



**SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VIII**  
"Peningkatan Profesionalisme Pendidik dan Periset Sains Kimia di  
Era Masyarakat Ekonomi Asean (MEA)"  
Program Studi Pendidikan FKIP UNS  
Surakarta, 14 Mei 2016



MAKALAH  
PENDAMPING

PARALEL D

ISBN : 978-602-73159-1-4

**KAJIAN REAKSI HDO ANISOL MENGGUNAKAN REAKTOR  
ALIR DAN *BATCH* DENGAN KATALIS CoMo/USY**

**Wendah Herawati\*, Khoirina Dwi Nugrahaningtyas**

Jurusan Kimia, Fakultas FMIPA, Universitas Sebelas Maret

\* Keperluan korespondensi, email: [khoirinadwi@gmail.com](mailto:khoirinadwi@gmail.com)

**ABSTRAK**

Reaksi HDO anisol dapat dilakukan dengan menggunakan reaktor alir dan reaktor *batch* atau *autoclave*. Katalis yang digunakan adalah CoMo/USY dimana Co yang menentukan reaksi hidrogenasi, Mo berfungsi untuk deoksigenasi dan USY sebagai pengemban yang mempunyai situs asam Lewis dan Brønsted. Katalis berukuran 40-60 mesh dalam bentuk pellet dan reaksi HDO dapat dilakukan pada suhu 220-500 °C. Produk yang dihasilkan pada reaksi HDO anisol menggunakan reaktor alir adalah methylanisole (MA), fenol (Ph), kresol (Cr), dan xilenol (Xol), C1-9 hidrokarbon alifatik, benzena, toluena, xilena, trimetilbenzena, dimetilanisol, dan trimetilphenol. Produk yang dihasilkan dengan reaktor batch adalah *methylcyclohexyl ether*, sikloheksana, sikloheksanon, dan sikloheksena.

**Kata Kunci:** HDO, CoMo/USY, alir, batch

**PENDAHULUAN**

Bio fuel merupakan alternatif energi terbarukan untuk bahan baku fosil dalam produksi bahan bakar cair dan bahan kimia [8]. Sebuah rute prospektif untuk produksi bio fuel adalah konversi bio massa menjadi bio oil melalui proses pirolisis diikuti dengan upgrade melalui reaksi HDO [3]. Bio-oil berpotensi tinggi sebagai bahan bakar cair karena kandungan sulfur dan nitrogen lebih sedikit daripada bahan bakar fosil [5]. Melalui proses pirolisis, biomassa diubah menjadi minyak kental, polar, dan asam

dengan nilai kalor yang rendah dan ketidakstabilan kimia yang tinggi, sehingga tidak cocok sebagai bahan bakar. Bio-oil mengandung air 10-30% dari berat minyak dan mengandung senyawa organik berupa oksigen 30-40% berat minyak [3].

Proses hidrotreating, digunakan untuk menghilangkan gugus oksigen dengan melakukan penambahan gas hidrogen atau disebut dengan reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) dengan menggunakan katalis sulfide CoMo/YAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8], H-

USY [2], Co/h-ZSM-5, Co/SBA-15, dan Co/Al-SBA-15 [5], NiMo/YAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan CoMo/YAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7]. Menurut Senol *et al.* (2007) aktivitas katalis pada HDO dan oksigenat alifatik dengan senyawa model fenol menunjukkan CoMo/ YAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lebih tinggi daripada NiMo/ YAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. USY dapat digunakan sebagai katalis karena katalis dengan menggunakan USY merupakan katalis yang paling aktif dari semua katalis yang telah di uji, Proses trans alkilasi dapat dilakukan pada konversi tinggi dalam kondisi reaksi ringan, pada dealuminasi tinggi pada Y *faujasite* menunjukkan aktivitas katalitik rendah dan kurang tahan terhadap kokas, sedang pada dealuminasi sedang menunjukkan aktivitas dan stabilitas tinggi, Proses dealuminasi dengan *ultrastabilization* dapat mengubah konsentrasi dari kedua situs asam Brønsted dan Lewis yang mempengaruhi proses trans alkilasi dan dapat meningkatkan kekuatan pada situs asam Brønsted [1].

