

**Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi Hidrodeoksigenasi
(HDO) Senyawa Fenol Menggunakan Katalis
 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$**

SKRIPSI

oleh:
AHMAD RIFANI
135090201111020



JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018

repository.ub.ac.id

**Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi Hidrodeoksigenasi
(HDO) Senyawa Fenol Menggunakan Katalis
 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
dalam bidang kimia

oleh:

**AHMAD RIFANI
135090201111020**



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol Menggunakan Katalis $Cu/Al_2O_3-ZrO_2$

oleh:
AHMAD RIFANI
135090201111020

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji
pada tanggal **03 JAN 2018**.....
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Siti Mariyah Ulfa, S.Si, M.Sc, Dr.Sc
NIP. 198104062005022009

Pembimbing II

Drs. Suratmo, M.Sc
NIP.196307061990021002



Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Masruri, S.Si, M.Si., Ph.D
NIP. 197310202002121001

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini :

Nama : Ahmad Rifani
NIM : 135090201111020
Jurusan : Kimia
Penulis skripsi berjudul :

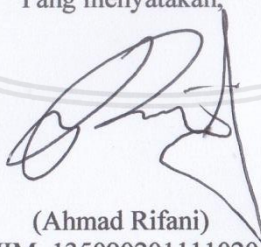
**Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi Hidrodeoksigenasi
(HDO) Senyawa Fenol Menggunakan
Katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂**

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata tugas akhir yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, ... Januari 2018
Yang menyatakan,



(Ahmad Rifani)
NIM. 135090201111020

repository.ub.ac.id

Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol Menggunakan Katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂

ABSTRAK

Reaksi HDO adalah reaksi hidrogenasi dan deoksigenasi dengan menggunakan katalis heterogen. Dalam penelitian ini, reaksi HDO terhadap senyawa fenol dilakukan dengan katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂ dengan kadar logam Cu (b/b) sebesar 10% dan 15%. Katalis disiapkan melalui metode impregnasi basah. Sintesis katalis pengemban dilakukan dengan mencampurkan padatan Al₂O₃ dan garam ZrOCl₂.8H₂O dalam kondisi basa, diaduk selama 24 jam, disaring dan dikalsinasi pada suhu 500°C. Katalis pengemban Al₂O₃-ZrO₂ yang dihasilkan diimpregnasikan dengan logam Cu dari garam Cu(NO₃)₂.3H₂O, dikalsinasi dan direduksi pada temperatur 550°C. Reaksi HDO dilakukan dengan mereaksikan fenol, akuademineralisasi, katalis teraktivasi di dalam *autoclave oil batch reactor* dengan tekanan 50 Psi gas H₂. Temperatur reaksi divariasikan pada 150, 180, dan 200°C. Analisis dengan GC-MS menunjukkan reaksi 10% Cu/Al₂O₃-ZrO₂ pada temperatur 200°C menghasilkan konversi paling tinggi yaitu sebesar 4,26% dengan selektivitas terhadap n-heksana sebagai produk utama sebesar 66,17%. Produk intermediet yang terbentuk adalah metilsiklopentana dan 3-metil-pentana, masing-masing sebesar 22,73% dan 11,08%.

Kata kunci : *impregnasi basah, katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂, fenol, hidrodeoksigenasi*

Temperature Effect on Hydrodeoxygenation Reaction (HDO) of Phenol Using Cu/Al₂O₃-ZrO₂ Catalyst

ABSTRACT

Hydrodeoxygenation reaction (HDO) is one-pot reaction consist of hydrogenation and deoxygenation reaction using heterogeneous catalyst. The HDO reaction was performed using phenol as model compound with 10% and 15% metal loading (w/w) of Cu in Cu/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst. The catalyst was prepared by wet impregnation method. Synthesis of support was performed by stirring Al₂O₃ and ZrOCl₂.8H₂O in base solution for 24 h, filtered, and calcined at 500°C. The Cu/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst was prepared by added Cu(NO₃)₂.3H₂O on Al₂O₃-ZrO₂, then calcined and reduced at 550°C. The HDO reaction is carried out by heating phenol in aquademineralized, and catalyst in an autoclave oil batch reactor under 50 Psi of H₂. Reaction temperatures were modified on 150, 180, and 200°C. Analysis of GC-MS showed that reaction with 10% Cu/Al₂O₃-ZrO₂ at 200°C gave the highest conversion (4.26%). The analysis from GC-MS showed that HDO product identified as n-hexane as main product with selectivity 66.17%. The intermediate products, methylcyclopentane and 3-methylpentane was obtained at 22.73% and 11.08%, respectively.

Keywords : *wet impregnation, Cu/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst, phenol, hydrodeoxygenation*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT atas limpahan kasih sayang, petunjuk serta perlindungan-Nya sehingga skripsi dengan judul “Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol Menggunakan Katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ” dapat terselesaikan dengan lancar. Sholawat serta salam tetap tercurahkan kepada junjungan kita Nabi Muhammad SAW. Skripsi ini disusun sebagai salah satu syarat mendapatkan gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

Penyusunan skripsi ini tak lepas dari bimbingan, bantuan, serta dukungan oleh berbagai pihak. Pada kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih kepada:

1. Siti Mariyah Ulfa, S.Si., M.Sc., Dr.Sc selaku dosen pembimbing utama penulis, serta Drs. Suratmo, M.Sc selaku dosen pembimbing pendamping atas semua saran, waktu, bimbingan, ilmu, doa dan motivasi selama penyusunan proposal penelitian, pelaksanaan penelitian, hingga penulisan skripsi.
2. Drs. Sutrisno, M.Si, selaku dosen penasihat akademik atas segala bimbingan, saran, perhatian, ilmu, doa dan motivasi kepada penulis selama masa studi.
3. Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D selaku Ketua Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya, serta staf pengajar dan karyawan Jurusan Kimia untuk semua bimbingan, ilmu, fasilitas dan bantuan yang telah diberikan kepada penulis selama studi.
4. Dosen penguji seminar proposal, kemajuan, dan ujian tugas akhir atas saran kepada penulis.
5. Kedua orang tua penulis, Ayahanda Sarbini Zaini dan Ibunda Masraya, kakak-kakak penulis, Normasari, S.Si dan Maya Sari, S.Pd, atas do'a restu, cinta, kasih sayang, waktu, perhatian, dukungan, motivasi, ilmu doa dan pelajaran hidup yang diberikan tiada henti.
6. Teman-teman seperjuangan kuliah, Ravi, Adi, Syaiful, Adi, Bobby, Aziz, Gesit, Gempar, atas dukungan, doa, semangat, pendewasaan, pemikiran, perasaan dan selalu ada ketika penulis dalam fasa jatuh bangun.

7. Teman-teman dan kakak-kakakku bimbingan bu Siti Mariyah Ulfa, Kastajaka Adiputra, Willy Sanjaya P., Andriani Furoida, Lina Fitriyana, Nadiyah Zuhro, Ilham Permana, Candra Rizki S., Adam M., S.Si., M.Si., Rizqi M., S.Si., M.Si atas dukungan semangat, ilmu, kebersamaan, kekeluargaan sebelum, selama dan setelah penelitian
8. Sahabat-sahabat organik seperjuangan Asyfarriatus Zulfa dan Denis Al Karoma dan teman-teman TA Ganjil 2017/2018 atas dukungan semangat, ilmu, kebersamaan, kekeluargaan sebelum, selama dan setelah penelitian.
9. Teman-teman Kimia angkatan 2013, atas pengalaman tentang semangat berjuang, kebersamaan dan pelajaran yang akan selalu menjadi cerita tak terlupakan selama masa kuliah penulis.
10. HMK UB, Fungsi Kontrol HMK UB 2016, BEM FMIPA UB 2015 dan teman-teman seperjuangan yang tidak bisa disebutkan satu persatu atas kesediaannya menjadi wadah untuk mengembangkan *softskill* dan membentuk pribadi penulis hingga saat ini.
11. Semua pihak-pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan skripsi ini yang tidak dapat saya tuliskan satu persatu. Terima kasih atas bantuan, saran dan dukungan yang telah diberikan.

Penulis menyadari masih banyak kekurangan dan keterbatasan dari penulisan dalam penyusunan skripsi ini. Penulis berharap semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi kemajuan ilmu dan teknologi, khususnya bagi pihak yang membacanya. Akhir kata, penulis menerima segala kritik dan saran yang dapat membangun untuk kemajuan penulis dalam berinovasi kedepannya.

Malang, Januari 2018

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI	ii
LEMBAR PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
DAFTAR SINGKATAN	xiii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Fenol	5
2.2 Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO)	6
2.3 Katalis Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	8
2.4 Karakterisasi Katalis	9
2.4.1 XRD	9
2.4.2 XRF	10
2.4.3 SEM-EDX	10
2.5 Karakterisasi Produk HDO	11
2.5.1 KLT	11
2.5.2 Spektrofotometer UV-Vis	11
2.5.3 Spektrofotometer FT-IR	12
2.5.4 GC-MS	12
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	14
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	
3.2.1 Alat	14
3.2.2 Bahan	14
3.3 Tahapan Penelitian	15
3.4 Prosedur Penelitian	15

3.4.1 Sintesis Katalis Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	15
3.4.2 Karakterisasi Katalis Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	16
3.4.2.1 XRD	16
3.4.2.2 XRF	16
3.4.2.3 SEM-EDX	17
3.4.3 Uji Aktivitas Katalis 10CuAZ dan 15CuAZ Terhadap Reaksi HDO	17
3.4.4 Karakterisasi Produk HDO	18
3.4.4.1 Kromatografi Lapis Tipis (KLT)	18
3.4.4.2 Spektrofotometer UV-Vis	18
3.4.4.3 GC-MS	18
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Sintesis Katalis Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	20
4.2 Karakterisasi Katalis Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ dan Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	21
4.2.1 XRD	21
4.2.2 XRF	23
4.2.3 SEM-EDX	23
4.3 Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol Menggunakan Katalis Cu/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	26
4.4 Karakterisasi Produk HDO	27
4.4.1 Karakterisasi Produk HDO dengan KLT dan Spektrofotometer UV-Vis	27
4.4.2 Karakterisasi Produk HDO dengan FT-IR	29
4.4.3 Karakterisasi Produk HDO dengan GC-MS	32
4.5 Karakterisasi Katalis Setelah Reaksi HDO	38
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	40
5.2 Saran	40
DAFTAR PUSTAKA	41
LAMPIRAN	47

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Daerah serapan beberapa gugus fungsi senyawa fenol	13
Tabel 4.1	Nilai 2θ dan indeks Miller penyusun katalis $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ dan $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	22
Tabel 4.2	Komposisi kadar logam pada katalis $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	23
Tabel 4.3	Komposisi kadar logam pada katalis $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	23
Tabel 4.4	Komposisi logam $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pada keseluruhan permukaan katalis	25
Tabel 4.5	Komposisi logam $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pada salah satu permukaan katalis	25
Tabel 4.6	Massa produk HDO	27
Tabel 4.7	Data hasil karakterisasi dengan KLT dan UV-Vis	27
Tabel 4.8	Data intrepetasi spektrum FT-IR fenol dan produk HDO dengan 15CuAZ	31
Tabel 4.9	Data intrepetasi spektrum FT-IR fenol dan produk HDO dengan 15CuAZ	31
Tabel 4.10	Data analisis GC-MS produk HDO A3 dan B3	34
Tabel 4.11	Data analisis GC-MS produk HDO A1 dan A3	37

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Tahapan reaksi HDO senyawa fenol menggunakan Katalis Pd/C dan HSZM-5	6
Gambar 2.2	Mekanisme reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis Ni-Mo-B	8
Gambar 4.1	Sintesis pembentukan katalis pengemban $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	20
Gambar 4.2	Sintesis pembentukan katalis $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	20
Gambar 4.3	Difraktogram $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ dan $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	22
Gambar 4.4	Mikrograf permukaan katalis (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 2500x dan (b) $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pada perbesaran 5000x	24
Gambar 4.5	Hasil pengolahan gambar SEM menggunakan Image-J pada sampel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 2500x dan $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 5000x	24
Gambar 4.6	Mikrograf (a) keseluruhan permukaan katalis dan (b) salah satu permukaan katalis	26
Gambar 4.7	Karakterisasi spektrum UV-Vis Fenol dan produk HDO dengan 10CuAZ	28
Gambar 4.8	Karakterisasi spektrum UV-Vis Fenol dan produk HDO dengan 15CuAZ	29
Gambar 4.9	Karakterisasi spektrum FT-IR fenol dan produk HDO dengan 10CuAZ	30
Gambar 4.10	Karakterisasi spektrum FT-IR fenol dan produk HDO dengan 15CuAZ	32
Gambar 4.11	Kromatogram produk HDO B3 dan A3	33
Gambar 4.12	Kromatogram produk HDO A1 dan A3	36
Gambar 4.13	Ilustrasi reaksi HDO terhadap senyawa fenol menggunakan katalis CuAZ	37
Gambar 4.14	Karakterisasi katalis 10CuAZ sebelum dan sesudah reaksi HDO dengan FT-IR	38
Gambar 4.15	Karakterisasi katalis 15CuAZ sebelum dan sesudah reaksi HDO dengan FT-IR	39

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A.	Tahapan Penelitian	47
	A.1 Diagram Alir Penelitian	47
	A.2 Diagram Alir Sintesis $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	48
	A.3 Diagram Alir Impregnasi Logam Cu	49
	A.4 Diagram Alir Aktivasi Katalis $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	49
	A.5 Diagram Alir Karakterisasi XRD	50
	A.6 Diagram Alir Karakterisasi XRF	50
	A.7 Diagram Alir Karakterisasi SEM-EDX	50
	A.8 Uji Aktivitas Katalis $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Terhadap Reaksi HDO Senyawa Fenol	51
	A.9 Diagram Alir Uji KLT	52
	A.10 Diagram Alir UV-Vis	52
	A.11 Diagram Alir FT-IR	52
	A.12 Diagram Alir GC-MS	52
Lampiran B.	Perhitungan	53
	B.1 Preparasi Katalis Pengembangan $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	53
	B.2 Impregnasi Logam Cu	53
	B.3 Perhitungan <i>Yield</i> Produk HDO Senyawa Fenol	53
	B.4 Analisis KLT Hasil Reaksi HDO	54
Lampiran C.	Mekanisme reaksi	55
	C.1 Reaksi Sintesis Katalis $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	55
	C.2 Mekanisme Reaksi HDO Senyawa Fenol	55
Lampiran D.	Data Hasil Penelitian	56
	D.1 Hasil Karakterisasi dengan XRD	56
	D.2 Hasil Karakterisasi dengan XRF	57
	D.3 Hasil Karakterisasi dengan SEM-EDX	58
	D.4 Hasil Karakterisasi Produk HDO dengan GC-MS	58
	D.5 Hasil KLT Reaksi HDO	63
Lampiran E.	Dokumentasi Penelitian	64
	E.1 Sintesis Katalis $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	64
	E.2 Reaksi HDO	65

DAFTAR SINGKATAN

KLT	:	Kromatografi Lapis Tipis
UV-Vis	:	<i>Ultraviolet-visible</i>
FTIR	:	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
Rf	:	<i>Retardation factor</i>
HDO	:	Hidrodeoksigenasi
10CuAZ	:	10% Cu/Al ₂ O ₃ ZrO ₂
15CuAZ	:	15% Cu/Al ₂ O ₃ ZrO ₂
AZ	:	Al ₂ O ₃ ZrO ₂
SM	:	<i>Starting material</i> (Fenol)
GC-MS	:	<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometer</i>



BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Melihat sumber bahan bakar yang terus menurun dan meningkatnya harga pasar minyak, maka diperlukan pengembangan alternatif baru untuk memenuhi kebutuhan energi dalam sektor industri dan transportasi. Tuntutan energi di dunia terus meningkat dan diperkirakan akan meningkat hingga 2 kali lipat sebelum tahun 2050 dikarenakan peningkatan populasi dan perkembangan kebutuhan di masyarakat. Penelitian dan perkembangan teknologi dalam bidang *biofuel* dan *bioenergy* menjadi satu dari tujuan utama di dunia pendidikan dan industri dalam dua dekade terakhir [1]. Proses konversi biomassa harus memenuhi prinsip *green chemistry*, seperti memanfaatkan limbah dan produk samping sebagai bahan dasar, memanfaatkan kelimpahan biomassa sebanyak mungkin, mengurangi konsumsi energi, dan memaksimalkan selektifitas terhadap produk yang diinginkan [1-3].

