

**Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol  
Menggunakan Katalis Berbasis Logam Ni dengan  
Pengembangan  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

**SKRIPSI**

Oleh:  
**ARDA RISTA LESTARI**  
**155090201111031**



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

repository.ub.ac.id

**Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol  
Menggunakan Katalis Berbasis Logam Ni dengan  
Pengembangan SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains  
dalam Bidang Kimia

Oleh:

ARDA RISTA LESTARI

155090201111031



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

## LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol menggunakan Katalis Berbasis Logam Ni dengan Pengemban  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Oleh :

**Arda Rista Lestari**  
**155090201111031**

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji pada tanggal 21 DEC 2011 dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang kimia

Pembimbing 1



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

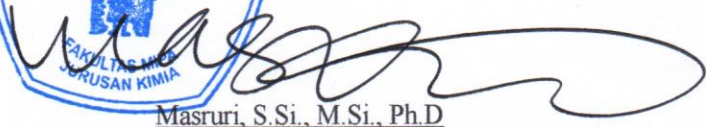
Pembimbing 2



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 : Arda Rista Lestari

NIM : 155090201111031

Jurusan : Kimia

Penulis Skripsi Berjudul :

**Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol menggunakan Katalis Berbasis Logam Ni dengan Pengemban  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

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 tercantum di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata skripsi 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, Desember 2018  
Yang menyatakan,



Arda Rista Lestari  
155090201111031

## Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol menggunakan Katalis Berbasis Logam Ni dengan Pengemban SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### ABSTRAK

Reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) merupakan salah satu metode yang dapat digunakan untuk mereduksi ikatan rangkap dan mengeliminasi atom oksigen dalam satu tahap reaksi. Dalam penelitian ini, reaksi HDO senyawa fenol dilakukan menggunakan tiga jenis katalis, yaitu 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ketiga katalis disintesis dengan metode impregnasi basah menggunakan pelarut air. Karakterisasi katalis dengan XRD menunjukkan bahwa logam Ni terimpregnasi pada pengemban oksida SiO<sub>2</sub> dengan nilai  $2\theta = 44,26^\circ$ ,  $51,72^\circ$ , dan  $76,5^\circ$ ; ZrO<sub>2</sub> dengan nilai  $2\theta = 44,55^\circ$ ,  $51,9^\circ$ , dan  $76,4^\circ$ ; dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan nilai  $2\theta = 44,12^\circ$ ,  $51,72^\circ$ , dan  $76,78^\circ$ . Uji aktivitas katalis untuk reaksi HDO senyawa fenol menggunakan pelarut air pada sistem *autoclave oil batch reactor* dilakukan selama 2 jam dengan variasi temperatur 150 °C, 180 °C, dan 200 °C pada tekanan gas H<sub>2</sub> 50 psi. Berdasarkan hasil analisis produk HDO dengan GC-MS, reaksi menggunakan katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub> lebih selektif menghasilkan produk hidrogenasi dibandingkan produk HDO. Reaksi dengan katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub> pada suhu 200 °C merupakan kondisi optimum untuk menghasilkan produk dengan konversi sebesar 52,2%. Selektivitas tertinggi dihasilkan untuk produk 2-metil-1-butanol sebesar 53%.

Kata Kunci: katalis Ni/SiO<sub>2</sub>, katalis Ni/ZrO<sub>2</sub>, katalis Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reaksi hidrodeoksigenasi, fenol

repository.ub.ac.id

## Hydrodeoxygenation (HDO) Reactions of Phenols using Ni-based Metal Catalysts with Supporting Metal Oxide; SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### ABSTRACT

Hydrodeoxygenation (HDO) is the reaction which can be used to reduce double bonds and eliminate oxygen atoms in one step reaction. In this study, the HDO reaction of phenols was carried out with three different catalysts, that is, 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15Ni/ZrO<sub>2</sub>, and 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These catalysts were synthesized by wet impregnation method using water as a solvent. The characterization of the catalyst were carried out using XRD. The Ni metal was detected in SiO<sub>2</sub> support at  $2\theta = 44,26^\circ, 51,72^\circ, 76,5^\circ$ ; Ni in ZrO<sub>2</sub> at  $2\theta = 44,55^\circ, 51,9^\circ, 76,4^\circ$ ; Ni in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at  $2\theta = 44,12^\circ, 51,72^\circ, \text{ and } 76,78^\circ$ . The catalyst activity was examined for HDO of phenols using water as a solvent in the autoclave oil batch reactor system. The reaction was conducted for 2 hours and heated at 150 °C, 180 °C, and 200 °C with H<sub>2</sub> gas pressure in 50 psi. Based on the analysis of HDO product using GC-MS, the reaction using 15Ni/SiO<sub>2</sub> is highly selective for producing hydrogenation products compared to HDO products. The reaction with 15Ni/SiO<sub>2</sub> at 200 °C gave the highest product conversion at 52.2%. The product selectivity was suggested the formation of 2-methyl-1-butanol in 53%.

Keywords: Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst, Ni/ZrO<sub>2</sub> Catalyst, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, Hydrodeoxygenation Reaction, Phenol

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT atas limpahan rahmat, taufiq, serta hidayah-Nya sehingga skripsi yang berjudul **Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol menggunakan Katalis Berbasis Logam Ni dengan Pengemban  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$**  dapat tersusun dan terselesaikan dengan baik. Penulis ingin mengucapkan terimakasih kepada pihak-pihak yang telah membantu penulis untuk menyelesaikan skripsi ini. Ucapan terimakasih ditujukan kepada:

1. Allah SWT atas segala rahmat-Nya
2. Bapak Mahfudz dan Ibu Subardiyah selaku orang tua penulis, Mas Puji, Mbak Hany, Komala, dan Khastara, serta segenap keluarga besar atas segala dukungan dan doa yang diberikan dalam menyelesaikan skripsi ini.
3. Bapak Masruri, S.Si, M.Si, Ph.D, selaku Ketua Jurusan Kimia dan segenap staf pengajar Jurusan Kimia atas semua bimbingan, bantuan, dan ilmu yang telah diberikan.
4. Ibu Siti Mariyah Ulfa, S.Si., M.Sc., Dr.Sc selaku pembimbing I dan Bapak Drs. Suratmo, M.Sc selaku Pembimbing II yang telah banyak memberikan bimbingan, saran, perhatian dan doa yang diberikan selama penyusunan skripsi ini.
5. Bapak Darjito, S.Si., M.Si selaku dosen penasehat akademik yang selalu memberikan motivasi dan masukan selama masa studi penulis.
6. Ibu Dr. Elvina Dhiaul Iftitah, S.Si., M.Si. selaku Kepala Laboratorium Kimia Organik, Bapak Lukman Hakim, S.Si., M.Sc., Dr.Sc. selaku Kepala Laboratorium Kimia Dasar, serta Bapak Akhmad Sabarudin, S.Si., M.Sc., Dr.Sc. selaku Kepala Laboratorium Instrumentasi yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk melakukan penelitian.
7. Seluruh pihak dan instansi yang membantu terselesaikannya penelitian dan skripsi ini.
8. Kerabat satu kelompok penelitian Laboratorium Organik, Wildatus, Ardhya, Nitami, dan Galih atas semua bantuan, dukungan, dan motivasi sehingga skripsi ini dapat diselesaikan.
9. Sahabat penulis, Zahza Fatika, Nurul Laily, Renny Anita, Novia Anjelina, Fitri Riska, Ameliya Septa, Rista Nabila, Ana Nur

Aida, dan Fini Apryantina, serta teman-teman Kimia 2015, khususnya Kimia C yang telah memberikan dukungan dan motivasi.

10. Mbak Indah N. P., S.Si., M.Sc., Mbak Andriani F., S.Si., dan Kak Fath Dwisari., S.Si. atas bantuan selama penelitian dan motivasi yang diberikan.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran guna perbaikan dan penyempurnaan sehingga dapat bermanfaat bagi pihak yang membaca.

Malang, Desember 2018





**DAFTAR ISI**

<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	ii
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b> .....	iii
<b>LEMBAR PERNYATAAN</b> .....	iv
<b>ABSTRAK</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	vii
<b>DAFTAR ISI</b> .....	ix
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	xi
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xii
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	xiii
<b>DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG</b> .....	xiv
<b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....	1
1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Rumusan Masalah .....	3
1.3. Batasan Masalah .....	3
1.4. Tujuan Penelitian .....	3
1.5. Manfaat Penelitian .....	4
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	5
2.1. Fenol .....	5
2.2. Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) .....	6
2.3. Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> , 15Ni/ZrO <sub>2</sub> , dan 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	9
2.4. Karakterisasi Katalis .....	10
2.4.1. XRD .....	10
2.4.2. XRF .....	11
2.5. Identifikasi Produk Hidrodeoksigenasi (HDO) .....	12
2.5.1. Spektrofotometer FT-IR .....	12
2.5.2. GC-MS .....	12
<b>BAB III METODE PENELITIAN</b> .....	15
3.1. Tempat dan Waktu .....	15
3.2. Alat dan Bahan Penelitian .....	15

3.2.1. Alat Penelitian .....	15
3.2.2. Bahan Penelitian .....	15
3.3. Tahapan Penelitian .....	15
3.4. Prosedur Kerja .....	16
3.4.1. Sintesis Katalis 15Ni/ZrO <sub>2</sub> .....	16
3.4.2. Karakterisasi Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> , 15Ni/ZrO <sub>2</sub> , dan 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	17
3.4.3. Karakterisasi Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> , 15Ni/ZrO <sub>2</sub> , dan 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dengan Spektrofotometer FT-IR .....	17
3.4.4. Uji Aktivasi Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> , 15Ni/ZrO <sub>2</sub> , dan 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> terhadap Reaksi HDO.....	18
3.4.5. Karakterisasi Produk HDO .....	18
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>21</b>
4.1. Sintesis Katalis 15Ni/ZrO <sub>2</sub> .....	21
4.2. Karakterisasi Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> , 15Ni/ZrO <sub>2</sub> , dan 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21
4.3. Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol dengan Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> , 15Ni/ZrO <sub>2</sub> , dan 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	23
4.4. Karakterisasi Produk Hidrodeoksigenasi(HDO) dengan Spektrofotometer FT-IR .....	24
4.5. Karakterisasi Produk Hidrodeoksigenasi(HDO) dengan Spektrofotometer GC-MS .....	28
4.6. Karakterisasi Produk HDO pada Kondisi B.1 menggunakan GC-MS .....	33
4.7. Karakterisasi Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> , 15Ni/ZrO <sub>2</sub> , dan 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sebelum dan Sesudah Reaksi Hidrodeoksigenasi(HDO) ..	35
<b>BAB V PENUTUP .....</b>	<b>37</b>
5.1. Kesimpulan .....	39
5.2. Saran .....	40
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>41</b>
<b>LAMPIRAN .....</b>	<b>45</b>

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1.</b> Struktur Polimer Lignin dan Turunannya; (a) Polimer Lignin, (b) anisol, (c) fenol, dan (d) guaikol .....	6
<b>Gambar 2.2.</b> Tahapan reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis Pd/C dan HZSM-5 .....	7
<b>Gambar 2.3.</b> Jalur Reaksi Hidrodeoksigenasi Senyawa Fenol, (a) Katalis Ni/SiO <sub>2</sub> dan (b) Katalis Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	7
<b>Gambar 2.4.</b> Mekanisme Reaksi HDO untuk Senyawa Fenol dari akrolein pada amorphous Ni(Co)-Mo(W)-B .....	10
<b>Gambar 4.1.</b> Hasil Sintesis Katalis 15Ni/ZrO <sub>2</sub> ; (a) Padatan ZrO <sub>2</sub> , (b) Impregnasi Logam Ni, dan (c) Reduksi Katalis 15Ni/ZrO <sub>2</sub> .....	21
<b>Gambar 4.2.</b> Difraktogram Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> , 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , dan 15Ni/ZrO <sub>2</sub> .....	22
<b>Gambar 4.3.</b> Karakteristik Spektrum FT-IR Fenol dan Produk HDO dengan Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> .....	24
<b>Gambar 4.4.</b> Karakteristik Spektrum FT-IR Fenol dan Produk HDO dengan Katalis 15Ni/ZrO <sub>2</sub> .....	25
<b>Gambar 4.5.</b> Karakteristik Spektrum FT-IR Fenol dan Produk HDO dengan Katalis 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
<b>Gambar 4.6.</b> Perbesaran Spektrum FT-IR pada Puncak Baru Produk HDO dengan Katalis (a) 15Ni/SiO <sub>2</sub> , (b) 15 Ni/ZrO <sub>2</sub> , dan (c) 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28
<b>Gambar 4.7.</b> Kromatogram Produk HDO(a) <b>A.3</b> dan (b) <b>B.3</b> .....	30
<b>Gambar 4.8.</b> Kromatogram Produk HDO(a) <b>A.2</b> dan (b) <b>A.3</b> .....	32
<b>Gambar 4.9.</b> Kromatogram Produk HDO <b>C.1</b> .....	34
<b>Gambar 4.10.</b> Spektrum FT-IR Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> Sebelum dan Sesudah Reaksi HDO .....	35
<b>Gambar 4.11.</b> Spektrum FT-IR Katalis 15Ni/ZrO <sub>2</sub> Sebelum dan Sesudah Reaksi HDO .....	35
<b>Gambar 4.12.</b> Spektrum FT-IR Katalis 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sebelum dan Sesudah Reaksi HDO .....	37

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 2.1.</b> Tekstur dan Struktur dari Katalis Ni/SiO <sub>2</sub> , Ni/ZrO <sub>2</sub> , dan Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	11
<b>Tabel 2.2.</b> Daerah Serapan Gugus Fungsi Senyawa Fenol .....	12
<b>Tabel 4.1.</b> Hasil Karakterisasi Katalis dengan XRD .....	22
<b>Tabel 4.2.</b> Hasil Karakterisasi Katalis dengan XRF .....	23
<b>Tabel 4.3.</b> Hasil Reaksi Hidrodeoksigenasi Fenol .....	24
<b>Tabel 4.4.</b> Interpretasi Gugus Fungsi Produk HDO dengan Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> .....	25
<b>Tabel 4.5.</b> Interpretasi Gugus Fungsi Produk HDO dengan Katalis 15Ni/ZrO <sub>2</sub> .....	26
<b>Tabel 4.6.</b> Interpretasi Gugus Fungsi Produk HDO dengan Katalis 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
<b>Tabel 4.7.</b> Data Analisis GC-MS Produk HDO <b>A.3</b> dan <b>B.3</b> .....	30
<b>Tabel 4.8.</b> Data Analisis GC-MS Produk HDO <b>A.2</b> dan <b>A.3</b> .....	32
<b>Tabel 4.9.</b> Data Analisis GC-MS Produk HDO <b>C.1</b> .....	34
<b>Tabel 4.10.</b> Interpretasi Gugus Fungsi Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> Sebelum dan Setelah Reaksi HDO .....	35
<b>Tabel 4.11.</b> Interpretasi Gugus Fungsi Katalis 15Ni/ZrO <sub>2</sub> Sebelum dan Setelah Reaksi HDO .....	36
<b>Tabel 4.12.</b> Interpretasi Gugus Fungsi Katalis 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sebelum dan Setelah Reaksi HDO .....	37

## DAFTAR LAMPIRAN

<b>Lampiran A.</b> Diagram Kerja .....	45
<b>Lampiran B.</b> Perhitungan.....	47
<b>Lampiran C.</b> Reaksi Pembuatan Katalis Ni/ZrO <sub>2</sub> .....	49
<b>Lampiran D.</b> Hasil Karakterisasi Produk HDO.....	49
<b>Lampiran E.</b> Dokumentasi Penelitian .....	61



**DAFTAR ISTILAH**

FT-IR	<i>Fourier Transform-Infrared Spectroscopy</i>
GC-MS	<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometer</i>
HDO	Hidrodeoksigenasi
HDO	Hidrodeoksigenasi
A.1	Kondisi Reaksi HDO dengan Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> pada temperatur 150 °C selama 2 jam
A.2	Kondisi Reaksi HDO dengan Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> pada temperatur 180 °C selama 2 jam
A.3	Kondisi Reaksi HDO dengan Katalis 15Ni/SiO <sub>2</sub> pada temperatur 200 °C selama 2 jam
B.1	Kondisi Reaksi HDO dengan Katalis 15Ni/ZrO <sub>2</sub> pada temperatur 150 °C selama 2 jam
B.2	Kondisi Reaksi HDO dengan Katalis 15Ni/ZrO <sub>2</sub> pada temperatur 180 °C selama 2 jam
B.3	Kondisi Reaksi HDO dengan Katalis 15Ni/ZrO <sub>2</sub> pada temperatur 200 °C selama 2 jam
C.1	Kondisi Reaksi HDO dengan Katalis 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pada temperatur 150 °C selama 2 jam
C.2	Kondisi Reaksi HDO dengan Katalis 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pada temperatur 180 °C selama 2 jam
C.3	Kondisi Reaksi HDO dengan Katalis 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pada temperatur 200 °C selama 2 jam

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Bahan bakar berbasis fosil merupakan sumber energi yang banyak digunakan oleh manusia. Setiap tahun kebutuhannya semakin meningkat tetapi tidak selaras dengan ketersediannya [1]. Selain itu, pemakaian bahan bakar fosil menghasilkan emisi CO dan CO<sub>2</sub> yang berpotensi mencemari lingkungan [2]. Hal ini mendorong para ilmuwan untuk mencari sumber energi alternatif pengganti sumber energi fosil.

