

UJI AKTIVITAS KATALITIK CoMo/USY PADA REAKSI DEOKSIGENASI 4-METOKSI FENOL DALAM REAKTOR BATCH

CATALYTIC ACTIVITY CoMo/USY ON DEOXYGENATION REACTION OF 4-METHOXYPHENOL IN BATCH REACTOR

Khoirina Dwi Nugrahaningtyas^{a*}, Irma Fadhila Putri^a, Eddy Herald^a

^aProgram Studi Kimia, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami 36 A, Kentingan Surakarta 57126 telp. (0271) 663375

* email: khoirina@mipa.uns.ac.id

DOI : 10.20961/alchemy.v13i1.2378

Received 2 December 2016, Accepted 11 March 2017, Published online 11 March 2017

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh jenis katalis CoMo/USY dan waktu terhadap produk pada reaksi deoksigenasi 4-metoksi fenol. Jenis katalis yang digunakan adalah CoMo/USY, Co-Mo/USY, dan Mo-Co/USY. Produk yang terbentuk dianalisis menggunakan kromatografi gas (GC) dan kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS). Aktivitas katalis Co-Mo/USY lebih tinggi daripada CoMo/USY, dan Mo-Co/USY, dilihat dari nilai rendemen total dan selektivitasnya. Katalis Co-Mo/USY mengalami peningkatan rendemen total yang signifikan (dari 3,71 % menjadi 9,41 %) seiring berjalannya waktu. Katalis Co-Mo/USY memiliki selektivitas tertinggi terhadap produk 1,4-dimetoksi benzena saat waktu reaksi 1 jam (0,92 %) dan selektivitas terhadap produk 1,4-dihidroksi benzena saat 2 jam (0,43 %).

Kata kunci: aktivitas katalitik, deoksigenasi, katalis CoMo/USY, 4-metoksi fenol.

ABSTRACT

This research was conducted to study the effect of catalyst type of CoMo/USY and the reaction time on the deoxygenation reaction of 4-methoxyphenol. The catalyst type used were CoMo/USY, Co-Mo/USY, and Mo-Co/USY. The product was analyzed by gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The activity of the Co-Mo/USY catalyst is higher than CoMo/USY and Mo-Co/USY, it can be seen from the value of total yield and the selectivity. The Co-Mo/USY catalysts shows a significant increasing on the total yield percentage (from 3.71 % to 9.41 %) during catalytic testing. The Co-Mo/USY catalyst has a highest selectivity toward 1,4-dimethoxybenzene product when the reaction time was one hour (0.92 %) and selectivity toward 1,4-dihydroxybenzene when reaction time two hours (0.43 %).

Keywords: catalytic activity, deoxygenation, the CoMo/USY catalyst, 4-methoxyphenol

PENDAHULUAN

Biomassa merupakan salah satu sumber energi terbarukan yang ketersediaannya sangat melimpah khususnya di Indonesia. Biomassa dapat berasal dari kotoran hewan, limbah pertanian, limbah rumah tangga, dan limbah industri. Produk biomassa telah banyak diteliti, salah satunya yaitu *bio-fuel* (González-Borja and Resasco, 2011). *Bio-fuel* tidak dapat langsung digunakan sebagai bahan bakar, karena masih terdapat banyak senyawa berupa alkohol, aldehida, sulfur dan oksigen. Kandungan tertinggi dalam *bio-fuel* adalah oksigen (30-40 %), hal ini menimbulkan ketidakstabilan panas dan viskositas yang tinggi, serta nilai pemanasan yang rendah (Mortensen *et al.*, 2011). Oleh karena itu agar diperoleh kualitas produk bahan bakar yang baik perlu dilakukan suatu proses deoksigenasi, yaitu reaksi penghilangan oksigen pada reaktan (Fisk *et al.*, 2009). Kandungan *bio-fuel* sangat kompleks sehingga untuk mempelajari reaksi deoksigenasi dibutuhkan senyawa model seperti 4-metoksi fenol sebagai umpan, yang mampu mewakili senyawa sebenarnya. Senyawa 4-metoksi fenol memiliki gugus fungsi hidroksi dan metoksi (Mora *et al.*, 2014; Hong *et al.*, 2014).