Proses produksi bahan bakar yang sering dilakukan adalah pirolisis biomassa yang menghasilkan *bio-oil*. *Bio-oil* memiliki kandungan sulfur dan nitrogen lebih sedikit dibanding dengan bahan bakar fosil [3]. *Bio-oil* mengandung lebih kurang tiga puluh persen komponen fenolik turunan lignin yang terdiri dari senyawa fenol, guaiakol, dan siringol [4,5]. Bagaimanapun, melalui proses pirolisis *bio-oil* mentah biasanya masih memiliki kandungan air yang tinggi (10-30% dari berat minyak), polar, asam dengan nilai kalor yang rendah, stabilitas rendah, atom oksigen yang banyak (30-40% berat minyak), sehingga tidak dapat digunakan secara langsung sebagai bahan bakar transportasi [6-8].

Proses *hydrotreating* digunakan untuk menghilangkan gugus oksigen dengan melakukan penambahan gas hidrogen [9]. Reaksi katalisis hidrodoksigenasi (HDO) adalah salah satu cara yang efektif untuk mengeliminasi oksigen (deoksigenasi) dan mereduksi ikatan rangkap (hidrogenasi). Dalam beberapa tahun terakhir, telah dilakukan penelitian reaksi HDO kepada beberapa molekul yang merupakan senyawa turunan dari biomassa, salah satunya fenol. Reaksi HDO

terhadap fenol merupakan reaksi bifungsional yang membutuhkan katalis yang mempunyai sisi logam dan sisi asam. Sisi logam berperan untuk reaksi hidrogenasi dan dehidrogenasi, dimana reaksi alkilasi dan polimerisasi dikatalisis oleh sisi asam Lewis [10].

Penelitian mengenai reaksi HDO terhadap senyawa fenol dan senyawa aromatis lainnya telah banyak dilakukan dan memberikan hasil yang menarik. He (2014) menyatakan reaksi HDO terhadap senyawa fenol dapat menggunakan katalis Pd/C dan HZSM-5 dengan gas H_2 dalam kondisi temperatur $200^\circ C$. Reaksi HDO senyawa fenol dengan katalis tersebut tidak efisien karena menggunakan dua jenis katalis untuk menghasilkan produk sikloheksana dan melalui empat tahapan [11]. Penggunaan katalis berbasis logam mulia seperti Pd/C untuk reaksi HDO tidak ekonomis karena harganya yang mahal sehingga penggunaan dalam skala komersial kurang menguntungkan.

Sebagai alternatif katalis berbasis logam mulia, digunakan logam transisi. Para peneliti pada umumnya menyarankan agar menggunakan logam Cu sebagai logam aktif. Permasalahan dari penggunaan Cu adalah bahwa Cu mudah terdeaktivasi pada suhu tinggi sehingga dalam reaksi akan terbentuk produk samping yang tidak diinginkan. Permasalahan ini dapat diatasi dengan memodifikasi kadar Cu dengan menggunakan pengemban yang sesuai. Seperti yang pernah dilakukan oleh He pada tahun 2013 [12], penambahan logam Cu pada katalis Ni/ Al_2O_3 mampu meningkatkan aktivitas katalitik pada reaksi HDO sebesar 99,2% dari 95% karena logam Cu mampu mengikat kelebihan atom hidrogen pada reaktan. Pengemban Al_2O_3 sebelumnya digunakan sebagai agen yang berperan dalam hidrogenasi senyawa teroksigenasi. Tetapi, dapat diatasi dengan penambahan ZrO_2 yang dapat meningkatkan aktivitas katalis dengan mengaktifkan senyawa-oksida dan menurunkan persebaran karbon pada permukaan. Struktur kristal ZrO_2 relatif stabil dalam pelarut air dan pelarut organik [13].

Penelitian yang dilakukan oleh Ohorella pada tahun 2015 [14] menjelaskan bahwa reaksi HDO menggunakan senyawa furfuralidena aseton dan difurfuralidena aseton dilakukan pada variasi temperatur $150^\circ C$, $180^\circ C$ dan $200^\circ C$ dengan menggunakan katalis campuran

Ni/SiO₂ dan Cu/SiO₂ mampu menghasilkan produk yang berbeda-beda.

Berdasarkan latar belakang di atas, pada penelitian ini akan dilakukan sintesis katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂ (Cu/AZ) dengan jumlah logam Cu sebanyak 10% (b/b) dan perbandingan mol Al₂O₃-ZrO₂ 1:1. Karakter katalisis Cu/AZ dilakukan dengan *X-Ray Diffraction* (XRD), *X-Ray Fluorescence* (XRF), *Scanning Electron Microscope* (SEM-EDX). Kemudian dilakukan uji aktivitas katalis Cu/AZ dan AZ terhadap reaksi HDO senyawa fenol dengan variasi temperatur 150°C, 180°C dan 200°C. Reaksi HDO ini diharapkan dapat menghasilkan senyawa hidrokarbon yang terbebas dari atom oksigen. Karakterisasi produk reaksi HDO menggunakan Spektrofotometer *Ultraviolet-Visible* (UV-Vis), Spektrofotometer *Fourier Transform-Infrared* (FT-IR) dan *Gas Chromatography-Mass Spectrometer* (GC-MS).

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, rumusan masalah yang dapat diambil adalah:

1. Bagaimana metode impregnasi basah yang digunakan untuk sintesis katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂ serta karakterisasinya?
2. Bagaimana aktivitas katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂ terhadap reaksi HDO senyawa fenol berdasarkan temperatur reaksi?
3. Bagaimana pengaruh kadar logam Cu pada Cu/Al₂O₃-ZrO₂ terhadap konversi dan selektivitas produk hasil reaksi HDO senyawa fenol?

1.3. Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Katalis yang digunakan dalam reaksi HDO adalah katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂ dengan kadar logam Cu 10% dan 15%
2. Pelarut yang digunakan pada reaksi HDO adalah akuademineralisasi
3. Uji aktivitas katalis terhadap reaksi HDO dilakukan dalam fase cair dengan menggunakan *autoclave oil batch reactor*
4. Variasi temperatur digunakan adalah 150, 180, dan 200°C.

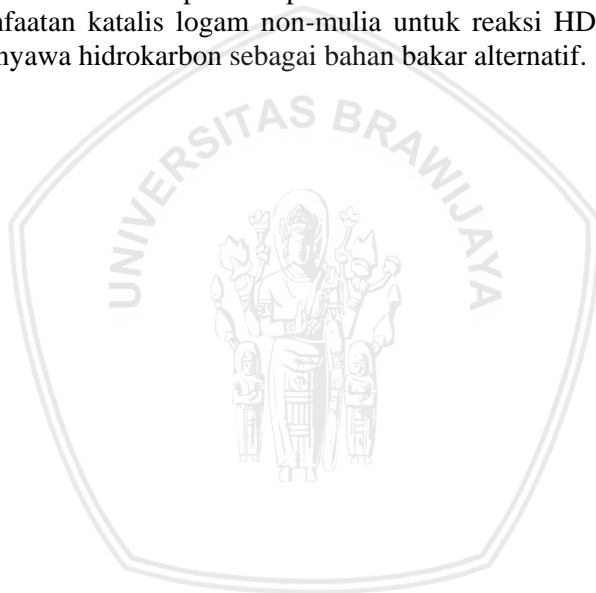
1.4 Tujuan Penelitian

Berdasarkan batasan masalah di atas tujuan penelitian yang ingin dicapai adalah:

1. Mempelajari sintesis katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melalui metode impregnasi basah dan karakterisasinya
2. Mempelajari aktivitas katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ terhadap reaksi senyawa fenol berdasarkan temperatur reaksi yang dilakukan.
3. Mempelajari pengaruh kadar logam Cu pada $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ terhadap konversi dan selektivitas produk hasil reaksi HDO.

1.5 Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi mengenai pemanfaatan katalis logam non-mulia untuk reaksi HDO menghasilkan senyawa hidrokarbon sebagai bahan bakar alternatif.



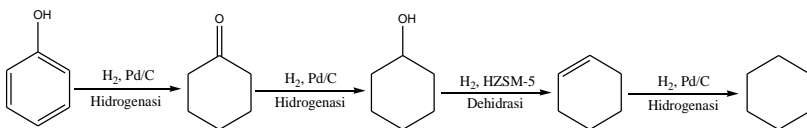
BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Fenol

Senyawa fenol (C_6H_5OH) merupakan kelompok senyawa organik yang memiliki gugus hidroksil ($-OH$) pada karbon cincin benzene [15]. Senyawa fenol mencakup beberapa golongan senyawa bahan alam seperti, lignin, flavonoid, fenil propanoid, melanin, dan tanin [16]. Fenol memiliki nama lain yaitu asam karbolat atau benzenol merupakan kristal tak berwarna yang memiliki bau khas, larut dalam air dan pelarut organik. Fenol memiliki sifat yang cenderung asam, yang dapat melepaskan ion H^+ dari gugus hidroksilnya menjadi anion fenoksida $C_6H_5O^-$ [17]. Pelepasan ini diakibatkan oleh perlengkapan orbital antara satu-satunya pasangan oksigen dan sistem aromatik yang mendelokalisasi muatan negatif melalui cincin tersebut dan menstabilkan anionnya. [18] Fenol merupakan aktivator kuat dalam reaksi substitusi aromatik elektrofilik yang terletak pada gugus $-OH$ karena ikatan karbon sp^2 lebih kuat daripada ikatan karbon oleh sp^3 C-O dalam fenol yang tidak mudah diputuskan [15].

Pada skala industri, senyawa fenol disintesis dari proses kumen yang berasal dari tar batu bara pada produksi tar. Fenol juga dapat diperoleh melalui reaksi antara klorobenzena dengan natrium hidroksida, oksidasi toluena, serta sintesis dari benzena dan propylene. Senyawa fenol umumnya dapat berfungsi sebagai pestisida, bahan peledak, pewarna, dan juga digunakan dalam produksi tekstil [19].

Penelitian yang dilakukan oleh He (2014) menjelaskan bahwa reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis Pd/C dan HZSM-5 pada temperatur $200^\circ C$ dapat mengeliminasi atom O dan alkena dalam empat tahapan yang menghasilkan produk yaitu sikloheksana. Tahapan-tahapan reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis Pd/C seperti pada **Gambar 2.1** [11].



Gambar 2.1 Tahapan reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis Pd/C dan HZSM-5 [11]

2.2 Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO)

Reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) yang dapat dikatakan sebagai gabungan antara reaksi hidrogenasi (reduksi ikatan rangkap) dan reaksi deoksigenasi (eliminasi atom oksigen) merupakan suatu reaksi katalitik yang dapat menjenuhkan ikatan rangkap C=C, C=O, dan cincin aromatis dengan menghilangkan atom O dengan bantuan gas H₂ dan katalis. Reaksi HDO sangat menarik karena efisiensi karbon yang tinggi dan kesesuaian dengan teknologi *hydrotreating* industri perminyakan saat ini. Reaksi HDO mirip dengan reaksi hidrogenasi (HDN) dan hidrosulfurisasi (HDS), selama proses *hydroprocessing* dari berbagai bahan untuk produksi bahan bakar. Berdasarkan penelitian Oyama, reaksi HDO 10 kali lebih baik dibandingkan reaksi HDS dengan menggunakan katalis vanadium nitrit. Reaksi HDO dilakukan dengan mengalirkan umpan yang memiliki kandungan heteroatom oksigen serta hidrogen dalam suatu reaktor berisi katalis yang dapat menghasilkan produk rantai panjang, air (H₂O) atau karbondioksida (CO₂). Reaksi HDO dapat dilakukan secara berkelanjutan jika senyawa tersebut memiliki gugus fungsi yang berbeda seperti C=C dan C=O tergantung pada kondisi reaksi yang diberikan, seperti temperatur reaksi, jenis katalis, dan tekanan gas H₂ yang dialirkan [20].

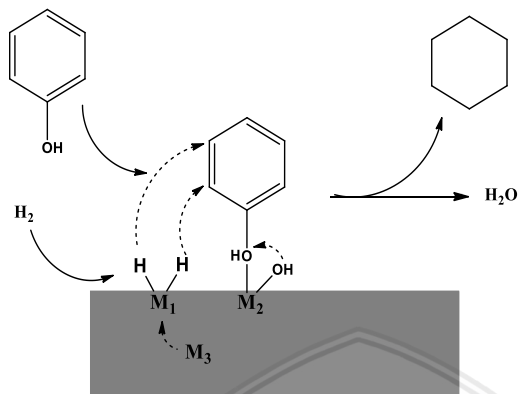
Penggunaan katalis dalam reaksi HDO berfungsi untuk mempercepat laju reaksi. Katalis untuk reaksi HDO pun spesifik untuk digunakan terhadap model senyawa tertentu. Katalis yang biasa digunakan dalam reaksi HDO yaitu katalis logam mulia seperti Pt, Pd, Ru, Rh. Tetapi katalis yang menggunakan logam mulia memiliki kekurangan yaitu harganya yang mahal. Reaksi HDO menggunakan katalis heterogen dengan logam transisi-pengembangan tunggal dan ganda pernah dilakukan oleh Zhao (2011) [21] menggunakan fenol

sebagai model senyawa dengan metode *Autoclave Batch Reactor* pada temperatur 200°C dan tekanan gas H₂ sebesar 5 MPa selama 2 jam dengan kecepatan pengadukan 700 rpm yang dilakukan pada kondisi reaksi fase cair. Katalis yang digunakan adalah Ni/HZSM-5 dan Ni/Al₂O₃-HSZM-5. Ni/Al₂O₃-HSZM-5 lebih aktif dibandingkan dengan Ni/HZSM-5 dikarenakan Ni yang terdispersi lebih banyak pada Ni/Al₂O₃-HSZM-5. Zhao (2011) menjelaskan bahwa reaksi terjadi melalui 4 tahap, (i) hidrogenasi fenol (ii) hidrogenasi sikloheksanon (iii) dehidrasi sikloheksanol (iv) hidrogenasi sikloheksana. Katalis heterogen dengan pengemban ganda memiliki sifat fisikokimia yang lebih baik daripada katalis dengan pengemban tunggal. Al₂O₃ yang sebagai pengikat memberikan keasaman Lewis yang menstabilkan intermediet keton dan menghalangi hidrogenasinya. Hal tersebut dibuktikan dengan uji aktivitas katalis pada reaksi HDO senyawa guaiakol, hasil yang diperoleh memberikan persentase konversi oleh katalis ini mencapai 100% dengan produk mayor yang dihasilkan adalah sikloheksana dengan persentase selektivitas 96,8% [5].