Biomassa merupakan bahan biologis yang berasal dari organisme atau makhluk hidup yang terbentuk dari hasil produksi, sisa metabolisme atau limbah [3]. Biomassa terdiri dari tiga polimer utama, yaitu lignin (20–25%), selulosa (40–50%), dan hemiselulosa (20–30%) [4,5]. Biomassa sangat potensial sebagai sumber energi alternatif yang dapat menggantikan bahan bakar fosil karena dapat diperbaharui dan produk turunannya lebih ramah lingkungan [6]. Salah satunya adalah bio-oil yang dihasilkan dari proses pirolisis atau likuifaksi lignin [3].

Komponen utama dari dekomposisi polimer lignin yaitu senyawa turunan fenolik, seperti fenol, anisol, siringol, dan guaiakol. Komposisi senyawa fenolik di dalam bio-oil sangat tinggi. Hal ini menyebabkan senyawa fenolik tidak dapat digunakan sebagai bahan bakar transportasi secara langsung [7]. Gugus hidroksil yang terkandung di dalam senyawa fenolik tersebut dapat mengalami reaksi *self-polymerization* dan/atau dipolimerisasi dengan gugus aldehida atau keton yang dapat mempengaruhi stabilitas dari bio-oil karena menyebabkan viskositas yang tinggi, korosifitas, dan ketidakstabilan termal yang rendah [4]. Oleh karena itu diperlukan metode untuk mengeliminasi oksigen dan mereduksi ikatan rangkap.

Reaksi hidredeoksigenasi (HDO) merupakan metode yang efektif untuk mereduksi ikatan rangkap (hidrogenasi) dan/atau mengeliminasi atom oksigen (deoksigenasi) dari suatu senyawa menggunakan katalis heterogen berbasis logam [8]. Umumnya logam yang digunakan adalah Pt, Pd, dan Ru. Akan tetapi, penggunaan logam tersebut kurang efisien karena memiliki harga yang mahal [9]. Saat ini dikembangkan penggunaan logam non mulia, seperti Ni dan

Cu. Logam Ni memiliki aktivitas hidrogenasi yang tinggi pada senyawa organik. Hal ini disebabkan karena logam Ni memiliki elektron yang tidak berpasangan pada orbital d, sehingga mudah untuk berikatan dengan atom lain. Selain itu, logam Ni memiliki harga yang relatif murah [10].

Selain penggunaan logam, untuk mendukung aktivitas katalis digunakan pengemban berupa senyawa oksida, misalnya  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , dan  $\text{ZrO}_2$ . Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) memiliki luas permukaan katalis yang tinggi dan merupakan asam lewis yang aktif saat berinteraksi dengan gas  $\text{H}_2$  [11]. Akan tetapi, pengemban oksida ini tidak stabil dalam kondisi hidrotermal [12].  $\text{SiO}_2$  bersifat inert yang memungkinkan untuk karakterisasi yang lebih baik dalam peran katalis heterogen [13]. Selain itu,  $\text{SiO}_2$  dapat meningkatkan luas permukaan BET dan struktur pori dari katalis dan menyediakan situs aktif asam Bronsted-Lowry [8]. Sedangkan,  $\text{ZrO}_2$  bersifat amfoter yang dapat mencegah pembentukan kokas.  $\text{ZrO}_2$  juga mempunyai sifat semikonduktor tipe-p dan sangat berinteraksi dengan spesies aktif [10].  $\text{ZrO}_2$  dapat menambah aktivitas senyawa oksida pada permukaan pendukung. Hal ini disebabkan karena  $\text{ZrO}_2$  memiliki keasaman yang lemah yang akan menguntungkan aktivitas senyawa oksida [14].

Penelitian dilakukan oleh Wang, dkk. (2017) menyatakan bahwa katalis 10% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan 10% Ni/ $\text{ZrO}_2$  mampu mengonversi fenol hingga 14%. Produk konversi yang paling utama terbentuk yaitu sikloheksanon dan sikloheksanol [15]. Penelitian lain membandingkan katalis 10% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan 10% Ni/ $\text{SiO}_2$  menunjukkan bahwa konversi dan selektivitas produk katalis 10% Ni/ $\text{SiO}_2$  lebih baik daripada 10% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hal ini disebabkan karena terjadi pembentukan kokas pada saat penggunaan katalis 10% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13].

Pengaruh temperatur terhadap reaksi hidrideoksigenasi dilaporkan oleh Rifani (2017). Semakin tinggi temperatur reaksi maka konversi yang dihasilkan akan semakin tinggi, jika tidak melebihi temperatur optimum. Hal ini dikarenakan dengan temperatur yang tinggi dapat mempromosikan reaksi HDO fenol [14]. Pada variasi temperatur antara 150–200 °C, reaksi HDO fenol menggunakan Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  menunjukkan temperatur optimum



repository.ub.ac.id

yaitu 200 °C dengan konversi produk sebesar 4,259%. Produk yang dihasilkan yaitu n-heksana, siklometilpentana, dan 3-metil-pentana.

Berdasarkan penjelasan diatas, dalam penelitian ini dilakukan reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) senyawa fenol menggunakan katalis berbasis 15% logam Ni dengan pengemban oksida tunggal yaitu SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untuk mengetahui efektivitas dari masing-masing pengemban oksida terhadap reaksi HDO. Uji aktivitas katalis dilakukan dengan pelarut air menggunakan *autocalve oil batch reactor* dengan variasi temperatur terhadap reaksi hidrodeoksigenasi, yaitu 150 °C, 180 °C, dan 200 °C.

## 1.2. Rumusan Masalah

Rumusan masalah:

1. Bagaimana pengaruh pengemban SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada katalis berbasis logam Ni terhadap konversi dan selektivitas produk reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) senyawa fenol?
2. Bagaimana pengaruh temperatur terhadap hasil reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) senyawa fenol?

## 1.3. Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Kadar logam nikel dalam katalis adalah 15%.
2. Uji aktivitas katalis dilakukan dengan *autoclave oil batch reactor*.
3. Pelarut yang digunakan adalah air.
4. Waktu reaksi yang digunakan adalah 2 jam.
5. Variasi temperatur yang digunakan adalah 150 °C, 180 °C, dan 200 °C

## 1.4. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian:

1. Mengetahui pengaruh pengemban SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada katalis berbasis logam Ni terhadap konversi dan selektivitas produk reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) senyawa fenol.
2. Mengetahui temperatur optimum terhadap hasil reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) senyawa fenol.

### 1.5. Manfaat Penelitian

Memberikan informasi tentang pemanfaatan biomassa khususnya lignin untuk menghasilkan senyawa hidrokarbon yang berpotensi sebagai bahan bakar alternatif.



## BAB II

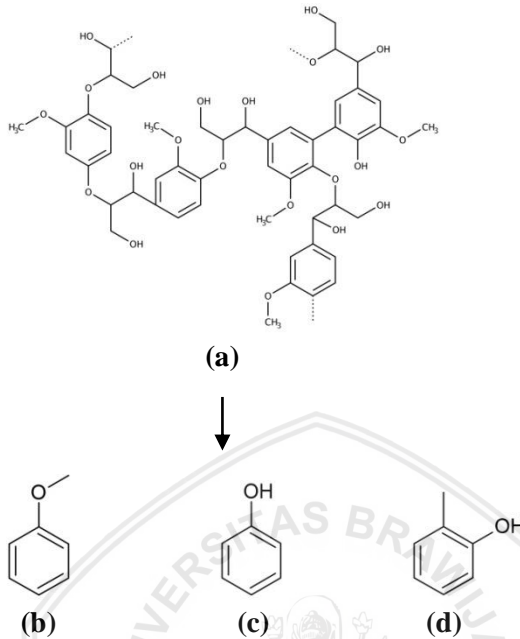
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Fenol

Fenol ( $C_6H_6OH$ ) merupakan senyawa organik yang memiliki gugus hidroksil yang terikat pada cincin benzena. Senyawa fenol memiliki beberapa nama lain seperti asam karbolik, fenat monohidroksibenzena, asam fenat, asam fenilat, fenil hidroksida, oksibenzena, benzenol, dan fenol alkohol [16]. Senyawa ini memiliki banyak kegunaan dalam bidang industri, seperti dalam industri petrokimia, agrokimia, dan dalam industri plastik [17].

Fenol merupakan senyawa yang bersifat volatil (mudah menguap), memiliki tingkat kelarutan yang tinggi dalam air, dan termasuk senyawa yang mudah terbakar. Senyawa fenol dapat mengalami oksidasi sehingga dapat berperan sebagai reduktor. Senyawa ini bersifat lebih asam daripada alkohol. Akan tetapi, lebih bersifat basa daripada asam karbonat karena fenol dapat melepaskan ion  $H^+$  dari gugus hidroksilnya. Lepasnya ion  $H^+$  menjadikan anion fenoksida ( $C_6H_5O^-$ ) dapat terlarut dalam air. Fenol memiliki titik leleh  $41\text{ }^\circ\text{C}$  dan titik didih  $181\text{ }^\circ\text{C}$  [16].

Fenol dapat diperoleh dari depolimerisasi polimer lignin biomassa. Biomassa terdiri dari tiga jenis polimer, yaitu selulosa, hemiselulosa, dan lignin [4]. Fenol dari biomassa diperoleh dari proses pirolisis lignin yang merupakan polimer berkadar aromatik-fenolik yang tinggi [7]. Hasil pirolisis lignin, fenol dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar transportasi. Namun, memiliki kadar oksigen yang tinggi, sehingga tidak dapat digunakan secara langsung sebagai bahan bakar transportasi karena dapat menyebabkan korosifitas pada mesin kendaraan [4]. Oleh karena itu, dilakukan proses lebih lanjut untuk menghilangkan kandungan oksigen pada senyawa fenol untuk membentuk hidrokarbon yang bisa digunakan sebagai bahan bakar transportasi. Berikut merupakan stukturpolimer lignin yang terdepolimerisasi menjadi turunan senyawa fenolik [7]:



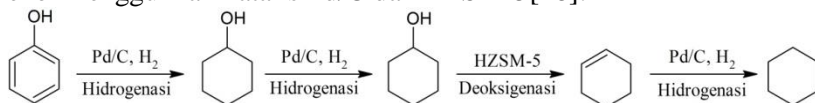
**Gambar 2.1:** Struktur Polimer Lignin dan Turunannya; (a) Polimer Lignin, (b) anisol, (c) fenol, dan (d) guaikol

## 2.2. Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO)

Reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) dengan penggunaan katalis heterogen merupakan metode yang efektif untuk mereduksi ikatan rangkap (hidrogenasi) dan/atau mengeliminasi atom oksigen (deoksigenasi) dari suatu senyawa [8]. Umumnya logam katalis yang digunakan dalam reaksi HDO yaitu Pt, Pd, dan Ru. Akan tetapi, penggunaan logam tersebut kurang efisien karena memiliki harga yang relatif mahal [9].

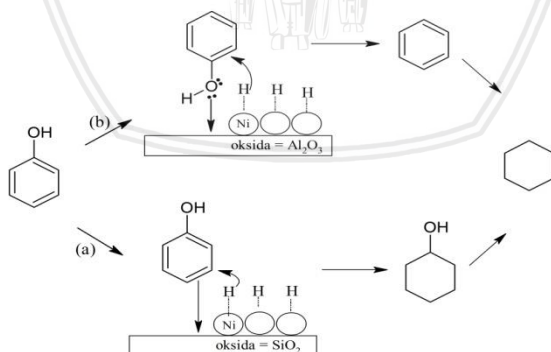
Saat ini dikembangkan penggunaan logam non mulia, seperti Ni dan Cu. Logam Ni memiliki aktivitas hidrogenasi yang tinggi pada senyawa organik. Hal ini disebabkan karena logam Ni memiliki elektron yang tidak berpasangan pada orbital d, sehingga mudah untuk berikatan dengan atom lain. Selain itu, logam Ni memiliki harga yang relatif murah [10]. Oleh sebab itu, logam Ni dapat digunakan sebagai pengganti logam mulia dalam reaksi HDO.

Reaksi HDO senyawa fenol dengan katalis Pd/C dan HZSM-5 pada temperatur 200°C dapat mengeliminasi ikatan rangkap dan atom O melalui empat tahapan reaksi. Tahap pertama fenol mengalami reaksi hidrogenasi membentuk sikloheksanon, tahap kedua sikloheksanon terhidrogenasi menjadi sikloheksanol, kemudian terdeoksigenasi membentuk sikloheksena dengan bantuan katalis HZSM-5 dan tahap keempat yaitu sikloheksena menjadi sikloheksana. Berikut adalah tahapan-tahapan reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis Pd/C dan HZSM-5[18]:



**Gambar 2.2:** Tahapan reaksi HDO senyawa fenol menggunakan katalis Pd/C dan HZSM-5

Salah satu faktor reaksi HDO yaitu penggunaan pengemban oksida pada katalis. Perbedaan pengemban oksida dapat menghasilkan perbedaan jalur reaksi HDO yang ditunjukkan pada **gambar 2.3**. (Zhang, dkk. 2017) HDO senyawa fenol yang dilakukan dengan dua pengemban yang berbeda, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Ni/SiO<sub>2</sub>, menghasilkan jalur reaksi HDO berbeda. Penggunaan katalis 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terjadi reaksi hidrogenasi kemudian deoksigenasi. Sedangkan, penggunaan katalis 10% Ni/SiO<sub>2</sub> terjadi reaksi deoksigenasi kemudian hidrogenasi [13].



**Gambar 2.3:**Jalur Reaksi Hidrodeoksigenasi Senyawa Fenol, (a) Katalis Ni/SiO<sub>2</sub> dan (b) Katalis Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pada **gambar 2.3.**, jalur **a.** reaksi hidredeoksigenasi senyawa fenol dilakukan dengan bantuan katalis Ni/SiO<sub>2</sub>. Hasil ini menunjukkan bahwa fenol pertama kali dihidrogenasi membentuk sikloheksanol, dan kemudian sikloheksanol diubah menjadi sikloheksana karena katalis Ni/SiO<sub>2</sub> dapat mempromosikan hidrogenasi fenol dalam pembentukan sikloheksanol dengan hasil tinggi [8]. Sedangkan, pada jalur **b.** reaksi hidredeoksigenasi senyawa fenol dilakukan dengan menggunakan katalis Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bertolak belakang dengan jalur **a.**, reaksi deoksigenasi terjadi terlebih dahulu dengan membentuk senyawa sikloheksena kemudian menjadi hidrokarbon, sikloheksana. Situs asam Lewis didistribusikan pada permukaan Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan keasaman yang kuat. Pasangan elektron bebas akan teradsorpsi kuat pada situs asam Lewis, menghasilkan aktivasi ikatan C=O. Pemutusan ikatan C=O dibelah secara heterolitik, dan kemudian gugus fenil bermuatan positif dapat menggabungkan hidrogen aktif yang berasal dari pemisahan hidrogen yang dipromosikan oleh situs Ni, membentuk sikloheksena. Selanjutnya, sikloheksena diubah menjadi sikloheksana melalui hidrogenasi [13].

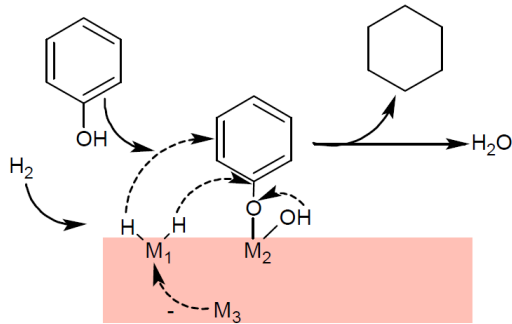
Selain penggunaan logam pada katalis, untuk mendukung aktivitas katalis heterogen digunakan beberapa pengemban oksida. Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) memiliki luas permukaan katalis yang tinggi dan merupakan asam lewis yang aktif saat berinteraksi dengan gas H<sub>2</sub> [11]. Akan tetapi, pengemban oksida ini tidak stabil dalam kondisi hidrotermal [12]. SiO<sub>2</sub> bersifat inert dan interaksi yang lebih kecil dengan fase sulfida, yang memungkinkan untuk karakterisasi yang lebih baik dalam peran katalis heterogen [13]. Selain itu, dapat meningkatkan luas permukaan BET dan struktur pori dari katalis dan menyediakan situs aktif asam Bronsted-Lowry [8]. Sedangkan, ZrO<sub>2</sub> bersifat amfoter yang dapat mencegah pembentukan kokas. Selain itu, ZrO<sub>2</sub> sangat berinteraksi dengan spesies aktif dan mempengaruhi sifat adsorpsi dan redoks dari katalis [10]. ZrO<sub>2</sub> dapat menambah aktivitas senyawa oksida pada permukaan pendukung. Hal ini disebabkan karena ZrO<sub>2</sub> memiliki keasaman yang lemah yang akan menguntungkan aktivitas senyawa oksida [14].

### 2.3. Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Katalis merupakan suatu zat yang dapat mempercepat laju reaksi dalam reaksi kimia pada temperatur tertentu, tanpa mengalami perubahan atau ikut bereaksi. Katalis memberikan jalur yang berbeda dengan energi aktivasi yang lebih rendah. Hal ini disebabkan karena terjadinya adsorpsi dan desorpsi reaktan serta pelepasan panas akibat peristiwa tersebut digunakan untuk energi aktivasi katalis. Katalis akan mengurangi energi yang dibutuhkan (energi aktivasi) untuk berlangsungnya reaksi sehingga reaksi akan bertambah cepat [19].