Penggunaan katalis pada proses deoksigenasi berguna untuk menghilangkan ikatan C-O pada senyawa aromatik (Jin *et al.*, 2014). Peneliti Viljava *et al.* (2000) telah melakukan reaksi deoksigenasi anisol menggunakan katalis CoMo/Al₂O₃, dihasilkan rendemen produk total yaitu 96,8 %. Sementara Li *et al.* (2011) melakukan uji katalitik deoksigenasi anisol menggunakan katalis NiMo/Al₂O₃, diperoleh rendemen produk total sebesar 95 %. Hal ini menunjukkan bahwa katalis NiMo/Al₂O₃ aktivitasnya lebih rendah daripada CoMo/Al₂O₃. Berdasarkan penelitian yang dilakukan Mora *et al.* (2014) tersebut, berhasil diperoleh produk bebas oksigen yaitu benzena, dan sikloheksana.

Sementara itu, Jongerius *et al.* (2012), memaparkan bahwa katalis CoMo/Al₂O₃ memberikan aktivitas deoksigenasi lignin yang tinggi. Namun pengemban Al₂O₃ memiliki aktivitas katalitik yang rendah dibanding *Ultra Stable Y-Zeolite* (USY) pada reaksi desulfurisasi pada tiofen (Rawat *et al.*, 2010). Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan katalis CoMo/USY (koimpregnasi), Co-Mo/USY dan Mo-Co/USY (impregnasi berurutan).

Katalis CoMo/USY (koimpregnasi) yaitu katalis yang dipreparasi dengan cara memasukkan logam Co dan Mo ke dalam pengemban USY dalam waktu yang bersamaan. Sementara Co-Mo/USY (impregnasi berurutan) yaitu katalis yang dipreparasi dengan cara memasukkan logam secara berurutan ke dalam pengemban USY sesuai penelitian

Rachmadani (2016). Ketiga jenis katalis tersebut memiliki karakter yang berbeda, seperti yang terdapat pada Tabel 2. Menurut Osakoo *et al.* (2015), bahwa katalis hasil preparasi secara impregnasi terpisah yang mempunyai luas permukaan lebih tinggi ($473 \text{ m}^2/\text{g}$) dan mampu menghasilkan produk lebih banyak dibandingkan katalis koimpregnasi ($397 \text{ m}^2/\text{g}$).

Logam Co mempunyai daya adsorpsi dan desorpsi tidak terlalu kuat sehingga cocok untuk reaksi hidrogenasi (Annisa, 2012). Logam Mo bertindak sebagai sisi asam Brönsted yang dapat mengaktifkan C-O (Wang *et al.*, 2011) sehingga cocok untuk reaksi deoksigenasi (Kubicka *et al.*, 2010). Situs asam dari USY berfungsi sebagai situs aktif sehingga gabungan antara logam dengan USY akan menghasilkan katalis bersifat multifungsional (Nugrahaningtyas, 2014).

Temperatur dan waktu mempengaruhi konversi dan stabilitas katalis dalam reaksi. Berdasarkan penelitian Viljava *et al.* (2000) pada reaksi deoksigenasi fenol dan anisol menggunakan katalis CoMo/Al₂O₃, temperatur yang menghasilkan konversi tertinggi adalah 300 °C, yaitu sebesar 71,9 % dan 96,8 %. Menurut Hong *et al.* (2014) semakin lama waktu (0 - 150 menit) reaksi deoksigenasi metoksi fenol menggunakan katalis Pd/Al₂O₃ serta reaktor *batch* produk sikloheksana semakin besar. Sementara menurut Won *et al.* (2015) semakin lama waktu (30 - 180 menit) reaksi deoksigenasi metoksi fenol, maka produk sikloheksana semakin besar. Reaksi katalitik dengan sistem *batch* (Larabi *et al.*, 2016; Aqsha *et al.*, 2014), memiliki biaya yang lebih murah dan pengoperasiannya lebih sederhana dibanding reaktor alir. Oleh karena itu, maka dilakukan uji aktivitas katalitik pada reaksi deoksigenasi 4-metoksi fenol dengan variasi jenis katalis CoMo/USY, Co-Mo/USY, Mo-Co/USY yang berbeda metode pembuatannya dan waktu dalam reaktor *batch*.

