

**DESULFURISASI DIBENZOTIOFEN MENGGUNAKAN KATALIS
HIDROKSI LAPIS GANDA Ca/Al YANG TERINSERSI SENYAWA
POLIOKSOMETALAT $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

SKRIPSI

**Diajukan Sebagai Salah Satu Syarat Untuk Memperoleh
Gelar Sarjana Sains Bidang Studi Kimia**



GETARI KASMIARTI

08031281419055

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS SRIWIJAYA

2017

HALAMAN PENGESAHAN

**DESULFURISASI DIBENZOTIOFEN MENGGUNAKAN KATALIS
HIDROKSI LAPIS GANDA Ca/Al YANG TERINSERSI SENYAWA
POLIOKSOMETALAT $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

SKRIPSI

Diajukan Untuk Melengkapi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Sains Bidang Studi Kimia

Oleh:

GETARI KASMIARTI

08031281419055

Indralaya, 15 Januari 2018

Pembimbing I



Dr. Muhammad Said, M.T.

NIP. 197407212001121001

Pembimbing II



Prof. Aldes Lesbani, Ph.D.

NIP. 197408121998021001

Mengetahui,

Dekan Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam



Prof. Dr. Iskhaq Iskandar, M.Sc

NIP. 197210041997021001

HALAMAN PERSETUJUAN

Karya tulis ilmiah berupa skripsi ini dengan judul “Desulfurisasi Dibenzotiofen Menggunakan Katalis Hidroksi Lapis Ganda Ca/Al yang Terinsersi Senyawa Polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ” telah dipertahankan di hadapan Tim Penguji Karya Ilmiah Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sriwijaya pada tanggal 15 Januari 2018 dan telah diperbaiki, diperiksa, serta disetujui sesuai masukan yang diberikan.

Indralaya, 15 Januari 2018

Tim Penguji Karya Tulis Ilmiah berupa Skripsi

Ketua :

1. **Dr. Muhammad Said, M.T.**
NIP. 197407212001121001

()

Anggota :

2. **Prof. Aldes Lesbani, Ph.D.**
NIP. 197408121998021001

()

3. **Nurlisa Hidayati, M.Si.**
NIP. 197211092000032001

()

4. **Dr. Ferlina Hayati, M.Si**
NIP. 197402052000032001

()

5. **Dra. Fatma, M.Si**
NIP. 196207131991022001

()

Mengetahui,



Dekan FMIPA

Prof. Dr. Iskhag Iskandar, M.Sc
NIP. 197210041997021001



Ketua Jurusan

Dr. Dedi Rohendi, M.T
NIP. 196704191993031001

PERNYATAAN KEASLIAN KARYA ILMIAH

Yang bertanda tangan dibawah ini :

Nama mahasiswa : Getari Kasmiarti
NIM : 08031281419055
Fakultas/Jurusan : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam/Kimia

Menyatakan bahwa skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri dan karya ilmiah ini belum pernah diajukan sebagai pemenuhan persyaratan untuk memperoleh gelar kesarjanaan strata (S1) dari Universitas Sriwijaya maupun perguruan tinggi lain.

Semua informasi yang dimuat dalam skripsi ini yang berasal dari penulis lain baik yang dipublikasikan atau tidak telah diberikan penghargaan dengan mengutip nama sumber penulis secara benar. Semua isi dari skripsi ini sepenuhnya menjadi tanggung jawab saya sebagai penulis.

Demikianlah surat pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Indralaya, 15 Januari 2018

Penulis



Getari Kasmiarti

NIM. 08031281419055

**HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH UNTUK
KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai civitas akademik Universitas Sriwijaya, yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama Mahasiswa : Getari Kasmiarti

NIM : 08031281419055

Fakultas/Jurusan : MIPA/Kimia

Jenis Karya : Skripsi

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, saya menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Sriwijaya “hak bebas royalti non-eksklusif (*non-exclusively royalty-free right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul: “Desulfurisasi Dibenzotiofen Menggunakan Katalis Hidroksi Lapis Ganda Ca/Al yang Terinsersi Senyawa Polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ”. Dengan hak bebas royalti non-eksklusif ini Universitas Sriwijaya berhak menyimpan, mengalih, edit/memformatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir atau skripsi saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/penciptaan sebagai pemilik hak cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sesungguhnya.

Indralaya, 15 Januari 2018

Yang menyatakan,



Getari Kasmiarti
NIM. 08031281419055

LEMBAR PERSEMBAHAN

Sesungguhnya Allah telah memberikan kamu kemenangan yang nyata, Dialah yang menurunkan ketenangan kedalam hati orang-orang mukmin supaya keimanan bertambah, kepunyaan Allah-lah tentara langit dan bumi dan Allah Maha Mengetahui dan Maha Perkasa.

Al-Fath: 1-4

Allah tidak akan memberikan belas kasihan kepada siapapun kecuali orang-orang yang memberikan rahmat bagi makhluk lain.

Abdullah b Amr: Abu Dawud & Tarmidzi

Lakukan yang terbaik maka Allah akan berikan yang terbaik. Things we lose have a way of coming back to us in the end, It not always in the way we expect.