Terdapat dua jenis katalis, yaitu katalis homogen (satu fasa) dan heterogen (lebih dari satu fasa). Katalis heterogen lebih memiliki banyak kelebihan daripada katalis homogen, salah satunya yaitu dapat digunakan berulang. Selain itu, katalis heterogen memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi yang biasanya menggunakan katalis padatan dimana interaksi terjadi di permukaan padatan/gas atau cairan/padatan. Pada katalis heterogen, interaksi yang terjadi antara logam dan pengemban oksida merupakan ikatan fisisorpsi, ikatan yang terjadi karena adanya gaya-gaya fisika (Van Der Waals). Permukaan pengemban pada katalis heterogen ini dapat mengadsorpsi elektron dari suatu reaktan, sehingga terjadi pertukaran elektron antara katalis dengan elektron yang dimiliki oleh reaktan[19].

Pada era sekarang, katalis heterogen berbasis non-*noble metal* untuk proses *hydrotreating* telah banyak digunakan. Reaksi HDO (hidrodeoksigenasi) merupakan proses pengaplikasian katalis heterogen dengan penggunaan non-*noble metal*. Pada reaksi HDO dibutuhkan dua sisi aktif, untuk aktivasi hidrogen dan aktivasioksi-. Nikel merupakan salah satu logam yang telah digunakan untuk reaksi HDO. Hal ini disebabkan karena logam Ni memiliki elektron yang tidak berpasangan pada orbital d, sehingga mudah untuk berikatan dengan atom lain. Sedangkan untuk pengaktivasi gugus oksid digunakan suatu pengemban pada katalis heterogen tersebut. Pengemban menyediakan situs aktif seperti situs asam Brønsted dan berinteraksi dengan fase aktif yang didukung, sehingga membentuk fase aktif baru di permukaan atau di antarmuka katalis. Berikut merupakan mekanisme reaksi HDO untuk senyawa fenol[10]:



**Gambar 2.4:** Mekanisme Reaksi HDO untuk Senyawa Fenol dari akrolein pada amorphous Ni(Co)-Mo(W)-B. (M<sub>1</sub>: Ni atau Co, M<sub>2</sub>: MoO<sub>2</sub> atau WO<sub>3</sub>, M<sub>3</sub>: B<sup>0</sup>)

Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) memiliki luas permukaan katalis yang tinggi dan merupakan asam lewis yang aktif saat berinteraksi dengan gas H<sub>2</sub>[11]. Hal ini disebabkan karena pengemban oksida yang digunakan tidak stabil dalam kondisi hidrotermal[12].

Selain Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> sering digunakan sebagai pengemban katalis heterogen karena bersifat inert dan interaksi yang lebih kecil dengan fase sulfida, yang memungkinkan untuk karakterisasi yang lebih baik. Katalis berbasis SiO<sub>2</sub> menunjukkan selektivitas dan aktivitas yang lebih baik daripada katalis berbasis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[13].

ZrO<sub>2</sub> dilaporkan dapat dimanfaatkan untuk pengemban katalis heterogen. Karakter amfoter dari ZrO<sub>2</sub> menjadi kelebihan karena dapat mencegah pembentukan kokas. Selain itu, ZrO<sub>2</sub> mempunyai sifat semikonduktor tipe-p, sangat berinteraksi dengan spesies aktif dan memiliki bentuk kristal berupa amorf[10]. ZrO<sub>2</sub> disarankan dijadikan pengemban oksida untuk reaksi HDO karena dapat menambah aktivitas senyawa oksida pada permukaan pendukung. Hal ini disebabkan karena ZrO<sub>2</sub> memiliki keasaman yang lemah yang akan menguntungkan aktivitas senyawa oksida[14].

## 2.4. Karakterisasi Katalis

### 2.4.1. XRD

XRD (*X-Ray Diffraction*) merupakan metode karakterisasi material untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi dan ukuran partikel. Prinsip



dasar dari XRD yaitu mendifraksikan cahaya melalui celah kristal. Difraksi cahaya oleh kisi-kisi atau kristal ini dapat terjadi apabila difraksi tersebut berasal dari radius yang memiliki panjang gelombang yang setara dengan jarak antar atom, yaitu 1 Angstrom. Ketika berkas sinar-X berinteraksi dengan suatu material, maka sebagian berkas akan diabsorpsi, ditransmisikan, dan sebagian lagi dihamburkan terdifraksi. Hamburan terdifraksi inilah yang dideteksi oleh XRD. Berkas sinar X yang dihamburkan tersebut ada yang saling menghilangkan karena fasanya berbeda dan ada juga yang saling menguatkan karena fasanya sama. Berkas sinar X yang saling menguatkan itulah yang disebut sebagai berkas difraksi[20].

Analisa XRD menyatakan pola difraksi suatu kristalin dari material tersebut dalam bentuk indeks Miller (hkl) sebagai fungsi  $2\theta$ , dimana  $\theta$  merupakan sudut difraksi. Puncak difraksi logam Ni menunjukkan pada daerah  $44,4^\circ$  sesuai dengan bidang (111)[15].  $\text{SiO}_2$  menunjukkan puncak difraksi pada  $2\theta$   $18^\circ$  dan  $22^\circ$ . Puncak difraksi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  menunjukkan pada daerah ( $2\theta$ )  $37,3^\circ$ ,  $43,3^\circ$ , dan  $62,9^\circ$ [13].  $\text{ZrO}_2$  memiliki dua fase stabil secara bersamaan, fase monoklinik dan tetragonal. Daerah puncak difraksi dari  $\text{ZrO}_2$  menunjukkan pada  $24,1^\circ$ ,  $28,2^\circ$ ,  $31,4^\circ$ , dan  $34,1^\circ$  (monoklinik  $\text{ZrO}_2$ ) dan puncak dfraksi pada  $35,2^\circ$ ,  $50,2^\circ$ , dan  $60,3^\circ$  (tetragonal  $\text{ZrO}_2$ ) [7].

**Tabel 2.1.** Tekstur dan Struktur dari Katalis Ni/ $\text{SiO}_2$ , Ni/ $\text{ZrO}_2$ , dan Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [7,13]:

Katalis	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diameter
Ni/ $\text{SiO}_2$	213,1	21,23
Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	133,3	19,87
Ni/ $\text{ZrO}_2$	6,21	41,4

#### 2.4.2. XRF

XRF (*X-Ray Fluorescence*) merupakan metode analisa non-destruktif yang digunakan untuk identifikasi serta penentuan konsentrasi elemen yang ada pada padatan, serbuk, ataupun sampel cair. Spektrometer XRF mengukur panjang gelombang komponen material secara individu dari emisi fluoresensi yang dihasilkan sampel saat diradiasi dengan sinar X. Prinsip kerja XRF yaitu sinar X yang ditembakkan mengenai sampel menyebabkan elektron tereksitasi dari kulit atom sehingga terjadi kekosongan orbital (efek fotolistrik). Hal ini menyebabkan ketidakstabilan atom. Untuk

mengisi kekosongan orbital, elektron dari kulit terluar berpindah ke kulit yang lebih dalam, proses ini menghasilkan energi (emisi) sinar X yang dapat memberikan analisa XRF [21].

## 2.5. Identifikasi Produk HDO (Hidrodeoksigenasi)

### 2.5.1. Spektrofotometer *Fourier Transform-Infrared* (FT-IR)

FT-IR merupakan salah satu instrumen yang digunakan untuk mendeteksi dan menganalisis senyawa kimia dengan menggunakan spektroskopi inframerah yang dilengkapi transformasi *fourier*. Spektroskopi inframerah berguna untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada senyawa organik. Jika suatu senyawa kimia diradiasi menggunakan sinar infra merah, maka sebagian sinar akan diserap oleh senyawa dan yang lainnya akan diteruskan. Serapan ini diakibatkan karena molekul organik mempunyai ikatan yang dapat bervibrasi. Hal ini menyebabkan gugus fungsi yang dimiliki senyawa organik tersebut terdeteksi. Setiap puncak yang tergambar pada spektrum FT-IR menunjukkan gugus fungsi yang dimiliki oleh senyawa tersebut[22].

**Tabel 2.2.**Daerah Serapan Gugus FungsiSenyawa Fenol [23]

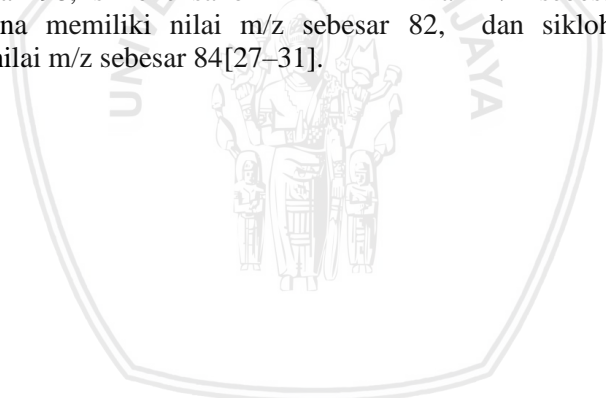
Gugus Fungsi	Daerah Serapan (cm <sup>-1</sup> )
C=O keton	1725 – 1700
C=C aromatik	1650 – 1450
C=Calkena	1680 – 1640
O-H alkohol	3600 – 3200
C-H alkana	3000 – 2850
C-H alkena	3200 – 3000
C-H aromatik	3070 – 3050
C-C siklik	2000 – 1660

### 2.5.2. *Gas Chromatography-Mass Spectrometer* (GC-MS)

Kromatografi gas-spektrometri massa (GC-MS) merupakan gabungan metode analisis antara GC dan MS. GC-MS merupakan metode yang tepat untuk memisahkan campuran senyawa organik yang mudah menguap seperti hidrokarbon dan eter. Pemisahan yang terjadi berdasarkan prinsip GCdan pola spektrum massa berdasarkan prinsip MS. Detektor MS untuk kromatografi gas mempunyai beberapa keuntungan, antara lain yaitu penggunaan senyawa yang telah diketahui isotopnya sebagai standar meningkatkan ketelitian

analisis serta pada resolusi tinggi dapat menentukan komposisi dasar dari senyawa yang dianalisis. Dengan adanya penggabungan, GC-MS, mampu memisahkan komponen-komponen dalam suatu sampel dan dapat menentukan jenis komponen tersebut melalui spektrum massanya[24].

Prinsip dari instrumen GC-MS yaitu sampel yang memiliki volatilitas yang rendah akan teruapkan terlebih dahulu dan memisahkan berbagai komponennya menggunakan kolom kapiler (fasa diam). Senyawa ini didorong oleh gasinert seperti argon, helium atau nitrogen. Ketika komponen menjadi terpisah, mereka mengelusi dari kolom pada waktu yang berbeda, yang umumnya disebut sebagai waktu retensi komponen senyawa tersebut. Setelah komponen meninggalkan kolom GC, lalu terionisasi oleh spektrometer massa menggunakan elektron atau sumber ionisasi kimia. Molekul terionisasi dan dipisahkan berdasarkan rasio *mass-to-charge* ( $m/z$ ) [25]. Berdasarkan identifikasi menggunakan GC-MS, fenol memiliki nilai  $m/z$  sebesar 94, sikloheksanon memiliki nilai  $m/z$  sebesar 98, sikloheksanol memiliki nilai  $m/z$  sebesar 100, sikloheksena memiliki nilai  $m/z$  sebesar 82, dan sikloheksena memiliki nilai  $m/z$  sebesar 84[27–31].





## BAB III METODE PENELITIAN

### 3.1. Tempat dan Waktu

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Dasar dan UPT Instrumen Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya. Penelitian ini dilakukan pada bulan September hingga Desember 2018.

### 3.2. Alat dan Bahan Penelitian

#### 3.2.1. Alat Penelitian

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu seperangkat alat gelas, timbangan analitik (Mettler Toledo AL204), batang pengaduk magnet, seperangkat alat *autoclave oil batch reactor*, oven (Memmert), *rotary evaporator* (IKA®HB10 Digital), *syringe* OneMed, *termocontrol*, *hot plate stirrer* (JlabTech), corong pisah 250 mL, Spektrofotometer *Fourier Transform-Infrared* (FT-IR) Shimadzu 8400S, *Gas Chromatography-Mass Spectrometer* (GC-MS) Shimadzu QP2010 Ultra, XRD PANalytical E'xpert Pro, dan XRF PANalytical Minipal 4.

#### 3.2.2. Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain adalah fenol ( $C_6H_5OH$ ) MERCK, katalis  $15Ni/SiO_2$ ,  $15Ni/Al_2O_3$ , zirkonium (IV) oksida klorida oktahidrat ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) MERCK, larutan amoniak ( $NH_4OH$ ),  $AgNO_3$  0,1 M, nikel nitrat heksahidrat ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) MERCK, akuademinalisasi (HYDROBAT), diklorometana ( $CH_2Cl_2$ ) MERCK, gas nitrogen HP ( $N_2$ ), dan gas hidrogen UHP ( $H_2$ ).

### 3.3. Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian yang akan dilakukan yaitu:

1. Sintesis katalis  $15Ni/ZrO_2$
2. Karakterisasi katalis  $15Ni/SiO_2$ ,  $15Ni/ZrO_2$ , dan  $15Ni/Al_2O_3$  menggunakan XRD dan XRF.
3. Karakterisasi katalis  $15Ni/SiO_2$ ,  $15Ni/ZrO_2$ , dan  $15Ni/Al_2O_3$  menggunakan spektrofotometer *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR) sebelum dan sesudah digunakan.

4. Reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) senyawa fenol dengan katalis  $15\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ,  $15\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ , dan  $15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  menggunakan *autoclave oil batch reactor*.
5. Karakterisasi produk HDO menggunakan GC-MS dan Spektrofotometer FT-IR.
6. Analisis data.

### 3.4. Prosedur Kerja

#### 3.4.1. Sintesis Katalis Ni/ZrO<sub>2</sub>

Sintesis oksida  $\text{ZrO}_2$  (5 g) mengacu pada prosedur penelitian Zhang, dkk. (2013). Sebanyak 13,2 g zirkonium oksida klorida oktahidrat ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) dilarutkan dalam 50 mL akuademineralisasi hingga larut sempurna dalam gelas kimia dengan pengadukan terus menerus. Kemudian, ditambahkan larutan amoniak tetes demi tetes hingga pH 8 (8,5 mL) dan terbentuk endapan  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ . Lalu, disaring dan dicuci dengan akuademineralisasi untuk menghilangkan ion klorida. Hilangnya ion klorida diuji dengan penambahan  $\text{AgNO}_3$  0,1 M pada filtrat yang ditandai dengan tidak adanya endapan pada filtrat tersebut. Residu yang didapatkan lalu dikeringkan selama 1 hari pada temperatur  $120^\circ\text{C}$ . Kemudian dikalsinasi pada temperatur  $500^\circ\text{C}$  dengan dialiri gas  $\text{N}_2$  (laju alir 20 mL/menit) selama 5 jam, sehingga didapatkan oksida  $\text{ZrO}_2$  sebanyak 4,946 gram [7].

Sintesis  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  dilakukan dengan mengimpregnasikan 15% logam Ni terhadap oksida  $\text{ZrO}_2$ . Sebanyak 4 g nikel nitrat heksahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dilarutkan dalam akuademineralisasi hingga larut sempurna. Sebanyak 4,946 g  $\text{ZrO}_2$  ditambahkan ke dalam larutan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sambil dilakukan pengadukan selama 12 jam pada temperatur ruang. Kemudian, dievaporasi hingga bebas pelarut dan dikeringkan selama 24 jam pada temperatur  $120^\circ\text{C}$ . Katalis dikalsinasi pada temperatur  $500^\circ\text{C}$  menggunakan gas  $\text{N}_2$  (laju alir 20 mL/menit) selama 5 jam dan direduksi pada temperatur dan waktu yang sama dengan menggunakan gas  $\text{H}_2$  (laju alir 15 mL/menit), sehingga didapatkan katalis 15%  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  [7].

### 3.4.2. Karakterisasi Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.4.2.1. XRD

Struktur kristal dari katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dikarakterisasi menggunakan XRD PANalytical E'xpert Pro. Spesifikasi alat yang digunakan yaitu sumber sinar-X berasal dari logam Cu dengan panjang gelombang  $K\alpha$  sebesar 1,5406 Å. Sampel dianalisis pada sudut  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ .

Karakterisasi katalis menggunakan metode serbuk. Sampel diletakkan pada sample holder. Tabung X-ray dijalankan pada 30 mA dan 40 kV, selanjutnya akan menghasilkan sinar-X dengan panjang gelombang tertentu. Sinar tersebut ditembakkan pada sampel yang akan dianalisis, sehingga menghasilkan data intensitas dan sudut difraksi  $2\theta$  dari masing-masing katalis.

#### 3.4.2.2. XRF

Karakterisasi katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dilakukan dengan menggunakan XRF PANalytical Minipal 4 untuk mendapatkan persen (b/b) logam Ni, Si, Zr, dan Al yang terkandung dalam katalis. Sampel diletakkan pada sample *tube* kemudian diletakkan pada *sample holder*.