METODE PENELITIAN

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor *batch autoclave*, *termocontrol*, dan *venoject*. Instrumen yang digunakan adalah GC Shimadzu dan GCMS-QP2010S Shimadzu. Bahan yang digunakan adalah USY yang berasal dari Tosoh Corporation Jepang, *Ammonium heptamolybdate tetrahydrate* [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O] p.a Merck, *Cobalt (II) nitrate hexahydrate* [Co(NO₃)₂.6H₂O] p.a Merck, senyawa model 4-metoksi fenol (Fluka), gas N₂ dari PT. Samator Surabaya, dan aseton p.a Merck. Preparasi Katalis Koimpregnasi CoMo/USY dan impregnasi terpisah Co-Mo/USY, Mo-Co/USY sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Rachmadhani (2016).

Uji Aktivitas Deoksigenasi

Uji katalis deoksigenasi dilakukan dengan mengoven terlebih dahulu katalis sebelum digunakan selama 3 jam dengan temperatur 110 °C. Katalis CoMo/USY sebanyak 0,5 g yang sudah dioven dan 7,75 g reaktan dimasukkan ke dalam kolom *autoclave*. Selanjutnya kolom *autoclave* dimasukkan ke dalam *furnace*. Kemudian reaktor dibersihkan terlebih dulu menggunakan gas N₂ (semua kran dibuka) selama 5 menit. Setelah 5 menit, kran 2 ditutup. Reaktor diisi gas N₂ hingga mencapai tekanan 1 bar. Lalu semua kran ditutup/dikunci, gas N₂ dilepas dari reaktor. Reaktor dipanaskan sampai suhu 300 °C, kemudian dibiarkan 60 menit. Setelah itu produk yang diperoleh, dianalisa dengan GC dan GC-MS. Prosedur yang sama untuk waktu 120 menit, katalis Co-Mo/USY, dan katalis Mo-Co/USY.