Penelitian lainnya yang dilakukan oleh He dan Wang (2012) mengilustrasikan reaksi HDO pada senyawa fenol menggunakan katalis Ni-Mo-B seperti pada **Gambar 2.2**. Logam Ni berperan dalam mengaktivasi gas H₂ yang dialirkan dalam reaksi, sedangkan MoO₂ yang merupakan asam Brønsted yang berperan mengaktivasi gugus oksida pada fenol yang diikuti dengan pemutusan ikatan C-O melalui pemindahan atom H (hidrogen *spillover*). Sisi asam Brønsted pada katalis menyebabkan terjadinya dehidrasi, sedangkan B mendonasikan elektron parsialnya kepada Ni agar Ni terstabilkan kembali [12].

Penelitian yang dilakukan oleh Zhao (2011) menjelaskan tentang reaksi hidrodeoksigenasi fasa cair senyawa fenol menjadi sikloheksana, sikloheksanol dan sikloheksanon dapat terbentuk dengan menggunakan katalis Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂, dan Pd/ASA. Pelarut yang digunakan dengan 3 kondisi, yaitu H₂O (netral), NaOH (basa), dan H₃PO₄ (asam) pada temperatur 200°C dan 150 °C untuk beberapa kondisi. Hasil terbaik ditunjukkan katalis Pd/Al₂O₃ dengan pelarut

asam asetat-air. Selektivitas sikloheksana dan sikloheksanol sebesar 20%, sedangkan selektivitas sikloheksanon sebesar 56% [21].



Gambar 2.2 Mekanisme reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis Ni-Mo-B; M₁= Ni, M₂= MoO₂, M₃= B [12]

Salah satu faktor yang mempengaruhi reaksi HDO yaitu pelarut. Penelitian yang dilakukan oleh Ulfa (2017) menjelaskan bahwa pelarut mempengaruhi pembentukan alkana melalui dekarbonilasi/dekarboksilasi dan proses *hydrocracking*. Reaksi HDO pada campuran senyawa furfuralidena aseton dan difurfuralidena aseton menggunakan pelarut air akan menghasilkan n-tridekana dengan persentase selektivitas 6,67%. Penggunaan pelarut asam akan menyebabkan terjadinya proses *hydrocracking* yang akan menghasilkan produk senyawa yang mengandung atom O dan senyawa alkana [13].

2.3 Katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂

Katalis merupakan suatu senyawa yang ditambahkan ke dalam suatu sistem reaksi tanpa ikut bereaksi dengan tujuan untuk menurunkan energi aktivasi sehingga laju reaksi pembentukan produk meningkat. Salah satu metode yang dapat dilakukan untuk preparasi katalis heterogen dapat melalui metode impregnasi, yaitu suatu metode preparasi katalis logam yang diimbangkan ke material pendukung. Impregnasi terbagi menjadi dua jenis, yaitu impregnasi

basah dan impregnasi kering. Impregnasi basah dilakukan bila material pendukung berupa larutan kemudian dicampur dengan larutan prekursor dan bila jumlah garam melebihi volume pori penyangga, sedangkan impregnasi kering dilakukan jika material pendukung dalam keadaan kering dan bila jumlah larutan garam tidak melebihi volume pori penyangga [22,23].

Pada setiap reaksi katalisis, sisi aktif dan penyangga katalis memiliki peran yang penting. Untuk reaksi HDO pada fenol merupakan reaksi bifungsional yang membutuhkan sebuah sisi logam dan sisi asam. Sisi logam berperan dalam reaksi hidrogenasi/dehidrogenasi, sedangkan reaksi alkilasi dan polimerisasi dikatalisis oleh sisi asam Lewis. Penyangga katalis berperan sebagai pendispersi dan penstabil sisi aktif dari katalis. Selain itu, penyangga katalis juga berperan menyediakan sisi aktif dan berinteraksi dengan sisi aktif dari pendukung lainnya membentuk sisi aktif baru pada permukaan katalis tersebut [12]. Penyangga yang bersifat asam dapat digunakan Al_2O_3 , SiO_2 , dan zeolit, sedangkan penyangga yang bersifat amfoter dapat digunakan ZrO_2 , TiO_2 , dan CeO_2 [22].

Penelitian yang dilakukan oleh Souza pada tahun 2017 [10] menjelaskan tentang pengaruh pengemban (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , dan CeZrO_2) pada katalis berbasis Pd dengan menggunakan *fixed bed reactor* pada suhu 300°C dengan tekanan 1 atm pada fase gas. Katalis Pd/ TiO_2 dan Pd/ ZrO_2 memiliki laju reaksi HDO yang paling tinggi, dimana katalis lainnya menunjukkan nilai yang relatif sama. Konversi paling tinggi ditunjukkan oleh katalis Pd/ ZrO_2 dan Pd/ CeZrO_2 masing-masing 12,6% dan 12,4%. Katalis Pd/ ZrO_2 memiliki selektivitas terhadap benzena, sikloheksanon, sikloheksanol masing-masing sebesar 29,9%, 68,7%, dan 1,3%, sedangkan untuk senyawa bisiklis C_{12} tidak terbentuk. Pada katalis Pd/ Al_2O_3 memiliki selektivitas terhadap benzena, sikloheksanon, sikloheksanol senyawa bisiklis C_{12} masing-masing sebesar 11,4%, 84,1%, 2,0%, dan 2,8%.

2.4 Karakterisasi Katalis

2.4.1 XRD

X-Ray Diffraction (XRD) merupakan sebuah instrumen yang digunakan untuk menggambarkan kisi dan struktur suatu kristal,

mengetahui jenis atom dalam kristal, serta ukuran butir kristal. Sinar-X yang digunakan adalah radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang yang lebih panjang dari panjang gelombang cahaya tampak ($\lambda = 400\text{-}800\text{ nm}$). Metode ini didasarkan pada difraksi sinar yang terjadi saat sinar-X mengenai kisi kristal. Kemudian sinar-X dipantulkan dan ditangkap oleh detektor yang akan menghasilkan puncak dalam pola difraktometer [24].

Penelitian yang dilakukan oleh Huang (2016) menjelaskan hasil karakterisasi menggunakan XRD pada katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang dianalisis menggunakan XRD memberikan difraksi oksida CuO pada daerah $2\theta = 35,6^\circ$ dan $38,7^\circ$, sedangkan katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ memberikan difraksi untuk logam Cu pada daerah $2\theta = 39,7^\circ, 46,1^\circ$, dan $66,5^\circ$ yang mana sesuai dengan standard JCPDS 82-1468 [25].

2.4.2 XRF

XRF merupakan alat yang digunakan untuk menganalisis komposisi kimia beserta konsentrasi unsur-unsur yang terkandung dalam suatu sampel dengan menggunakan metode spektrometri. Prinsip kerja XRF yaitu sampel yang ditembakkan oleh elektron berenergi tinggi dengan panjang gelombang pendek (sinar-X) akan mengalami eksitasi. Pancaran radiasi yang digunakan yaitu radiasi fluoresensi yang memiliki energi yang lebih kecil dari pada sinar-X [27].

2.4.3 SEM-EDX

SEM (*Scanning Electron Microscope*) merupakan mikroskop elektron yang digunakan untuk menentukan struktur mikro dengan menembakkan sebuah berkas elektron berenergi tinggi untuk memindai profil permukaan suatu material. SEM memiliki resolusi yang lebih tinggi daripada mikroskop optik karena panjang gelombang de Broglie yang dimiliki elektron lebih pendek daripada gelombang optik [28].

Prinsip kerja SEM-EDX yaitu sampel ditembak dengan elektron berenergi tinggi. Berkas sinar elektron yang mengenai sampel menghasilkan elektron sekunder. Kemudian dikumpulkan oleh

detektor dan menghasilkan gambar topografi permukaan sampel. Peristiwa tumbukan berkas sinar elektron, yaitu ketika memberikan energi pada sampel dapat menyebabkan emisi dari sinar-X yang merupakan karakteristik dari atom-atom sampel. Penghubungan SEM ke EDX digunakan untuk mengetahui setiap unsur yang terdapat dalam sampel [28].

Penelitian yang dilakukan oleh Ulfa (2016) menjelaskan bahwa hasil analisis SEM-EDX pada katalis Ni/Al₂O₃-ZrO₂ dan Al₂O₃-ZrO₂ dengan perbesaran 1000x menunjukkan ukuran partikel AZ menjadi lebih besar dibandingkan dengan setelah diimpregnasi dengan logam Ni. Hal ini menyebabkan kemampuan mengikat gas hidrogen menjadi lebih kecil untuk melakukan reaksi hidrideoksigenasi. Hal ini juga dipengaruhi oleh kadar logam yang diberikan [13].

2.5 Karakterisasi Produk Reaksi HDO

2.5.1 KLT

Kromatogramafi lapis tipis memiliki fasa diam dan fasa gerak. Fasa diam yaitu adsorben (silika atau alumina) yang di letakkan pada lempeng kaca dan fasa geraknya adalah zat yang terserap sepanjang fasa diam. Silika sering dipilih sebagai material pelapis KLT. Hasil dari KLT yaitu berupa nilai *Retardation Factor* (Rf). Nilai Rf masing-masing senyawa berbeda-beda, sehingga uji kromatogramafi lapis tipis dapat digunakan sebagai uji kualitatif dengan membandingkan nilai Rf suatu senyawa yang diuji dengan senyawa standar [29].

2.5.2 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer UV-Vis merupakan suatu metode analisis secara kuantitatif yang didasarkan pada pemancaran sinar dengan panjang gelombang antara 185-400 nm untuk daerah UV dan 400-700 nm untuk daerah *visible*. Konsentrasi sampel dalam suatu larutan dapat diketahui dengan mengukur absorbansi pada suatu panjang gelombang. Interaksi antara radiasi sinar yang terpancar dengan larutan sampel akan menghasilkan spektra sehingga memberikan informasi mengenai sampel berupa spektrum. Spektrum tersebut disajikan dalam bentuk grafik yang mengandung absorbansi sebagai

fungsi gelombang pada sumbu x dan panjang gelombang pada sumbu y [30].

Molekul yang terkandung dalam sampel dapat mengalami transisi elektronik akibat adanya elektron σ , π dan n . Apabila elektron tersebut menyerap radiasi sinar yang dipancarkan oleh spektrofotometer UV-Vis, maka elektron akan tereksitasi ke tingkat yang lebih tinggi ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, dan $n \rightarrow \sigma^*$). Penambahan ikatan rangkap terkonjugasi dalam suatu senyawa dapat menggeser panjang gelombang ke arah batokromik (pergeseran ke panjang gelombang yang lebih panjang) atau hipsokromik (pergeseran ke panjang gelombang yang lebih pendek). Hal ini disebabkan oleh bertambahnya jumlah elektron yang tereksitasi [27]. Pelarut yang digunakan juga dapat mempengaruhi hasil spektra dengan menggeser posisi ikatan penyerapan radiasi UV-Visible [31].

Penelitian yang dilakukan oleh Ferlinahayati (2013) menjelaskan bahwa senyawa fenol yang dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis memberikan serapan pada daerah λ_{\max} 212, 231, 278 dan 312 nm. Pelarut yang digunakan adalah metanol [32].

2.5.3 Spektrofotometer FT-IR

Spektrofotometer inframerah merupakan instrumen yang dapat digunakan untuk mengamati interaksi molekul dengan radiasi inframerah, sehingga dapat mengetahui gugus fungsi senyawa. Daerah bilangan gelombang yang sering digunakan adalah pada rentang 4000 hingga 200 cm^{-1} . Gugus fungsi yang terdeteksi akibat terjadinya vibrasi antar molekul saat radiasi inframerah dipancarkan. Setiap puncak yang terbentuk menunjukkan gugus fungsi yang dimiliki oleh senyawa [31]. Berikut ini daerah serapan beberapa gugus fungsi pada senyawa fenol yang disajikan pada **Tabel 2.1** [33].

2.5.4 GC-MS

Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) merupakan suatu metode pemisahan dan analisis senyawa dalam suatu sampel yang mudah menguap. *Gas Chromatography* (GC) dapat mencakup pemisahan berbagai jenis senyawa dari campuran beserta identifikasi dari senyawa tersebut [32]. GC sering digabungkan

dengan *Mass Spectrometer* (MS) sehingga dapat diketahui massa dari tiap molekul yang terdeteksi dalam GC. Spektra yang dihasilkan berupa spektra ion positif yang dipisahkan berdasarkan massa dan rasio muatan (m/z) [34].

Tabel 2.1 Daerah serapan beberapa gugus fungsi senyawa fenol

Gugus Fungsi	Daerah Serapan (cm^{-1})
OH stretch	3400
C=H aromatic ring	1485-1605
OH in plane-bond	1380
C-C-O asymmetric stretch	1240
CH aromatic, in-plane	1180
C-O stretch	1160
C-O stretching, vibrations of C-OH group	1060
C-OH	1020
C-H	880-990
Asymmetric stretch of phenolic C-C-OH	800
CH aromatic, out of-plane	747
Ring bend	680

Prinsip dari GC-MS didasarkan pada perbedaan kepolaran dan massa molekul relatif dari senyawa yang dapat diuapkan. Sampel yang berbentuk cair diinjeksikan ke dalam GC. Gas yang dialirkan (fasa gerak) akan membawa sampel yang telah teruapkan masuk ke dalam kolom (fasa diam). Komponen-komponen penyusun sampel akan terpartisi diantara fase gerak dan fase diam. Hasil yang diperoleh berupa molekul-molekul gas yang akan terionkan pada spektrometri massa membentuk fragmentasi berupa ion-ion positif yang hanya akan terbaca oleh detektor yang akan menghasilkan spektrum [34]. Senyawa fenol memiliki nilai m/z sebesar 94, sikloheksanol memiliki nilai m/z sebesar 100, sikloheksanon memiliki nilai m/z sebesar 98, sikloheksena memiliki nilai m/z sebesar 82, dan sikloheksana memiliki nilai m/z sebesar 84 [37-41].

