasi Katalis CoMo/H-Zeolit Y

Rustam Musta

**Abstract:** Preparation and characterization of catalyst CoMo/H-zeolite Y has been done. Catalyst was prepared from NH<sub>4</sub>Y-zeolite then heated 115oC for 1 h to eliminate water then calcined at 550oC for 2 h to evaporate ammonia, produced HY-zeolite (HYZ) sample. Impregnation of CoMo metals on the HYZ sample was done by co-impregnation method, where the HYZ (10 g) was mixed with (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>MO<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O in 24 mL aquabidest and 3 mL of ammonia then stirred of 60oC for 2 h. This mixture was then mixed with Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O in 24 mL aquabidest and 3 mL of ammonia then stirred of 60oC for 2 h. The resulting sample was filtered and dried. The dried sample was then calcined under N<sub>2</sub> stream at temperature of 550oC for 2 h, followed by oxidized with O<sub>2</sub> then reduced with H<sub>2</sub> stream at temperature 400oC for 2 h, respectively produced CoMo/HY catalyst. Characterization of the catalyst included analysis of NH<sub>3</sub> groups was done with by infra red spectrofotometry (IR), the crystallinity with X-ray diffraction (XRD) and the acidity was calculated with NH<sub>3</sub> absorption by gravimetry method, metal content on the catalyst was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS). FTIR result of CoMo/HY catalyst showed that disappeared ammonia was after heating. The XRD date indicated the increase of catalyst crystallinity as the following: NH<sub>4</sub>Y < died NH<sub>4</sub>Y < HY < CoMo/HY. CoMo/HY catalyst has average acidity = 6,87 mmol/g where as the HY has average acidity = 7,66 mmol/g. The metal content in the HY was 8023 and 7681 ppm, for Co and Mo respectively.

**Keywords:** Catalyst, CoMo, H-Y zeolite

## PENDAHULUAN

Komponen pencemar belerang oksida (SO<sub>x</sub>) disebabkan oleh pembakaran bahan bakar fosil yang mengandung sulfur. Sebagai salah satu langkah antisipasinya US *Enviromental Protection Agency* (EPA) merekomendasikan bahwa pada tahun 2010 nanti, kadar sulfur yang diperbolehkan dalam bahan bakar disel adalah sebesar  $1,3 \times 10^{-2}$  gram/dl<sup>3</sup>. Dalam hal ini berarti diperlukan upaya menurunkan sekitar 97% kadar sulfur bahan

bakar diesel dari kadarnya saat ini (Al-zeghayer, *et al*, 2005).

Katalis hidrodeshulfurisasi (HDS) banyak dikaji, antara lain oleh Isoda, *et. al.* (1995), Martinez, *et. al.* (1997), dan Absi-halabi, *et. al.* (1997) yang menunjukkan bahwa aktivitas katalitik tertinggi dicapai pada kombinasi berbagai logam dengan pengemban yang menghasilkan katalis dengan berbagai macam fungsi. Hal ini terjadi karena efek sinergis dari gabungan logam-logam tersebut

---

Staf Pengajar Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Haluoleo, Kendari, Sulawesi Tenggara

dengan pengembannya. Untuk reaksi HDS di industri minyak bumi biasanya menggunakan katalis NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Steiner, 2002). Ornelas *et. al.* (2001) melaporkan bahwa ditinjau dari berkurangnya surface area dan volume pori maka katalis CoMo lebih baik dari NiMo. Penggantian Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan H-zeolit Y sebagai pengemban akan memberikan sifat katalitik yang lebih kompleks. Situs asam dari H-zeolit Y berfungsi sebagai situs aktif bagi reaksi-reaksi hidrogenasi, sehingga gabungan antara logam CoMo dengan pengemban H-zeolit Y akan menghasilkan katalis yang bersifat multifungsional. Dalam penelitian ini dikaji tentang pembuatan dan karakterisasi sifat katalis CoMo/H-Zeolit Y untuk reaksi hidrodesulfurisasi.

#### METODE PENELITIAN

Peralatan yang digunakan adalah alat-alat gelas, pengayak ukuran 100 mesh, oven, neraca analitik, *furnace muffle*, pengukur laju alir gas H<sub>2</sub>, desikator, krus porselen, penggerus porselen, pengaduk magnet, reaktor kalsinasi, oksidasi dan reduksi, reaktor pirolisis.