Getari Kasmianti

Skripsi ini sebagai tanda syukur ku kepada:

- ♦ Allah SWT*
- ♦ Nabi Muhammad SAW*

Dan kupersembahkan kepada :

- 1. Bapak dan mamaku tersayang yang senantiasa mendoakan, menyayangi dan memberiku semangat*
- 2. Saudaraku yang selalu ku sayangi dan cintai*
- 3. Pembimbingku dan Sahabaku Tersayang*
- 4. Almamaterku (Universitas Sriwijaya)*

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur hanyalah milik Tuhan Yang Maha Esa semata, kita memujinya, memohon pertolongan dan ampunan hanya kepada-Nya dan pada akhirnya penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi yang berjudul : “Desulfurisasi Dibenzotiofen Menggunakan Katalis Hidroksi Lapis Ganda Ca/Al yang Terinsersi Senyawa Polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ”. Skripsi ini dibuat sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Jurusan Kimia Universitas Sriwijaya.

Proses penyusunan skripsi ini tidak terlepas dari berbagai rintangan, mulai dari pengumpulan literatur, pengumpulan data sampai pada pengolahan data maupun dalam tahap penulisan. Namun dengan kesabaran dan ketekunan yang dilandasi dengan rasa tanggung jawab selaku mahasiswa dan juga bantuan dari berbagai pihak, baik material maupun moril selesai sudah penulisan skripsi ini.

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Bapak **Prof. Aldes Lesbani, Ph.D** dan Bapak **Dr. Muhammad Said, M.T** yang telah banyak memberikan bimbingan, motivasi, saran dan petunjuk kepada penulis dalam menyelesaikan skripsi ini. Selain itu penulis juga mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Dr.rer.nat. Risfidian Mohadi, Ibu Nurlisa Hidayati, M. Si, Ibu Ferlinahayati, M.Si dan Ibu Dra. Fatma, M.S sebagai dosen pembahas yang telah memberikan ilmu pengetahuan dan saran hingga tersusunnya skripsi ini.
2. Ibu Dr. Ferlinahayati, M.Si. selaku Pembimbing Akademik penulis.
3. Bapak Prof. Dr. Iskhaq Iskandar, M.Sc. selaku Dekan FMIPA, Universitas Sriwijaya
4. Bapak Dr. Dedi Rohendi M.T., selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Sriwijaya.
5. Seluruh Staf Dosen dan Karyawan Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya yang telah memberikan ilmu dan pengetahuan yang bermanfaat.

6. Orang tuaku tercinta yang terhebat, selalu ada saat susah atau suka, menerima, memberi motivasi, memberi kasih sayang serta doa yang paling tulus.
7. *My best brother* Danes Giostora Stiawan yang selalu menyemangatiku, menyangi, mendokan, dan memotivasi untuk selalu menjadi kakak yang terbaik serta keluarga, baik yang jauh maupun dekat.
8. Nakama (Kak Rudi, Rona, Winda) dan Tim Pejuang Skripsi (Rona, Winda, Eka) serta Dewi terima kasih selalu mau direpotkan setiap saat dan mendukungku jika benar serta menasehati dalam kebaikan.
9. Kepada nine sensei terima kasih karena sudah banyak meluangkan waktumu dan mejadi pribadi yang selalu berada disampingku.
10. Teman dan kating seperjuangan (Ratih, Mikha, Galuh, Della, Hensen, Yunita, Sandra, Ikhsan dan kak Danang).
11. Tim Katalis (Ikhsan dan Ratih) terima kasih sudah menjadi partner yang solid dan saling mendukung banyak tantang yang sudah kita lewati bersama.
12. Grup S.Si Halal (Ninu, Arya, Nisa, Kikik, Uswatun, Della, Galuh, Yunita, Mirae, dan Miyah) terima kasih untuk kebersamaan kita susah senang kita hadapi bersama selama perkuliahan dalam satu kelas, aku sayang kalian.
13. Sahabat terbaikku (Nanik dan Febrisa) terima kasih karena sudah menjadi bagian dari keseharianku.
14. Team TEN (Anggi, Deby, Rahma, Gemela, Icha, Edo, Hariono, Dayat, Aprisky) terima kasih untuk selalu mendukung dan menginspirasi satu sama lain, Mahameru we are coming 2018.
15. Terima kasih kepada kakakku tersayang Neza Rahayu Palapa dan tim Idh cantik
16. TA layo (kak Danang, ratih, Ikhsan, Mikha, wini, Ade dan Yuriska) terima kasih banyak sudah menggoreskan cerita yang harus diceritakan kelak di masa depan.
17. Kakak–kakak MIKI 2012 dan 2013, teman-teman seperjuangan MIKI 2014 dan adik-adik MIKI 2015, MIKI 2016 & MIKI 2017.