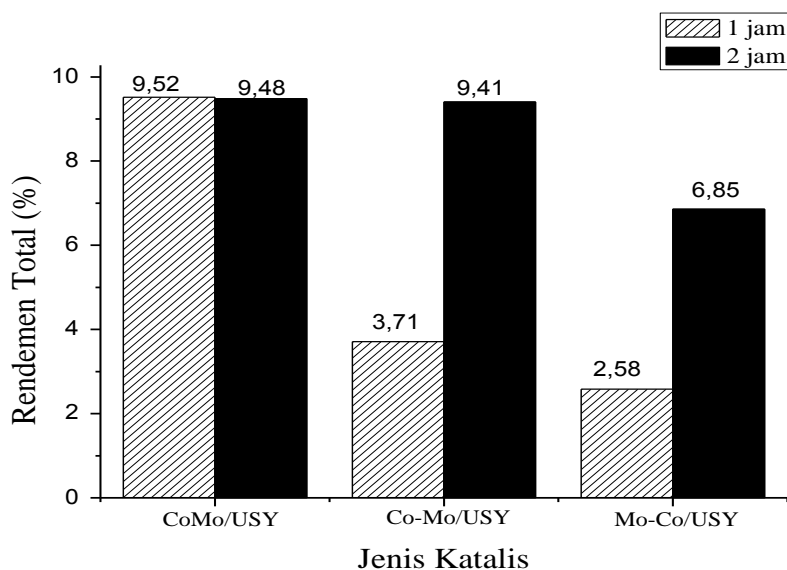
PEMBAHASAN

Rendemen Total

Berdasarkan hasil penelitian Hong *et al.* (2014), rendemen total metoksi fenol dengan katalis Pd/Al₂O₃ diperoleh data bahwa kondisi reaksi yang menghasilkan rendemen tertinggi dan produk sikloheksana terbanyak adalah saat temperatur 300 °C. Oleh karena itu, dipilih temperatur 300 °C untuk uji aktivitas katalis koimpregnasi dan impregnasi pada reaksi deoksigenasi 4-metoksi fenol. Menurut Kadarwati *et al.* (2010), aktivitas katalis menjadi lebih maksimal apabila terjadi interaksi yang relatif lama antara reaktan dengan katalis. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan variasi jenis katalis dengan waktu reaksi 1 dan 2 jam.

Berdasarkan Gambar 1, katalis CoMo/USY memiliki rendemen total tertinggi jika dibandingkan Co-Mo/USY dan Mo-Co/USY. Katalis CoMo/USY masih cukup stabil, dilihat dari nilai rendemen total dari 9,52 % (saat 1 jam) ke 9,48 % (saat 2 jam). Sementara katalis Co-Mo/USY (dari 3,71 % ke 9,41 %) dan Mo-Co/USY (dari 2,58 % ke 6,85 %) mengalami peningkatan aktivitas yang menandakan kedua katalis tersebut masih stabil.

Katalis Co-Mo/USY mengalami peningkatan nilai rendemen total yang signifikan dibanding katalis CoMo/USY dan Mo-Co/USY. Hal ini menandakan bahwa katalis impregnasi terpisah, khususnya katalis Co-Mo/USY merupakan katalis yang lebih baik dibanding katalis lain. Hubungan jenis katalis dengan rendemen total 4-metoksi fenol pada waktu 1 dan 2 jam disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Hubungan Jenis Katalis dengan Rendemen Total pada Temperatur 300 °C Selama 1 Jam (garis) dan 2 Jam (hitam).

Senyawa 4-metoksi fenol berbentuk padatan, dengan titik leleh 55 - 58 °C dan titik didih 234 - 243 °C. Oleh karena itu pada saat reaksi deoksigenasi 4-metoksi fenol perlu temperatur lebih tinggi. Hal ini menyebabkan kinerja katalis menjadi kurang maksimal dan menyebabkan hasil produk yang diperoleh sedikit untuk setiap jenis katalis.

Sesuai data pada Tabel 1, diperoleh bahwa produk yang terbentuk adalah 1,4-dihidroksibenzena dan 1,4-dimetoksibenzena.

Tabel 1. Selektivitas Produk Total 4-metoksi fenol saat 1 dan 2 jam.

Senyawa	Jenis Katalis					
	CoMo/USY		Co-Mo/USY		Mo-Co/USY	
	1 jam	2 jam	1 jam	2 jam	1 jam	2 jam
1,4-dimetoksi benzena	0,61	0,56	0,92	0,50	0,64	0,47
1,4-dihidroksi benzena	0,31	0,38	–	0,43	–	0,37

Tabel 2. Hasil Analisis Keasaman Total dan Luas Permukaan Katalis Sebelum Uji Aktivitas Katalitik oleh Rachmadhani (2016).