Bahan-bahan yang akan digunakan adalah aquabides, NH<sub>4</sub>Y (TOSOH INC. JAPAN), gas N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, dan gas H<sub>2</sub>. Bahan-bahan kimia dengan kualitas p.a. buatan E. Merck, seperti: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, amoniak dan kertas Whatman no 42.

Tahap persiapan dimulai dengan penyediaan bahan kimia sampel NH<sub>4</sub>Y diperoleh dari Tosoh Jepang dalam bentuk NH<sub>4</sub>Y. Sampel tersebut kemudian dipanaskan dalam oven pada temperatur 110°C selama 1 jam dan selanjutnya disebut sebagai NH<sub>4</sub>Y hasil pemanasan.

Sampel yang telah dioven kemudian dikalsinasi dalam *furnace* pada temperatur 550°C selama 1 jam. Dengan kalsinasi ini diharapkan zeolit NH<sub>4</sub>Y berubah menjadi HY, di mana HY akan mengalami pertukaran kation dengan logam transisi pada saat proses pengembannya.

Sintesis katalis CoMo/HY

HY (10 g) dicampur dalam larutan (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O dalam 24 mL aquabides dan 3 mL amonia diaduk pada temperatur 60°C selama 2 jam. Setelah prosedur tersebut selesai, sampel dicampur lagi dengan larutan cobalt (II) Nitrat

Hexahidrat [(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)], 24 mL aquabides dan 3 mL amonia dan diaduk kembali pada temperatur 60°C selama 2 jam.

Sampel hasil kemudian disaring dan dikeringkan dengan *freeze drier* selama 2 x 24 jam. Sampel yang telah kering tersebut kemudian dikalsinasi sambil dialiri gas N<sub>2</sub> pada temperatur 500°C selama 3 jam. Hasil kalsinasi dioksidasi dengan dialiri gas O<sub>2</sub> pada temperatur 400°C selama 2 jam, kemudian direduksi dengan dialiri gas H<sub>2</sub> pada temperatur 400°C selama 2 jam. Masing-masing perlakuan dilakukan dengan laju alir gas 10 mL/menit. Katalis yang dihasilkan disebut CoMo/H-zeolit Y (CoMo/HY).

Keasaman yang ditentukan dalam percobaan merupakan keasaman total yang ditentukan dengan cara gravimetri. Mula-mula krus porselen kosong di oven selama 1 jam pada suhu ± 110 °C. setelah di oven, krus ditimbang dan beratnya dicatat sebagai W<sub>1</sub>. Sampel katalis seberat 0,2 gram dimasukkan ke dalam krus porselen tersebut dan kemudian krus di oven kembali pada suhu yang sama selama 1 jam. Berat krus porselen berisi sampel ditimbang dan

beratnya dicatat sebagai W<sub>2</sub>. Krus berisi sampel kemudian dimasukkan ke dalam desikator dan divakumkan. Setelah desikator vakum, ke dalam desikator dialirkan gas amonia sampai desikator jenuh oleh gas tersebut (sampai terlihat kabut). Kran desikator ditutup dan desikator dibiarkan selama 24 jam agar gas amoniak teradsorpsi secara sempurna. Kemudian krus porselen yang berisi sampel diangin-anginkan dan setelah itu beratnya ditimbang sebagai W<sub>3</sub>.