18. Kak Tarmizi T, S.Si dan kak dedy yang selalu membantu saat kesulitan dalam penelitian.
19. Terima kasih kepada wadah inspiratifku COIN, U-READ dan KOSMIC yang telah menempaku menjadi orang yang lebih baik.
20. Terima kasih teruntuk keluarga besar Baktinusa UNSRI (manager terbaik sejagad raya kak Hardi, kakak-kakaku terutama kak sisil, mbk ira, kak tiwi, kak indri, kak eko serta kak zili dan saudaraku BA 7: Dera, Rafi, kak Sholah, kak Bayu serta Hamid).
21. MbK Yulisa dan MbK Ena terima kasih atas kasih sayangnya.
22. My roommate (Tiara) semoga selalu semangat, terima kasih karena sudah menjadi partner yang baik.
23. Teruntuk Ibu Rani Wulandari, S.Pd terima kasih sudah memonitor getari selama perkuliahan.
24. Terima kasih kepada almamaterku SMAN Sumatera Selatan dan keluarga besar Eagle House terutama angkatan 2011.
25. RAN terima kasih sudah menemani menyelsaikan skripsi semoga kamu selalu sehat.
26. Terima kasih kepada semua orang yang telah mendukung dan membantu untuk menyelsaikan masa study ini di Universitas Sriwijaya.

Penulis menyadari dalam penulisan skripsi ini masih banyak terdapat kekurangan untuk itu penulis mengharapkan saran dan masukan yang membangun dari para pembaca. Semoga skripsi ini bermanfaat bagi kita semua.

Indralaya, 15 Januari 2018

Penulis,

Getari Kasmiarti
NIM. 08031281419055

RINGKASAN

DESULFURISASI DIBENZOTIOFEN MENGGUNAKAN HIDROKSI LAPIS GANDA Ca/Al YANG TERINSERSI SENYAWA POLIOKSOMETALAT $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Getari Kasmiarti : Dibimbing oleh Dr. Muhammad Said, M.T dan Aldes Lesbani, Ph.D

Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sriwijaya
x + 120 Halaman, 11 Tabel, 11 Gambar, 24 Lampiran

Inseri senyawa hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ telah dilakukan dengan perbandingan (1:1). Senyawa hasil inseri dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR dan XRD. Hidroksi lapis ganda terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ digunakan sebagai katalis desulfurisasi dibenzotiofen. Hasil karakterisasi menggunakan XRD dengan perbandingan (1:1) menunjukkan keberhasilan inseri senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ terhadap hidroksi lapis ganda dibuktikan dengan kenaikan jarak antar lapisan hidroksi lapis ganda seperti pada sudut difraksi 18° yang mengalami kenaikan jarak antar lapisan dari 4,785 Å menjadi 4,838 Å. Hasil karakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR cukup menunjukkan proses inseri yang baik. Selanjutnya hidroksi lapis ganda Ca/Al terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ diaplikasikan sebagai katalis desulfurisasi dibenzotiofen dengan menghasilkan keadaan optimum waktu reaksi selama 45 menit pada temperatur 50°C dengan berat katalis sebanyak 0,05 g dan hidrogen peroksida sebanyak 4 mL.

Kata kunci : hidroksi lapis ganda, polioksometalat, proses inseri, dibenzotiofen, desulfurisasi

Kutipan : 47 (1970-2017)

SUMMARY

DESULFURIZATION OF DIBENZOTIOFENE USING Ca/Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDE INSERTED BY POLYOXOMETALATE $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Getari Kasmiarti : Supervised by Dr. Muhammad Said, M.T and Aldes Lesbani, Ph.D

Departement Of Chemistry, Faculty of Mathematics And Natural Sciences, Sriwijaya University

x + 120 Pages, 11 Tables, 11 Pictures, 24 Attachments

The insertion of Ca/Al layered double hydroxide with polyoxometalate $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was performed by comparison (1: 1). The insertion compounds were characterized using spectrophotometer FT-IR and XRD. Layered double hydroxide inserted by polyoxometalate compound is used as catalyst for desulfurization of dibenzothiophene. The result of characterization using XRD with ratio (1: 1) shows the successful insertion of $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ compound with layered double hydroxide that sustain the increasing distance between layers from 4,785 Å to 4,838 Å at 18° diffraction angle. The result of characterization using FT-IR spectrophotometer simply indicate a good insertion process. Furthermore, the Ca/Al layered double hydroxide inserted by $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ compound applied as desulfurization catalyst of dibenzothiophene by generating optimum conditions such as reaction time for 45 minutes at 50 °C with 0.05 g amount of catalyst and 4 mL of hydrogen peroxide.