Pada reaksi HDO Sankaranarayanan *et al.* (2015) menggunakan anisol sebagai senyawa model karena mengandung gugus metoksi. Selain itu kelebihan anisol antara lain: tahan pada temperatur tinggi [4], distribusi produk relative sederhana yaitu setelah penghapusan metil dari kelompok metoksi, hidroksi tetap dalam molekul asli sementara sumber setiap metil ditransfer ke molekul lain dan anisol cair pada suhu kamar tidak membutuhkan pelarut sehingga pelarut tidak mempengaruhi reaksi yang terjadi [10].

Reaksi HDO dilakukan dengan suhu tinggi karena proses penghilangan oksigen (deoksigenasi) pada bio oil dipengaruhi oleh suhu [6]. Komposisi gas pembawa memiliki

efek pada aktivitas katalis, ketika H<sub>2</sub> digunakan sebagai gas pembawa, stabilitas katalis lebih baik dibandingkan tanpa gas H<sub>2</sub> dan gas H<sub>2</sub> berperan dalam menjaga permukaan katalis. Selain itu, kemurnian H<sub>2</sub> sangat tinggi dan tidak mempunyai efek pada mekanisme reaksi [11]. Reaksi HDO dapat dilakukan dengan menggunakan reaktor alir dan reaktor *batch*.

## METODE PENELITIAN

### 1. Preparasi Katalis

Katalis yang digunakan untuk reaksi HDO dapat dilakukan dengan cara:

- a. USY dimodifikasi dengan titanium (Ti-USY) dengan peresapan 30 gr USY dengan larutan 1,46 gr titanium sulfat. USY dimodifikasi dengan fosfat (P-USY) dilakukan dengan peresapan 15 gr USY dengan larutan 0,4440 gr ammonium fosfat. Kemudian Ti-USY dan P-USY dikeringkan selama semalam dengan suhu 393K dan dikalsinasi selama 2 jam dengan suhu 823 K. pembuatan katalis Ti-P-USY dilakukan dengan peresapan 15 gr Ti-USY dengan larutan 0,4440 gr ammonium fosfat dan dikeringkan semalam pada suhu 393 K dan dikalsinasi 2 jam dengan suhu 823 K. dukungan komposit dibuat dengan mekanisme pencampuran setiap zeolit dengan *pseudo-boehmite* dan diekstrusi untuk membentuk silinder ekstrudat dikeringkan semalam dengan suhu 383 K dan dikalsinasi 4 jam dengan suhu 823 K. Katalis NoW didukung

komposit disistesis dengan impregnasi basah menggunakan ammonium tungstate logam dan larutan nikel nitrat. Katalis didiamkan selama 5 jam pada suhu 393K lalu dikalsinasi dalam aliran oksigen selama 4 jam dengan suhu 753K. Jumlah NiO dan WO<sub>3</sub> yang digunakan adalah 4 wt% dan 27 wt%, selanjutnya katalis dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM dan keasaman (Wang *et al.*, 2012).

- b. NaZSM-5 (Süd-Chemie, Si/Al=30) direaksikan dengan NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> pada 80°C sehingga menjadi NH<sub>4</sub>ZSM-5 kemudian dibentuk HZSM-5 dengan kalsinasi pada suhu 550 °C selama 4 jam (Zhu *et al.*, 2010).
- c. Zeolit H-USY diperoleh dari NH<sub>4</sub>-USY yang dikalsinasi pada suhu 550°C (Graça *et al.*, 2009).