$$\text{Keasaman} = \frac{(W_3 - W_2)}{(W_2 - W_1)} \cdot M \dots (1)$$

dengan

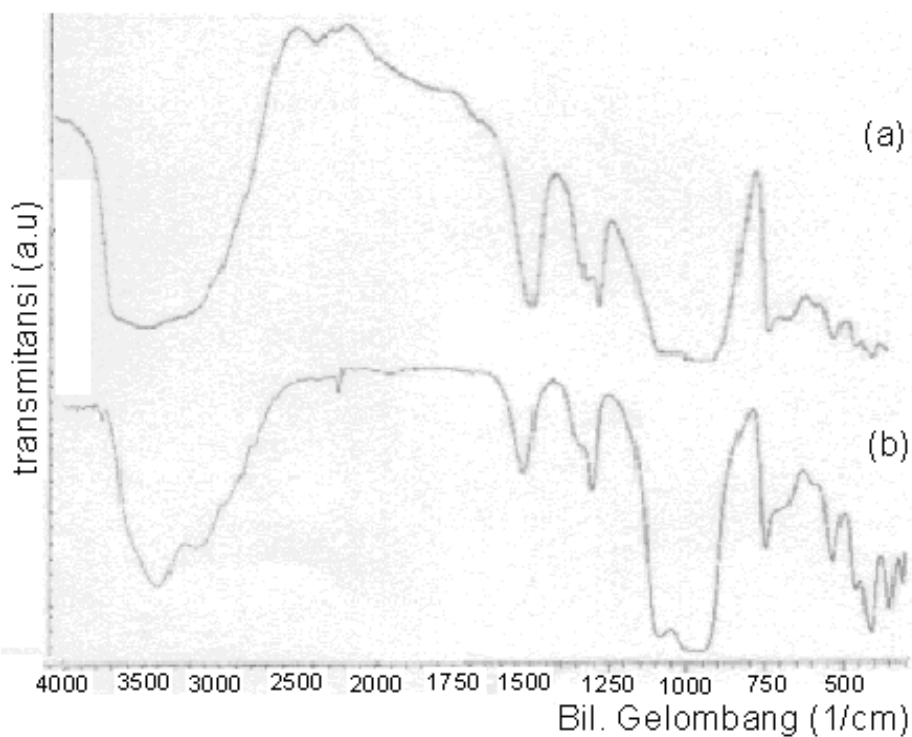
- W<sub>1</sub> = Berat krus porselen kosong setelah dipanaskan (gram)
- W<sub>2</sub> = Berat krus porselen berisi sampel setelah dipanaskan (gram)
- W<sub>3</sub> = Berat krus porselen setelah adsorpsi (gram)
- M = Berat molekul NH<sub>3</sub> (g/mol)

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik zeolit dapat diketahui melalui spektra infra merah (IR), yang dapat memberikan informasi tentang keberadaan unit pembangun kerangka zeolit. Dalam spektra IR adanya vibrasi tekuk Si-O/Al-O pada 420 -500 cm<sup>-1</sup> terlihat pada serapan 458,19 cm<sup>-1</sup>. Vibrasi eksternal cincin ganda D6R zeolit Y

antara 580-610  $\text{cm}^{-1}$  yang muncul pada 586,31  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrasi simetri O-Si-O dan O-Al-O antara 680–850  $\text{cm}^{-1}$  terlihat pada 817,82  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrasi asimetri O-Si-O dan O-Al-O pada 1250–900  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan serapan 1031,17  $\text{cm}^{-1}$ . Sementara vibrasi tekuk amonia 1360-1450  $\text{cm}^{-1}$  muncul pada 1402,06  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrasi getar ulur O-H yang berikatan hidrogen pada 1634,11  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrasi gugus N-H amina pada 3000-3200  $\text{cm}^{-1}$  terlihat pada 3209,55  $\text{cm}^{-1}$ . Adapun vibrasi getaran ulur O-H dari Si-OH atau Al-OH pada 3200 – 3700  $\text{cm}^{-1}$  terlihat pada 3437,50  $\text{cm}^{-1}$ .