Keywords : layered double hydroxide, polyoxometalate, insertion, dibenzothiophene, desulfurization

Cititations : 47 (1970-2017)

DAFTAR ISI

| | Halaman |
|---|----------|
| HALAMAN JUDUL..... | i |
| HALAMAN PENGESAHAN..... | ii |
| HALAMAN PERSETUJUAN..... | iii |
| PERNYATAAN KEASLIAN KARYA ILMIAH..... | iv |
| LEMBAR PERSEMBAHAN..... | v |
| KATA PENGANTAR..... | vi |
| SUMMARY | vii |
| RINGKASAN | viii |
| DAFTAR ISI..... | ix |
| DAFTAR TABEL | xi |
| DAFTAR GAMBAR | xii |
| DAFTAR LAMPIRAN | xiii |
| BAB I. PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1 Latar Belakang | 1 |
| 1.2 Rumusan Masalah..... | 2 |
| 1.3 Tujuan Penelitian..... | 3 |
| 1.4 Manfaat Penelitian..... | 3 |
| BAB II. TINJAUAN PUSTAKA | |
| 2.1 Desulfurisasi | 4 |
| 2.2 Hidroksi Lapis Ganda/ <i>Layer Double Hydroxide</i> (LDH) | 5 |
| 2.3 Senyawa Polioksometalat | 6 |
| 2.3.1 Struktur Senyawa Polioksometalat..... | 9 |
| 2.3.2 Struktur Keggin | 10 |
| 2.3.3 Sifat Keasaman, Katalitik, dan Stabilitas Termal Senyawa Polioksometalat | 10 |
| 2.3.4 Senyawa Polioksometalat dengan Pengembangan..... | 10 |
| 2.4 Katalis..... | 11 |
| 2.5 Minyak Bumi..... | 12 |
| 2.6 Karakterisasi | 12 |

| | | |
|---------------------------------------|--|----|
| 2.6.1 | Spektrofotometer FT-IR | 12 |
| 2.6.2 | X-Ray Difraktometer (XRD) | 14 |
| 2.6.3 | Kromotografi Gas | 15 |
| BAB III. METODOLOGI PENELITIAN | | |
| 3.1 | Waktu dan Tempat..... | 17 |
| 3.2 | Alat dan Bahan | 17 |
| 3.3 | Prosedur Penelitian | 17 |
| 3.3.1 | Sintesis Hidroksi Lapis Ganda | |
| 3.3.2 | Sintesis Senyawa Kluster Logam Oksigen H ₄ [α -SiW ₁₂ O ₄₀] \cdot nH ₂ O dan Karakterisasinya | 18 |
| 3.3.3 | Insersi Material berupa Hidroksi Lapis Ganda Ca/Al dengan Senyawa Polioksometalat H ₄ [α - SiW ₁₂ O ₄₀] \cdot nH ₂ O dan Karakterisasinya | 19 |
| 3.3.4 | Desulfurisasi Senyawa Dibenzotiopen (DBT) | 19 |
| 3.4.1 | Pengaruh Waktu Reaksi..... | 19 |
| 3.4.2 | Pengaruh Berat Katalis | 20 |
| 3.4.3 | Pengaruh Temperatur..... | 20 |
| 3.4.4 | Pengaruh Jumlah H ₂ O ₂ | 20 |
| 3.4 | Uji Heterogenitas | 21 |
| 3.5 | Uji Penggunaan Kembali Katalis | 21 |
| 3.6 | Studi Struktur dan Stabilitas Hidroksi Lapis Ganda Ca/Al Terinsersi K ₄ [α -SiW ₁₂ O ₄₀] \cdot nH ₂ O Setelah Proses Katalisis..... | 22 |
| 3.7 | Analisis Data..... | 22 |
| BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN | | |
| 4.1 | Karakterisasi material dan K ₄ [α -SiW ₁₂ O ₄₀] \cdot nH ₂ O menggunakan analisis Spektrofotometer FT-IR | 23 |
| 4.2 | Karakterisasi material dan K ₄ [α -SiW ₁₂ O ₄₀] \cdot nH ₂ O menggunakan difraksi sinar-X | 25 |
| 4.3 | Proses Desulfurisasi Dibenzotiopen..... | 28 |
| 4.3.1 | Pengaruh Waktu Reaksi..... | 28 |
| 4.3.2 | Pengaruh Berat Katalis | 30 |

| | |
|---|----|
| 4.3.3 Pengaruh Temperatur..... | 31 |
| 4.3.4 Pengaruh Jumlah H ₂ O ₂ | 33 |
| 4.4 Penggunaan Kembali Katalis..... | 34 |
| 4.5 Uji Heterogenitas | 41 |
| BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN | |
| 5.1 Kesimpulan..... | 43 |
| 5.2 Saran | 43 |
| DAFTAR PUSTAKA | 44 |
| LAMPIRAN | 48 |

DAFTAR GAMBAR

| | Halaman |
|---|---------|
| Gambar 1. Senyawa organosulfur dalam bahan bakar fosil dari minyak bumi | 4 |
| Gambar 2. Struktur polioksometalat | 8 |
| Gambar 3. Skema kerja difraksi sinar-X..... | 14 |
| Gambar 4. Komponen alat kromatografi gas | 15 |
| Gambar 5. Pola difraksi sinar-X (a) Senyawa polioksometalat $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ (b) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al (c) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C (d) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C yang terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ | 23 |
| Gambar 6. Spektrum FT-IR (a) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al (b) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C (c) Senyawa polioksometalat $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ (d) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ | 35 |
| Gambar 7. Pola difraksi sinar-X (a) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C sebelum reaksi desulfurisasi (b) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C sesudah reaksi desulfurisasi | 36 |
| Gambar 8. Pola difraksi sinar-X (a) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C sebelum reaksi desulfurisasi (b) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C sesudah reaksi desulfurisasi | 38 |