## 2. Reaksi HDO

Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) dapat dilakukan dengan beberapa metode antara lain:

- a. Kinerja katalitik dilakukan dengan menggunakan **tabung reaktor** (0,25 in.od.) pada tekanan atmosfer, selama 0,5 jam dengan sampel katalis 60 mg, 40-60 mesh dimasukkan ke dalam reaktor diantara lapisan wool pada kuarsa, termokopel ditempelkan pada dinding luar reaktor tempat katalis. Suhu reaktor dinaikkan 10°C/ menit hingga suhu yang diinginkan dicapai dalam 0,5 jam dan dialiri gas He (20 mL/menit) sebelum reaksi. Ketika suhu sudah stabil **anisol** (Aldrich,

99,7%) dimasukkan kedalam reaktor dengan jarum suntik **dengan laju 0,12 mL/jam**. Semua pipa dipanaskan 300 °C untuk menghindari kondensasi baik reaktan ataupun produk. Produk yang dihasilkan dianalisa dengan menggunakan GC-MS dengan detektor ionisasi nyala (FID) dan 60m kolom kapiler Innowax [12]

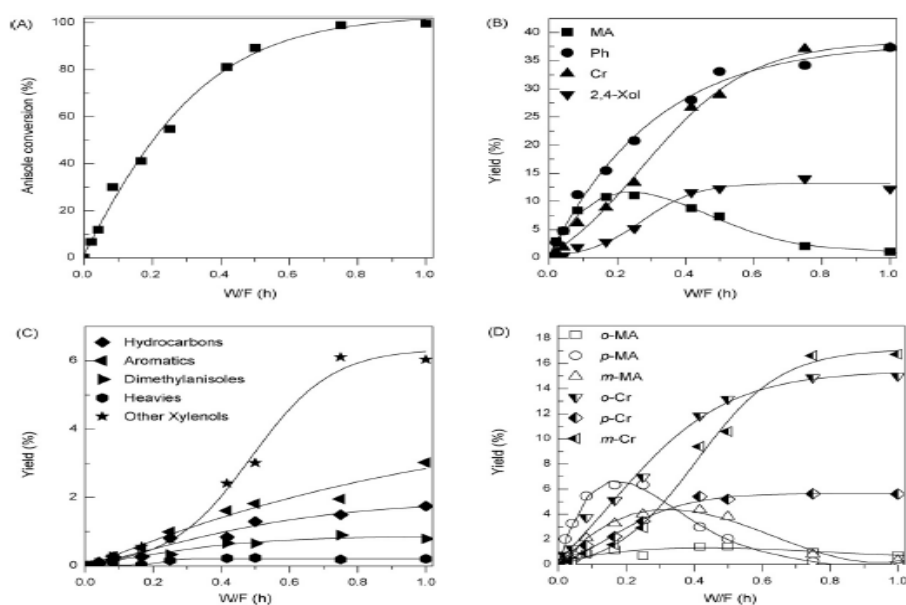
- b. Wang *et al.* (2011) menggunakan **autoclave** 300 mL, dengan katalis 0,10 g, fenil 11,76 g dan dodekana 88,24 g. dengan menggunakan siklus *pressurization-depressurization* dengan nitrogen dan selanjutnya dengan hidrogen untuk membersihkan udara dalam *autoclave*. Campuran dipanaskan dengan kenaikan 10 K/ menit hingga suhu yang diinginkan dan ditekan menggunakan gas hidrogen sebesar 4,0 MPa, dan pengadukan stabil dengan kecepatan 700 rpm. Selama reaksi sampel cair ditarik dari reaktor dan diidentifikasi dengan menggunakan Agilent 6890/5973 N GC-MS. Jumlah fenol dan produk hasil reaksi dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas Agilent7890 menggunakan detektor ionisasi nyala (FID) dengan kolom kapiler 30 m.
- c. Sankaranarayanan *et al.* (2015) menggunakan **reaktor batch** dengan 100 mL *stainless steel* dengan tekanan tinggi. 50 mL larutan yang mengandung 3% anisol dalam dekalin dimasukkan ke dalam reaktor. Sebelum reaksi