#### 3.4.3. Karakterisasi Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menggunakan Spektrofotometer *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR)

Karakterisasi katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dilakukan menggunakan spektrofotometer FT-IR Shimadzu 8400. Karakterisasi ini dilakukan terhadap katalis sebelum dan setelah digunakan dalam reaksi hidroleoksisenasi (HDO). Katalis yang digunakan dibuat pellet dengan mencampurkan sampel dan KBr. Selanjutnya pellet diletakkan pada *sample holder* dan disinari dengan sinar inframerah. Hasil pengukuran diperoleh hubungan antara persen transmittan (%T) dan bilangan gelombang ( $\nu$ ). 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 : KBr

#### **3.4.4. Uji Aktivitas Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terhadap Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO)**

Reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) dilakukan di dalam *autoclave oil batch reactor* dengan gas H<sub>2</sub> pada tekanan 50 psi. 1 g fenol, 0,1 g katalis teraktivasi, dan 20 mL pelarut akuademineralisasi dimasukkan dalam *chamber sample*. Kemudian direaksikan selama 2 jam dengan variasi temperatur 150 °C, 180 °C dan 200 °C. Setelah reaksi selesai, produk reaksi HDO dipisahkan dari katalisnya dan diekstraksi menggunakan diklorometana lalu dikeringkan dengan natrium sulfat dan dievaporasi. Setelah itu, produk reaksi HDO dianalisis menggunakan spektrofotometer FT-IR dan GC-MS.

#### **3.4.5. Karakterisasi Produk Hidrodeoksigenasi (HDO)**

##### **3.4.5.1. 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 ( $\nu$ ). Spesifikasi FT-IR yang digunakan adalah sebagai berikut:

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

##### **3.4.5.2. *Gas Chromatography-Mass Spectrometer* (GC-MS)**

Analisis produk reaksi HDO menggunakan GC-MS Shimadzu QP2010 Ultra dilakukan dengan cara sampel sebanyak 0,2  $\mu$ L diinjeksikan menggunakan syringe pada instrumen GC-MS. Pengukuran yang diperoleh akan menghasilkan 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



repository.ub.ac.id

Temperatur kolom	: 40-260 °C
Temperatur injektor	: 260 °C
Gas pembawa	: Helium
Kecepatan aliran gas	: 20 mL/menit
Tekanan Gas	: 49.5 kPA
Jenis pengion	: EI 70 Ev
Split Ratio	: 16.0





## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1. Sintesis Katalis Ni/ZrO<sub>2</sub>

Sintesis katalis heterogen 15Ni/ZrO<sub>2</sub> dalam reaksi hidredeoksigenasi dilakukan dengan metode impregnasi basah. Pengembangan oksida ZrO<sub>2</sub> dihasilkan dari sintesis ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O dengan penambahan NH<sub>4</sub>OH sehingga terbentuk endapan Zr(OH)<sub>4</sub>. Setelah dilakukan kalsinasi untuk menguapkan kadar air dalam Zr(OH)<sub>4</sub>, diperoleh padatan ZrO<sub>2</sub> sebanyak 4,946 gram berwarna putih.

Setelah itu, 15% logam Ni dari garam Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O diimpregnasikan pada padatan ZrO<sub>2</sub> hasil sintesis. Massa katalis yang diperoleh dari percobaan setelah reduksi yaitu sebesar 5,006 gram. Berdasarkan perhitungan perbandingan massa dan molekul relatif, menunjukkan perhitungan secara teoritis sama dengan perolehan katalis pada percobaan.

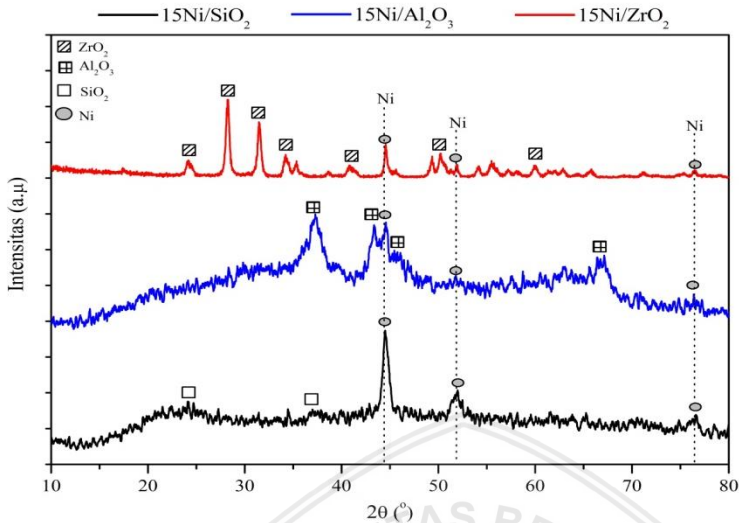


**Gambar 4.1:** Hasil Sintesis Katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub>; (a) Padatan ZrO<sub>2</sub>, (b) Impregnasi Logam Ni, dan (c) Reduksi Katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub>

### 4.2. Karakterisasi Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.2.1. XRD

Karakterisasi katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menggunakan XRD bertujuan untuk mengidentifikasi struktur kristal berdasarkan intensitas sinar X terhadap sudut difraksi (2θ) [20]. Hasil karakterisasi ketiga katalis ditunjukkan pada **Gambar 4.2**.



**Gambar 4.2:** Difraktogram Katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan 15Ni/ZrO<sub>2</sub>

**Tabel 4.1.** Hasil Karakterisasi Katalis dengan XRD

Katalis	Spesi	Nilai 2θ (°)	
		Penelitian	Literatur [14, 31, 32]
15Ni/SiO <sub>2</sub>	Ni	44,26	44,2
		51,72	51,7
		76,5	76,1
	SiO <sub>2</sub>	26,64	26,65
		36,54	36,54
15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	44,12	44,2
		51,72	51,7
		76,78	76,1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,6	37,5
		43,56	43,2
	46,42	46,3	
15Ni/ZrO <sub>2</sub>	Ni	68	67,2
		44,55	44,2
		51,9	51,7
		76,4	76,1

Katalis	Spesi	Nilai 2θ (°)	
		Penelitian	Literatur[14, 31, 32]
15Ni/ZrO <sub>2</sub>	<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>	24,51	24,1
		28,3	28,2
		31,55	31,4
		34,25	34,1
	<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub>	41,69	41,5
		50,22	50,2
		59,99	60,3

Berdasarkan puncak yang terdeteksi, impregnasi logam Ni dengan mengkalsinasi garam Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O untuk membentuk NiO dan reduksi NiO menjadi logam Ni telah berhasil dilakukan. Hal ini ditunjukkan dari puncak khas logam Ni yang terdeteksi dari difraktogram ketiga katalis.

#### 4.2.2. XRF

Untuk mendukung data karakterisasi XRD yang diperoleh, dilakukan karakterisasi katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menggunakan XRF. Karakterisasi ini bertujuan untuk mengetahui kadar logam yang terimpregnasi ke dalam pengemban pada katalis [21] yang ditunjukkan pada **Tabel 4.2**.

**Tabel 4.2.** Hasil Karakterisasi Katalis dengan XRF

Katalis	Logam	Kadar (%)
15Ni/SiO <sub>2</sub>	Nikel (Ni)	54,83
	Silikon (Si)	36,7
15Ni/ZrO <sub>2</sub>	Nikel (Ni)	10,1
	Zirkonium (ZrO <sub>2</sub> )	88
15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nikel (Ni)	60,51
	Aluminum (Al)	32,1

#### 4.3. Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol dengan Katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dilakukan uji aktivitas terhadap reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) fenol menggunakan *autoclave oil batch reactor*. Reaksi HDO dilakukan menggunakan variasi temperatur 150 °C, 180 °C, dan 200 °C selama 2 jam dengan dua kali pengulangan. Berdasarkan hasil percobaan,

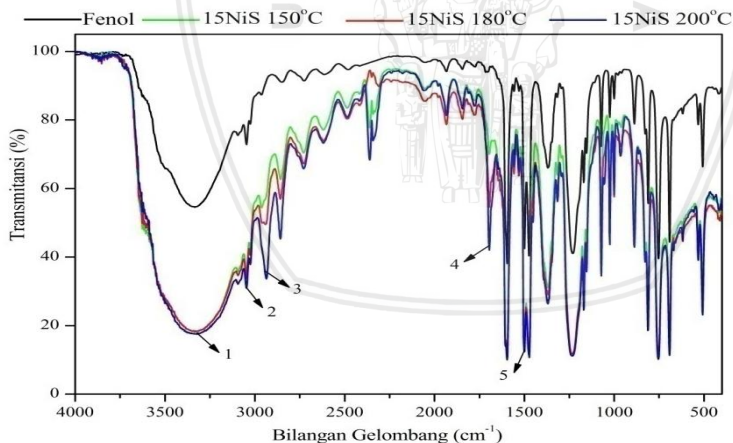
**Tabel 4.3**, dari 1 gram fenol yang direaksikan, massa produk HDO yang diperoleh yaitu dalam rentang antara 0,4 – 0,5 gram.

**Tabel 4.3.** Hasil Reaksi Hidrodeoksigenasi Fenol

Katalis	Kode	Temperatur (°C)	Produk (g)
15Ni/SiO <sub>2</sub>	A.1	150	0,489
	A.2	180	0,445
	A.3	200	0,572
15Ni/ZrO <sub>2</sub>	B.1	150	0,402
	B.2	180	0,446
	B.3	200	0,556
15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C.1	150	0,427
	C.2	180	0,408
	C.3	200	0,556

#### 4.4. Karakterisasi Produk Hidrodeoksigenasi (HDO) dengan Spektrofotometer FT-IR

Karakterisasi produk HDO dengan spektrofotometer FT-IR digunakan sebagai analisis langkah awal yang bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi pada produk HDO yang terbentuk. Spektrum IR senyawa produk reaksi HDO dengan fenol disajikan pada **Gambar 4.3.**, **Gambar 4.4.**, dan **Gambar 4.5.**

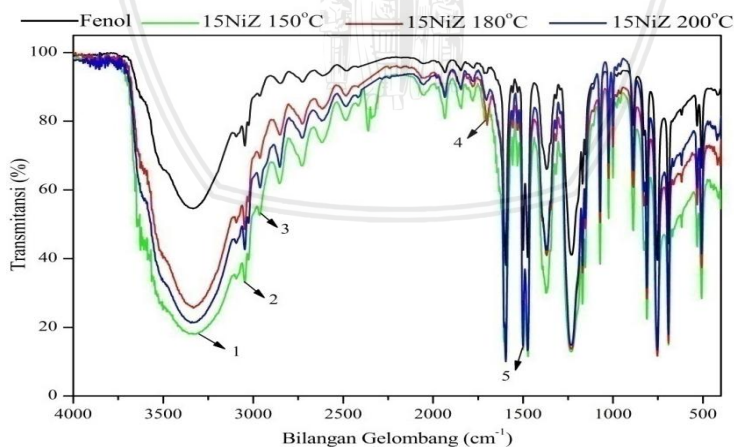


**Gambar 4.3:** Karakteristik Spektrum FT-IR Fenol dan Produk HDO dengan Katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>

**Tabel 4.4.** Interpretasi Gugus Fungsi Produk HDO dengan Katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>

Puncak	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )				Serapan [33]
	Fenol	A.1	A.2	A.3	
1	3353,53	3343,17	3341,24	3341,24	O-H
2	3046,15	3048,08	3046,15	3046,15	C-H sp <sup>2</sup>
3	2963,22	2961,29	2940,08	2936,22	C-H sp <sup>3</sup>
4	-	1696,08	1694,15	1694,15	C=O
5	1595,78	1595,78	1595,78	1595,78	C=C aromatis

Berdasarkan spektrum FT-IR dan tabel interpretasi gugus fungsi produk HDO dengan katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub> (**Tabel 4.4**) dapat dilihat bahwa tidak terdapat perubahan spektra produk yang signifikan terhadap *starting material*, fenol. Pada daerah 2000 – 1667 cm<sup>-1</sup> yang merupakan daerah serapan spesifik yang dimiliki oleh benzena monosubstituen (fenol), tidak terjadi perubahan secara signifikan pada produk HDO, sehingga dapat diindikasikan bahwa fenol tidak bereaksi secara keseluruhan. Akan tetapi, terdapat serapan gugus fungsi baru pada daerah 1700 – 1650 cm<sup>-1</sup> dengan intensitas yang cukup tinggi diperkirakan merupakan gugus C=O yang menunjukkan bahwa reaksi deoksigenasi belum terjadi dengan sempurna [33].

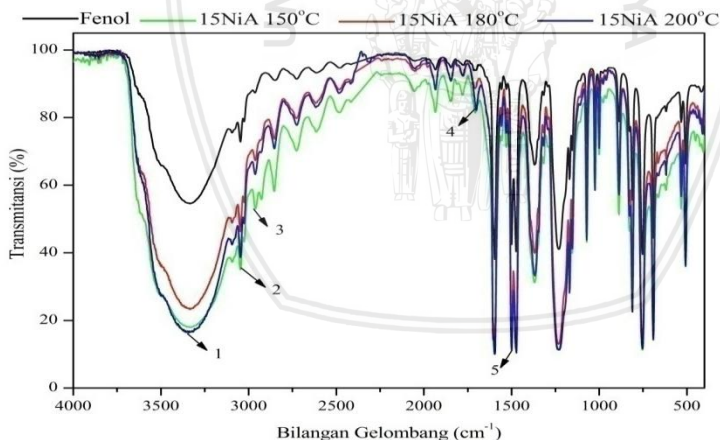


**Gambar 4.4:** Karakteristik Spektrum FT-IR Fenol dan Produk HDO dengan Katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub>

**Tabel 4.5.** Interpretasi Gugus Fungsi Produk HDO dengan Katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub>

Puncak	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )				Serapan [33]
	Fenol	B.1	B.2	B.3	
1	3353,53	3333,53	3341,24	3329,67	O-H
2	3046,15	3046,15	3046,15	3046,15	C-H sp <sup>2</sup>
3	2963,22	2963,22	2963,22	2961,29	C-H sp <sup>3</sup>
4	-	1707,65	1709,58	1699,93	-
5	1595,78	1595,78	1595,78	1595,78	C=C aromatis

Analisis produk HDO dengan katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub> ditunjukkan pada **Tabel 4.5**. Berbeda dengan produk menggunakan katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>, serapan gugus fungsi baru pada daerah 1700 – 1650 cm<sup>-1</sup> memiliki intensitas serapan yang lebih rendah, sehingga gugus fungsi yang terbentuk diperkirakan bukan merupakan gugus C=O [33]. Begitu pula dengan serapan spesifik yang dimiliki oleh fenol pada daerah 2000 – 1667 cm<sup>-1</sup> (benzena monosubstituen), tidak terjadi perubahan pada spektra produk HDO terhadap fenol. Hal ini menunjukkan bahwa *starting material*, fenol, masih terdapat pada produk setelah reaksi.



**Gambar 4.5:** Karakteristik Spektrum FT-IR Fenol dan Produk HDO dengan Katalis 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

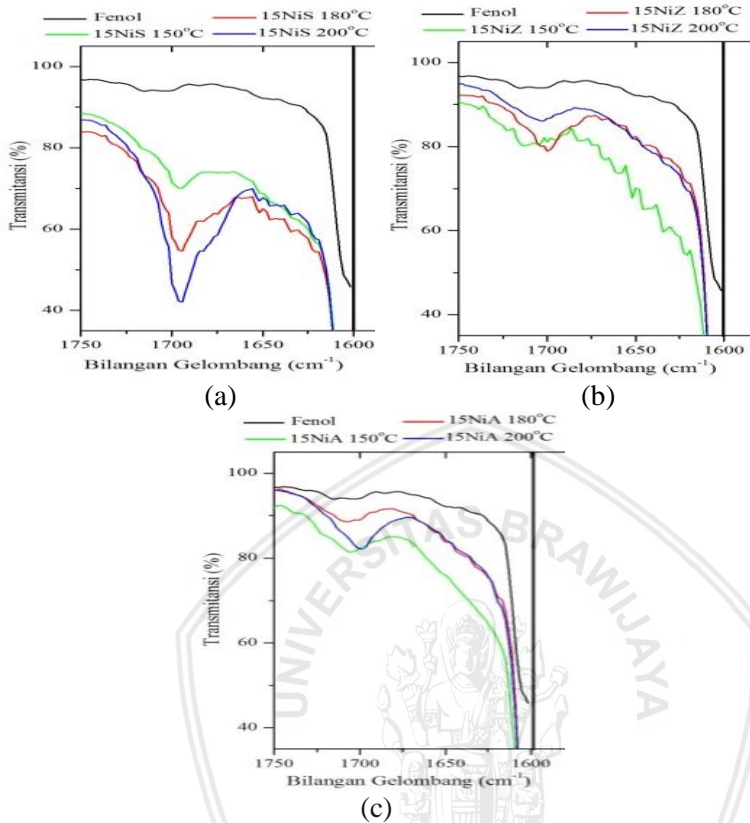


**Tabel. 4.6.** Interpretasi Gugus Fungsi Produk HDO dengan Katalis 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Puncak	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )				Serapan [33]
	Fenol	C.1	C.2	C.3	
1	3353,53	3331,60	3354,74	3318,10	O-H
2	3046,15	3046,15	3046,15	3046,15	C-H sp <sup>2</sup>
3	2963,22	2961,29	2961,29	2961,29	C-H sp <sup>3</sup>
4	-	1707,65	1709,58	1699,93	-
5	1595,78	1595,78	1595,78	1595,78	C=C aromatis

Analisis selanjutnya dilakukan pada produk dengan katalis 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Spektra FT-IR pada **Gambar 4.5** menunjukkan bahwa serapan spesifik yang dimiliki oleh fenol pada daerah 2000 – 1667 cm<sup>-1</sup>, tidak terjadi perubahan yang signifikan pada spektra produk HDO. Hal ini menunjukkan bahwa *starting material*, fenol, tidak bereaksi secara keseluruhan. Begitu pula pada daerah 1700 – 1650 cm<sup>-1</sup>, tidak menunjukkan adanya puncak baru. Akan tetapi, pada kondisi **C.1** menunjukkan perubahan intensitas yang lebih tinggi pada masing-masing puncak daripada kondisi **C.2** dan **C.3**.