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan selama bulan September hingga Desember 2017 di Laboratorium Kimia Organik dan UPT Instrumen Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya. Karakterisasi katalis dengan XRD, XRF, dan SEM-EDX dilaksanakan di Laboratorium Sentral dan Material Maju, Universitas Negeri Malang. Analisis produk HDO dengan GC-MS dilaksanakan di Laboratorium Sentral Ilmu Hayati, Universitas Brawijaya.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat penelitian

Alat-alat yang digunakan yaitu labu ukur 100 mL, labu takar 10 mL, erlenmeyer 250 mL, gelas kimia 250 mL, spatula, pipet tetes, corong pisah 250 mL, kertas pH Universal, kertas saring, corong gelas, *hot plate stirrer* (JlabTech), timbangan analitik (Mettler Toledo AL204), batang pengaduk magnet, seperangkat alat tanur modifikasi, *autoclave oil batch reactor* modifikasi, oven (Mettler), kromatogramafi lapis tipis (KLT), pipet mikro (Accumax Pro), *rotary evaporator* (IKA[®] HB10 Digital), *syringe* OneMed, termometer 300°C, neraca analitik *Ohaus Precision Advanced*, *X-Ray Diffraction* (XRD), *X-Ray Fluorescence* (XRF) PANalytical Minipal 4, *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) Phenom, Spektrofotometer *Ultraviolet Visible* (UV-Vis) *double beam* Shimadzu 1600 Series, Spektrofotometer *Fourier Transform-Infrared* (FT-IR) Shimadzu 8400S, dan *Gas Chromatography-Mass Spectrometer* (GCMS) Shimadzu QP2010S.

3.2.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan yaitu tembaga nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) MERCK, γ -Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) MERCK, zirconium oksida klorida oktahidrat ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), larutan amoniak (NH_4OH)

teknis, fenol ($C_6H_{12}OH$) MERCK, diklorometana (CH_2Cl_2) MERCK, natrium sulfat anhidrat (Na_2SO_4) MERCK, etil asetat ($CH_3COOCH_2CH_3$) MERCK, n-heksana (C_6H_{14}) MERCK, metanol (CH_3OH) MERCK, akuademineralisasi (HYDROBAT), gas nitrogen HP (N_2), dan gas hidrogen UHP (H_2).

3.3 Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian yang akan dilakukan yaitu:

1. Sintesis katalis $Cu/Al_2O_3-ZrO_2$
2. Karakterisasi katalis $Cu/Al_2O_3-ZrO_2$ dengan menggunakan XRD, XRF, dan SEM-EDX
3. Reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis 10CuAZ dan 15CuAZ
4. Karakterisasi produk HDO dengan KLT, Spektrofotometer UV-Vis, Spektrofotometer FT-IR dan GC-MS.
5. Analisis data

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Sintesis katalis $Cu/Al_2O_3-ZrO_2$

Sintesis katalis $Cu/Al_2O_3-ZrO_2$ dilakukan dengan metode impregnasi basah didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Zhang (2013) dengan modifikasi. Sebanyak 17 gr zirkonium oksida klorida oktahidrat ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) dilarutkan dalam 15 mL akuademineralisasi hingga larut sempurna dalam beaker glass. Larutan tersebut selanjutnya diaduk dan ditambahkan larutan amoniak tetes demi tetes hingga pH 8 agar membentuk $Zr(OH)_4$. Dalam larutan tersebut ditambahkan 6,5 g Al_2O_3 yang telah dilarutkan dalam 15 mL akuademineralisasi, kemudian diaduk selama 12 jam pada suhu $75^\circ C$. Setelah 12 jam, campuran difiltrasi dengan kertas saring dan dicuci dengan akuademineralisasi untuk menghilangkan seluruh ion Cl^- . Residu yang diperoleh kemudian dikeringkan lebih kurang selama 1 hari pada temperatur $120^\circ C$. Selanjutnya, kalsinasi pada temperatur $500^\circ C$ dengan dialiri gas N_2 (laju alir 60 mL/menit) selama 5 jam sehingga diperoleh $Al_2O_3-ZrO_2$ [5].

Selanjutnya dilakukan impregnasi logam Cu terhadap katalis $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Sebanyak 1,14 g tembaga nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dilarutkan dalam akuademineralisasi hingga larut sempurna. Selanjutnya $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ditambahkan ke dalam larutan tembaga nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sambil dilakukan pengadukan selama 12 jam pada temperatur ruang. Campuran tersebut kemudian disaring dengan kertas saring serta dikeringkan selama 24 jam pada suhu 120°C [5]. Padatan yang diperoleh dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam dengan dialiri gas N_2 (laju alir 60 mL/menit) dilanjutkan dengan reduksi pada temperatur 550°C selama 4 jam dengan dialiri gas H_2 (laju alir 15 mL/menit) sehingga diperoleh katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Cu/AZ) [36].

3.4.2 Karakterisasi katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

3.4.2.1 XRD

Struktur kristal dari katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ dianalisis menggunakan XRD pada sudut 2θ dari 0° sampai 80° . Sumber sinar X berasal dari logam tembaga (Cu) dengan panjang gelombang $\text{K}\alpha 1$ sebesar 1,5406 Å.

Karakterisasi dengan XRD dilakukan dengan metode serbuk. Mula-mula katalis ditempatkan pada tempat sampel yang tersedia dan akan dikenai seberkas sinar-X. Tabung X-Ray dijalankan pada 30 mA dan 40kV selanjutnya akan menghasilkan sinar-X dengan panjang gelombang tertentu. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor yang kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Kesesuaian struktur kristal yang terdeteksi selanjutnya dicocokkan setiap puncak difraksinya pada nilai sudut 2θ dan d tertentu berdasarkan analisis dari data JCPDS (*Joint Committee Powder Diffraction Standar*) hingga diperoleh informasi mengenai orientasi bidang kristal yang terbentuk.

3.4.2.2 XRF

Karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan XRF PANalytical Minimal 4. Sampel diletakkan pada *sample tube* kemudian diletakkan pada *sample holder*. Uji XRF digunakan untuk

mendapatkan persen (b/b) logam Cu, Al, dan Zr yang terkandung dalam katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂.

3.4.2.3 SEM-EDX

Untuk mengetahui morfologi dan persebaran logam aktif pada permukaan dari katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂ dilakukan pengamatan langsung dengan menggunakan SEM-EDX Phenom. Karakterisasi SEM-EDX dilakukan dengan metode serbuk. Katalis 10 Cu/AZ diletakkan pada *sample holder* yang terbuat dari karbon, kemudian sampel dilapisi dengan logam Au dalam keadaan vakum. Selanjutnya permukaan sampel akan difoto pada perbesaran 500x, 1000x, dan 5000x. Analisis ukuran partikel menggunakan *software* Image-J berdasarkan metode yang dilakukan oleh Kurniawan, et al (2014) [42].

3.4.3 Uji Aktivitas Katalis 10CuAZ dan 15CuAZ Terhadap Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO)

Tahapan reaksi HDO menggunakan katalis 10CuAZ dan 15CuAZ berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Mahfud (2016) [35] dengan modifikasi pada sampel yang digunakan pada reaksi HDO. Sebanyak 0,1 g katalis 10CuAZ dan 15CuAZ diaktivasi terlebih dahulu di dalam *autoclave oil batch reactor* selama 1 jam dengan dialiri gas H₂ (tekanan 50 psi) dan temperatur yang disesuaikan dengan variasi temperatur yang dikerjakan. Sebelum dialiri gas H₂, *autoclave* dikondisikan dalam keadaan vakum terlebih dahulu dengan pompa vakum. Setelah katalis teraktivasi, ditambahkan 1 g fenol dalam 20 mL pelarut akuademineralisasi. Kemudian direaksikan selama 2 jam dengan variasi temperatur 150°C, 180°C dan 200°C. Setelah reaksi selesai, produk reaksi HDO dipisahkan dari katalisnya, diekstraksi menggunakan diklorometana dan dipekatkan. Untuk katalis, dikeringkan pada temperatur 100°C, lalu dianalisis dengan FT-IR. Produk reaksi HDO dianalisis menggunakan KLT, spektrofotometer UV-Vis, spektrofotometer FT-IR, dan GC-MS.

3.4.4 Karakterisasi Produk Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO)

3.4.4.1 Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Karakterisasi produk HDO menggunakan KLT dilakukan dengan mengencerkan sampel menggunakan diklorometana. Kemudian produk ditotolkan pada plat silika dan dimasukkan dalam ruang pengembang. Selanjutnya dielusi dengan pelarut n-heksana:etil asetat (9:1) hingga mencapai tanda batas. Spot noda yang terbentuk diamati dibawah sinar UV.

3.4.4.2 Spektrofotometer *Ultraviolet Visible* (UV-Vis)

Karakterisasi produk HDO menggunakan spektrofotometer UV-Vis *double beam* Shimadzu 1600 series dengan cara melakukan baseline alat menggunakan metanol pada panjang gelombang 200-600 nm terlebih dahulu. Kemudian sampel diukur absorbansi dan panjang gelombang maksimum pada panjang gelombang 200-600 nm. Spesifikasi alat yang digunakan sebagai berikut:

Tipe alat : *double beam* Shimadzu 1600 series
Panjang gelombang sinar : 340,8 nm

3.4.4.3 Spektrofotometer *Fourier Transform-Infrared* (FT-IR)

Karakterisasi produk HDO diawali dengan meneteskan sampel yang berbentuk cairan diantara dua plat NaCl. Selanjutnya lempengan ditempatkan pada *sample holder* dan disinari dengan sinar inframerah. Selanjutnya dilakukan scanning hingga diperoleh spektra IR data berupa hubungan persen transmittan (%T) dan bilangan gelombang (ν). Spesifikasi FT-IR yang digunakan adalah sebagai berikut:

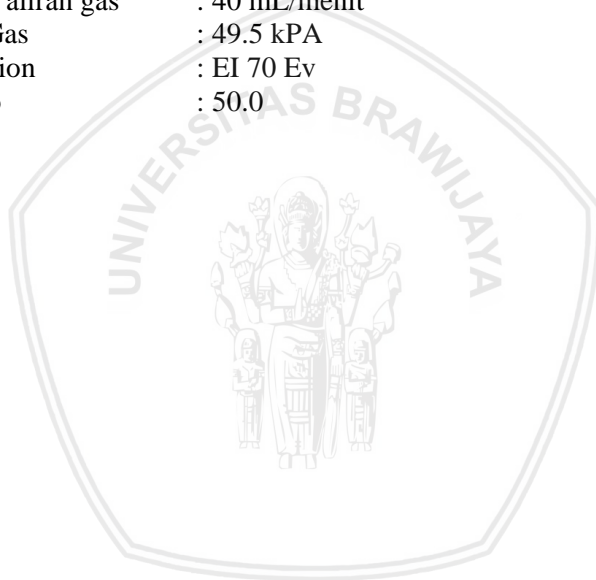
Tipe alat : Shimadzu 8400
Interferometer : Tipe Michelson
Sistem optik : Sinar tunggal
Sumber inframerah : Keramik globular
S/N : 20000:1
Medium sampel : Plat NaCl dan Plat KBr

3.4.4.4 *Gas Chromatography-Mass Spectrometer* (GC-MS)

Analisis produk reaksi HDO menggunakan GC-MS dilakukan dengan cara sampel sebanyak 0,2 μ L diinjeksikan menggunakan

syringe pada instrumen GC-MS. Pengukuran yang diperoleh akan menghasilkan puncak-puncak yang diinterpretasikan dan dibiandingkan dengan *Library* yang tersedia sehingga hasil akhir analisis berupa data kromatogram, spektra massa dan prediksi senyawa produk. Spesifikasi instrumen GC-MS yang digunakan sebagai berikut:

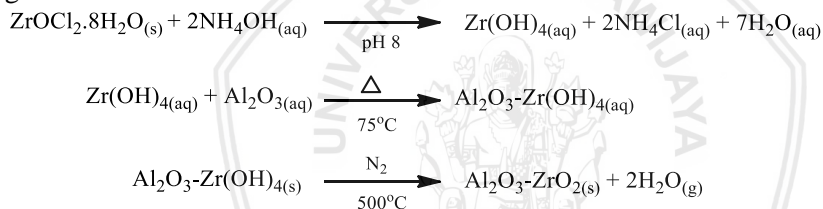
Jenis kolom	: Kolom agilent HP 5MS
Panjang kolom	: 30 meter
Temperatur kolom	: 40-250°C
Temperatur injektor	: 250°C
Kecepatan aliran gas	: 50 mL/menit
Gas pembawa	: Helium
Kecepatan aliran gas	: 40 mL/menit
Tekanan Gas	: 49.5 kPA
Jenis pengion	: EI 70 Ev
Split Ratio	: 50.0



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

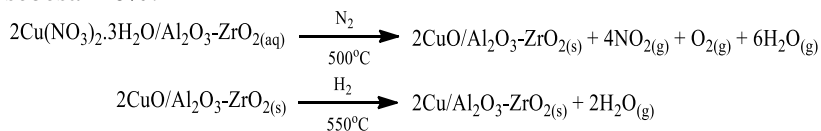
4.1 Sintesis Katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂

Sintesis katalis Cu/Al₂O₃-ZrO yang digunakan untuk reaksi HDO menggunakan metode impregnasi basah dengan pelarut akuademineralisasi. Kadar logam Cu dalam Cu/ Al₂O₃-ZrO₂ dibuat sebesar 10%. Tahapan awal yaitu membuat campuran oksida Al₂O₃ dan ZrO₂. Oksida ZrO₂ disiapkan dari garam ZrOCl₂.8H₂O yang dilarutkan dalam akuademineralisasi, lalu ditambahkan amoniak agar terbentuk endapan Zr(OH)₄ sehingga mudah dipisahkan. Larutan diaduk selama 12 jam pada temperatur 120°C. Endapan Zr(OH)₄ disaring dan dikeringkan, kemudian dikalsinasi dengan aliran gas N₂ dengan laju alir 60 mL/menit pada temperatur 500°C selama 5 jam. Massa katalis Al₂O₃-ZrO₂ yang dihasilkan sebesar 6,6 g.



Gambar 4.1 Sintesis pembentukan katalis pengemban Al₂O₃-ZrO₂

Tahapan selanjutnya adalah impregnasi logam Cu pada katalis Al₂O₃-ZrO₂. Sumber logam Cu yang digunakan yaitu dari garam Cu(NO₃)₂.3H₂O. Garam Cu(NO₃)₂.3H₂O teroksidasi menjadi CuO melalui tahapan kalsinasi dan reduksi katalis dengan aliran gas H₂ menghasilkan logam Cu yang terimpregnasi pada katalis Al₂O₃-ZrO₂ sehingga terbentuk katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂ dengan kadar Cu sebesar 10%.