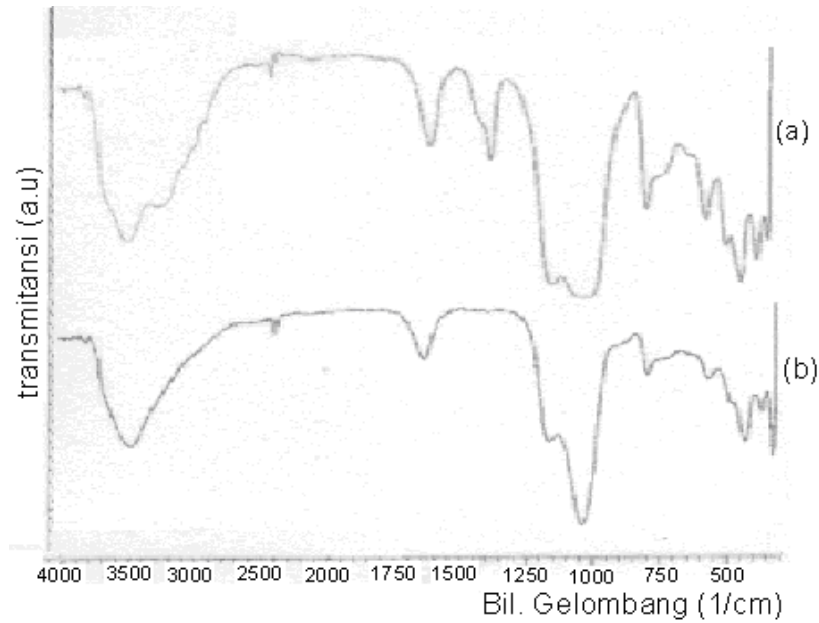
Perbandingan hasil analisis IR antara bahan  $\text{NH}_4\text{Y}$  dan  $\text{NH}_4\text{Y}$  bebas air memberikan data yang relatif sama. Hal ini menunjukkan bahwa proses penguapan hanya menghilangkan molekul-molekul air yang teradsorb secara fisik oleh  $\text{NH}_4\text{Y}$ , dengan demikian perubahan yang terjadi tidak memberikan perbedaan yang signifikan dalam analisis dengan IR antara  $\text{NH}_4\text{Y}$  dan  $\text{NH}_4\text{Y}$  bebas air kecuali pada intensitas serapan O-H di mana untuk  $\text{NH}_4\text{Y}$  bebas air mengalami penurunan intensitas, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar.1.



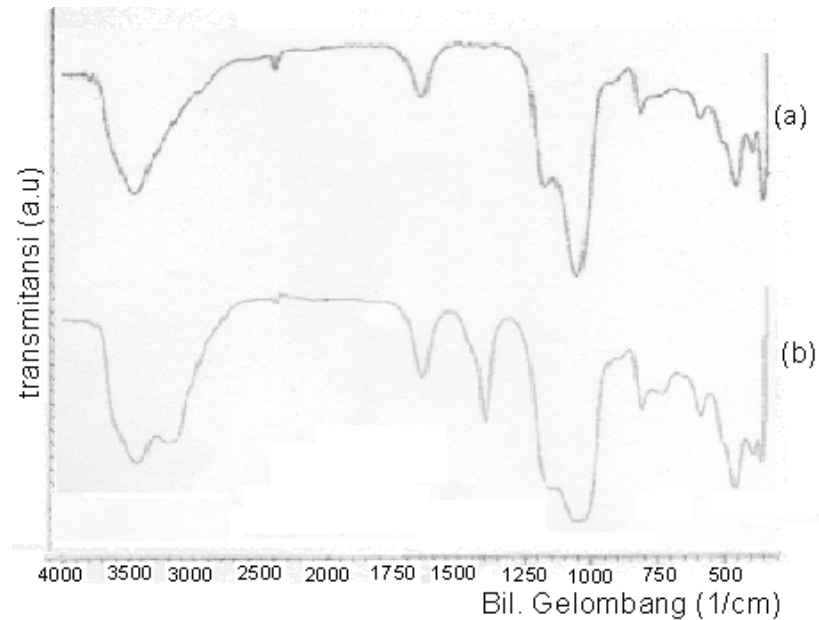
**Gambar 1.** Spektogram: (a)  $\text{NH}_4\text{Y}$  dan (b)  $\text{NH}_4\text{Y}$  bebas air

Sementara itu, untuk data IR  $\text{NH}_4\text{Y}$  bebas air dan HY menunjukkan perbedaan yang signifikan terutama pada bilangan gelombang 1404,18 dan 3209,55

yang mengindikasikan bahwa amonia telah berhasil diuapkan selama proses kalsinasi. Perubahan tersebut dapat diamati seperti pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Spektogram: (a)  $\text{NH}_4\text{Y}$  bebas air dan (b) HY