Berdasarkan ketiga spektra FT-IR di atas, menunjukkan puncak serapan baru pada daerah 1700 – 1650 cm<sup>-1</sup> yang diindikasikan merupakan gugus fungsi dari C=O. Pada **Gambar 4.6**, produk HDO menggunakan katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub> dengan temperatur 180 °C dan 200 °C berpotensi menghasilkan produk baru. Sedangkan pada produk HDO dengan katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub> dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tidak menunjukkan adanya puncak baru pada daerah tersebut yang signifikan. Akan tetapi, intensitas gugus fungsi produk HDO mengalami peningkatan jika dibandingkan dengan fenol. Analisis lebih lanjut dilakukan dengan GC-MS pada kondisi **A.2**, **A.3**, **B.2**, **B.3**, dan **C.1** untuk mengetahui senyawa baru yang terbentuk.



**Gambar 4.6:** Perbesaran Spektrum FT-IR pada Puncak Baru Produk HDO dengan Katalis (a) 15Ni/SiO<sub>2</sub>, (b) 15 Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan (c) 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 4.5. Karakterisasi Produk HDO dengan GC-MS

### 4.5.1. Pengaruh Pengemban terhadap Reaksi HDO Senyawa Fenol

Untuk mengetahui pengaruh pengemban terhadap reaksi HDO digunakan tiga variasi pengemban oksida, yaitu SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan ZrO<sub>2</sub>. Dengan perbedaan karakteristik pengemban yang digunakan, diharapkan dapat diketahui pengemban yang paling efektif untuk menghasilkan produk baru.

Senyawa produk HDO pada kondisi **A.3** dan **B.3** dilakukan karakterisasi menggunakan GC-MS untuk mengetahui senyawa baru

yang terbentuk dari kromatogram dan nilai unit massa ( $m/z$ ). Kromatogram hasil TIC GC-MS ditunjukkan pada **Gambar 4.7** dan diinterpretasikan pada **Tabel 4.7**.

Pada kondisi **A.3** (15NiS, 2 jam, 200 °C), konversi produk yang dihasilkan dari 1 g fenol yaitu sebesar 52,2%. Berdasarkan **Tabel 4.7.**, dapat dilihat bahwa pada kondisi **A.3**, lebih cenderung menghasilkan produk dari reaksi hidrogenasi daripada produk HDO. Produk HDO yang terbentuk pada kondisi **A.3** hanya senyawa metilsiklopentana, sedangkan produk yang terbentuk dari reaksi hidrogenasi yaitu senyawa 2-metil-butanol, 2,2-dimetoksipentana, sikloheksanol, dan propionaldehid.

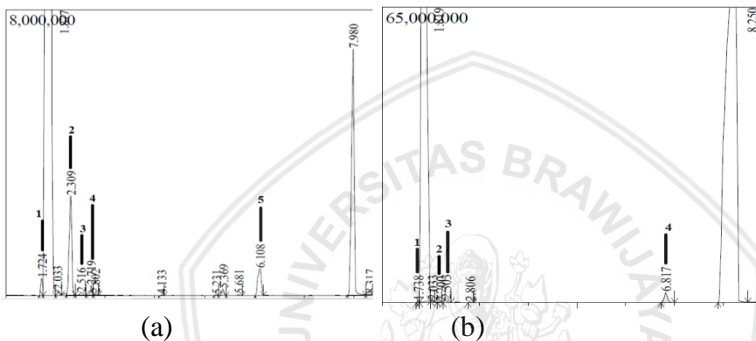
Pada kondisi **B.3** (15NiZ, 2 jam, 200 °C), konversi produk yang dihasilkan dari 1 g fenol yaitu sebesar 17,64%. Pada kondisi ini, produk yang dihasilkan lebih selektif untuk membentuk produk HDO yang lebih tinggi daripada produk HDO pada kondisi **A.3**. Senyawa produk HDO yang terbentuk pada kondisi **B.3** yaitu 3-metilpentana, sedangkan untuk produk dari reaksi hidrogenasi yang terbentuk merupakan senyawa sikloheksanon dan propionaldehid.

Penambahan pengemban pada katalis heterogen digunakan secara spesifik pada reaksi deoksigenasi. Namun, adanya sifat lain dari  $\text{SiO}_2$  yaitu penyedia situs asam Bronsted-Lowry menambah peran lain dari  $\text{SiO}_2$ . Situs aktif asam Bronsted-Lowry sebagai donor proton,  $\text{H}^+$ , dan memiliki kemampuan dalam memutus ikatan rangkap yang mendukung  $\text{SiO}_2$  dalam reaksi hidrogenasi [8]. Oleh sebab itu, reaksi hidrogenasi dalam kondisi ini memiliki peluang yg lebih besar daripada reaksi HDO, baik dari logam Ni maupun dari pengemban  $\text{SiO}_2$ . Zhang, dkk. (2017) melaporkan bahwa produk tertinggi yang dihasilkan dari reaksi HDO menggunakan katalis 15Ni/ $\text{SiO}_2$  yaitu sikloheksanol selama reaksi 2 jam [13].

Selain itu, sifat dari  $\text{SiO}_2$  juga dapat meningkatkan luas permukaan dan struktur pori. Peningkatan luas permukaan ini berpengaruh pada interaksi fenol dengan katalis, semakin tinggi luas permukaan katalis, maka reaksi kemisorpsi antara fenol dengan katalis semakin baik, sehingga konversi produk yang dihasilkan juga akan semakin tinggi [14].

Berbeda dengan produk pada kondisi **A.3**, selektivitas produk HDO pada kondisi **B.3** yang dihasilkan lebih tinggi, tetapi dengan konversi produk yang rendah. Hal ini disebabkan karena sifat

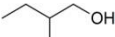





keasaman oksida  $ZrO_2$  yang lemah, sehingga dapat menambah aktivitas dari senyawa oksida pada permukaan pengemban. Keasaman katalis ini berkaitan dengan reaksi hidrogenasi, isomerisasi, dehidrasi, dan pemutusan ikatan [34]. Selain itu, sifat semikonduktor tipe-p yang dimiliki oleh  $ZrO_2$  juga mendukung reaksi deoksigenasi senyawa fenol. Semikonduktor tipe-p merupakan semikonduktor yang bermuatan positif dan dapat berikatan dengan pasangan elektron bebas dari atom lain [35]. Sifat ini yang mendukung  $ZrO_2$  dalam reaksi deoksigenasi senyawa fenol dengan baik. Sehingga, produk HDO lebih dipromosikan pada kondisi ini.



**Gambar 4.7:** Kromatogram Produk HDO(a) **A.3** ( $15Ni/SiO_2$ ,  $200\text{ }^\circ C$ , 2 jam) dan (b) **B.3**( $15Ni/ZrO_2$ ,  $200\text{ }^\circ C$ , 2 jam)

**Tabel 4.7.** Data Analisis GC-MS Produk HDOA.3 dan B.3

Produk	A.3 ( $15Ni/SiO_2$ , $200\text{ }^\circ C$ , 2 jam)			B.3 ( $15Ni/ZrO_2$ , $200\text{ }^\circ C$ , 2 jam)		
	Puncak	Struktur	Selekti vitas (%)	Puncak	Struktur	Selekti vitas (%)
HDO	3	<chem>CC1CCCC1</chem> metilsiklopentana	1,651	2	<chem>CC(C)CC</chem> 3-metilpentana	1,18
	-	-	-	3	<chem>CC(C)CC</chem> 3-metilpentana	9,87

Produk	A.3 (15Ni/SiO <sub>2</sub> , 200 °C, 2 jam)			B.3 (15Ni/ZrO <sub>2</sub> , 200 °C, 2 jam)		
	Puncak	Struktur	Selekti vitas (%)	Puncak	Struktur	Selekti vitas (%)
Hidrogenasi	2	 2-metil-1-butanol	52,004	4	 sikloheksanon	35,27
	4	 2,2-dimetoksipropana	6,313	1	 propionaldehid	9,605
	5	 sikloheksanol	1,077	-	-	-
	1	 propionaldehid	15,584	-	-	-

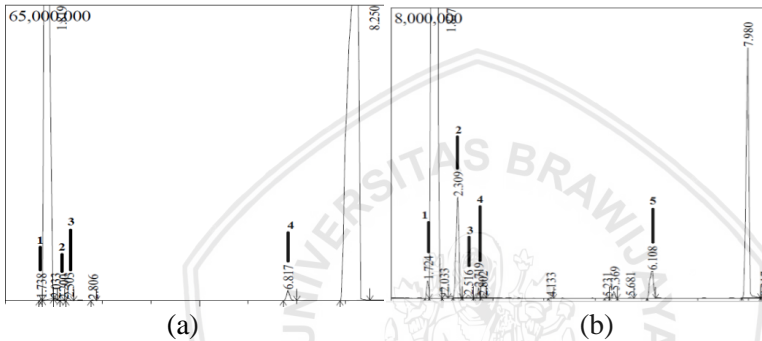
#### 4.5.2. Pengaruh Temperatur terhadap Reaksi HDO Senyawa Fenol

Hasil analisis produk HDO berdasarkan perbedaan pengemban oksida yang digunakan menunjukkan bahwa pengemban SiO<sub>2</sub> merupakan oksida yang baik dalam konversi produk senyawa fenol pada temperatur 200 °C. Pada kondisi **A.3** (15Ni/SiO<sub>2</sub>, 2 jam, 200 °C) menunjukkan kondisi terbaik dengan konversi yang lebih tinggi (52,2 %) daripada kondisi **B.3**.

Untuk mengetahui pengaruh temperatur dalam konversi produk senyawa fenol, dilakukan analisis GC-MS terhadap produk **A.2**. Pada produk HDO **A.2** (15NiS, 2 jam, 180 °C), konversi produk senyawa fenol yaitu sebesar 32,63%.

Berdasarkan data analisis GC-MS pada **Tabel 4.8**, menunjukkan bahwa konversi produk meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur yang digunakan. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur reaksi maka interaksi antara fenol dengan reaktan akan semakin tinggi yang menyebabkan proses kemisorpsi reaktan terhadap katalis akan semakin tinggi pula, sehingga jumlah fenol yang terkonversi akan semakin tinggi. Zhang,




dkk. (2013) melaporkan bahwa temperatur reaksi memiliki efek yang nyata pada konversi dan distribusi produk. Polimerisasi antar molekul terjadi pada temperatur yang lebih tinggi [36]. Dalam penelitiannya, selektivitas untuk produk sikloheksana pada temperatur 340 °C lebih rendah dibandingkan dengan hasil yang diperoleh pada temperatur 300 °C, dan selektivitas untuk benzena dan toluena relatif tinggi pada temperatur 340 °C. Selain itu, senyawa bisiklik muncul dalam produk pada temperatur 340 °C. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh temperatur juga dipengaruhi oleh ketahanan produk terhadap temperatur tersebut [7].



**Gambar 4.8:** Kromatogram Produk HDO (a) A.2 dan (b) A.3

**Tabel 4.8.** Data Analisis GC-MS Produk HDO A.2 dan A.3

Produk	A.2 (15Ni/SiO <sub>2</sub> , 180 °C, 2 jam)			A.3 (15Ni/SiO <sub>2</sub> , 200 °C, 2 jam)		
	Puncak	Struktur	Selektivitas (%)	Puncak	Struktur	Selektivitas (%)
HDO	2	<chem>C1CCC(C1)C</chem> metilsiklopentana	1,47	3	<chem>C1CCC(C1)C</chem> metilsiklopentana	1,651
Hidrogenasi	1	<chem>CC(C)CO</chem> 2-metil-1-butanol	6,99	2	<chem>CC(C)CO</chem> 2-metil-1-butanol	53,004
	3	<chem>CC(C)(C)OC</chem> 2,2-dimetoksipropena	6,05	4	<chem>CC(C)(C)OC</chem> 2,2-dimetoksipropena	6,313

Produk	A.2 (15Ni/SiO <sub>2</sub> , 180 °C, 2 jam)			A.3 (15Ni/SiO <sub>2</sub> , 200 °C, 2 jam)		
	Puncak	Struktur	Selektivitas (%)	Puncak	Struktur	Selektivitas (%)
Hidrogenasi	4	 sikloheksanon	19,91	5	 sikloheksanol	1,007
	-	-	-	1	 propionaldehid	15,584

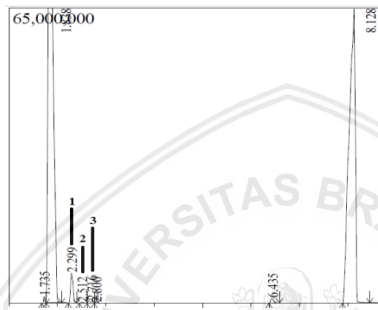
#### 4.6. Karakterisasi Produk HDO pada Kondisi B.1 menggunakan GC-MS

Berdasarkan analisis FT-IR yang telah dilakukan, spektra produk HDO dengan menggunakan katalis 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tidak menunjukkan perubahan yang signifikan terhadap *starting material*, fenol. Akan tetapi, pada temperatur 150 °C, intensitas puncak untuk semua gugus fungsi produk mengalami peningkatan, sehingga dilakukan analisis lebih lanjut menggunakan GC-MS untuk produk HDO pada kondisi C.1.

Kondisi C.1 (15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 150 °C, 2 jam), menunjukkan konversi produk terhadap 1 g fenol yaitu sebesar 13,18%. Selektivitas produk akan diinterpretasikan pada **Tabel 4.9**. Berdasarkan hasil analisis GC-MS, pada kondisi C.1 (15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 150 °C, 2 jam), produk HDO lebih selektif terbentuk dibandingkan dengan produk hidrogenasi. Senyawa 3-metilpentana merupakan produk dengan selektivitas tertinggi mencapai 59,74%. Hal ini menunjukkan bahwa katalis 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> baik digunakan dalam reaksi HDO. Hal ini didukung dengan situs asam Lewis (akseptor pasangan elektron) yang kuat dari Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dimana pasangan elektron bebas dari atom oksigen akan terikat kuat dengan permukaan pengemban pada katalis heterogen tersebut, sehingga terjadi pemutusan ikatan C=O dan peran Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam reaksi deoksigenasi senyawa fenol berjalan dengan baik [13].

Akan tetapi, jika ditinjau dari konversi produk yang dihasilkan, katalis ini tidak dapat mengkonversi produk dengan nilai yang tinggi. Dilihat dari percobaan yang dilakukan, dari 1 g fenol,

hanya 13,18% konversi produk yang dihasilkan. Ditinjau dari sifat lain yang dimiliki oleh pengemban oksida,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , yang tidak stabil dalam kondisi hidrotermal yang menyebabkan terjadinya pembentukan kokas karena induksi situs asam selama reaksi HDO dan bagian dari  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dapat berubah menjadi boehmite. Pembentukan boehmite dapat menyebabkan penurunan aktivitas katalitik. Hal ini menunjukkan bahwa katalis dengan pengemban  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tidak optimum dalam menghasilkan konversi produk yang tinggi [13].



**Gambar 4.9:** Kromatogram Produk HDO Kondisi C.1

**Tabel 4.9.** Data Analisis GC-MS Produk HDO Kondisi C.1  
C.1 (15Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 150 °C, 2 jam)

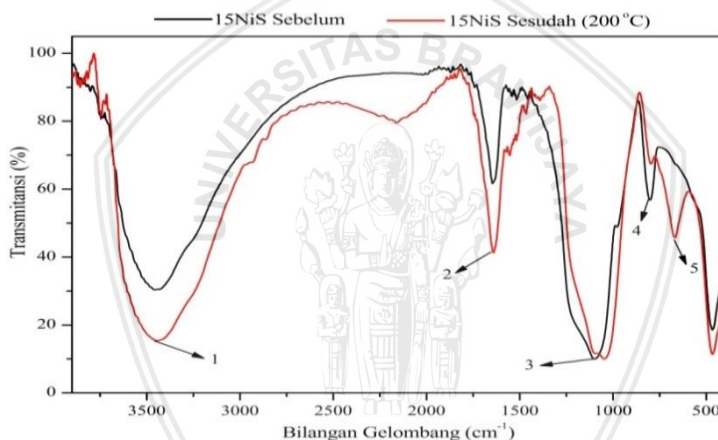
Produk	Puncak	Nama Senyawa	Struktur	Selektivitas (%)
HDO	1	3-metilpentana	<chem>CCCC(C)C</chem>	59,74
Hidrogenasi	2	3-metil-1-pentanol	<chem>CCCC(C)CO</chem>	1,78
	3	2,2-dimetoksiopropana	<chem>CC(OC)OC</chem>	5,68



#### 4.7. Karakterisasi Katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15 Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sebelum dan Sesudah Reaksi HDO

Berdasarkan interpretasi gugus fungsi pada ketiga katalis sebelum dan sesudah digunakan, dapat diketahui bahwa tidak ada perubahan yang secara signifikan antara katalis sebelum dan sesudah digunakan. Akan tetapi, pada katalis 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puncak pada daerah 800 – 600 cm<sup>-1</sup> yang merupakan ikatan Ni-O tidak terdeteksi karena puncak yang menunjukkan ikatan Ni-O sangat rendah [31]. Sedangkan, pada katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub> dan 15Ni/ZrO<sub>2</sub>, puncak ikatan Ni-O terdeteksi dengan jelas. Hal ini ditunjukkan bahwa logam Ni masih terembankan dengan baik pada permukaan pengemban (Ni-O) setelah digunakan reaksi HDO.