Gambar 4.2 Sintesis pembentukan katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂

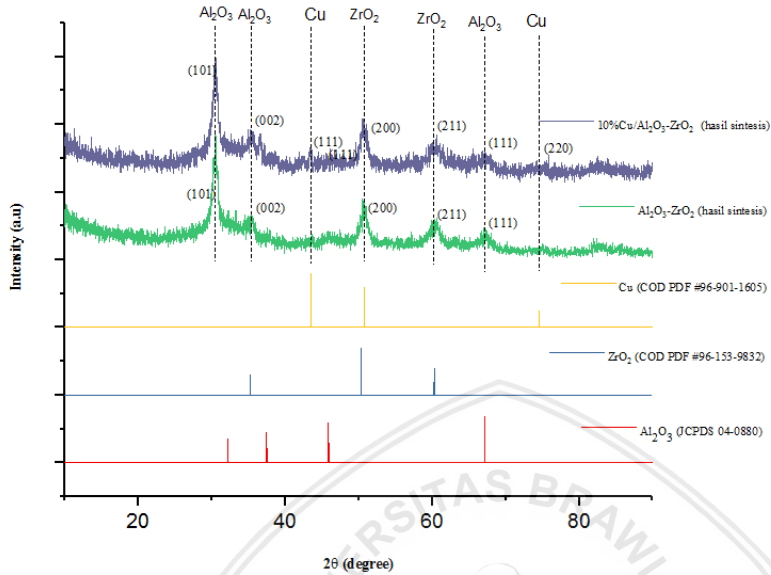
Massa katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂ yang diperoleh sebesar 3,33 g. Proses kalsinasi dan reduksi pada katalis menyebabkan terjadinya perubahan warna dari putih menjadi abu-abu. Katalis tersebut selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD, XRF, dan SEM-EDX.

4.2 Karakterisasi Katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂ dan Al₂O₃-ZrO₂

4.2.1 XRD

Karakterisasi katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂ menggunakan XRD bertujuan untuk mengidentifikasi fase kristal dari katalis berdasarkan hubungan antara sudut difraksi 2θ dengan intensitas sinar X yang terdifraksi. Semakin tinggi dan semakin sempit suatu peak (d = kecil) menunjukkan sifat kristalinitas dari senyawa semakin besar, demikian pula sebaliknya, jika semakin rendah dan lebar suatu peak (d = besar), maka senyawa yang ditunjukkan akan lebih bersifat amorf (kadarnya rendah). Grafik XRD dianalisa dengan membandingkan nilai d dari masing-masing puncak difraktogram sampel dengan nilai d difraktogram senyawa standar.

Pada penelitian ini, karakterisasi dilakukan pada katalis Cu/Al₂O₃-ZrO₂ dan Al₂O₃-ZrO₂ dengan menggunakan radiasi Cu-K α (λ = 1,54056 Å). Hasil difraktogram untuk kedua katalis dapat dilihat pada **Gambar 4.3**. Hasil karakterisasi XRD pada **Gambar 4.3** menunjukkan bahwa puncak khas yang dihasilkan oleh Al₂O₃ dengan nilai 2θ = 30,54° (101), 35,18° (002), dan 67,2° (111) yang dapat terlihat pada difraktogram Al₂O₃-ZrO₂ maupun Cu/Al₂O₃-ZrO₂. Hasil yang diperoleh sesuai dengan penelitian oleh Zhang, et al (2015) berdasarkan JCPD 04-0880 [43]. Bentuk kristal Al₂O₃-ZrO₂ terdeteksi sebagai trigonal. Sedangkan puncak yang dihasilkan dari ZrO₂ terdeteksi pada 2θ = 50,74 (200) dan 60,40 (211), sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Bondars, dkk (1995) berdasarkan COD PDF #96-153-9832 **Tabel 4.1** [44]. Bentuk kristal yang terdeteksi sebagai bentuk tetragonal. Struktur dari Al₂O₃-ZrO₂ berbentuk amorf sehingga cocok digunakan menjadi pengemban karena memiliki luas permukaan yang besar.



Gambar 4.3 Difraktogram $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ dan $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Tabel 4.1 Nilai Nilai 2θ dan Indeks Miller penyusun katalis $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ dan $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Spesi	Nilai 2θ dan Indeks Miller	
	Penelitian	Literatur
Al_2O_3	$30,54^\circ$ (101); $35,18^\circ$ (002); $67,2^\circ$ (111)	$32,2^\circ$ (101); $37,5^\circ$ (002); $67,2^\circ$ (111) [43]
ZrO_2	$50,74$ (200); $60,40$ (211)	$50,40$ (200); $60,28$ (211) [44]
Cu	$43,48$ (111); $74,55$ (220)	$43,54$ (111); $74,56$ (220) [45]

Difraktogram pada katalis $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ menunjukkan bahwa pada katalis $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ terdapat 2 puncak yang teridentifikasi sebagai logam Cu, yaitu pada nilai $43,48^\circ$ (111) dan $74,52^\circ$ (220) Nilai 2θ hasil penelitian sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Davey (1925) berdasarkan pada COD PDF #96-901-1605 [45]. Hal

tersebut menunjukkan bahwa proses reduksi berjalan sempurna karena oksida CuO mampu tereduksi menjadi logam Cu. Hasil karakterisasi XRD dapat diketahui bahwa garam $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ telah teroksidasi menjadi CuO melalui proses kalsinasi dan menjadi logam Cu secara keseluruhan saat proses reduksi. Kristal logam yang terbentuk adalah berbentuk kubik [45].

4.2.2 XRF

Karakterisasi katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ dan $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ dengan XRF digunakan untuk menentukan komposisi kadar logam yang terdapat dalam katalis yang ditunjukkan pada **Tabel 4.2** dan **Tabel 4.3**. Dari data hasil pengujian dengan XRF pada katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ yang terlihat pada **Tabel 4.2**, terdapat 3 unsur utama yang memiliki kadar terbanyak, yaitu Zirkonium (Zr) dengan kadar (W_t) sebesar $82,1 \pm 0,05 \%$, Tembaga (Cu) sebesar $11,02 \pm 0,06 \%$, dan Aluminium (Al) sebesar $5,3 \pm 0,1 \%$. Sedangkan pada katalis $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ yang terlihat pada **Tabel 4.3** terdapat 2 unsur utama yang memiliki kadar terbanyak, yaitu Zirkonium (Zr) sebesar $93,2 \pm 0,06 \%$ dan Aluminium (Al) sebesar $5,11 \pm 0,06 \%$.

Tabel 4.2 Komposisi kadar logam pada katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Nomor atom	Logam	Kadar ($W_t \%$)
13	Aluminium (Al)	$5,3 \pm 0,1$
29	Tembaga (Cu)	$11,82 \pm 0,06$
40	Zirkonium (Zr)	$82,1 \pm 0,05$

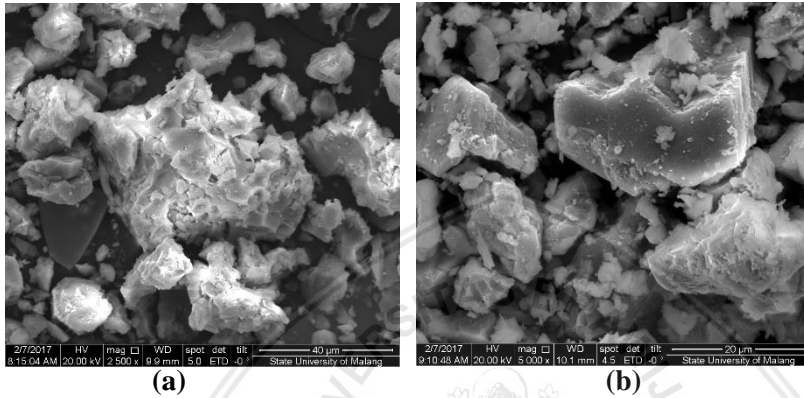
Tabel 4.3 Komposisi kadar logam pada katalis $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Nomor atom	Logam	Kadar ($W_t \%$)
13	Aluminium (Al)	$5,11 \pm 0,06$
40	Zirkonium (Zr)	$93,2 \pm 0,06$

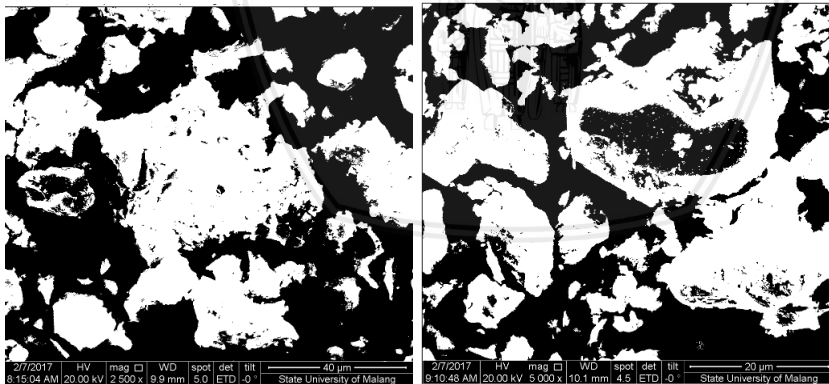
4.2.3 SEM-EDX

Katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ dan $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ dikarakterisasi dengan menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui morfologi permukaan dari katalis serta mengidentifikasi komponen-komponen unsur yang ada secara kualitatif. Hasil pengamatan dengan menggunakan SEM untuk katalis $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ dan $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pada **Gambar 4.4**. Pada

Gambar 4.4(a), memperlihatkan hasil karakterisasi SEM dari sampel pengemban $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ yang telah dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam, sedangkan pada **Gambar 4.4(b)** memperlihatkan hasil impregnasi logam Cu pada pengemban $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ yang dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam dan direduksi pada temperatur 550°C selama 4 jam.



Gambar 4.4 Mikrograf permukaan katalis (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 2500x dan (b) $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 5000x



Gambar 4.5 Hasil pengolahan gambar SEM menggunakan Image-J pada sampel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 2500x dan $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 5000x

Berdasarkan mikrograf SEM yang dihasilkan, dapat diketahui bahwa mikrostruktur yang terbentuk pada **Gambar 4.4(a)** memperlihatkan suatu struktur bongkahan yang menunjukkan oksida ZrO_2 terdispersi pada permukaan logam Al_2O_3 . Pada **Gambar 4.4(b)** memperlihatkan perubahan morfologi dari $Al_2O_3-ZrO_2$ akibat impregnasi dari logam Cu yang membuat partikel katalis menjadi lebih kecil dibanding sebelumnya. Berdasarkan analisis dengan *software* Image-J didapatkan ukuran diameter partikel rata-rata sampel $Al_2O_3-ZrO_2$ sebesar 143,157 μm dan $Cu/Al_2O_3-ZrO_2$ sebesar 126,28 μm .

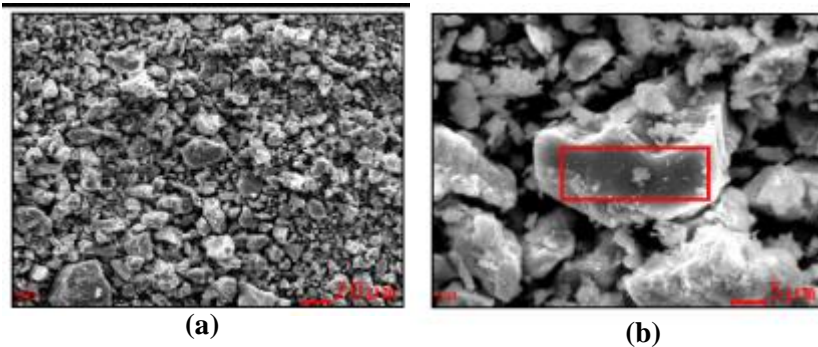
Komponen unsur-unsur dalam katalis $Cu/Al_2O_3-ZrO_2$ dapat diketahui dengan menggunakan EDX seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 4.6**. Pada **Gambar 4.6(a)**, diketahui komponen penyusun katalis secara keseluruhan dapat dilihat pada **Tabel 4.4**. Sedangkan pada salah satu sisi katalis dapat terlihat pada **Gambar 4.6(b)**. Komposisi unsur yang dianalisa yaitu pada daerah yang ditandai warna merah yang menunjukkan distribusi komponen pada sisi katalis tersebut. Komposisi unsur yang terdeteksi pada sisi katalis tersebut dapat dilihat pada **Tabel 4.5**. Hasil EDX menunjukkan distribusi logam yang tidak merata terjadi pada permukaan katalis secara keseluruhan sehingga menyebabkan kadar logam akan berbeda di setiap sisi katalis.

Tabel 4.4 Komposisi logam $Cu/Al_2O_3-ZrO_2$ pada keseluruhan permukaan katalis

Komponen	W_t (%)	A_t (%)
Cu	9,79	4,43
Al	24,63	25,73
Zr	31,39	9,7
O	34,19	60,23

Tabel 4.5 Komposisi logam $Cu/Al_2O_3-ZrO_2$ pada salah satu permukaan katalis

Komponen	W_t (%)	A_t (%)
Cu	8,22	3,03
Al	51,81	45,03
Zr	5,5	1,41
O	34,47	50,53



Gambar 4.6 (a) Mikrograf keseluruhan permukaan katalis (b)

Mikrograf pada salah satu permukaan katalis

Hasil EDX menunjukkan distribusi logam yang tidak merata terjadi pada permukaan katalis secara keseluruhan sehingga menyebabkan kadar logam akan berbeda di setiap sisi katalis.

4.3 Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol Menggunakan Katalis $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) pada senyawa fenol dilakukan di dalam *autoclave oil batch reactor* dengan mereaksikan senyawa fenol yang telah dilarutkan dalam akuademineralisasi dengan katalis CuAZ yang telah diaktivasi. Reaksi HDO dilakukan selama 2 jam dengan tekanan gas H_2 50 psi dengan variasi temperatur 150°C , 180°C dan 200°C menggunakan katalis CuAZ dengan kadar logam aktif (Cu) 10% dan 15%.

Produk kasar yang dihasilkan diekstraksi dengan menggunakan diklorometana, dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat, dan dievaporasi vakum. Produk reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis 10CuAZ dan 15CuAZ berwarna coklat kemerahan. Massa produk reaksi HDO yang diperoleh disajikan pada **Tabel 4.6**

Produk reaksi HDO pada **Tabel 4.6** menunjukkan bahwa massa produk HDO dengan katalis 15CuAZ cenderung lebih besar dibandingkan dengan massa produk HDO 10CuAZ. Produk yang dihasilkan dikarakterisasi dengan menggunakan KLT, UV-Vis, FT-IR, dan GC-MS.

Tabel 4.6 Massa produk HDO^a

Katalis	Kode Sampel	Waktu reaksi (jam)	Temperatur Reaksi (°C)	Produk HDO (g)
10%Cu/AZ	A1	2	150	0,53
	A2	2	180	0,31
	A3	2	200	0,63
15%Cu/AZ	B1	2	150	0,65
	B2	2	180	0,62
	B3	2	200	0,65

^aKondisi Reaksi: Katalis: 0,1 g; *starting material*: 1 g; H₂: 50 Psi, pelarut: akuademineralisasi 20 mL

4.4 Karakterisasi Produk HDO

4.4.1 Karakterisasi Produk HDO dengan KLT dan Spektrofotometer UV-Vis

Produk reaksi HDO dikarakterisasi dengan KLT untuk melihat tingkat kepolaran dari senyawa hasil reaksi dibandingkan dengan senyawa fenol berdasarkan nilai R_f. Hasil kromatogram menggunakan KLT ditunjukkan pada **Lampiran** dan spektra UV-Vis ditunjukkan pada **Gambar 4.7** dan **Gambar 4.8**, lalu diinterpretasikan pada **Tabel 4.7** dengan fenol sebagai *starting material* untuk pembandingan.