Katalis	Keasaman total (mmol/g)	Luas permukaan spesifik (m ² /g)	Partikel yang terkandung
Mo-Co/USY	8,304	437,782	Zeolit Y, CoO, CoMoO ₄ , Co
Co-Mo/USY	10,849	557,172	Zeolit Y, MoO ₃ , CoMoO ₄ , Co, Mo
CoMo/USY	11,206	497,004	Zeolit Y, CoMoO ₄ , CoMo

Seiring lamanya waktu reaksi, jenis produk yang dihasilkan untuk dua jenis katalis meningkat, adapun jenis produk dari katalis CoMo/USY yang diperoleh tetap. Katalis yang memiliki selektivitas produk tertinggi yaitu senyawa 1,4-dimetoksibenzena sebesar 0,92 %

pada saat 1 jam dan senyawa 1,4-dihidroksibenzena sebesar 0,43 % pada saat 2 jam adalah Co-Mo/USY.

Ketiga katalis mengalami penurunan selektivitas 1,4-dimetoksibenzena dan peningkatan 1,4-dihidroksibenzena. Hal ini berhubungan dengan nilai keasaman katalis pada Tabel 2, dimana keasaman yang tertinggi adalah katalis CoMo/USY yaitu sebesar 11,206 mmol/g. Apabila nilai keasaman kecil maka katalis hanya mampu melakukan transfer metil saja seperti yang terjadi pada katalis Co-Mo/USY dan Mo-Co/USY.

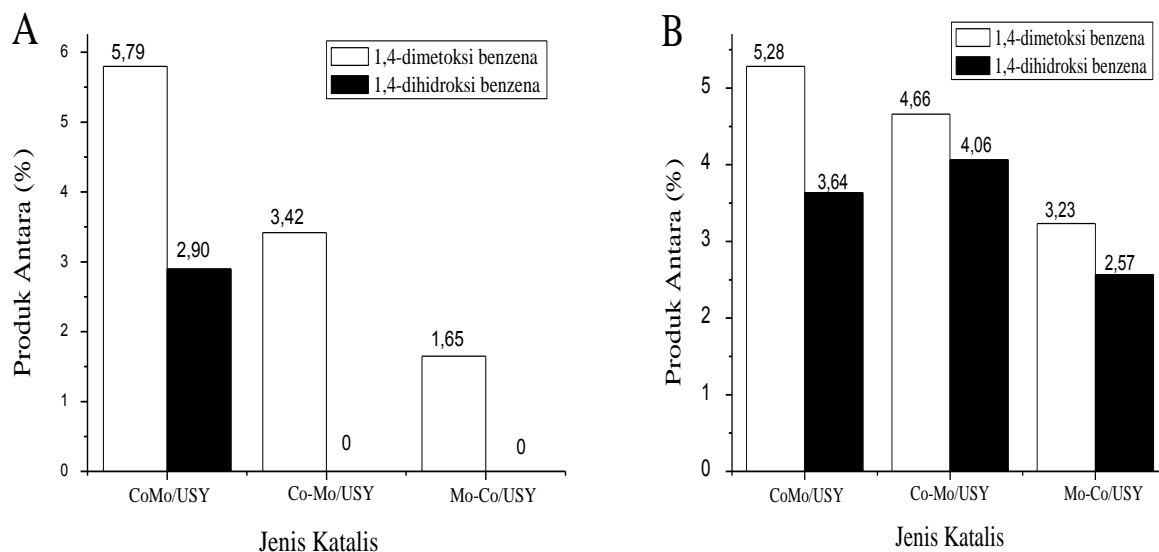
Selektivitas ini dipengaruhi oleh kandungan logam Co dan Mo yang digunakan. Jumlah logam Co dan Mo yang diembankan untuk setiap jenis katalis sama, namun jenis partikelnya berbeda. Oleh karena itu selektivitasnya produk yang terbentuk juga berbeda.

Produk yang dihasilkan masih mengandung oksigen, karena 4-metoksi fenol merupakan senyawa yang lebih stabil sehingga perlu energi dan temperatur yang tinggi. Senyawa 4-metoksi fenol mempunyai dua gugus oksigen yaitu metoksi dan hidroksi, serta salah satu gugusnya terletak pada posisi para yang membuatnya sulit untuk putus.