##### 4.7.1. Katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>



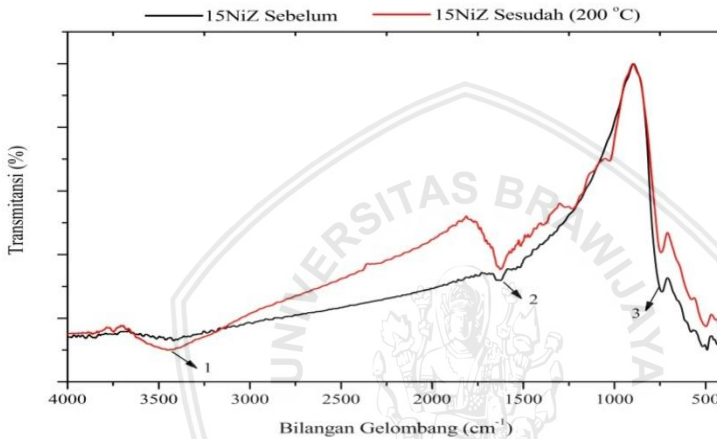
**Gambar 4.10:**Spektrum FT-IR Katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub> Sebelum dan Sesudah Reaksi HDO

**Tabel 4.10.** Interpretasi Gugus Fungsi Katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub> Sebelum dan Setelah Reaksi HDO

Puncak	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )		Serapan [37][38]
	Sebelum	200°C	
1	3456,96	3451,18	Si-OH
2	1645,93	1638,21	Si-O-Si

Puncak	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )		Serapan [37][38]
	Sebelum	200°C	
3	1098,18	1094,33	O-Si-O
4	801,17	795,38	Ni-O
5	-	668,09	Ni-O

#### 4.7.2. Katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub>

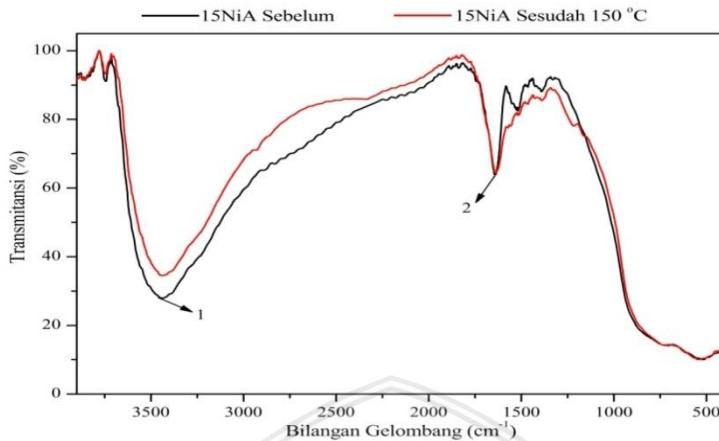


**Gambar 4.11:** Spektrum FT-IR Katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub> Sebelum dan Sesudah Reaksi HDO

**Tabel 4.11.** Interpretasi Gugus Fungsi Katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub> Sebelum dan Setelah Reaksi HDO

Puncak	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )		Serapan [38]
	Sebelum	200 °C	
1	-	3449,25	Zr-OH
2	1626,64	1626,64	Zr-O
3	739,45	745,23	Ni-O

### 4.7.3. Katalis 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Gambar 4.12:**Spektrum FT-IR Katalis 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sebelum dan Sesudah Reaksi HDO

**Tabel 4.12.** Interpretasi Gugus Fungsi Katalis 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sebelum dan Setelah Reaksi HDO

Puncak	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )		Serapan [37][38]
	Sebelum	150 °C	
1	3437,68	3437,68	Al-OH
2	1638,21	1638,21	Al-O



## BAB V PENUTUP

### 5.1. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa sintesis katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub>, 15Ni/ZrO<sub>2</sub>, dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dapat dilakukan dengan metode impregnasi basah. Karakterisasi katalis dengan XRD menunjukkan bahwa logam Ni terimpregnasi pada pengemban SiO<sub>2</sub> pada nilai  $2\theta = 44,26^\circ$ ,  $51,72^\circ$ , dan  $76,5^\circ$ ; Ni pada ZrO<sub>2</sub> dengan nilai  $2\theta = 44,55^\circ$ ,  $51,9^\circ$ , dan  $76,4^\circ$ ; dan Ni pada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terdeteksi pada  $2\theta = 44,12^\circ$ ,  $51,72^\circ$ , dan  $76,78^\circ$ .

Uji aktivitas katalis terhadap reaksi HDO fenol menghasilkan konversi produk tertinggi menggunakan katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub> (52,2%), lalu diikuti dengan katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub> (17,64%) dan 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13,18%). Analisis GC-MS pada produk HDO dengan katalis 15Ni/SiO<sub>2</sub> pada temperatur 200 °C, lebih selektif menghasilkan produk hidrogenasi daripada produk HDO dengan selektivitas pembentukan produk 2-metil-1-butanol (53%). Hal ini didukung dengan sifat SiO<sub>2</sub> sebagai penyedia situs aktif asam Bronsted-Lowry (donor proton, H<sup>+</sup>). Sedangkan selektivitas produk HDO dihasilkan dari reaksi menggunakan katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub> karena sifat semikonduktor tipe-p pada pengemban ZrO<sub>2</sub>. Produk HDO yang dihasilkan dari reaksi menggunakan 15Ni/ZrO<sub>2</sub> pada 200 °C adalah 3-metilpentana (9,87%). Katalis 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diuji untuk reaksi HDO pada temperatur 150 °C dengan selektivitas produk yang terbentuk yaitu 3-metilpentana (59,74%).

### 5.2. Saran

Penelitian selanjutnya dilakukan dengan memperpanjang waktu reaksi agar kontak reaktan dan katalis semakin lama.



## DAFTAR PUSTAKA

1. Wijanarko, A. D. (2006). Produksi Biogasoline dari Minyak Sawit Melalui Reaksi Perengkehan Katalitik dengan Katalis Alumina. *Makara Teknologi*, 51–52.
2. Pratama, Y. (2015). Dampak Negatif Penggunaan Energi Fosil dari Sektor Transportasi dan Industri. In *Environment Article*. Retrieved from <https://environment-indonesia.com/dampak-negatif-penggunaan-energi-fosil-dari-sektor-transportasi-dan-industri/>
3. Nugrahaningtyas, K. D., Putri, I. F., & Heraldly, E. (2017). Uji Aktivasi Katalitik CoMo/USY Pada Reaksi Deoksigenasi 4-Metoksi Fenol Dalam Reaktor Batch. *ALCHEMY*, 13, 66.
4. Feng, J., Hse, C., Yang, Z., Wang, K., Jiang, J., & Xu, J. (2017). Liquid Phase In Situ Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Phenolic Compounds to Hydrocarbons Over Bifunctional Catalyst. *Applied Catalysis A, General*.
5. Widiatmoko, A. A. (2016, March). Produksi Energi Dari Biomassa (Bag. 1): Mengenal Biomassa. *KIPMI*. Retrieved from <https://kipmi.or.id/produksi-energi-dari-biomassa-bag-1-mengenal-biomassa.html>
6. Arhamsyah. (2010). Pemanfaatan Biomassa Kayu sebagai Sumber Energi Terbaru. *Jurnal Riset Industri Hasil Hutan*, 42–45.
7. Zhang, X., Zhang, Q., Wang, T., Ma, L., Yu, Y., & Chen, L. (2013). Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Biosource Technology*, 74–76.
8. Shu, R., Zhang, Q., Xu, Y., Long, J., Ma, L., Wang, T., ... Wu, Q. (2015). Hydrogenation of Lignin-Derived Phenolic Compounds Over Step by Step Precipitated Ni/SiO<sub>2</sub>. *Royal Society of Chemistry*.
9. Zeng, Y., Wang, Z., Lin, W., & Song, W. (2017). In situ hydrodeoxygenation of phenol with liquid hydrogen donor over three supported noble-metal catalysts. *Chemical Engineering Journal*.

10. He, Z., & Wang, X. (2018). Hydrodeoxygenation of Model Compounds and Catalytic System for Pyrolysis Bio-Oils Upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy*.
11. Li, K., Wang, R., & Chen, J. (2011). Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP Catalysts. *Energy and Fuels*, 854–863.
12. Venderbosch, R. H., Ardiyanti, A. R., Wildschut, J., Oasmaa, A., & Heeres, H. J. (2010). Stabilization of Biomass-Derived Pyrolysis Oils. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 674–680.
13. Zhang, X., Tang, W., Zhang, Q., Wang, T., & Ma, L. (2017). Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenolic Compounds to Hydrocarbon Fuel Over Supported Ni-Based Catalysts. *Applied Energy*.
14. Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Huang, X., & Yu, Y. (2013). Production of cyclohexane from lignin degradation compounds over Ni/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Energy*.
15. Wang, Z., Zeng, Y., Lin, W., & Song, W. (2017). In-situ hydrodeoxygenation of phenol by supported Ni catalyst-explanation for catalyst performance. *Hydrogen Energy*.
16. Smith. (2013). Material Safety Data Sheet of Phenol. *ScienceLab.com*.
17. National Center for Biotechnology Information Team. (2018, September). Phenol. *PubChem Compound Database*. Retrieved September 23, 2018, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phenol#section=Top>  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phenol#section=Top>
18. He, J., Zhao, C., & Lercher, J. A. (2013). Impact of Solvent for Individual Steps of Phenol Hydrodeoxygenation with Pd/C and HZSM-5 as Catalysts. *Journal of Catalysis*.
19. Utomo, M. P., & Laksono, E. W. (2007). *Tinjauan Umum Tentang Deaktivasi Katalis Pada Reaksi Katalisis Heterogen*. Yogyakarta: Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA.
20. Dutrow, B. L., & Clark, C. M. (2018, September). X-ray Powder Diffraction (XRD). In *Geochemical Instrumentation and Analysis*. Eastern Michigan University. Retrieved from



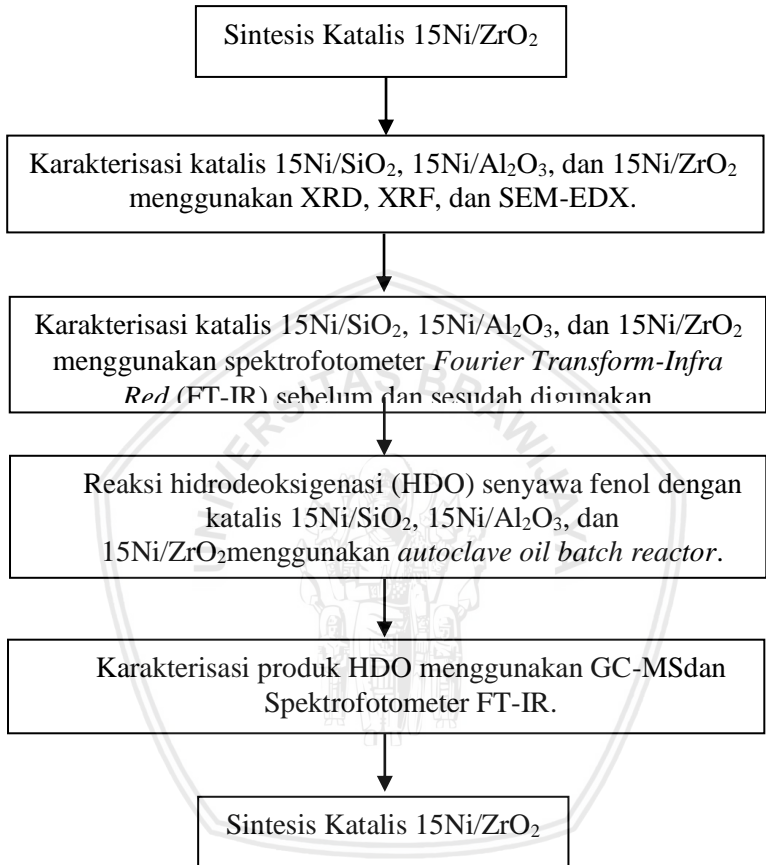
- [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)
21. Wirth, K., Colledge, M., & Barth, A. (2018, September). X-Ray Fluorescence (XRF). In *Geochemical Instrumentation and Analysis*. Indiana University. Retrieved from [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRF.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html)
  22. Unknown. (2014). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). In *Material Evaluation and Engineering, Inc.* Retrieved from <https://www.mee-inc.com/hamm/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir/>
  23. Silverstein, R. M. (2015). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (8th ed.). USA: John Wiley and Sons, Inc.
  24. Stashenko, E., & Martines, J. R. (2014). *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Intech.
  25. Unknown. (2016). Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS) Information. In *Thermo Fisher Scientific Inc.* Retrieved from <https://www.thermofisher.com/in/en/home/industrial/mass-spectrometry/mass-spectrometry-learning-center/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc-ms-information.html>
  26. Unknown. (2017). Phenol. *NIST Standard Reference Data*. Retrieved September 23, 2018, from <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108952&Units=SI&Mask=2200>
  27. Unknown. (2017). Cyclohexanol. *NIST Standard Reference Data*. Retrieved September 23, 2018, from <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=cyclohexanol&Units=SI&cMS=on&cGC=on>
  28. Unknown. (2017). Cyclohexanon. *NIST Standard Reference Data*. Retrieved September 23, 2018, from <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=cyclohexanon&Units=SI&cMS=on&cGC=on>
  29. Unknown. (2017). Cyclohexene. *NIST Standard Reference Data*. Retrieved September 23, 2018, from <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=cyclohexene&Units=SI&cMS=on&cGC=on>

30. Unknown. (2017). Cyclohexane. *NIST Standard Reference Data*. Retrieved from <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=cyclohexane&Units=SI&cMS=on&cGC=on>
31. Peyrovi, M. H., Parsafard, N., & Mohammadian, Z. (2017). Benzene Selective hydrogenation Over supported Ni (nano-) Particles Catalysts: Catalytic and Kinetics Studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. doi::10.1016/j.cjche.2017.05.02
32. Hadjiivanov, K., Mihaylov, M., Klissurski, D., Stefanov, P., Abadjieva, N., Vassileva, E., & Mintchev, L. (1999). Characterization of Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by Successive Deposition and Reduction of Ni<sup>2+</sup> Ions. *Journal of Catalysis*, 316–318.
33. Palva, D. L., Lampman, G. M., Krlz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2009). *Introduction to Spectroscopy* (4th ed.). Washington: Brooks/Cole Cengage Learning.
34. Rana, M. S., Srinivas, B. N., Maity, S. K., Dha, G. M., & Rao, T. S. R. P. (2000). Origin of Cracking Functionality of Sulfided (Ni) CoMo/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts. *Jurnal of Catalysis*.
35. HyperPhysics Team. (2005). The Doping of Semiconductors. Retrieved December 12, 2018, from <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/dope.html>
36. Zhao, C., Kou, Y., Angeliki, A. A., Li, X., & Lercher, J. A. (2009). Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes. *Angewandte Chemie International*.
37. Trisunaryanti, W. (2018). *Material Katalis dan Karakternya*. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.
38. Ruslan, Hardi, J., & Mirzan, M. (2017). Sintesis dan Karakterisasi Katalis Lempung Terpilair Zirkonia Tersulfatasi sebagai Katalis Perengkah. *Sinergi Penelitian dan Pembelajaran untuk Mendukung Pengembangan Literasi Kimia pada Era Global*.