sampel yang sudah dalam bentuk pellet dikalsinasi dan diayak dengan ukuran 60-40 mesh (250-420 $\mu$ m) dan direduksi dengan laju alir gas H<sub>2</sub> 60 mL/menit pada suhu 500°C selama 3 jam dengan tingkat pemanasan 1,8 °C/menit dan pendinginan dilakukan dengan suhu ruang di bawah aliran argon. Diberi lapisan oksida untuk menghindari re-oksidasi mendadak ketika akan masuk ke reaktor, dan H<sub>2</sub> mengurangi, kemudian katalis dimasukkan kedalam reaktor. Reaksi dilakukan dengan menutup autoclave dan dibersihkan dengan menggunakan gas N<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub> (masing-masing 3X) dan reaktor diberikan tekanan dengan H<sub>2</sub> murni hingga 50 barr dan dilakukan pemanasan selama 24 menit dengan suhu 220°C dibawah pengadukan 800 rpm. Pemanasan

mengakibatkan tekanan meningkat hingga 60 barr. Setelah 2 jam reaktor didinginkan dengan menggunakan air es dan reaktan dan produk dianalisa dengan menggunakan GC (Agilent, 7890A) menggunakan detektor FID dan kolom HP-INNOWAX, serta dengan GC-MS (Bruker, BP-5 ms; 5% diphenyl / 95% dimethyl kolom polisiloksan).

## PEMBAHASAN

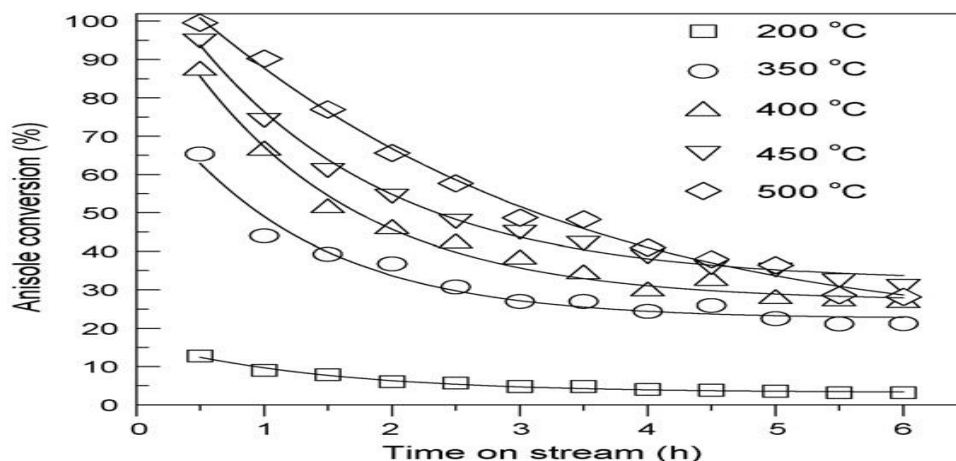
Produk utama pada reaksi HDO anisol adalah methylanisole (MA), fenol (Ph), kresol (Cr), dan xilenol (Xol). Produk minor C1-9 hidrokarbon alifatik (terutama C1-5), aromatik (benzena, toluena, xilena, trimetilbenzena), dimethylanisole (dengan jejak trimethylanisole), trimethylphenol (termasuk dalam xilenol), dan produk berat seperti pentamethylbenzenes, naftalena, naftalena termetilasi.



**Gambar 1.** (a) konversi anisol, (b) produk mayor, (c) produk minor, dan (d) distribusi metilanisol dan cresol

Pada kisaran suhu 200-500°C konversi anisol meningkat dari 14% sampai 100%. Dalam rentang ini metilanol melewati maksimum pada 325°C, sedangkan fenol, kresol dan 2,4-xilenol terus meningkat dengan suhu dan menurun pada suhu 550 °C karena suhu tersebut menyebabkan deposisi kokas pada dinding reaktor dan wool kuarsa. Pada suhu 450 °C proses katalitik turun dengan cepat pada awal reaksi sedang pada suhu diatas 450 °C laju deaktivasi tidak melambat, mungkin terkait dengan tingkat pembentukan kokas.

Kokas mengandung sejumlah besar oksigen yang menunjukkan bahwa sumber kokas mungkin oksigenat yang diserap pada dinding mikropori. Dengan menggunakan gas H<sub>2</sub> pembentukan kokas melambat daripada tanpa penggunaan gas H<sub>2</sub>, deposisi karbon sedikit lebih rendah pada penambahan gas H<sub>2</sub> 6,65wt%. Gas H<sub>2</sub> berperan dalam menjaga permukaan katalis agar tetap bersih dan mencegah penonaktifan katalis. Dari hasil reaksi dapat disimpulkan bahwa penambahan gas H<sub>2</sub> tidak mempengaruhi distribusi produk dan tidak berpengaruh pada jalur reaksi [12].