Reaksi deoksigenasi 4-metoksi fenol menggunakan gas N₂ ini didominasi oleh adanya transfer metil. Diperkirakan transfer metil ini dikatalisis oleh situs asam Brønsted dari pengemban USY. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Zhu *et al.* (2011), yang menyatakan bahwa transfer gugus metil pada reaksi deoksigenasi anisol dengan katalis Pt/Hbeta zeolit kemungkinan berlangsung pada situs asam Brønsted dari pengemban Hbeta zeolit.

Saat waktu reaksi 1 jam, yang mampu menghasilkan 1,4-dihidroksibenzena adalah katalis CoMo/USY. Rendemen produk 1,4-dimetoksibenzena tertinggi (5,79 % saat 1 jam dan 5,28 % saat 2 jam) juga dimiliki oleh katalis CoMo/USY. Namun untuk rendemen produk 1,4-dihidroksibenzena tertinggi saat waktu reaksi 2 jam dimiliki oleh katalis Co-Mo/USY yaitu sebesar 4,06 %. Rendemen produk pada 4-metoksi fenol disajikan pada Gambar 2.

Produk yang diperoleh pada senyawa umpan 4-metoksi fenol dengan ketiga katalis belum mampu menghasilkan produk bebas oksigen, hanya menghasilkan produk antara saja. Hal ini disebabkan minimnya persediaan hidrogen yang berasal dari pengemban USY. Walaupun terdapat logam Co yang berperan untuk reaksi hidrogenasi, namun pasokan hidrogen yang berasal dari USY semakin lama akan habis sehingga tidak ada lagi hidrogen yang dapat dipecah oleh katalis. Akibatnya, reaksi terhenti sampai produk antara saja.



Gambar 2. Rendemen Produk 1,4-dimetoksibenzena (putih) dan 1,4-dihidroksibenzena (hitam) pada Waktu (A) 1 Jam dan (B) 2 Jam.

KESIMPULAN

Katalis Co-Mo/USY memiliki aktivitas lebih baik, ditunjukkan dari nilai hasil rendemen yang mengalami peningkatan secara signifikan dari 3,71 % (1 jam) ke 9,41 % (2 jam). Katalis Co-Mo/USY memiliki selektivitas tertinggi terhadap produk 1,4-dimetoksi benzena saat waktu reaksi 1 jam yaitu 0,92 % dan selektivitas terhadap produk 1,4-dihidroksi benzena saat 2 jam yaitu 0,43 %. Semakin lama waktu reaksi (1-2 jam) maka rendemen total dan jenis produk yang dihasilkan juga akan semakin banyak.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis ucapkan kepada KEMENRISTEKDIKTI atas bantuan berupa dana penelitian Hibah Kompetensi tahun anggaran 2016 Nomor : 353 /UN27.21/PN/2016.

DAFTAR PUSTAKA

- Annisa, G., 2012. *Hidrodeoksigenasi Bio-Oil Menggunakan Katalis CoMo/C untuk Optimalisasi Produksi Alkana dan Alkohol*. Skripsi. Universitas Indonesia.
- Aqsha, A., Mahinpey, N., Katta, L., Gras, L., and Lim, C.J., 2014. Synthesis of novel catalysts for hydrodeoxygenation of bio-oil: Guaiacol as a model component. *WIT Transactions on Ecology and the Environment* 186, 489–498.
- Fisk, C.A., Morgan, T., Ji, Y., Crocker, M., Crofcheck, C., and Lewis, S.A., 2009. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. *Applied Catalysis A: General* 358 (2), 150–156.