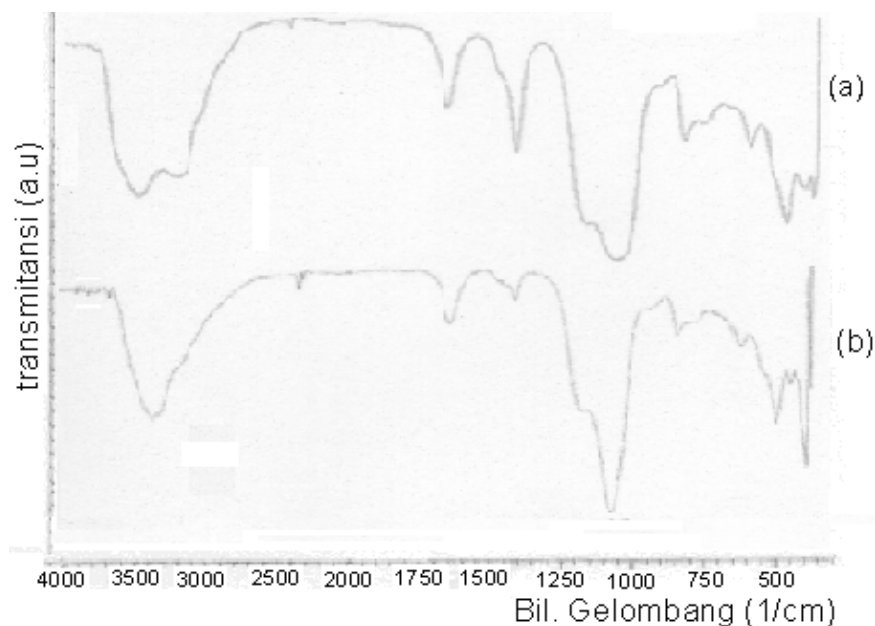


**Gambar 3.** Spektogram: (a) HY dan (b) HY pasca pengembangan

Proses pengemban logam dilakukan dengan media aquabides dan penambahan amonia. Keadaan ini juga berakibat pada terserapnya kembali amonia oleh zeolit, mengakibatkan perubahan penting dalam peak IR dari HY menjadi HY pasca pengembanan dengan munculnya peak pada bilangan gelombang 1396,48 dan 3186,40 yang mengindikasikan adanya amonia. Perubahan tersebut dapat diamati pada Gambar 3.

Amonia kembali hilang setelah proses kalsinasi (pemanasan dengan di aliri gas  $N_2$ ) pada suhu  $550^\circ C$  selama 3 jam, oksidasi

(pemanasan dengan di aliri gas  $O_2$ ) pada suhu  $400^\circ C$  selama 2 jam dan reduksi (pemanasan dengan di aliri gas  $H_2$ ) pada suhu  $400^\circ C$  selama 2 jam. Setelah proses ini dihasilkan katalis CoMo/USY, yang siap untuk digunakan dalam perengkahan tiofen. Perbandingan peak IR antara HY pasca pengembanan dengan katalis CoMo/H-zeolit Y terutama terjadi pada menurunnya peak pada bilangan gelombang 1404,18 dan hilangnya peak pada bilangan gelombang 3186,40 sebagai indikasi kembali hilangnya amonia. Perubahan tersebut ditampilkan sebagaimana Gambar 4.



**Gambar 4.** Spektogram: (a) HY pasca pengembanan dan (b) CoMo/HY

Hasil analisis XRD dari NH<sub>4</sub>Y menunjukkan bahwa komponen utama penyusunnya adalah faujasit. Pada sampel NH<sub>4</sub>Y terdapat puncak-puncak maksimum pada 2θ = 6,34; 15,83; dan 23,87 yang sesuai dengan puncak karakteristik faujasit standar 2θ = 6,29; 15,88; dan 23,99.

Pengaruh perlakuan pada preparasi katalis terhadap tingkat kristalinitas bahan dapat dilihat dengan membandingkan intensitas pada 3 puncak maksimum 2θ tersebut, sebagaimana ditampilkan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Perubahan intensitas puncak maksimum 2θ kristal bahan

No.	NH <sub>4</sub> Y		NH <sub>4</sub> Y bebas air		HY		CoMo/USY	
	2 θ	I	2 θ	I	2 θ	I	2 θ	I
1.	6,34	100	6,22	89	6,22	78	6,32	100
2.	15,83	82	15,72	85	15,73	98	15,84	92,9
3.	23,87	75	23,76	100	23,74	100	23,88	89,3
<b>Jumlah</b>	-	<b>257</b>	-	<b>274</b>	-	<b>276</b>	-	<b>282,2</b>