Gambar 2: pengaruh temperatur terhadap konversi anisol

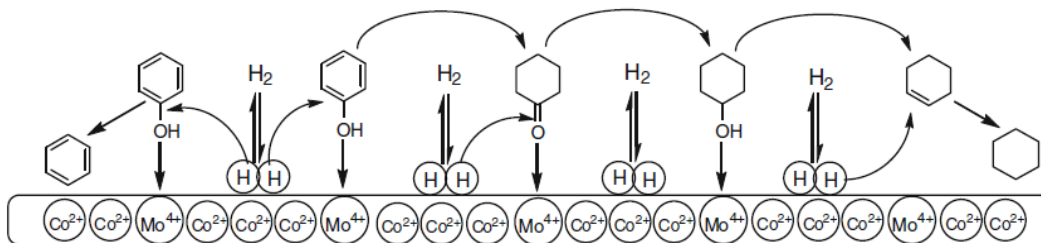
Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa konstanta laju pada fenol dengan menggunakan katalis amorf Co-Ni-Mo-B 0,52 mL g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, tapi selektivitas deoksigenasi jauh lebih rendah dibandingkan dengan HDO fenol pada Co-Mo-O-B terutama apabila dikaitkan dengan stabilitas termal yang tinggi dan aktivitas katalis tinggi pada suhu tinggi. Menurut perubahan selektivitas produk terhadap waktu reaksi Wang *et al.*

(2011) mengusulkan suatu mekanisme reaksi.

Molekul-molekul fenol yang diserap pada asam Bronted (Mo<sup>4+</sup>) melalui sumbangan pasangan elektron dari oksigen. Kemudian dan menyerang fenol dengan 2 cara. Salah satu caranya adalah dengan menyerang langsung C-O sehingga membentuk benzene dan cara yang lainnya adalah menyerang cincin aromatik untuk

sikloheksanon yang kemudian dihidrogenasi- dehidrasi dan terhidrogenasi lagi membentuk sikloheksana, sehingga proses hidrogenasi disebut dengan hidrogen bebas diserap oleh situs aktif Co hidrogenasi-dehidrasi-hidrogenasi tiga langkah. Reaksi HDO fenol dengan katalis Co-Mo-O-B jauh berbeda dengan katalis *phosphide* dan *sulfide* yang telah diteliti oleh Senol *et al.*, 2007. Dimana dehidrasi rendah pada katalis amorf Co-Mo-O-B karena katalis tersebut hanya mempuntai MoO<sub>2</sub> yang berfungsi sebagai asam Bronsted. Katalis amorf Co-Mo-O-B mempunyai situs dengan konsentrasi tinggi karena struktur amorfnya sehingga dapat meningkatkan aktivitas katalitik terutama untuk hidrogenasi. Dengan menggunakan suhu tinggi bagus untuk deoksigenasi pada HDO fenol, tapi katalis amorf dapat membuat reaksi

hidrogenasi fenol mudah dan mengurangi kemungkinan terjadinya deoksigenasi langsung, sehingga selektivitas benzena dapat dikurangi untuk menurunkan 2% dari total rasio atom H/C. Aktivitas HDO yang tinggi dikarenakan karena situs aktif pada katalis amorf Co-Mo-O-B dapat menyerap hidrogen lebih banyak daripada katalis kristal sehingga dapat meningkatkan aktivitas katalitik terutama untuk hidrogenasi. Co pada katalis amorf Co-Mo-O-B pada permukaan katalis dalam bentuk Co<sup>2+</sup> dan hidrogen yang diserap pada Co<sup>2+</sup> akan lebih rendah dari Co<sup>0</sup>, tapi Co pada permukaan katalis amorf berfungsi menyerap hidrogen yang cukup dan memberikan hidrogen bebas yang cukup agar reaksi hidrogenasi berjalan dengan baik.