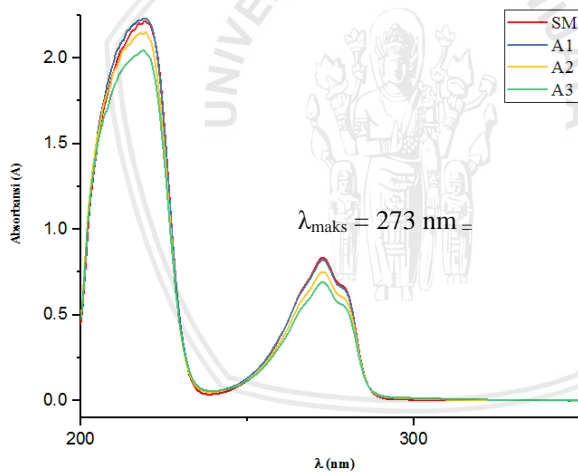
Tabel 4.7 Data hasil karakterisasi dengan KLT dan UV-Vis

Kode Sampel	Waktu reaksi (jam)	Temperatur Reaksi (°C)	R _f ^a	λ _{maks} ^b (nm)
SM	-	-	0,3	273
A1	2	150	0,275	272,5
A2	2	180	0,25	273
A3	2	200	0,225	273
B1	2	150	0,325	273
B2	2	180	0,35	273
B3	2	200	0,35	273

^aEluen: n-heksana:etil asetat (9:1); λ sinar UV = 256 nm

^bPelarut: metanol

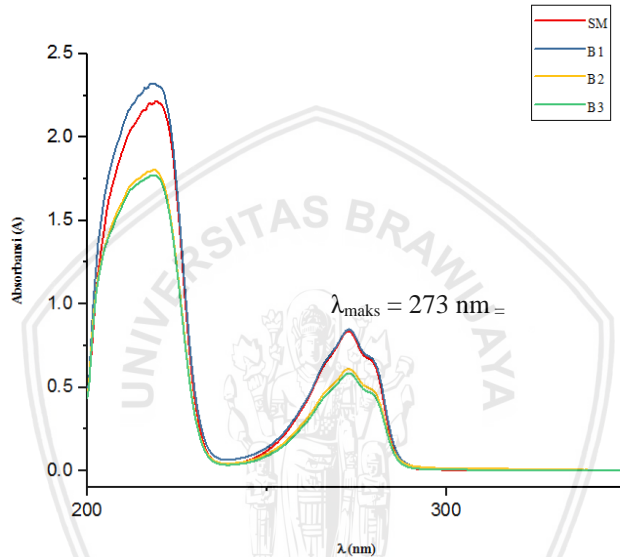
Produk yang didapatkan memiliki masing-masing 1 spot dimana spot produk yang terbentuk tidak berbeda jauh dengan spot dari *starting material*. Nilai Rf produk HDO reaksi **A1**, **A2**, dan **A3** sedikit lebih kecil dibandingkan dengan fenol. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa produk yang terbentuk relatif tidak lebih nonpolar dibandingkan fenol, dimana gugus ikatan OH dan ikatan rangkap terkonjugasi masih ada pada senyawa produk yang terbentuk. Di samping itu, nilai Rf produk **B1**, **B2**, dan **B3** sedikit lebih tinggi dibandingkan fenol. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa produk yang terbentuk relatif lebih nonpolar dibandingkan fenol, diperkirakan gugus ikatan OH dan ikatan rangkap terkonjugasi melemah sehingga terbentuk senyawa produk. Dilihat dari nilai Rf produk yang tidak teralu tinggi mengindikasikan senyawa produk yang terbentuk cenderung masih bersifat polar. Tidak menutup kemungkinan bahwa sudah ada produk yang terbentuk hanya saja memiliki kandungan yang rendah sehingga masih tertutupi oleh fenol yang masih tinggi.



Gambar 4.7 Karakterisasi spektrum UV-Vis fenol dan produk HDO dengan 10CuAZ

Karakterisasi menggunakan UV-Vis digunakan untuk mengetahui panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) dari produk reaksi

HDO dan dilihat pergeseran λ_{maks} terhadap λ_{maks} *starting material*. Nilai λ_{maks} produk reaksi HDO dan fenol dapat dilihat pada **Tabel 4.7** Pada **Gambar 4.7**, dapat dilihat ketiga produk HDO memiliki nilai λ_{maks} yang masih relatif sama dibandingkan dengan fenol, hanya terjadi pergeseran $\lambda_{\text{maks}} \pm 1$ nm ke arah panjang gelombang lebih kecil. Pada **Gambar 4.8**, dapat dilihat ketiga produk HDO tidak mengalami pergeseran nilai λ_{maks} terhadap λ_{maks} fenol. Hal ini menunjukkan tidak ada perubahan transisi elektronik yang terjadi. Selanjutnya dilakukan karakterisasi dengan menggunakan FT-IR dan GC-MS.

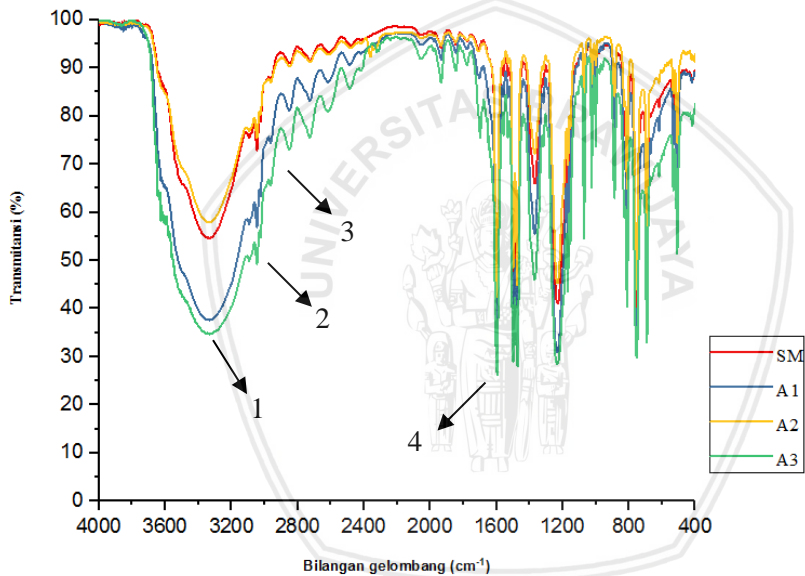


Gambar 4.8 Karakterisasi spektrum UV-Vis fenol dan produk HDO dengan 15CuAZ

4.4.2 Karakterisasi Produk HDO dengan FTIR

Karakterisasi produk HDO selanjutnya menggunakan FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada senyawa produk HDO. Spektrum IR senyawa produk reaksi HDO dengan fenol terlihat pada **Gambar 4.9** dan **Gambar 4.10**. Berdasarkan **Tabel 4.8** dapat dilihat tidak ada perbedaan signifikan antara senyawa produk HDO **A1**, **A2**, dan **A3**. Serapan pada daerah bilangan gelombang 3320-3355

cm^{-1} (regang O-H) yang merupakan serapan untuk gugus pada alkohol masih terlihat sangat jelas dengan puncak melebar. Di samping itu, serapan pada kisaran bilangan gelombang 3046 cm^{-1} yang merupakan serapan untuk C-H sp^2 masih terlihat. Di daerah *finger print* masih terdapat regang C=C aromatis pada daerah bilangan gelombang 1595 cm^{-1} . Pada daerah bilangan gelombang $1700\text{-}1715 \text{ cm}^{-1}$ terdapat serapan yang mengindikasikan adanya gugus C=O yang terbentuk, hanya saja serapan yang dihasilkan tidak memiliki intensitas yang tinggi. Jadi, serapan tersebut bukanlah serapan C=O melainkan serapan senyawa aromatis mono-substituen. Pola serapan yang terbentuk dari senyawa produk HDO masih memiliki pola serapan yang sama dibandingkan dengan pola serapan dari fenol.



Gambar 4.9 Karakterisasi spektrum FT-IR fenol dan produk HDO dengan 10CuAZ

Hal ini menunjukkan bahwa belum terjadi deoksigenasi dan hidrogenasi yang sempurna terlihat dari masih adanya gugus OH dan regang C=C aromatis, sehingga dimungkinkan masih terdapat fenol sebagai *starting material* yang belum bereaksi membentuk produk.

Sedangkan untuk senyawa produk HDO **B1**, **B2**, dan **B3** memiliki hasil yang tidak jauh berbeda dengan senyawa produk HDO yang menggunakan katalis 10CuAZ. Berdasarkan **Tabel 4.9** dapat dilihat tidak ada perbedaan signifikan antara senyawa produk HDO **B1**, **B2**, dan **B3**. Pola serapan yang terbentuk dari senyawa produk HDO masih memiliki pola serapan yang sama dibandingkan dengan pola serapan dari fenol. Hal ini menunjukkan bahwa belum terjadi deoksigenasi dan hidrogenasi yang sempurna terlihat dari masih adanya gugus OH dan regang C=C aromatis, sehingga dimungkinkan masih terdapat fenol sebagai *starting material* yang belum bereaksi membentuk produk.

Tabel 4.8 Data intepetasi spektrum FT-IR fenol dan produk HDO dengan 10CuAZ

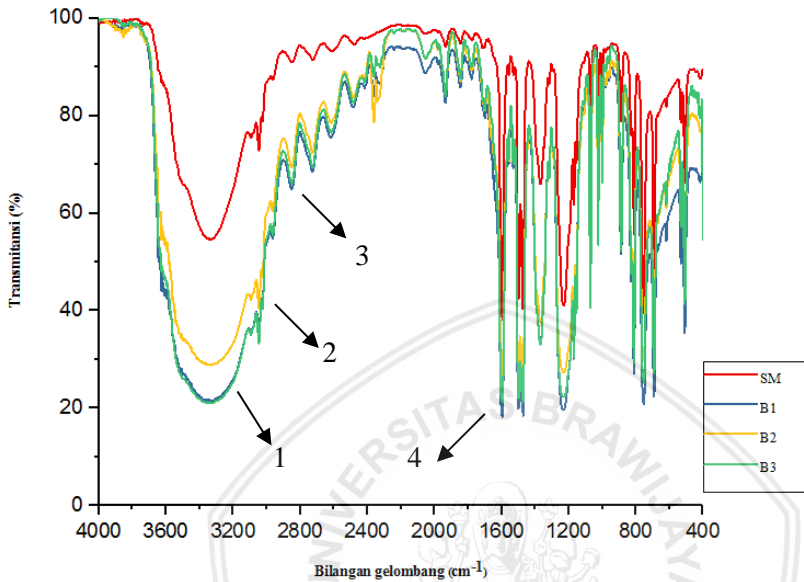
Puncak	Bilangan gelombang				Gugus fungsi
	Fenol (cm ⁻¹)	A1 (cm ⁻¹)	A2 (cm ⁻¹)	A3 (cm ⁻¹)	
1	3353,53	3320,03	3353,53	3354,74	OH
2	3046,15	3046,15	3046,15	3046,15	CH sp ²
3	2963,22	2932,63	2963,22	2963,21	CH sp ³
4	1595,78	1595,78	1595,78	1595,78	C=C stretch

Tabel 4.9 Data intepetasi spektrum FT-IR fenol dan produk HDO dengan 15CuAZ

Puncak	Bilangan gelombang				Gugus fungsi
	Fenol (cm ⁻¹)	B1 (cm ⁻¹)	B2 (cm ⁻¹)	B3 (cm ⁻¹)	
1	3353,53	3353,53	3345,10	3300,74	OH
2	3046,15	3046,15	3046,15	3046,15	CH sp ²
3	2963,22	2932,62	2963,22	2963,22	CH sp ³
4	1595,78	1595,78	1595,78	1595,78	C=C stretch

Berdasarkan hasil karakterisasi dengan FT-IR menunjukkan bahwa hasil reaksi HDO masih mengandung fenol dalam jumlah besar

yang belum bereaksi sehingga menyebabkan vibrasi gugus fungsi dari senyawa produk yang terbentuk tertutupi. Selanjutnya, dilakukan karakterisasi dengan menggunakan GC-MS.



Gambar 4.10 Karakterisasi spektrum FT-IR fenol dan produk HDO dengan 15CuAZ

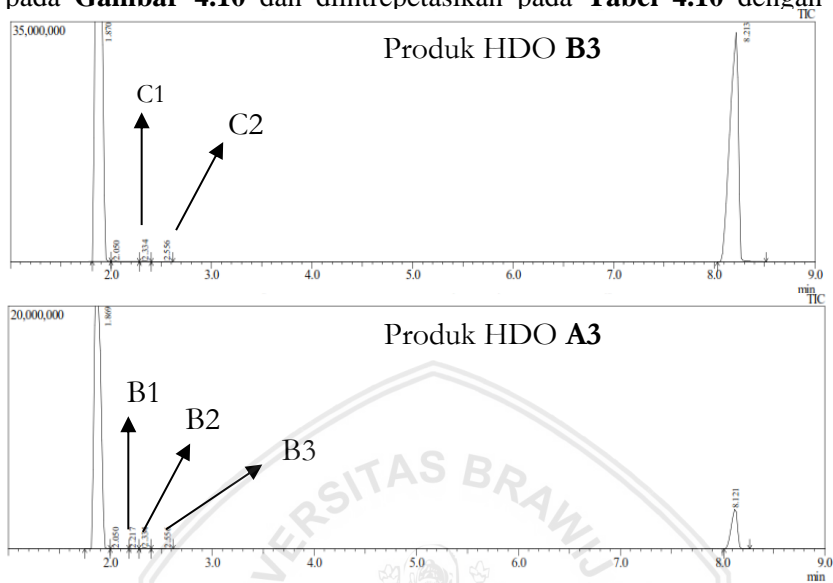
4.4.3 Karakterisasi Produk HDO dengan GC-MS

4.4.3.1 Pengaruh Kadar Logam Aktif (Cu) Terhadap Reaksi HDO Senyawa Fenol

Untuk mengetahui pengaruh kadar logam aktif terhadap reaksi HDO, maka dilakukan analisis produk HDO dengan menggunakan katalis yang berbeda pada kondisi temperatur reaksi yang sama. Penambahan logam aktif Cu ke dalam sistem katalis pengemban bertujuan untuk memperbanyak jumlah situs aktif. Dengan logam aktif yang lebih banyak diharapkan pada saat proses konversi, kontak antara reaktan dengan katalis semakin besar, sehingga reaksi berjalan cepat dan produk cepat terbentuk.