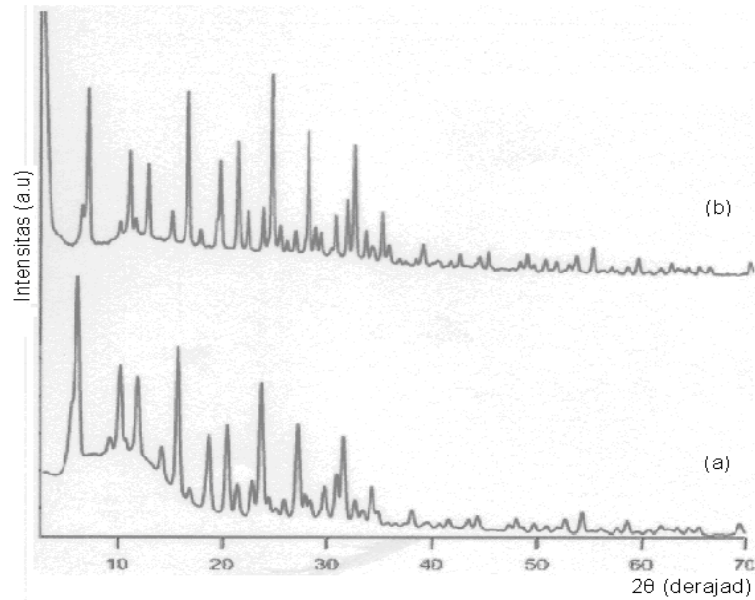
Berdasarkan perbandingan nilai intensitas pada tiga puncak maksimum tersebut di atas, menunjukkan bahwa terjadi peningkatan kristalinitas bahan sebagai akibat perlakuan dalam preparasi katalis. Hal ini terjadi karena dengan perlakuan pemanasan dalam oven maka hilangnya kadar air yang terserap oleh zeolit menyebabkan kristal menjadi lebih bersih. Hal serupa juga terjadi pada saat proses kalsinasi yang menyebabkan pengotor-pengotor dari bahan organik hilang, mengakibatkan kristalinitas

lebih meningkat lagi. Sementara itu dengan adanya logam yang terembankan juga berpengaruh pada peningkatan kristalinitas. Hal ini disebabkan karena logam mempunyai kecenderungan membentuk struktur kristal. Dengan demikian, maka adanya logam yang terimpregnasi dalam bahan H-zeolit Y menyebabkan meningkatnya kristalinitas H-zeolit Y.

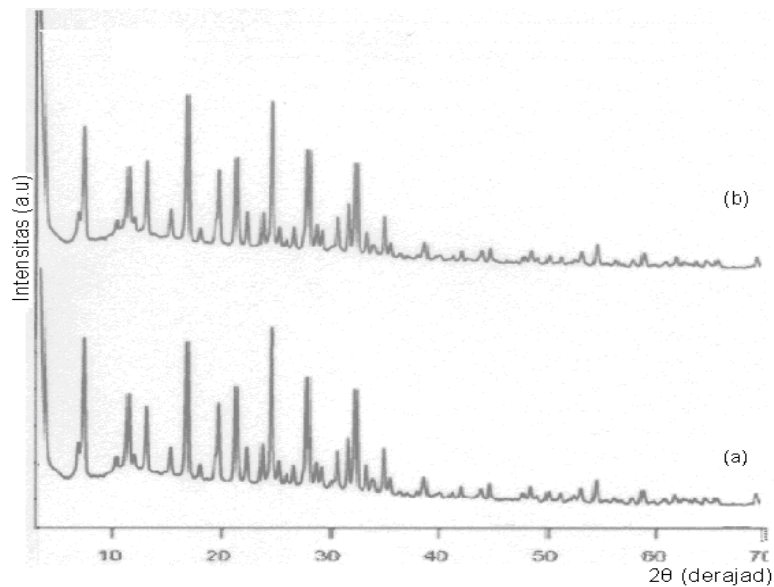
Hasil analisis XRD dari NH<sub>4</sub>Y dan NH<sub>4</sub>Y bebas air menunjukkan perbedaan intensitas maksimum di mana untuk NH<sub>4</sub>Y, intensitas

maksimumnya 100% pada  $2\theta = 6,34$ ; sementara itu intensitas maksimum  $\text{NH}_4\text{Y}$  bebas air, 100% pada  $2\theta = 23,76$ . Hasil perhitungan terhadap intensitas maksimum

menunjukkan bahwa terjadi peningkatan kristalinitas yang cukup signifikan karena perlakuan peng-uapan air pada  $\text{NH}_4\text{Y}$ , sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5.