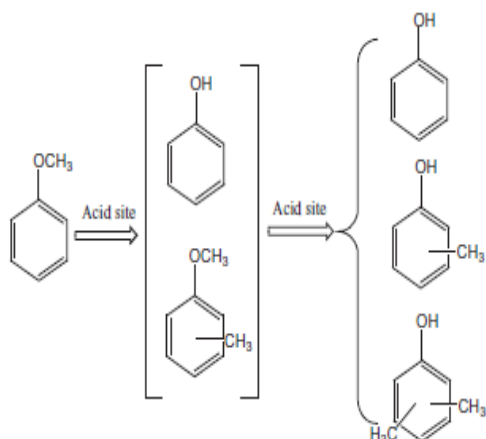


**Gambar 3.** Usulan mekanisme reaksi HDO fenol menggunakan katalis amorf Co-Mo-O-B

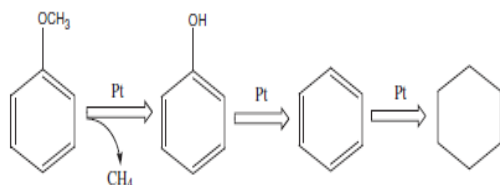
Pada katalis amorf Co-Mo-5 mempunyai ukuran partikel yang lebih besar sehingga baik untuk adsorpsi senyawa yang mengandung oksigen dan memfasilitasi reaksi HDO [9].

Situs asam Brønsted di HBeta mengkatalisis reaksi transfer metil dari metoksi pada cincin fenolik. Logam Pt hanya mengkatalisis demetilasi pada reaksi

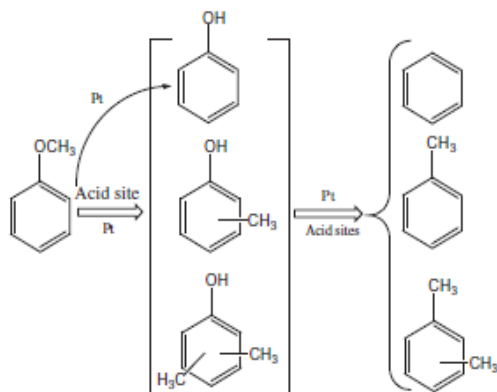
HDO, dan reaksi hidrogenasi, secara berurutan. Selain dari Pt ke zeolit mempercepat kedua reaksi transfer metil dan reaksi hidrideoksigenasi. Kehadiran logam meningkatkan tingkat pembelahan O-CH<sub>3</sub> dan dengan demikian secara sinergis meningkatkan keseluruhan tingkat asam Brønsted dikatalisis reaksi transfer metil [11].



**Gambar 4.** Mekanisme Reaksi HDO anisol menggunakan katalis H Beta



**Gambar 5:** Mekanisme Reaksi HDO anisol menggunakan katalis Pt



**Gambar 6:** Mekanisme Reaksi HDO anisol menggunakan katalis Pt/H-Beta.

## KESIMPULAN

Reaksi HDO dapat dilakukan dengan beberapa metode yaitu dengan

menggunakan reaktor alir dan reaktor *batch*. Katalis yang digunakan berukuran 40-60 mesh dalam bentuk pellet dan reaksi HDO dapat dilakukan pada suhu 220-500 °C. Reaktor yang bagus untuk reaksi HDO adalah dengan menggunakan reaktor alir karena dapat dengan mudah mengambil produk, sedangkan dengan menggunakan reaktor *batch* susah untuk memisahkan antara produk dengan katalis. Produk yang dihasilkan pada reaksi HDO anisol dengan menggunakan reaktor alir adalah methylanisole (MA), fenol (Ph), kresol (Cr), dan xilenol (Xol), C1-9 hidrokarbon alifatik, benzena, toluena, xilena, trimetilbenzena, dimetilanisol, dan trimetilphenol. Produk yang dihasilkan dengan reaktor *batch* adalah methylcyclohexyl ether, sikloheksana, sikloheksanon, dan sikloheksena.