- González-Borja, M.Á. and Resasco, D.E., 2011. Anisole and guaiacol hydrodeoxygenation over monolithic Pt-Sn catalysts. *Energy and Fuels* 25 (9), 4155–4162.
- Hong, Y.K, Lee, D.W, Eom, H.J., and Lee, K.Y., 2014. The catalytic activity of Pd/WOx/ γ -Al₂O₃ for hydrodeoxygenation of guaiacol, *Applied Catalysis B : Environmental* 150-151, 438–445.
- Jin, S., Xiao, Z., Li, C., Chen, X., Wang, L., Xing, J., Li, W., and Liang, C., 2014. Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts. *Catalysis Today* 234, 125–132.
- Jongerius, A.L., Robin, J., Pieter, C.A., and Bert, M., 2012. CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates. *Journal of Catalysis* 285 (1), 315–323.
- Kadarwati, S., Susatyo, E.B., and Ekowati, D., 2010. Aktivitas Katalis Cr/Zeolit Alam pada Reaksi Konversi Minyak Jelantah Menjadi Bahan Bakar Cair. *Jurnal Sains dan Teknologi* 8 (1), 9-16.
- Kubicka, D., 2010. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni , Mo and NiMo catalysts ~ k Kaluz. *Applied Catalysis A: General* 372, 199–208.
- Larabi, C., Maksoud, W.A., Szeto, K.C., Garron, A., Arquilliere, P.P., Walter, J.J., and Santini, C.C.. 2016. Design of plurimetallic catalysts for solid biomass conversion : Batch versus continuous reactors. *Fuel Processing Technology* 142, 192–200.
- Li, K., Wang, R., and Chen, J., 2011. Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni₂P, MoP, and NiMoP catalysts. *Energy and Fuels* 25, 854–863.
- Mora, I.D., Mendez, E., Duarte, L.J., and Giraldo, S.A., 2014. Effect of support modifications for CoMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ASA catalysts in the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Applied Catalysis A: General* 474, 59–68.
- Mortensen, P.M., Grundwalt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., and Jensen, A.D., 2011. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General* 407 (1-2), 1–19.
- Nugrahaningtyas, K.D., Hidayat, Y., and Saputri, T.D., 2014. Effect of Concentration Metal Precursor Co and Mo on Character of CoMo/USY Catalyst. *Alchemy Jurnal Penelitian Kimia* 10 (2), 148–156.
- Osakoo, N., Henkel, R., Loiha, S., Roessner, F., and Wittayakun, J., 2015. Comparison of PdCo/SBA-15 Prepared by Co-impregnation and Sequential Impregnation for Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Communications* 66, 73-78.
- Rachmadhani. 2016. *Pengaruh Proses Kalsinasi dan Reduksi Terhadap Karakter Katalis Sistem Logam Pengemban (Co dan Mo)/Ultra Stable Y Zeolite*. Skripsi. Universitas Sebelas Maret Surakarta.
- Rawat, K., Kumar, S.M., Gupta, J.K., Bal, R., Dhar, G.M., and Datta, A., 2010. *Catalytic Fuctionality of NiMo and CoMo Catalyst, Supported on US-Y Zeolite for Hydrotreating Processes*. Catalytic Conversion Processes Division. Indian Institute of Petroleum.
- Viljava, T.R., Komulainen, R.S. and Krause, A.O.I., 2000. Effect of H₂S on the stability of

CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation. *Catalysis Today* 60, 83–92.

Wang, W., Yunquan, Y., Hean, L., Tao, H., and Wenying, L. 2011. Preparation and Hydrodeoxygenation Properties of Co-Mo-O-B Amorphous Catalyst. *Catalyst Communication*, 12, 436-420.

Won, H.L, Jun, B.R., Kim, H., Kim, D.H., Jeon, J., Park, S.H., Ko, C.H., Kim, T., and Park, Y., 2015. Catalytic hydrodeoxygenation of 2-methoxy phenol and dibenzofuran over Pt/mesoporous zeolites. *Energy* 81, 33–40.

Zhu, X., Lobban, L.L., Mallinson, R.G., and Resasco, D.E., 2011. Bifunctional Transalkylation and Hydrodeoxygenation of Anisole over Pt/HBeta Catalyst. *Journal of Catalysis* 281, 21-29.