**Gambar 5.** Difaktogram: (a)  $\text{NH}_4\text{Y}$  dan (b)  $\text{NH}_4\text{Y}$  bebas air



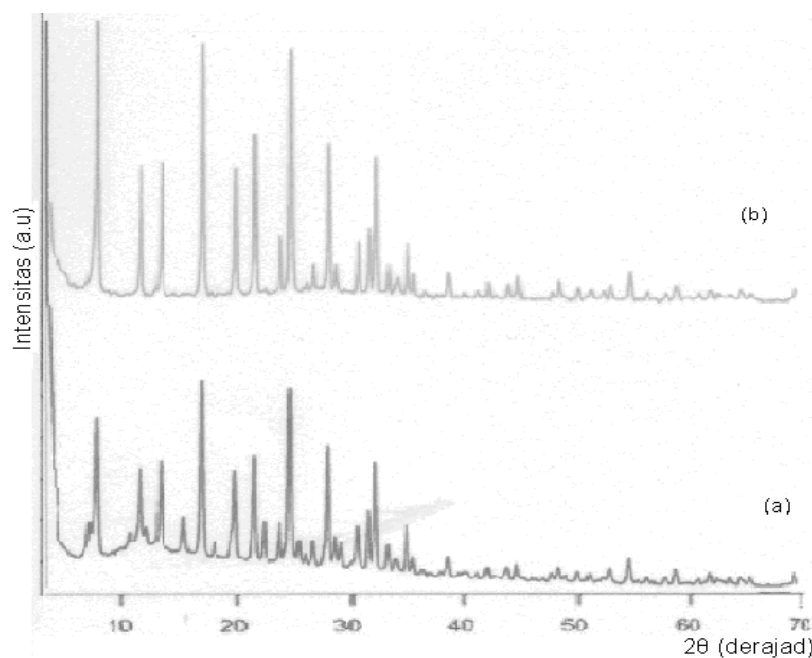
**Gambar 6.** Difaktogram: (a)  $\text{NH}_4\text{Y}$  bebas air dan (b)  $\text{HY}$



Setelah dilakukan proses kalsinasi untuk menguapkan amonia dari  $\text{NH}_4\text{Y}$  bebas air, kristalinitas meningkat lagi sebagai akibat hilangnya amonia dan pengotor-pengotor organik lainnya. Perbandingan hasil analisis XRD kristal tersebut dapat diperlihatkan pada Gambar 6.

Setelah proses pengembangan logam, kemudian dilakukan kalsinasi (pemanasan dengan dialiri gas  $\text{N}_2$ ) pada suhu  $550^\circ\text{C}$  selama 3 jam, oksidasi (pemanasan dengan dialiri gas  $\text{O}_2$ ) pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 2 jam dan reduksi (pemanasan dengan dialiri gas  $\text{H}_2$ ) pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 2 jam yang

menghasilkan katalis CoMo/H-zeolit Y siap pakai dalam perengkahan tiofen. Hasil analisis dengan XRD terhadap CoMo/H-zeolit Y memberikan nilai intensitas maksimum 100% pada  $2\theta = 6,32$ , yang berarti terjadi perubahan dari HY dengan intensitas 100 pada  $2\theta = 23,74$ . Hasil perhitungan terhadap intensitas maksimum menunjukkan bahwa terjadi peningkatan kristalinitas yang cukup signifikan karena perlakuan pengembangan logam terhadap kristalinitas kristal. Perbandingan hasil analisis dengan XRD terhadap dua kristal tersebut ditunjukkan sebagaimana pada Gambar 7.



Gambar 7. Difaktogram: (a) HY dan (b) CoMo/HY

Berdasarkan perbandingan hasil-hasil analisis XRD dari kristal bahan tiap tahapan preparasi katalis, maka dapat dikemukakan bahwa perlakuan dalam preparasi ini tidak merusak kristal bahan pengemban ( $\text{NH}_4\text{Y}$ ). Dengan demikian maka meskipun tidak ada hubungan yang signifikan antara tingkat kristalinitas terhadap aktivitas katalis tetapi dapat diketahui bahwa perlakuan pengembanan logam dalam preparasi dengan metode yang digunakan dalam penelitian ini berakibat pada meningkatnya kristalinitas sebagaimana terlihat dari intensitas maksimumnya.