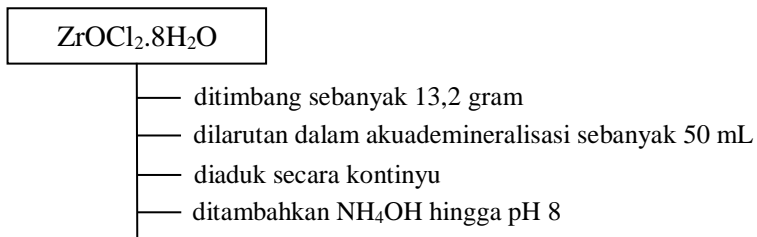
## LAMPIRAN

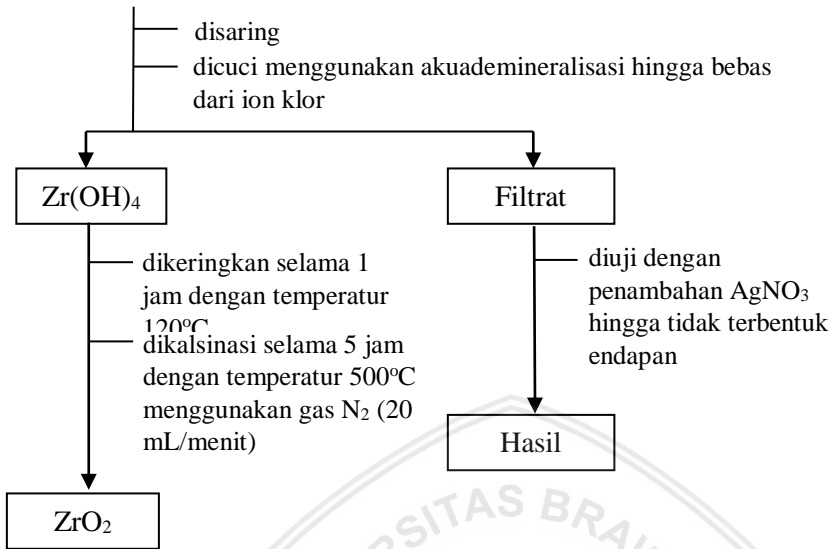
### LAMPIRAN A: Diagram Kerja

#### A.1. Tahapan Penelitian

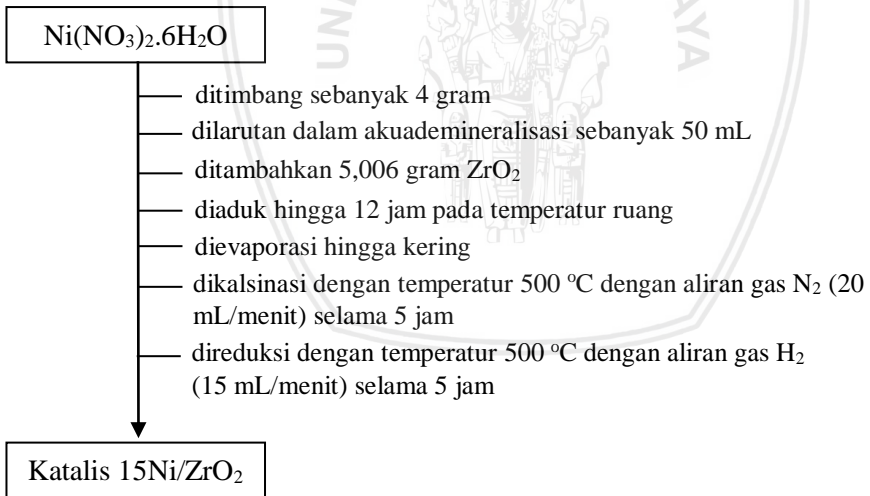


#### A.2. Sintesis ZrO<sub>2</sub>



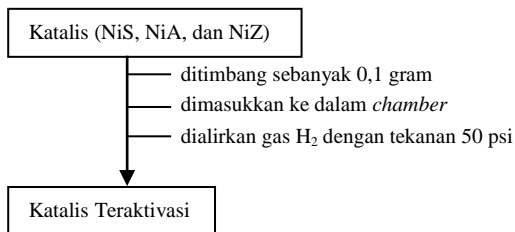


### A.3. Impregnasi 15% Logam Ni

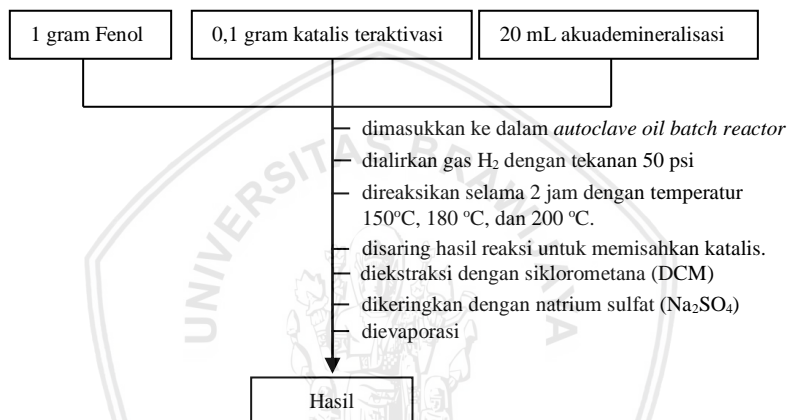


## A.4. Uji Aktivasi Katalis Terhadap Reaksi HDO Senyawa Fenol

### A.4.1. Aktivasi Katalis



### A.4.2. Reaksi HDO Senyawa Fenol



## LAMPIRAN B: Perhitungan

### B.1. Pembuatan Katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub> (I)

#### B.1.1. Sintesis ZrO<sub>2</sub> (I)

Massa ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O yang harus ditimbang yaitu 26,15 gram untuk mendapatkan 10 gram ZrO<sub>2</sub>.

$$\begin{aligned} \frac{\text{Mr ZrO}_2}{\text{Mr ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} &= \frac{\text{Massa ZrO}_2}{\text{Massa ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} \\ \frac{123,22 \text{ g/mol}}{322,25 \text{ g/mol}} &= \frac{10 \text{ gram}}{\text{Massa ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} \\ \text{Massa ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} &= 26,15 \text{ gram} \end{aligned}$$

### B.1.2. Impregnasi 15% Logam Ni (I)

Massa  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yang harus ditimbang yaitu 13,308 gram untuk impregnasi ke dalam 17,873 gram  $\text{ZrO}_2$ .

- Massa Ni yang dibutuhkan =  $15\% \times \text{Massa ZrO}_2$   
=  $15\% \times 17,873 \text{ gram}$   
= 2,68 gram
- Massa  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yang dibutuhkan:

$$\begin{array}{rcl} \frac{\text{Ar Ni}}{\text{Mr Ni}(\text{NO}_3)_2} & = & \frac{\text{Massa Ni}}{\text{Massa ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} \\ \frac{58,71 \text{ g/mol}}{290,81 \text{ g/mol}} & = & \frac{2,68 \text{ gram}}{\text{Massa ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} \\ \text{Massa Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & = & 13,308 \text{ gram} \end{array}$$

### B.2. Pembuatan Katalis 15Ni/ZrO<sub>2</sub> (II)

#### B.2.1. Sintesis ZrO<sub>2</sub> (II)

Massa  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  yang harus ditimbang yaitu 13,2 gram untuk mendapatkan 5 gram  $\text{ZrO}_2$ .

$$\begin{array}{rcl} \frac{\text{Mr ZrO}_2}{\text{Mr ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} & = & \frac{\text{Massa ZrO}_2}{\text{Massa ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} \\ \frac{123,22 \text{ g/mol}}{322,25 \text{ g/mol}} & = & \frac{5 \text{ gram}}{\text{Massa ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} \\ \text{Massa ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} & = & 13,2 \text{ gram} \end{array}$$

#### B.2.2. Impregnasi 15% Logam Ni (II)

Massa  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yang harus ditimbang yaitu 4 gram untuk impregnasi ke dalam 4,946 gram  $\text{ZrO}_2$ .

- Massa Ni yang dibutuhkan =  $15\% \times \text{Massa ZrO}_2$   
=  $15\% \times 4,946 \text{ gram}$   
= 0,8 gram
- Massa  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yang dibutuhkan:

$$\begin{array}{rcl} \frac{\text{Ar Ni}}{\text{Mr Ni}(\text{NO}_3)_2} & = & \frac{\text{Massa Ni}}{\text{Massa ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} \\ \frac{58,71 \text{ g/mol}}{290,81 \text{ g/mol}} & = & \frac{0,8 \text{ gram}}{\text{Massa ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} \\ \text{Massa Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & = & 4 \text{ gram} \end{array}$$

### B.3. Konversi Produk Hidrodeoksigenasi (HDO)

%Konversi Produk = 100% - SM sisa

$$1. \% \text{Konversi A.2.} = 100\% - 67,37\% \\ = 32,63\%$$

$$2. \% \text{Konversi A.3.} = 100\% - 47,794\% \\ = 52,203\%$$

$$3. \% \text{Konversi B.2.} = 100\% - 93,5\% \\ = 6,5\%$$

$$4. \% \text{Konversi B.3.} = 100\% - 82,36\% \\ = 17,64\%$$

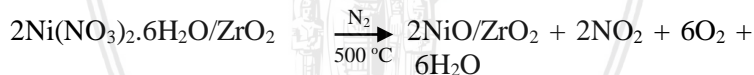
$$5. \% \text{Konversi C.1.} = 100\% - 86,82\% \\ = 13,18\%$$

### B.3. Selektivitas Produk Hidrodeoksigenasi (HDO)

$$\% \text{Selektivitas Produk} = \frac{\% \text{konversi produk target}}{\% \text{konversi total}} \times 100\%$$

(Hasil Perhitungan ada di Lampiran D.2)

### LAMPIRAN C: Reaksi Pembuatan Katalis Ni/ZrO<sub>2</sub>



### LAMPIRAN D: Hasil Karakterisasi Produk HDO

#### D.1. Hasil Reaksi Hidrodeoksigenasi Senyawa Fenol

Katalis	Kode	Temperatur (°C)	Pengulangan	Produk (g)
15Ni/SiO <sub>2</sub>	A.1.1	150	1	0,489
	A.1.2		2	0,405
	A.2.1	180	1	0,445
	A.2.2		2	0,380
	A.3.1	200	1	0,572

Katalis	Kode	Temperatur (°C)	Pengulangan	Produk (g)
15Ni/SiO <sub>2</sub>	A.3.2	200	2	0,274
	B.1.1	150	1	0,402
	B.1.2		2	0,478
15Ni/ZrO <sub>2</sub>	B.2.1	180	1	0,446
	B.2.2		2	0,230
	B.3.1	200	1	0,556
	B.3.2		2	0,462
	C.1.1		1	0,437
	15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C.2.1	180	1
C.3.1		200	1	0,432

## D.2. Tabulasi Data Analisis GC-MS

D.2.1. Produk pada Kondisi A.2 (15Ni/SiO<sub>2</sub>, 180 °C, 2 jam) dan A.3 (15Ni/SiO<sub>2</sub>, 200 °C, 2 jam)

15Ni/SiO <sub>2</sub>			
180 °C		200 °C	
Nama Senyawa	Selektivitas (%)	Nama Senyawa	Selektivitas (%)
Metilsiklopentana	1,47	metilsiklopentana	1,651
2-metil-butanol	6,99	2-metil-1-butanol	53,004
2,2-dimetoksiopropana	6,05	2,2-dimetoksipentana	6,313
Sikloheksanon	19,91	Sikloheksanol	1,077
-	-	propionaldehid	15,584
1,1-dikloroetilen	2,286	1,1-dikloroetilen	2,07
Toluena	0,18	Toluena	0,202
n-oktana	1,25	n-dodecane	3,453
3,7-dimetildekana	3,57	n-tetradekana	0,918
n-tetradekana	0,89	n-tetradekana	2,389



15Ni/SiO <sub>2</sub>			
180 °C		200 °C	
Nama Senyawa	Selektivitas (%)	Nama Senyawa	Selektivitas (%)
4,6-dimetil-dodekana	2,32	n-heksadekana	1,986
n-heksadekana	2,08	n-heksadekana	1,421
n-heptadekana	1,50	n-heksadekana	0,962
n-heptadekana	0,93		

**D.2.2. Produk pada Kondisi B.2 (15Ni/ZrO<sub>2</sub>, 180 °C, 2 jam) dan B.3 (15Ni/ZrO<sub>2</sub>, 200 °C, 2 jam)**

15Ni/ZrO <sub>2</sub>			
180 °C		200 °C	
Nama Senyawa	Selektivitas (%)	Nama Senyawa	Selektivitas (%)
Propionaldehid	28,88	Propionaldehid	9,605
3-metilpentana	1,5	3-metilpentana	1,18
3-metilpentana	14,4	3-metilpentana	9,87
sikloheksanon	14,4	sikloheksanon	35,27
1,1-dikloroetilen	7,69	1,1-dikloroetilen	5,32
Tetraamilklorida	1,5	Tert-amilklorida	1,25
2,4-di-tert-butilfenol	1,5	2,4-di-tert-butilfenol	2,69
4-hidroksidifenil	3,1	n-heptadekana	1,39
3,3'-dihidroksibifenil	4,3	4-hidroksidifenil	5,56
4,4'-oksidifenol	13,8	2,6,11,15-tetrametilheksadekana	1,17
7,9-ditertbutil-1-oksaspiro	1,4	4,4'-dihidroksibifenil	5,897
Phenol, 4-4'-oxybis	6,2	4,4'-oksibifenol	11,88
Phenol, 2-2'-methylenebis	2,2	n-pentakosana	1,06
		4,4'-oksibifenol	4,38

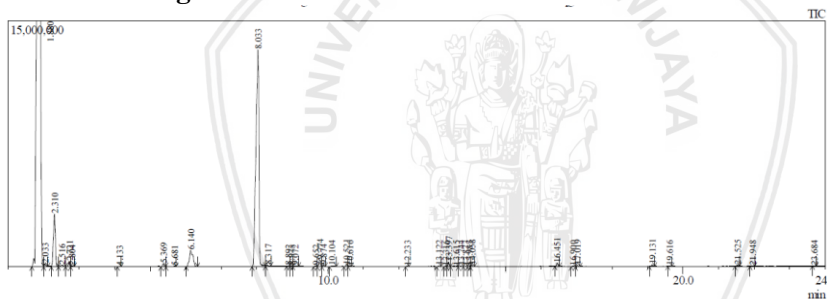
		6-(1,1)- demetiletilen	3,32
--	--	---------------------------	------

**D.2.3. Produk pada Kondisi D.2.5. Produk pada Kondisi C.1 (15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 150 °C, 2 jam)**

15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
150 °C	
Nama Senyawa	Selektivitas (%)
3-metilpentana	59,74
3-metil-1-pentanol	1,78
2,2-dimetoksiopropana	5,68
1-heptilhidroperoksida	9,02
2,2'-metilenbis	1,19
metoksietilen	20,24

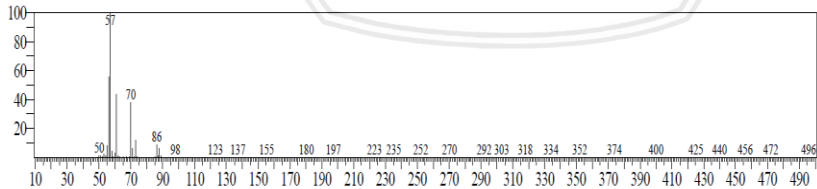
**D.3. Karakterisasi GC-MS**

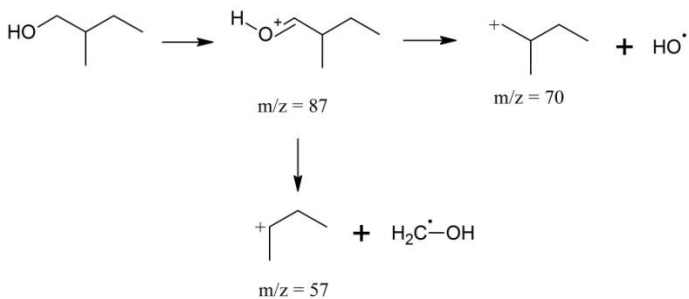
**D.3.1 Kromatogram Reaksi HDO A.2**



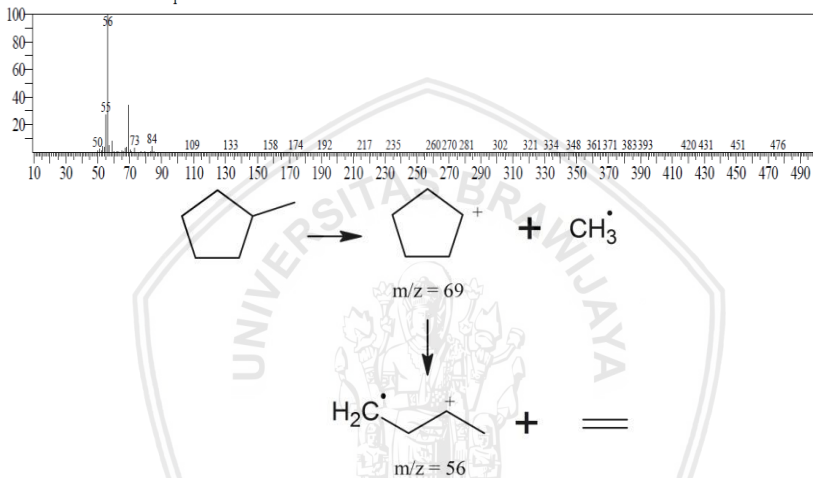
**D.3.2. Pola Fragmentasi Produk HDO A.2**

**1. 2-metil-1-butanol**

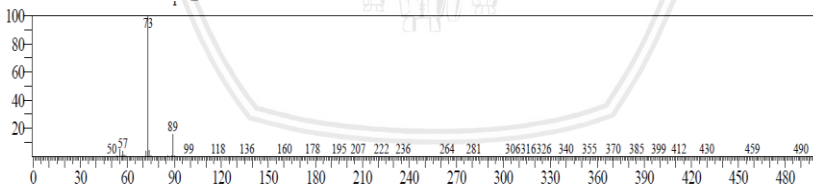


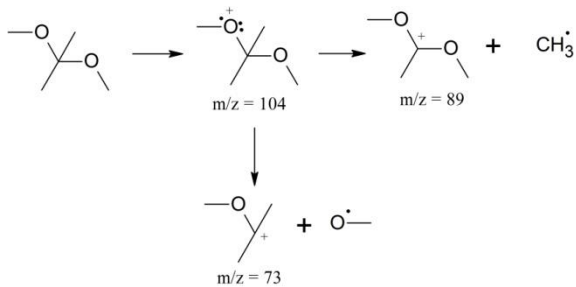


## 2. Metilsiklopentana

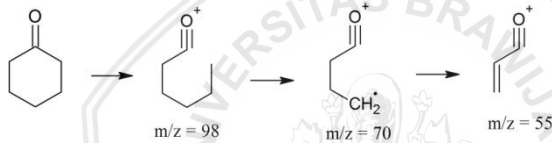
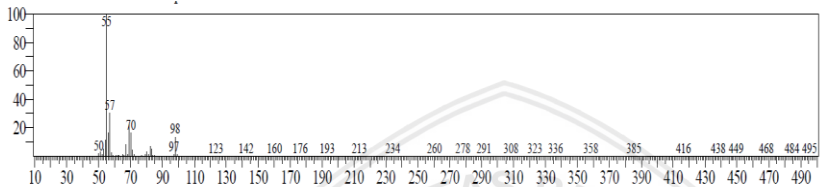