Senyawa produk HDO **A3** dan **B3** dikarakterisasi dengan GC-MS untuk mendeteksi senyawa yang dianalisis dari kromatogram dan

nilai unit massa (m/z). Kromatogram hasil TIC GC-MS ditunjukkan pada **Gambar 4.10** dan diintegrasikan pada **Tabel 4.10** dengan

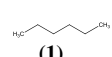

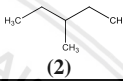
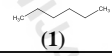
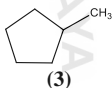


Gambar 4.11 Kromatogram produk HDO **B3** dan **A3**

Pada senyawa HDO **A3** menunjukkan adanya 6 puncak. Puncak 1 dan 2 yang terdeteksi sebagai pelarut, puncak 3-5 diperkirakan sebagai senyawa produk reaksi HDO yaitu senyawa 3-metilpentana, n-heksana, metilsiklopentana, dan puncak 6 terdeteksi sebagai fenol. Senyawa 3-metilpentana, n-heksana, dan metilsiklopentana masing-masing memiliki nilai m/z 86, 86, dan 84 dengan waktu retensi 2,217 menit; 2,333 menit; dan 2,556 menit. Di samping itu, senyawa fenol yang merupakan *starting material* dalam reaksi HDO muncul pada kromatogram, hal ini menunjukkan bahwa senyawa tersebut belum habis bereaksi. Konversi fenol pada reaksi HDO menggunakan katalis 10CuAZ dengan temperatur 200°C sebesar 4,259%. Sedangkan, selektivitas masing-masing produk 3-metilpentana, n-heksana, dan metilsiklopentana sebesar 11,08%, 66,166%, dan 22,728%. Dari kedua kondisi didapatkan produk senyawa n-heksana, tapi tidak dengan produk 3-metilpentana dan

metil siklopentana. Senyawa n-heksana memiliki selektivitas yang paling tinggi dibandingkan senyawa produk lainnya. Hal ini mengindikasikan bahwa n-heksana merupakan produk utama dibandingkan kedua senyawa produk lainnya yang diperkirakan merupakan produk intermediet.

Tabel 4.10 Data analisis GC-MS produk HDO **A3** dan **B3**

Katalis/ kode sampel	Puncak	Waktu Retensi (menit)	Pola Fragmentasi (m/z)	% Area	Selektivitas (%)	Perkiraan	
						Struktur	Nama Senyawa
15CuAZ/ B3	C1	2,333	86, 71, 57	0,352	66,92		n- heksana
	C2	2,556	84, 69,56	0,176	33,46		Metilsikl opentana
	B1	2,217	86, 71, 57	0,472	11,08		3- metilpe ntana
10 CuAZ/ A3	B2	2,333	86, 71, 57	2,818	66,166		n- heksana
	B3	2,556	84, 69, 56	0,123	22,728		Metilsik lopentana

Pada **Gambar 4.11** senyawa produk HDO **B3** menunjukkan adanya 5 puncak. Puncak 1 dan 2 yang terdeteksi sebagai pelarut, puncak 3 dan 4 diperkirakan sebagai senyawa produk reaksi HDO yaitu n-heksana dan metilsiklopentana berdasarkan kesesuaian dengan *database* WILEY7 dan pola fragmentasinya (**Lampiran D.4**), puncak 5 terdeteksi sebagai fenol, Senyawa n-heksana dan metilsiklopentana masing-masing memiliki nilai m/z 86 dan 84 dengan waktu retensi 2,333 menit dan 2,556 menit. Di samping itu, senyawa fenol yang merupakan *starting material* dalam reaksi HDO masih muncul pada kromatogram, hal ini menunjukkan bahwa senyawa fenol belum habis bereaksi. Konversi fenol pada reaksi HDO menggunakan katalis 15CuAZ dengan temperatur 200⁰C sebesar 0,526%. Sedangkan, selektivitas masing-masing produk n-heksana, dan metilsiklopentana sebesar 66,92% dan 33,46%.

repository.ub.ac.id

Berdasarkan hasil tersebut menunjukkan bahwa kadar logam aktif yang lebih tinggi tidak selalu menghasilkan nilai konversi yang lebih baik. Semakin besar kadar logam yang terimpregnasi pada katalis pengemban maka akan semakin kecil luas permukaan katalis tersebut. Katalis 10CuAZ sebelumnya memiliki luas permukaan sebesar 80,401 m²/g, namun setelah diimpregnasi dengan 15% logam Cu, luas permukaan menjadi lebih kecil sebesar 31,058 m²/g. Dengan mempertimbangkan struktur pori, penambahan logam dengan metode impregnasi menyebabkan penurunan permukaan katalis tersebut. Perubahan ini diakibatkan oleh partikel logam berhasil tersebar di katalis pengemban AZ di permukaan katalis dan masuk ke dalam pori AZ, sehingga menyumbat area mesopori dan memblokir area mikropori pada AZ [46]. Dengan berkurangnya luas permukaan dari katalis diharapkan efektifitas dari katalis akan bertambah karena logam yang ditambahkan pada katalis akan menambah sisi aktif yang sangat mempengaruhi laju reaksi di dalam katalis [47].

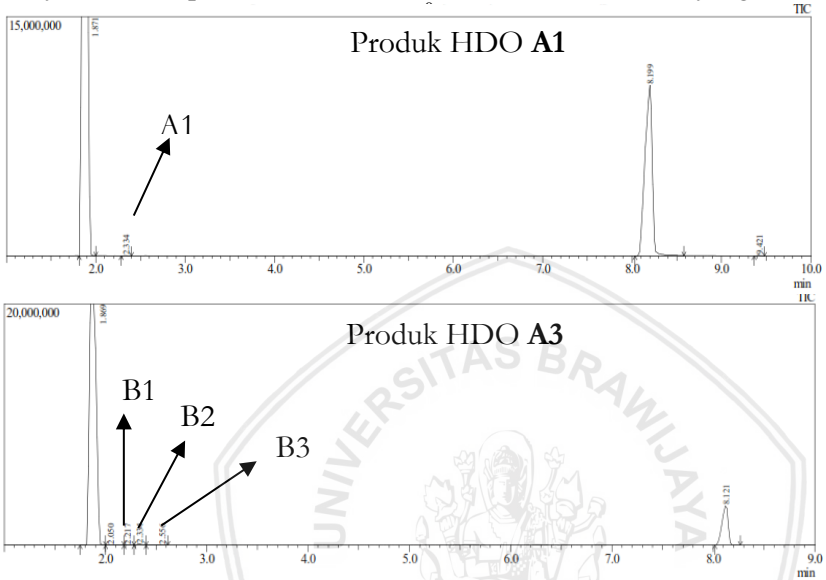
4.3.2 Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi HDO Senyawa Fenol

Hasil analisis produk HDO berdasarkan perbedaan kadar logam aktif menunjukkan bahwa kondisi **A3** (katalis 10CuAZ, 2 jam, 200⁰C) merupakan kondisi terbaik dengan konversi yang lebih tinggi dan menghasilkan produk hidrokarbon jenuh alifatik dibandingkan dengan menggunakan katalis 15CuAZ. Namun, pada kondisi **A3** konversi yang dihasilkan masih kecil, yaitu hanya 4,259%. Oleh karena itu, dilakukan analisis GC-MS terhadap produk HDO **A1**.

Pada **Gambar 4.12** senyawa produk HDO **A1** menunjukkan adanya 4 puncak. Puncak 1 yang terdeteksi sebagai pelarut, puncak 2 diperkirakan sebagai senyawa produk reaksi HDO yaitu n-heksana berdasarkan kesesuaian dengan *database* WILEY7 dan pola fragmentasinya (**Lampiran D.4**), puncak 3 terdeteksi sebagai fenol, sedangkan puncak 4 terdeteksi sebagai senyawa dimer dari fenol tersebut. Senyawa n-heksana memiliki nilai m/z 86 dengan waktu retensi 2,331 menit. Di samping itu, senyawa fenol yang merupakan *starting material* dalam reaksi HDO masih muncul pada kromatogram, hal ini menunjukkan bahwa senyawa fenol belum habis bereaksi. Konversi fenol pada reaksi HDO menggunakan katalis

10CuAZ dengan temperatur 150⁰C sebesar 0,104%. Sedangkan, selektivitas produk n-heksana yang sebesar 99,038% karena hanya ada 1 puncak produk yang terbentuk.

Berdasarkan hasil tersebut menunjukkan bahwa reaksi HDO senyawa fenol pada suhu 200⁰C memiliki nilai konversi yang lebih

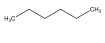
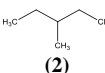
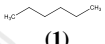
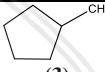


Gambar 4.12 Kromatogram produk HDO A1 dan A3

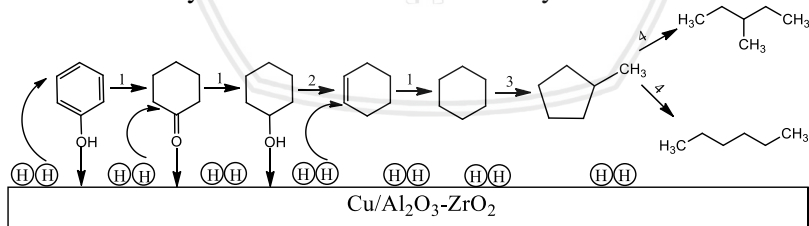
menyatakan bahwa tingginya temperatur akan membuat adsorpsi semakin teraktivasi sehingga jumlah yang teradsorpsi menjadi naik. Akan tetapi, temperatur yang terlalu tinggi akan menyebabkan energi kinetik molekul menjadi tinggi sehingga menyebabkan kesetimbangan adsorpsi bergeser ke arah desorpsi. Temperatur yang terlalu tinggi akan menurunkan probabilitas terjadinya reaksi kimia di permukaan katalis. [48] Berdasarkan penelitian Wang, et al (2009) yang menggunakan katalis amorf Ni-Mo-B, konversi fenol menurun setelah temperatur lebih dari 250⁰C dengan selektivitas terhadap benzena, sikloheksana, dan sikloheksena semakin tinggi. Temperatur optimum terjadi pada suhu 225⁰C dengan konversi sebesar 80% dengan selektivitas terhadap sikloheksana dan benzena masing-masing

sebesar 80% dan 10%. Ditinjau dari perbandingan produk yang dihasilkan berdasarkan temperatur, kondisi reaksi **A3** merupakan kondisi yang terbaik untuk reaksi HDO senyawa fenol, karena pada kondisi tersebut fenol terkonversi lebih banyak, yaitu 4,259% [49].

Tabel 4.11 Data analisis GC-MS produk HDO **A1** dan **A3**

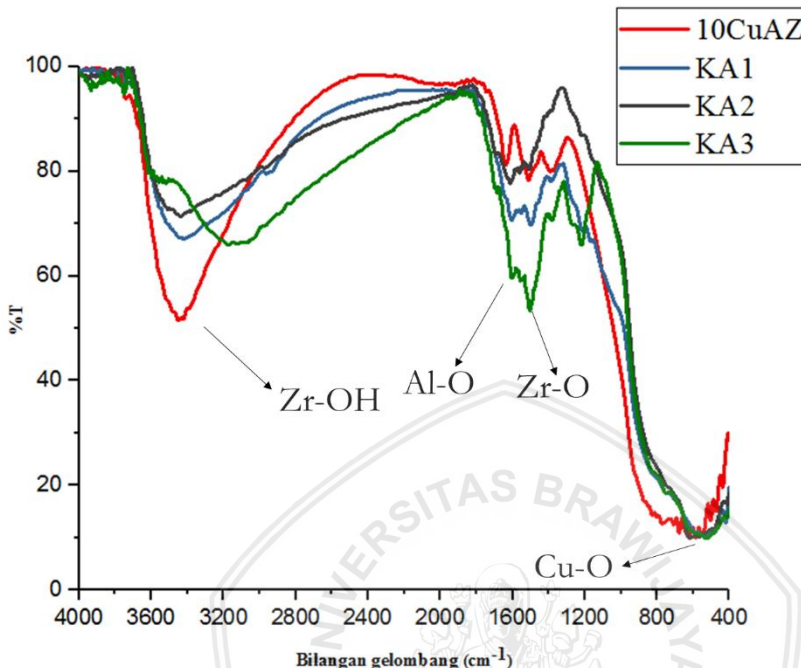
Katalis/ kode sampel	Puncak	Waktu Retensi (menit)	Pola Fragmentasi (m/z)	% Area	Selektivitas (%)	Perkiraan	
						Struktur	Nama Senyawa
10CuAZ/ A1	A1	2,331	86, 71, 57	0,103	99,038		n- heksana
	B1	2,217	86, 71, 57	0,472	11,08		3- metilpe ntana
10 CuAZ/ A3	B2	2,333	86, 71, 57	2,818	66,166		n- heksana
	B3	2,556	84, 69, 56	0,123	22,728		Metilsi klopent ana

Tahapan awal reaksi pembentukan senyawa **1** adalah hidrogenasi ikatan C=C aromatis membentuk senyawa sikloheksanon yang diikuti dengan reaksi hidrogenasi C=O pada benzene membentuk sikloheksanol. Selanjutnya terjadi reaksi dehidrasi dengan melepaskan H₂O membentuk sikloheksena. Lalu, mengalami reaksi hidrogenasi membentuk sikloheksana. Kemudian, terjadi reaksi isomerasi pada permukaan katalis yang mengakibatkan terbentuknya senyawa **3**. Selanjutnya terjadi reaksi pembukaan cincin pada senyawa **3** membentuk senyawa alkana alifatik **1** dan senyawa **2**.



Gambar 4.13 Ilustrasi reaksi HDO terhadap senyawa fenol menggunakan katalis CuAZ (1: Hidrogenasi; 2: dehidrasi; 3: isomerasi; 4: ring-opening)

4.5 Karakterisasi Katalis Setelah Reaksi HDO

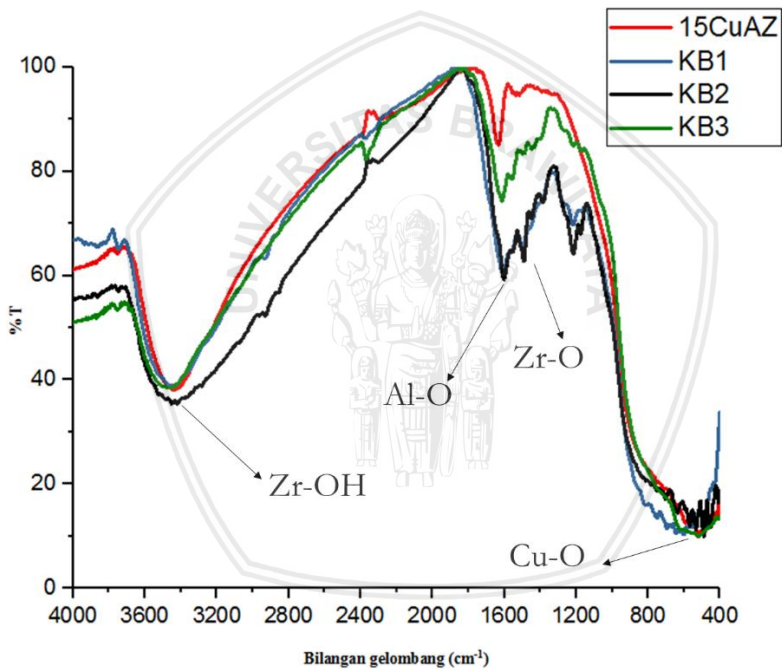


Gambar 4.14 Karakterisasi katalis 10CuAZ sebelum dan sesudah reaksi HDO dengan FT-IR

Berdasarkan Sharifi, et al (2014), ada terbentuk serapan dengan intensitas rendah pada daerah 500 cm^{-1} yang merupakan serapan dari logam oksida, yaitu Cu-O. Serapan Al-OH dan Zr-OH (gugus hidroksil) dapat dilihat pada daerah bilangan gelombang $1500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ dan $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Serapan pada daerah bilangan gelombang 1600 dan 1400 cm^{-1} berhubungan dengan vibrasi dari Al-O dan Zr-O yang tumpang tindih dengan gugus hidroksil [50].