## UCAPAN TERI MAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada dosen pembimbing Dr. Khoirina Dwi Nugrahaningtyas, M. Si.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Dumitriu, E., V. Hulea, S. Kaliaguine, and M.M. Huang. 1996. Transalkylation of the alkylaromatic hydrocarbons in the presence of ultrastable Y zeolites Transalkylation of toluene with trimethylbenzenes. *Applied Catalysis A: General* 135: 57-81.
- [2] Graça, I., J.-D. Comparot, S. Laforge, P. Magnoux, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, and F. Ramôa Ribeiro.. 2009. Effect of Phenol Addition on the Performances of H-Y Zeolite during

- Methylcyclohexane Transformation. *Applied Catalysis A: General* 353, no. 1: 123–29.
- [3] Mortensen, P.M., J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, and A.D. Jensen. 2011. A Review of Catalytic Upgrading of Bio-Oil to Engine Fuels. *Applied Catalysis A: General* 407, no. 1–2: 1–19.
- [4] Popov, A., E. Kondratieva, L. Mariey, J. M. Goupil, J. El Fallah, J.-P. Gilson, A. Travert, and F. Maugé. Bio-Oil Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Compounds on Sulfided (Co)Mo Catalysts. *Journal of Catalysis* 297: 176–186.
- [5] Sankaranarayanan, T. M., A. Berenguer, C. Ochoa-Hernández, I. Moreno, P. Jana, J. M. Coronado, D. P. Serrano, and P. Pizarro. 2015. Hydrodeoxygenation of Anisole as Bio-Oil Model Compound over Supported Ni and Co Catalysts: Effect of Metal and Support Properties. *Catalysis Today* 243: 163–172.
- [6] Su-Ping, Z.. 2003. Study of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Biomass. *Energy Sources* 25, no. 1: 57–65.
- [7] Şenol, O.I., E.-M. Ryymin, T. R. Viljava, and A.O.I. Krause. 2007. Effect of Hydrogen Sulphide on the Hydrodeoxygenation of Aromatic and Aliphatic Oxygenates on Sulphided Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 277, no. 1–2: 107–112.
- [8] Viljava, T.-R.. 2001. From Biomass To Fuels: Hydrotreating Of Oxygencontaining Feeds On A CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulfurization Catalyst. *Industrial Chemistry Publication Series No. 11*.
- [9] Wang, W. *et al.*, 2011. Preparation and hydrodeoxygenation properties of Co-Mo-O-B amorphous catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 102(1), pp.207–217.
- [10] Wang, Y., B. Shen, K. Hao, J. Li, L. Wang, B. Feng, and Q. Guo. 2012. The Combined Modification of Ti and P to USY and Its Function in Hydrogenation and Ring Opening Reaction of Tetralin. *Catalysis Communications* 25: 59–63.
- [11] Zhu, X., L. L. Lobban, R. G. Mallinson, and D. E. Resasco. 2011. Bifunctional Transalkylation and Hydrodeoxygenation of Anisole over a Pt/HBeta Catalyst. *Journal of Catalysis* 281, no.1 : 21–29.
- [12] Zhu, X., R. G. Mallinson, and D. E. Resasco. 2010. Role of Transalkylation Reactions in the Conversion of Anisole over HZSM-5. *Applied Catalysis A: General* 379, no. 1–2: 172–181.

#### TANYA JAWAB

**Penanya : Lailatul Badriyah**

**Pertanyaan:**

Hydrogen dapat menghindari kokas. Apakah terbukti pada penelitian saudara? tolong jelaskan! terimakasih

**Penjawab: Wendah Herawati**



**Jawaban:**

Ya. karena dengan penambahan H<sub>2</sub> dapat mendorong anisol pada saat anisol berinteraksi dengan katalis CoMo/USY. Pada reaktor alir kokas dapat diidentifikasi dengan menimbang katalis bekas reaksi HDO dan dianalisa dengan menggunakan FTIR. Sedangkan pada reaktor batch dapat dilakukan analisa FTIR apakah ada CO pada katalis.