- Gambar 9. Spektrum FT-IR (a) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C sebelum reaksi desulfurisasi (b) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C sesudah reaksi desulfurisasi 39
- Gambar 10. Spektrum FT-IR (a) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ sebelum reaksi desulfurisasi (b) Material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ sesudah reaksi desulfurisasi..... 41
- Gambar 11. Grafik uji heterogenitas katalis hidroksi hidroksi lapis ganda Ca/Al dan hidroksi hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 41

DAFTAR LAMPIRAN

| | Halaman |
|--|---------|
| Lampiran 1. Data digital difraksi sinar-X senyawa polioksometalat $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ | 49 |
| Lampiran 2. Data digital difraksi sinar-X material hidroksi lapis ganda Ca/Al | 50 |
| Lampiran 3. Data digital difraksi sinar-X material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C | 51 |
| Lampiran 4. Data digital difraksi sinar-X material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ | 52 |
| Lampiran 5. Data digital difraksi sinar-X material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C sesudah reaksi desulfurisasi dibenzotiofen | 53 |
| Lampiran 6. Data digital difraksi sinar-X material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ sesudah reaksi desulfurisasi dibenzotiofen | 54 |
| Lampiran 7. Data digital spektrum FT-IR material hidroksi lapis ganda Ca/Al | 55 |
| Lampiran 8. Data digital spektrum FT-IR material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C | 56 |
| Lampiran 9. Data digital spektrum FT-IR senyawa polioksometalat $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ | 57 |
| Lampiran 10. Data digital spektrum FT-IR material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ | 58 |
| Lampiran 11. Data digital spektrum FT-IR material hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C sesudah reaksi desulfurisasi dibenzotiofen | 59 |
| Lampiran 12. Data digital spektrum FT-IR material hidroksi lapis | |

| | | |
|--------------|--|----|
| | ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ sesudah reaksi desulfurisasi dibenzotiofen | 60 |
| Lampiran 13. | Kromatogram Pelarut dan Dibenzotiofen..... | 61 |
| Lampiran 14. | Kromatogram waktu reaksi 0 jam – 1 jam reaksi desulfurisasi DBT dengan katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C..... | 62 |
| Lampiran 15. | Kromatogram waktu reaksi 0 jam- 0,75 jam reaksi desulfurisasi DBT dengan katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 64 |
| Lampiran 16. | Kromatogram berat katalis 0,05 g-0,3 g reaksi desulfurisasi DBT dengan katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C..... | 66 |
| Lampiran 17. | Kromatogram berat katalis 0,05 g-0,3 g reaksi desulfurisasi DBT dengan katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 72 |
| Lampiran 18. | Kromatogram temperatur 40-70 °C reaksi desulfurisasi DBT dengan katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C..... | 78 |
| Lampiran 19. | Kromatogram temperatur 40-70 °C reaksi desulfurisasi DBT dengan katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 84 |
| Lampiran 20. | Kromatogram hidrogen peroksida 1-5 mL reaksi desulfurisasi DBT dengan katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C..... | 90 |
| Lampiran 21. | Kromatogram hidrogen peroksida 1-5 mL reaksi desulfurisasi DBT dengan katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa polioksomtelat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 98 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Lampiran 22. | Kromatogram penggunaan kembali katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C | 107 |
| Lampiran 23. | Kromatogram penggunaan kembali katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan pemanasan 800 °C terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}].nH_2O$ | 112 |
| Lampiran 24. | Kromatogram uji heterogenitas | 117 |

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Desulfurisasi adalah reaksi kimia yang melibatkan pemisahan belerang dari suatu molekul. Pada minyak bumi desulfurisasi merupakan proses menghilangkan sulfur. Minyak bumi mengandung hidrokarbon berupa alkana, sikloalkana, dan sedikit aromatik. Minyak bumi juga mengandung senyawaan non karbon terutama sulfur, senyawa nitrogen, oksigen dan garam-garam anorganik. Apabila bahan bakar berbahan dasar minyak bumi mengandung sulfur seperti benzotiofen, dibenzotiofen, 4-metil dibenzotiofen, dan 4,6-dimetil dibenzotiofen maka emisi yang dihasilkan dapat mencemari udara sehingga perlu dihilangkan (Bui *et al*, 2017).

Berbagai upaya telah dilakukan untuk menghilangkan kandungan sulfur yang terdapat dalam minyak bumi, antara lain dengan metode *hydrodesulfurization*, *biodesulfurization*, dan *oxidative desulfurization*. Metode *oxidative desulfurization* (ODS) memiliki kelebihan dibandingkan dua metode lainnya yaitu dapat menghilangkan sulfur pada fase cair dan pada temperatur dan tekanan sedang. Metode ODS telah banyak digunakan diantaranya menggunakan katalis silika mesopori dan juga menggunakan katalis dari tungsten. Hingga saat ini metode *oxidative desulfurization* dengan prinsip katalitik oksidasi terus dikembangkan (Ashgar *et al*, 2010). Gong, (2010) menggunakan *diammonium molybdophosphoric acid* $[(\text{NH}_4)_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]$ sebagai katalis dengan struktur keggin untuk nitrasi benzen dalam fase cair.