Keasaman katalis yang dinyatakan dalam jumlah milimol  $\text{NH}_3$  yang dapat teradsorb oleh 1 g katalis menggambarkan banyaknya jumlah asam total yang terdapat

dalam katalis CoMo/H-zeolit Y. Dalam penelitian ini, ditemukan terjadi penurunan tingkat keasaman katalis setelah pengembanan bimetal Co dan Mo. Penurunan ini disebabkan karena pengaruh adanya adsorpsi logam yang mengakitnya berkurangnya pori yang terbuka karena telah ditutupi oleh logam. Namun demikian, bila ditinjau dari segi fungsi dan kegunaannya maka walaupun tingkat keasaman katalis menurun setelah pengembanan, akan tetapi dengan adanya logam yang terembankan pada katalis CoMo/H-zeolit Y akan memberikan fungsi yang lebih baik dalam reaksi perengkahan (HDS) tiofen. Hasil uji keasaman HY dan katalis CoMo/H-zeolit Y dapat ditunjukkan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Hasil uji keasaman katalis HY dan CoMo/ H-zeolit Y

No	Jenis bahan	Keasaman (mmol/g $\text{NH}_3$ )			Rata-rata
1.	HY	7,76	7,65	7,57	7,66
2.	CoMo/USY	6,81	6,78	7,02	6,87

Setelah proses preparasi dilakukan Uji AAS, untuk mengetahui kadar logam Co dan Mo yang dapat diembankan. Hasil uji

AAS dari katalis CoMo/H-zeolit Y aktif dengan metode pengembanan koimpregnasi dapat ditunjukkan sebagaimana Tabel 3.

**Tabel 3.** Hasil uji AAS katalis CoMo/H-zeolit Y

No	Parameter	Hasil Pengukuran (ppm)			Rata-rata (ppm)
1.	Co	7877	8169	8023	8023
2.	Mo	7682	7735	7626	7681

Tabel 3 terlihat bahwa kadar logam Co dan Mo yang diembankan dalam perbandingan 1 : 1, dengan kadar Co dan Mo rata-rata 0,80% dan 0,77%; memperlihatkan bahwa logam yang berhasil diembankan hanya dalam jumlah yang kecil. Namun demikian, dengan adanya logam yang berhasil diembankan juga menjadi penanda bahwa katalis yang dipreparasi dapat digunakan dalam perengkahan tiofen.

**KESIMPULAN**

Kesimpulan penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Perlakuan kalsinasi pada temperatur 550°C terhadap sampel NH<sub>4</sub>Y-zeolit dapat menghilangkan amonia sehingga diperoleh katalis CoMo/H-zeolit Y (CoMo/HY).
2. Terjadi peningkatan kristalinitas sampel zeolit dimana kristalinitas NH<sub>4</sub>Y < NH<sub>4</sub>Y bebas air < HY < CoMo/H-zeolit Y dengan kadar masing-masing logam yang

dapat diembankan sebesar 8023 dan 7681 ppm, keasaman total CoMo/HY = 6,87 < HY = 7,66.

**DAFTAR PUSTAKA**

Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., and Al-Dolama, K., 1998, Performance Comparison of Alumina-Supported NiMo, Ni-W and NiMo-W Catalyst in Hydrotreating Vacuum Residue. *Fuel*, 77, 7, 787-790.

Al-Zeghayer, Y.S., Sunderland, P., Al-Masry W., Al-Mubaddel, F., Ibrahim, A.A., Bhartiya, B.K., and Jibril, B.Y., 2005, Activity of CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Catalyst in Hidrodesulfurization: effects of CoMo ratio dan drying condition. *Appl. Catal*, 282, 163-171.

Martinez, M. T., Benito, A. B., Callejas, M. A., and Trasobares, S., 1998, Kinetic of Sulfur Removal from a Liquid Coal Residue in Thermal, Hydrothermal, and Hydrocatalytic Cracking. *Energy & Fuels*, 12, 365-370.