Selama reaksi berlangsung, katalis dapat mengalami perubahan sifat kimia dan fisika secara reversibel maupun ireversibel yang mengakibatkan katalis mengalami penurunan jumlah sisi aktif katalis, sehingga menurunkan aktivitas katalitiknya. Katalis yang digunakan saat reaksi dikarakterisasi dengan FT-IR untuk mengetahui perubahan sisi aktif dalam katalis setelah penggunaan

dalam reaksi. **Gambar 4.14** dan **Gambar 4.15** menunjukkan karakterisasi katalis 10CuAZ dan 15CuAZ sebelum dan sesudah digunakan untuk reaksi HDO. Dapat dilihat bahwa sesudah dilakukan reaksi HDO pada penggunaan katalis 10CuAZ, pada katalis **KA1**, **KA2**, dan **KA3** terjadi penurunan intensitas persen (%) transmitan yang tajam pada daerah bilangan gelombang 3400 cm^{-1} yang merupakan serapan Zr-OH. Sedangkan pada katalis 15CuAZ tidak terjadi penurunan intensitas. Chen et al. (2013) melaporkan bahwa penggunaan katalis dalam reaksi tertentu dapat menyebabkan kehilangan sisi aktif dari katalis tersebut, dalam penelitian ini diduga terjadi kehilangan pada sisi aktif Zr-OH yang ditandai dengan terjadinya penurunan intensitas persen (%) transmitan [51].



Gambar 4.15 Karakterisasi katalis 15CuAZ sebelum dan sesudah reaksi HDO dengan FT-IR

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan, bahwa

1. Metode impregnasi basah dapat dilakukan untuk sintesis Cu/Al₂O₃-ZrO₂. Karakterisasi katalis menggunakan XRD menunjukkan katalis Al₂O₃-ZrO₂ berbentuk amorf sehingga cocok untuk dijadikan pengemban dan logam Cu yang terimpregnasi ke dalam katalis Al₂O₃-ZrO₂ dengan bentuk kristal kubik. Analisis dengan XRF menunjukkan kadar logam Cu yang terimpregnasi sebesar 11,82%. Mikrograf dari SEM-EDX menunjukkan luas permukaan katalis menjadi lebih kecil setelah katalis Al₂O₃-ZrO₂ diimpregnasi dengan logam Cu dan persebaran logam Cu tidak merata pada keseluruhan sisi katalis.
2. Temperatur berpengaruh terhadap reaksi HDO, semakin tinggi temperatur reaksi maka konversi yang dihasilkan akan semakin tinggi jika tidak melebihi temperatur optimumnya. Dalam penelitian ini, pada temperatur 200°C dengan katalis 10CuAZ menghasilkan konversi produk HDO tertinggi yaitu 4,259% dengan menghasilkan produk n-heksana, siklometilpentana, dan 3-metil-pentana berdasarkan analisis GC-MS.
3. Katalis 10CuAZ menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih baik dalam hal konversi senyawa fenol pada reaksi HDO dibandingkan dengan katalis 15CuAZ pada kondisi temperature yang sama. Namun, katalis 15CuAZ menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih baik terhadap selektivitas pembentukan produk n-heksana.

5.2 Saran

Penelitian selanjutnya disarankan untuk melakukan variasi waktu yang lebih lama dengan tekanan gas H₂ yang lebih tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Lange, -J., 2007, **Lignocellulose Conversion: an Introduction to Chemistry, Process, and Economics, Biofuels, Bioproducts, and Biorefining**, 1, 39-48
- [2] He, Z. dan Wang, X., 2012, **Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading**, *Versita*, Department of Chemical, Biological, and Pharmaceutical Engineering, Newark, NJ, USA
- [3] Triantafyllidis, K.S., Lappas, A.A., dan Stocker, M., **The Role of Catalysis for The Sustainable Production of Biofuels and Biochemicals**, *Elsevier*, Amsterdam, Netherlands
- [4] Mortensen, P. M., Grundwalt, J.-D, Jensen P.A, Knudsen, K. G., dan Jensen A.D., 2011, **A Review of Catalytic Upgrading Bio-Oil to Engine Fuels**, *Applied Catalysis A: General* 407, no.1-2: 1-19
- [5] Mortensen, P.M., Grundwalt, J.-D., Jensen P.A, dan Jensen A.D., 2013, **Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as Model Compound for Bio-Oil**, *ACS Catalysis*, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, Denmark
- [6] Chaiwong, K., Kiatsirriroat, T., Vorayos, N., dan Tharax C., **Study of Bio-oil and Bio-char Production from Algae by Slow Pyrolysis**, *Biomass Bioenerg*, 600-606
- [7] Sankaranarayanan, T.M., et al, 2015, **Hydrodeoxygenation of Anisole as Bio-Oil Model Compound over Supported Ni and Co Catalysts: Effect of Metal and Support Properties**, *Catalysis Today* 243: 163-172
- [8] Guo, Q., et all, 2015, **Catalytic Hydrodeoxygenation of Algae Bio-oil over Bimetallic Ni-Cu/ZrO Catalysts**, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Laboratory of Clean

Chemical Processing of Shandong Province, College of Chemical Engineering, China

- [9] de Souza, P.M., et al, 2015, **Role of Keto Intermediate in The Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd on Oxophilic Supports**, *ACS Catalysis*, Catalysis Division, National Institute of Technology, Rio de Janeiro, Brazil
- [10] de Souza, P.M., et al, 2017, **Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd catalysts. Effect of Support on Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation**, *ACS Catalysis*, Catalysis Division, National Institute of Technology, Rio de Janeiro, Brazil
- [11] He, J., Chen Z., dan Johannes A.L., 2014, **Impact Of Solvent For Individual Steps Of Phenol Hydrodeoxygenation With Pd/C And HZSM-5 As Catalysts**, *Journal Of Catalysis*, Vol. 309, 362-375 [12] Sharma, A., 2014, **Production Of Xylitol By Catalytic Hydrogenation Of Xylose**, *The Pharma Innovation-Journal*, Vol. 2, 1-6
- [12] He, Z., dan Xianqin W., 2013, **Hydrodeoxygenation Of Model Compounds And Catalytic Systems For Pyrolysis Bio-Oils Upgrading**, *Catalysis For Sustainable Energy*, Vol. 1, 28-52
- [13] Ulfa, S.M., Mahfud A., Nabilah S., dan Rahman M. F., 2017, **Influence Of Solvent On Liquid Phase Hydrodeoxygenation Of Furfural-Acetone Condensation Adduct Using Ni/Al₂O₃-ZrO₂ Catalysts**, *Materials Science and Engineering*, Universitas Brawijaya, Vol. 172, 012053
- [14] Ohorella, R.F., 2015, **Reaksi Kondensasi Furfural dan Aseton Dilanjutkan Dengan Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Menggunakan Katalis Campuran Ni/SiO₂ Dan Cu/SiO₂**, *Skripsi*, Universitas Brawijaya, Malang
- [15] Schmidt, L.D., 1998, **The Engineering of Chemical Reaction**. *Oxford University Press Inc.*, New York

- repository.ub.ac.id
- [16] Flach, M. dan Rumawas F., 1996. **Plant Resources of South-East Asia (PROSEA) No.9: Plants Yielding Non-Seed Carbohydrates**. Leyden, Blackhuys.
- [17] Wage Jr., L.G, 1995. **Organic Chemistry Third Edition**. Prentice-hall Inc., New Jersey
- [18] Hart, D.J., et al, 2010. **Organic Chemistry: A Shourt Course,13th Edition**. Brooks/Cole. USA
- [19] Michałowicz J., dan W. Duda, 2006, **Phenols – Sources And Toxicity**, *Polish J. of Environ. Stud*, Vol. 16, No. 3, 347-362
- [20] Furimsky, E., 2000, **Catalytic Hydrodeoxygenation : Review**, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 199, 147-190
- [21] Zhao, C., et all, 2011, **Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation Of Bio-Derived Phenols To Cycloalkanes**, *Journal of Catalysis*, Vol. 280, 8-16
- [22] Derouane, et al, 2002, **Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing**, 13-69, Kluwer Academic Publishers, Portugal
- [23] Fierro, J. L. G., 2010, **Metal Oxide: Chemistry And Applications Chemical Industries**, CRC Press, New York
- [24] Hammond, C., 2009, **The Basics Of Crystalloraphy And Diffraction Thid Edition**, Oxford University Press Inc., New York
- [25] Thyssen, V.V., Maia, T.A., dan Assaf, E.M., 2015, **Cu and Ni Catalysts Supported on γ -Al₂O₃ and SiO₂ Assessed in Glycerol Steam Reforming Reaction**, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol.62 no.1, Sao Paolo, Brazil
- [26] Shackley, M. Steven, 2011, **Chapter 2: An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis In Archaeology**, Springer Science and Business Media, USA

- repository.ub.ac.id
- [27] Abdullah, M., dan Khairurrijal, 2009, **Review: Karakterisasi Nanomaterial**, *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, Vol. 2, 1-9
- [28] Asaka, Y., Miyazaki, M., Aboshi, H., Yoshida, T., Takamizawa, T., Kurokawa, H., dan Rikuta, A., 2004, **EDX Fluorescence Analysis and SEM Observations Of Resin Composites**, *Journal of Oral Science*, Vol. 3, No. 46, 143
- [29] Robinson, J.W., Eileen M. S. Frame, dan George M. Frame, 2005, **Undergraduate Instrumental Analysis Sixth Edition**, Marcel Dekker, New York
- [30] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., dan Crouch, S. R., 2014, **Fundamentals of Analytical Chemistry Ninth Edition**, Brooks/Cole Cengage Learning, Belmont
- [31] Aderson, Rosaleen, J., Bendell, David J., dan Groundwater, Paul W., 2004, **Organic Spectroscopic Analysis**, The Royal Society of Chemistry, Cambridge
- [32] Ferlinahayati, Euis Holisotan Hakim, Yana Maolana Syah dan Lia Dewi Juliawaty, 2013, **Karakterisasi Senyawa Fenol Dari Kayu Batang *Morus Nigra***, *Molekul*, Vol. 8, No. 1, 43-48
- [33] Poljansek, I., dan Krajnc, M., 2005, **Charaterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy**, *Acta Chim. Slov*, 52, 238-244
- [34] Silverstein, R. M., Webster, F. X., dan Kiemle, D.J., 2005, **Spectrometric Identification Of Organic Compounds Seventh Edition**, John Wiley & Sons, Inc., New York
- [35] Mahfud, A., E. P. Utomo dan S. M. Ulfa, 2016, **Hydrogenation/Deoxygenation (H/D) Reaction Of Furfural-Acetone Condensation Product Using Ni/Al₂O₃-ZrO₂ Catalyst**, *J. Pure App. Chem. Res.*, Vol. 2 , 108-115
- [36] Duarte, D. P., Ramiro M., dan Luis, J. H., 2015, **Hydrodeoxygenation Of 5-Hydroxymethylfurfural Over**

Alumina-Supported Catalysts In Aqueous Medium, *Ind. Eng. Chem. Res*

- [37] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108952&Mas=4>, CAS registry number: 108-95-2, diakses pada tanggal 30 September 2017
- [38] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108930&Mas=4>, CAS registry number: 108-93-0, diakses pada tanggal 30 September 2017
- [39] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108941&Mas=4>, CAS registry number: 108-94-1, diakses pada tanggal 30 September 2017
- [40] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108927&Mas=4>, CAS registry number: 110-82-7, diakses pada tanggal 30 September 2017
- [41] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108938&Mas=4>, CAS registry number: 108-83-8, diakses pada tanggal 30 September 2017
- [42] Kurniawan, C., Thomas, B.W., dan Perdaen Sebayang, 2011, **Analisis Ukuran Partikel Menggunakan *Free Software ImageJ***, Pusat Penelitian Fisika, LIPI, Serpong
- [43] Zhang, X., et al, 2015, **The Performance of Co/ZrO₂-Al₂O₃ Composite Oxide Catalyst for CH₄/CO₂ Reforming Reaction**, *International of Journal Hydrogen Energy* 100026-10032
- [44] Bondars, B.Ya., Frey F., Heidemane G., Grabis J., Schneider J., Laschke K., Boysen H., 1995, **Powder Diffraction Investigations ff Plasma Sprayed Zirconia**. *Journal of Materials Science*, Vol. 30, 1621-1625

- repository.ub.ac.id
- [45] Davey, W. P. , 1925, **Lattice Constants Of Twelve Common Metals; Locality: Synthetic; Note: Lattice Parameter Is Average Of Runs 1,2 & 3**, *Physical Review*, Vol. 25, 753-761
- [46] Hao, K., Shen B., Wang, Y., and Ren, L., 2012, **Influence of Combined Alkaline Treatment and Fe-Ti-Loading Modification on ZSM-5 Zeolite and Its Catalytic Performance in Light Olefin Production**, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*
- [47] Fogler, H.S., 1992, **Element of Chemical Reaction Engineering**, Pearson Education Inc 3th Ed, The University of Michigan: Ann Arbor
- [48] Herlady, E., Triyono, dan Yaha M.U., 2003, **Impregnasi Logam Pt ke Permukaan Zeolit Alam Sebagai Katalisator Konversi 3-metil-1-butanol dan Campurannya**, *Alchemy*, Vol.2 , no.1, pp. 34-43
- [49] Wang, W., Yang Y., BaoJ., dan Luo H., 2009, **Characterization and Catalytic Properties of Ni-Mo-B Amorphous Catalysts for Phenol Hydrodeoxygenation**, *Catalysis Communication 11*, 100-105
- [50] Sharifi, M., et al, 2014, **Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co- and Cu-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol-gel methods**, *Journal of Natural gas Science and Engineering 21* 993-1004
- [51] Chen, F., et al., 2015, **Solvent-free synthesis of C₉ and C₁₀ branched alkanes with furfural and 3-pentanone from lignocellulose**. *Catal. Commun.* 59, 229–232