Faktor utama yang mempengaruhi proses ODS adalah katalis. Pada penelitian ini hidroksi lapis ganda yang terinsersi senyawa polioksometalat diaplikasikan sebagai katalis. Penggunaan hidroksi lapis ganda sebagai katalis melalui proses penukaran ion (Xue *et al*, 2008). Akan tetapi, pemanfaatan hidroksi lapis ganda masih perlu dimodifikasi untuk memperbesar luas permukaannya sehingga dapat menjadi katalis yang efektif. Beberapa contoh lain katalis yang digunakan pada metode ODS diantaranya katalis silika mesopori dan katalis dari tungsten.

Hidroksi lapis ganda Ca/Al terinsersi senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ akan digunakan sebagai katalis dalam proses desulfurisasi dibenzotiofen. Katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al terinsersi makroanion senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ dan dikarakterisasi untuk mengetahui sifat strukturnya menggunakan spektrofotometer FT-IR dan analisis XRD. Parameter-parameter yang diteliti pada proses katalisis meliputi: waktu reaksi, berat katalis, jumlah H_2O_2 , dan temperatur reaksi.

1.2 Rumusan Masalah

Minyak bumi (*crude oil*) merupakan minyak bumi mengandung senyawa non karbon terutama sulfur seperti dibenzotiofen. Dibenzotiofen dapat dihilangkan melalui proses desulfurisasi *oxidative desulfurization* (ODS) menggunakan katalis. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa penggunaan katalis sangat berpengaruh terhadap hasil konversi dibenzotiofen. Salah satu katalis yang menarik untuk digunakan dalam ODS yakni hidroksi lapis ganda. Hidroksi lapis ganda Ca/Al merupakan mineral hasil sintesis di laboratorium. Dalam pemanfaatannya sebagai katalis masih banyak kendala karena jarak antar lapisan yang kecil. Modifikasi terhadap hidroksi lapis ganda dapat dilakukan untuk meningkatkan jarak antar lapisan dan luas permukaannya. Salah satu metode yang digunakan yakni melalui proses insersi. Proses insersi dapat menggunakan atom-atom baik berukuran kecil maupun besar, untuk keefektifan insersi maka anion berukuran besar sangat baik untuk digunakan. Polioksometalat merupakan salah satu anion berukuran besar. Pada penelitian ini akan digunakan polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ dalam proses modifikasi hidroksi lapis ganda. Hidroksi lapis ganda terlebih dahulu disintesis, selanjutnya diinsersi dengan senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ yang diharapkan mampu meningkatkan jarak antar lapis yang ditunjukkan dari data karakterisasi spektrofotometer FT-IR dan analisis XRD. Diharapkan hidroksi lapis ganda yang terinsersi dapat digunakan secara efektif dalam proses desulfurisasi dibenzotiofen. Selain itu, waktu reaksi, berat katalis, temperatur reaksi, dan jumlah H_2O_2 juga mempengaruhi keefektifan katalis dalam proses desulfurisasi dibenzotiofen.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Menginsersi hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ dan karakterisasinya menggunakan spektrofotometer FT-IR, dan analisis XRD.
2. Mendapatkan kondisi optimum proses desulfurisasi senyawa dibenzotiofen menggunakan metode ODS dengan katalis hidroksi lapis ganda Ca/Al terinsersi $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ melalui variasi waktu reaksi, berat katalis, jumlah H_2O_2 , dan temperatur reaksi.
3. Mempelajari perbandingan struktur hidroksi lapis ganda Ca/Al terinsersi $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ sebelum dan sesudah reaksi desulfurisasi dengan analisis FT-IR dan analisis XRD.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi proses insersi hidroksi lapis ganda Ca/Al dengan senyawa polioksometalat $K_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ dan aplikasinya sebagai katalis desulfurisasi benzotiofen dalam upaya mengurangi kadar sulfur dalam minyak bumi.