## 3. 2,2-dimetoksiiprora

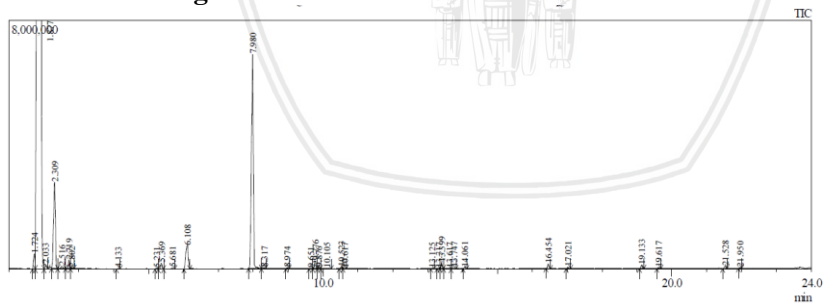




#### 4. Sikloheksanon

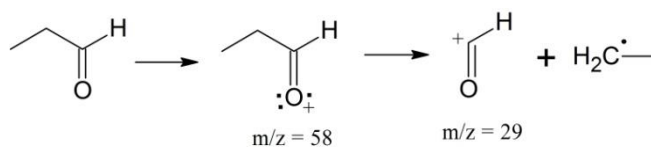
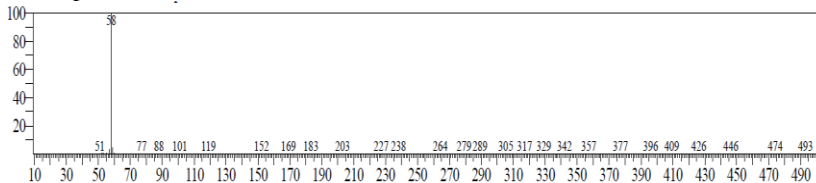


#### D.3.3. Kromatogram Reaksi HDO A.3

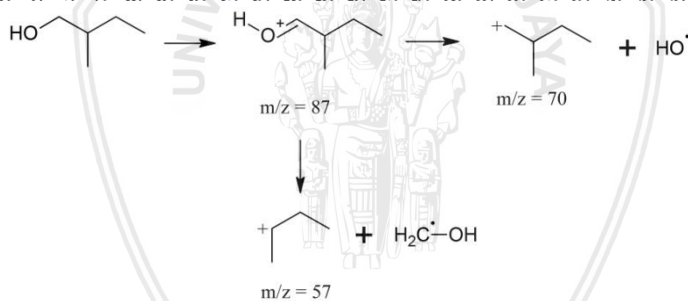
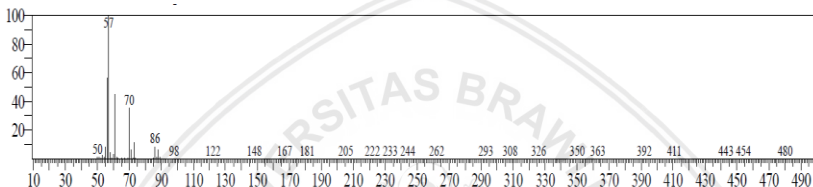


## D.3.4. Pola Fragmentasi Produk HDO A.3

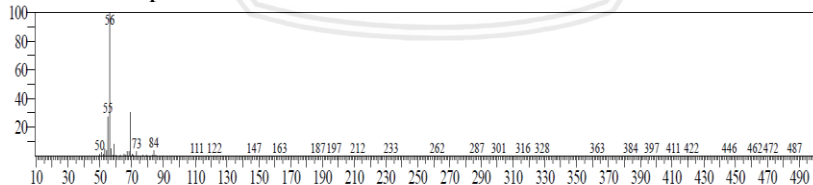
### 1. Propionaldehid

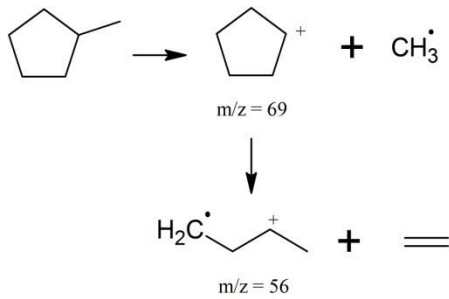


### 2. 2-metil-1-butanol

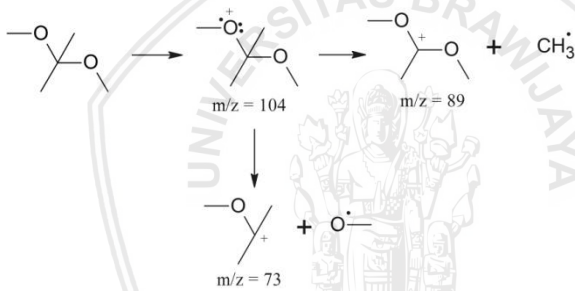
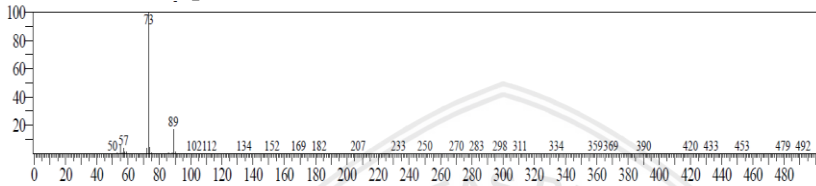


### 3. Metilsiklopentana

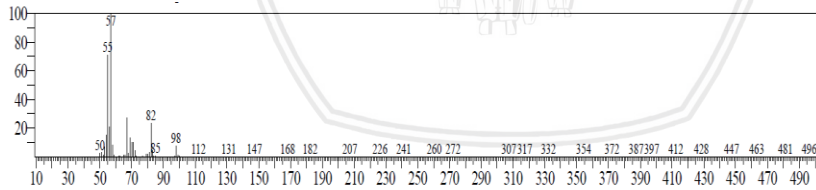


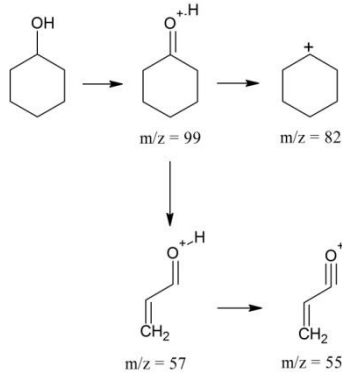


#### 4. 2,2-dimetoksipetana

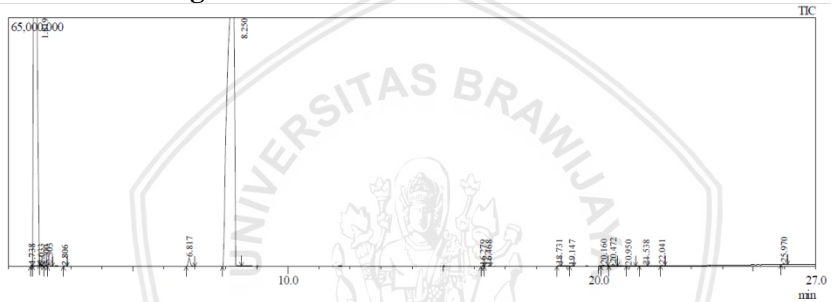


#### 5. Sikloheksanol



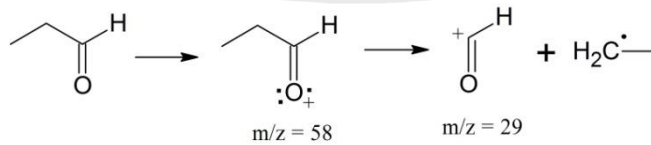
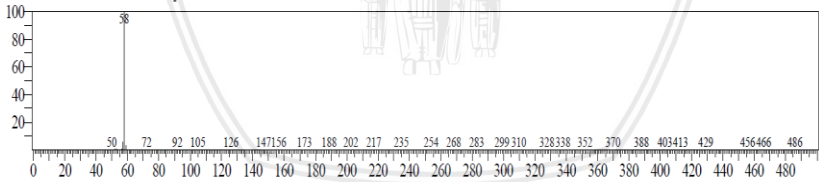


### D.3.5. Kromatogram Reaksi HDO B.3

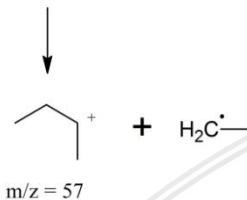
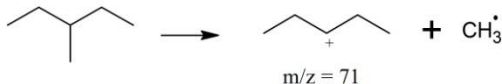
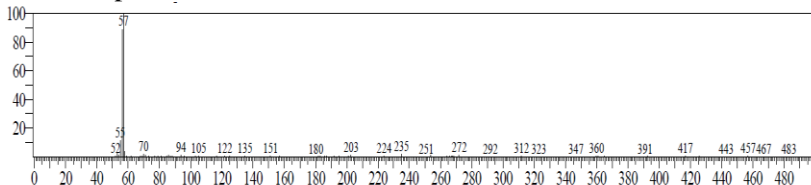


### D.3.6. Pola Fragmentasi Produk HDO B.3

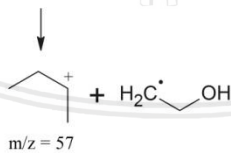
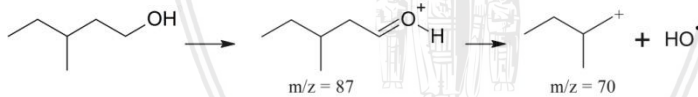
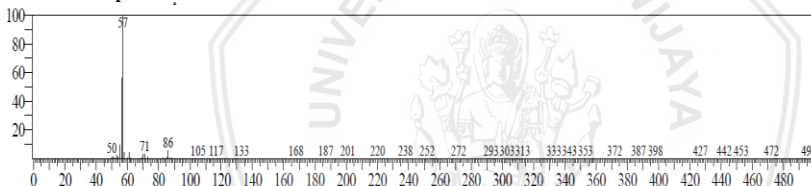
#### 1. Propionaldehid



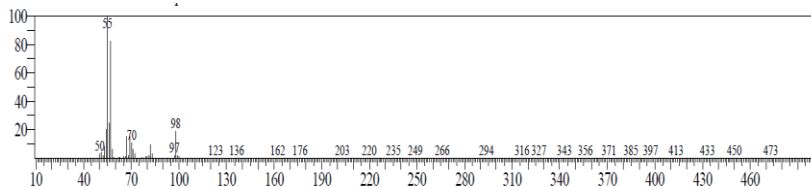
## 2. 3-metilpentana



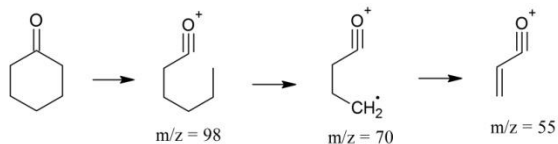
## 3. 3-metilpentanol



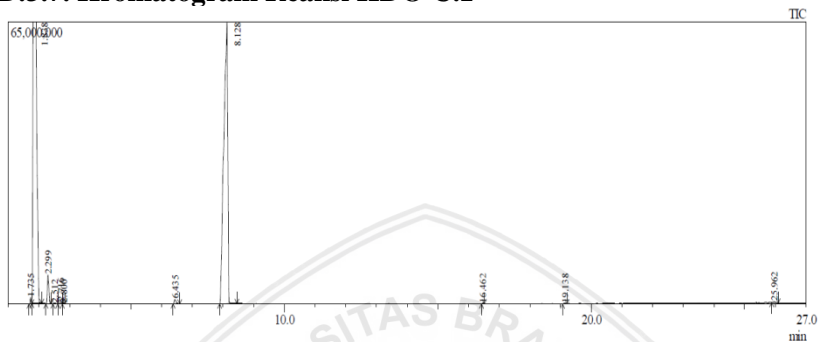
## 4. Sikloheksanon





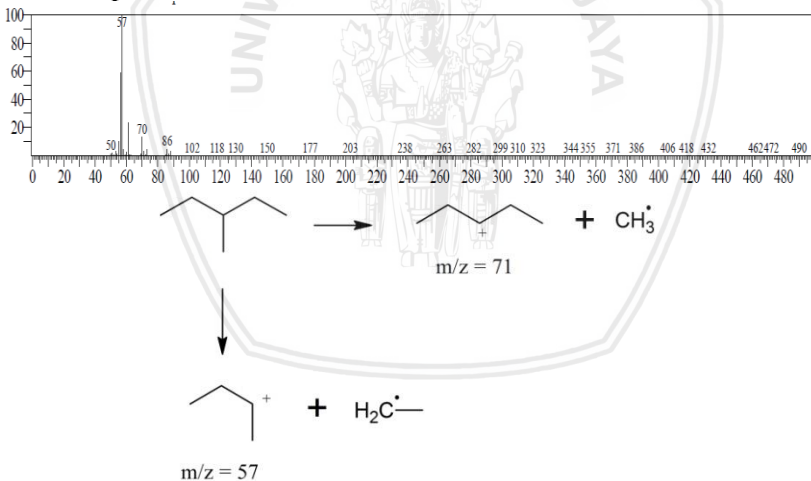


### D.3.7. Kromatogram Reaksi HDO C.1

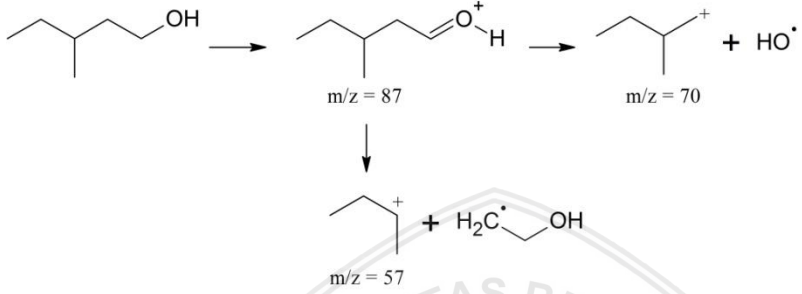
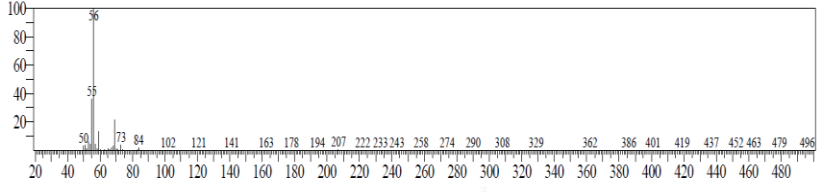


### D.3.8. Pola Fragmentasi Produk HDO C.1

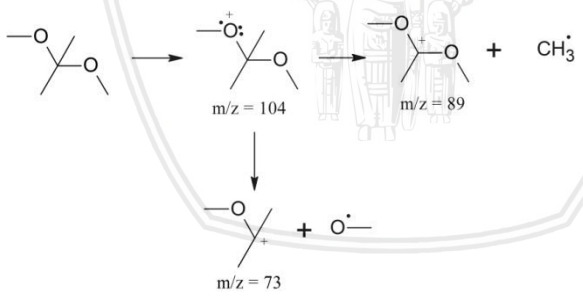
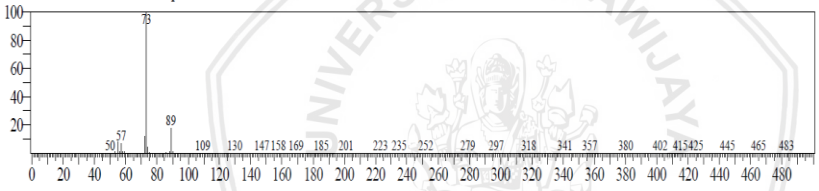
#### 1. 3-metilpentana



### 2. 3-metilpentanol



### 3. 2,2-dimetoksipropana



**LAMPIRAN E: Dokumentasi Penelitian**



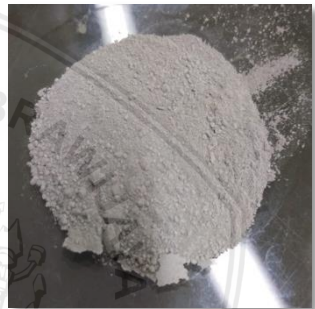
(a) Padatan  $Zr(OH)_4$



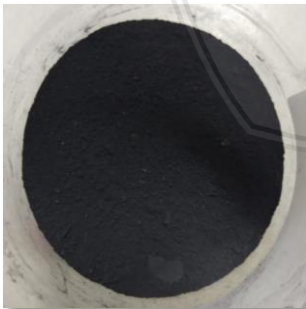
(b) Padatan  $ZrO_2$



(c) Impregnasi Logam Ni



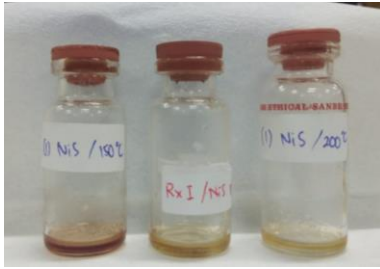
(d) Kalsinasi Katalis  $15Ni/ZrO_2$



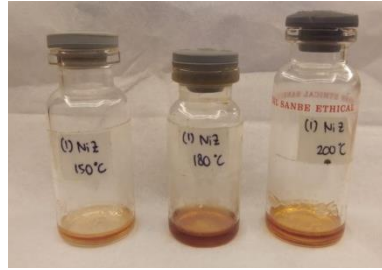
(e) Reduksi Katalis  $15Ni/ZrO_2$



(f) Rangkaian Alat Reaktor Reaksi HDO



(g) Produk HDO Katalis  
15Ni/SiO<sub>2</sub>



(h) Produk HDO Katalis  
15Ni/ZrO<sub>2</sub>



(i) Ekstraksi Produk HDO