DAFTAR PUSTAKA

- Abadi, G., Joshaghani, M., Rafiee, E. 2017. Oxidative Desulfurization of Diesel by Potato Based-carbon as Green Support for $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$: Efficient Composite Nanorod Catalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*. 1(1): 1-38.
- Abeyasinghe, S. 2012. Keggin-Type Aluminum Nano Clusters: Synthesis, Structural Characterization and Environmental Implications. *Theses and Desertation*. United State: University of Iowa.
- Al-Hasmi, AB., Al-Wahabbi, T., Mjali, F., Rahma, W. 2017. Polymeric-Based Deep Eutectic Solvents for Effective Extractive Desulfurization of Liquid Fuel at Ambient Conditions. *Chemical Engineering Journal*. 1(1): 1-32.
- Amani, K., and Maleki, F., 2007. Catalytic Effects of Some Keggin-Type Heteropoly Acids and Polyoxometalate on Selective Nitration.
- Asghar, M.D., Sobati, M.A., and Shahrokhi, M. 2010. Liquid-Liquid Extraction of Oxidized Sulfur-Containing Compounds of Non-Hydrotreated Kerosene. *Fuel Processing Technology*. 10(1): 1-9.
- Bernado, M., Moreira, F., and Riberio, C. 2017. Synthesis and Characterization of Eco-friendly Ca-Al-LDH Loaded with Phosphate for Agricultural Applications. *Applied Clay Science*. 13(7): 143-150.
- Bui, T., Nguyen, D., Ho, V., Thanh, D., Uong, N. 2017. Synthesis, Characterization and Application of Some Non-halogen Ionic Liquids as Green Solvents for Deep Desulfurization of Diesel Oil. *Fuel*. 19(3): 56-61.
- Chang, R. 2010. *Chemistry 10th Edition*. New York: McGraw-Hill Companies Inc.
- Chen, H., Sun, Y., Ruan, X., Zhu, M., Zhang, J., Zhou, J., Xu, Y., Liu, J., Qian, G. 2016. Advanced Treatment of Stabilized Landfill Leachate after Biochemical Process with Hydrocalumite Chloride (Ca/Al-Cl LDH). *Bioresource Technology*. 1(1): 1-25.
- Derrick, M.R., Stulik, D., and Landry, J.M. 1999. *Infrared Spectroscopy in Conversation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- Dolidovich, I., Palkovits, R., 2015. Structure Performance Corelation of Mg/Al Hydrotalcite Catalysis for the Isomeration of Glucose Into Fructose. *Journal of Chemistry*. 92(7) : 1234-1239 .
- Firmansyah, M., and Mirzan, P. 2015. Application of TiO_2 -Zeolite Photocatalyst To Reduce Intensity Of Tartrazine Dye Using Photocatalytic Method. *Jurnal of Natural Science*. 4(1) : 10-16.

- Gong, S., Liu, L., Cui, Q., Ding, J. 2010. Liquid Phase Nitration of Benzene Over Supported Ammonium Salt of 12-molybdophosphoric Acid Catalysts Prepared by Sol-gel Method. *Journal of Hazardous Materials*. 1(78): 404-408.
- Grandos-Reyes, J., Salagre, P., and Casteros, S. 2017. Effect of The Preparation Conditions on The Catalytic Activity of Calcined Ca/Al-layered Double Hydroxides of The sythesis of Glycerol Carbonate. *Applied Catalysis A: General*. 9(10): 536.
- Grineval, E., Xavier, R., Anne, B., Elise Barrier., Francois, D., Philippe, S., Jean-M B., and Frederic, L. 2010. Controlled Interaction between Anhydrous Keggin-Type Heteropolyacids and Silica Support: Preparation and Characterization of Well-Defined Silica-Supported Polyoxometalate Species. *Journal Physical.Chemistry*. 1(14): 19024-19034.
- Gunawan dan Azhari., 2011. *Karakterisasi Spektrometri IR dan Scanning Electron Microscopy (SEM) Sensor Gas dari Bahan Polimer Polyethelyn Glycol (PEG)*. UMK: Medan.
- Halim. 2004. Proses Desulfurisasi Minyak Solar dengan Metode Presipitasi. *Journal Of Chemistry*.1(8): 59-65.
- Handayani, S., Kusuma,C, W., dan Budiasih, K, S., 2014. Pengaruh Variasi Rasio Mg/Al pada Sintesis Hidrotalsit dengan Metode Korespitasi Hidrotermal. *Journal Pelenitian Saintek*.19(1) : 75-87.
- Hites, R.A., and Biemann, K. 1970. Spectrophotometer FT-IR. *Journal of Analytical Chemistry*. 4(2):, 855-860.
- Jamalludin, K. 2010. Sintesis dan Karakterisasi Biokompatibilitas Si:Ca₁₀(PO₄)₆(Oh)₂. *Skripsi*. FMIPA Universitas Haluoleo.
- Kim, H.J., Chu, Y.H., Moon, J.H., Han, H.S., and Shul, Y.G. 2009. Preparation of Heteropoly Acid Entraped in Nano Silica Matrix. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Journal*. 37 (1): 131-134.
- Kozhevnikov and Ivan. V. 2002. *Catalysis for Fine Chemical Synthesis Catalysis by Polyoxometalate*. United Kingdom: University of Liverpool.
- Llewelyn, P. 2011. Supported Heteropoly Acids for Acid Catalysed Reactions. *Thesis and Disertation*. ProQuest LCC : United State.
- Lesbani, A., Kawamoto, R.,Uchida, S., and Mizuno, N. 2008. Control of Structures and Sorption Properties of Ionic Crystal of A₂[Cr₃O(OOCC₆H₅)₆(H₂O)₃]₄(a-SiW₁₂O₄₀) (A= Na, K, Rb, NH₄, Cs, TMA). *Inorganic Chemistry*. 47(8): 3349-57.
- Muharami, L. 2012. Penentuan Kadar Kolesterol dengan Metode Kromatografi Gas. *Agrointek*. 1(5): 28-32.
- Mulja, M., and Suherman. 1995. *Analisa Instrumental*. Bandung: Erlangga.

- Ohlin, C.A., Rustad, J.R., and Casey, W.H. 2014. The Energetics of Isomerisation in Keggin-Series Aluminate Cations. *Royal Society of Chemistry*. 4(3): 14533-14536.
- Okuhara, T., Noritaka, M., and Makoto, M. 2001. Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. *Advance in Catalysis*. 4(1): 129-131.
- Okuhara, Toshio and Teruyuki Nakato., 1998. Catalysis by Porous Heteropoly Compounds. *Catalysis Surveys from Japan*. 2(1): 31-44.
- Putaj, P. 2012. Applications of Polyoxometalate in Heterogenous Catalysis. *HAL Archives-Ouvertes*. 11(6): 110-161.
- Qu, J., Zhong, L., Li, Z., Chen, M., Zhang, Q., Liu, X. 2016. Effect of Anion Addition on Syntheses of Ca-Al Layered Double Hydroxide Via A Two-step Mechanochemical Process. *Journal of Applied Clay Science*. 1 (1): 267-270.
- Rafiee, E., and Shahbazi, F. 2006. One-pot Synthesis of Dihydropyrimodones Using Silica-Supported Heteropoly Acid as An Efficient and Reusable Catalyst: Improved Protocol Condition For The Biginelli Reaction. *Journal of Molecular Catalysis .A: Chemical*. 2(5): 57-61.
- Safa, M., AL-Marjen, R., Al-Shamary, T., Park, J., Ma, X. 2017. Removal of Sulfone Compounds Formed in Oxidative Desulfurization of Middle Distillate. *Fuel*. 1(1): 123-128.
- Santhakumar, M., Sivalingam, S., Dharmapal, D., Sadras, RS. 2017 Characterization of Dioxygenases and Biosurfactants Produced by Crude Oil Degrading Soil Bacteria. *Brazilian Journal of Microbiology*. 1 (1): 111-441.
- Sharma, N., 2014. Synthesis, Characterization and Applications of Heteropolyacid Salts as Potentiometric Sensors and Catalyst. *Theses and Disertation*, Maharishi Markandeshwer University.
- Shiraishi, Y., Taki, Y., Hirai, T., and Komasaawa. 2001. A Novel Desulfurization Process For Fuel Oils Based on the Formation and Subsequent Precipitation of S-Alkylsulfonium Salts, 1. Light Oil Feedstocks. *Indonesia English. Chemistry. Res*. 4(1): 1213-1224.
- Sudjadi. 1986. *Metode Pemisahan*. Yogyakarta: Kanisius.
- Tamboesai, ME. 2012. Kajian Geokimia Molekular Minyak Bumi Sumur Produksi Duri, Langgak dan Minas, RIAU. *Prosiding Seminar Nasional*. Riau: Universitas Riau.
- Trakanpurk, W., and Rujiraworawut, K. 2009. Oxidative Desulfurization of Gas Oil by Polyoxometalates Catalysts. *Fuel Processing Technology*. 9(1): 411-414.

- Wang, D., Dian, E.W., Amino, H., Okata, K., Ishihara, A., and Kabe, T. 2003. Oxidative Desulfurization of Fuel Oil. Part 1. Oxidation of Dibenzothiophenes Using tert-Butyl Hydroperoxide. *Applied Catalysis. A: General*. 25 (3): 91-99.
- Wang, R., Zhang, G., and Zhao, H. 2010. Polyoxometalates as Effective Catalyst for Deep Desulfurization of Diesel Oil. *Catalysis Today*. 14(9): 117-121.
- Warren, E. 1969. *X-Ray Diffraction, Addition-Wesley Public*: Messachssuset.
- Xue, L., Yang, X., Guo, Y., and Maynurdader. 2008. Preparation of Mesoporous Polyoxometalate-talantum Pentoxide Composite Catalyst For Efficient Esterification of Fatty Acid. *Catalysis Communications*. 9 (1): 1607-1611.
- Yang, H., Jiang, B., Sun, Y., Zhang, L., Huang, Z., Na, Y., 2017. Heterogeneous Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel Catalyzed by Mesoporous Polyoxometallate-based Polymeric Hybrid. *Journal of Hazardous Materials*. 1 (1): 1-32.
- Yang, S., Huang, Y., and Li Yu., 2011. Catalytic Application of $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ in Synthesis of Acetals and Ketals. *Advanced Materials Research*, 284-286 : 2374-2379.
- Zeng, X., Xiao, X., Li, Y., Chen, J., Wang, H. 2017. Deep Desulfurization of Liquid Fuels with Molecular Oxygen through Graphene Photocatalytic Oxidation. *Applied Catalysist*. 1 (1): 1-35.
- Zhou, H., Mao, N., Keeling, J., Zhang, H., Chen, L., Jin, C., Zhu, T., Tong, S., Yu, H. 2017. Tracked Changes of Dolomite Into Ca-Mg-Al Layered Double Hydroxide. *Journal of Applied Clay Science*. 1 (1): 1-12.