



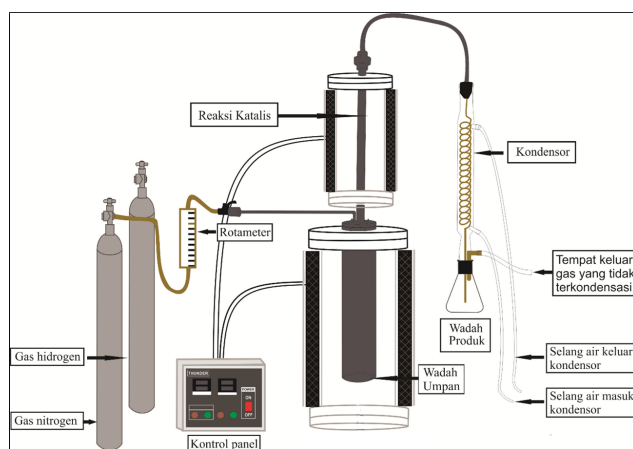
## ARTIKEL PENELITIAN

## Studi awal kestabilan struktur katalis logam transisi periode pertama berbasis HZSM-5

Khoirina Dwi Nugrahaningtyas<sup>1,\*</sup>, Syafira Nur Zalfa<sup>1</sup>, Fitria Rahmawati<sup>1</sup>, I.F. Nurcahyo<sup>1</sup>, Yuniawan Hidayat<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta

Disubmit 21 Juli 2022; direvisi 26 Januari 2023; diterima 03 Februari 2023



**OBJECTIVES** The first-period transition metal catalyst (M=Fe, Co, Ni, Cu, or Zn) based on Socony Mobil – 5 Hydrogen Zeolite (HZSM-5) is a promising catalyst for various reactions. The periodicity of activity and the stability of the catalyst structure in the anisole cracking reaction will be investigated in this study. **METHODS** The impregnation method was used to synthesize the M / HZSM-5 catalyst at a fixed metal concentration of 0.025 M. A semi-flow reactor was used for the catalytic test. The product was analyzed using a gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS). The fresh and used-catalyst characteristics, such as crystallinity and phase composition, were analyzed using X-ray diffraction (XRD). The fresh and used-catalyst characters, such as crystallinity and phase composition, were analyzed using X-ray diffraction (XRD). While, the surface area and porosity were analyzed using a surface area analyzer (SAA). **RESULTS** The results revealed that the catalyst had a variety of activities, with the optimum value occurring in the anisole cracking reaction using the Zn/HZSM-5 catalyst. The phase composition of each used catalyst changed slightly, especially in the Fe/HZSM-5 and Co/HZSM-5 catalysts, while the surface area and porosity decreased. **CONCLUSIONS** The catalyst's activity and stability do not follow the periodicity of the constituent elements.

**KEYWORDS** activity; HZSM-5; structure; transition metals

**TUJUAN** Katalis logam transisi periode pertama (Fe, Co, Ni, Cu, atau Zn) berbasis Hydrogen Zeolite Socony Mobil – 5 (HZSM-5) merupakan katalis yang menjanjikan untuk berbagai macam reaksi. **TUJUAN** Periodisitas aktivitas dan kestabilan

struktur katalis pada reaksi perengkahan anisole akan diteliti dalam penelitian ini. **METODE** Metode impregnasi digunakan untuk mensintesis katalis TM / HZSM-5 pada konsentrasi logam tetap 0,025 M. Reaktor semi-aliran digunakan untuk uji katalitik. Produk dianalisis menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS). Karakteristik katalis segar dan bekas, seperti kristalinitas dan komposisi fasa, dianalisis menggunakan difraksi sinar-X (XRD), sedangkan luas permukaan dan porositas dianalisis menggunakan surface area analyzer (SAA). **HASIL** Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis mempunyai aktivitas cracking yang beragam dengan nilai optimum pada reaksi cracking anisole menggunakan katalis Zn/HZSM-5. Karakter setiap katalis bekas menunjukkan sedikit perubahan pada komposisi fasanya, terutama katalis Fe/HZSM-5 dan Co/HZSM-5, sedangkan luas permukaan dan porositasnya mengalami penurunan. **KESIMPULAN** Aktivitas dan kestabilan katalis tidak mengikuti periodisitas unsur penyusunnya.

**KATA KUNCI** aktivitas; HZSM-5; logam transisi; struktur

### 1. PENDAHULUAN

Pemakaian bahan bakar yang terus-menerus mengakibatkan ketersediaan bahan bakar minyak bumi semakin menipis, sementara itu penggunaan bahan bakar minyak bumi dapat memiliki dampak buruk terhadap lingkungan sehingga diperlukan suatu energi alternatif seperti bahan bakar yang ramah lingkungan, serta dapat diperbaharui. Bahan bakar ramah lingkungan dapat berasal dari konversi bio-oil menjadi senyawa yang lebih sederhana. Komposisi senyawa penyusun bio-oil sangat kompleks, sehingga diperlukan senyawa model untuk menyederhanakan reaksi dan lebih memudahkan dalam memahami mekanisme reaksi yang terjadi (Zhang dkk. 2014). Senyawa model yang biasa digunakan antara lain fenol, kresol, anisole, guaiakol, furfural, dibenzofuran, gliserol, asam palmitat dan asam propionat (Kay Lup dkk. 2017). Senyawa model yang digunakan harus mewakili kandungan senyawa dalam bio-oil. Salah satu senyawa model yang bisa digunakan adalah anisole. Anisole memiliki cincin aromatis dan gugus metoksi yang dapat mewakili gugus fungsi dalam senyawa bio-oil.

Metode konversi senyawa model anisole yang dapat digunakan adalah *catalytic cracking*. *Catalytic cracking* atau pe-

rengkahan secara katalisis, dapat memberikan hasil dengan konversi besar pada suhu dan tekanan yang lebih rendah. Katalis sistem logam-pengemban akan mempengaruhi proses perengkahan. Katalis HZSM-5 memiliki kemampuan deoksidasi yang luar biasa, dekarbonisasi, transfer hidrogen, serta kemampuan aromatisasi (He dkk. 2016). Adapun katalis logam transisi memiliki kemampuan membantu reaksi hidrogenasi lebih kuat dibandingkan dengan logam golongan utama. Aktivitas katalitik yang dimiliki logam transisi disebabkan banyaknya elektron dalam orbital d yang tidak berpasangan. Sementara itu, pemuatan logam ke dalam kerangka zeolit juga mampu meningkatkan hasil hidrokarbon aromatik (Vichaphund dkk. 2015).

Produk yang didapatkan dari proses *cracking* digunakan untuk menghitung aktivitas dan selektivitas katalis (El-Hakam dkk. 2013; Nugrahaningtyas dkk. 2018). Sementara itu, interaksi antara katalis dan reaktan pada proses perengkahan dapat terjadi secara kuat maupun lemah. Interaksi tersebut mempengaruhi jumlah maupun kemampuan situs aktif pada katalis. Semakin kuat ikatan antara reaktan dan katalis, maka akan menyebabkan pemblokiran situs aktif, sehingga katalis menjadi terdeaktivasi dan tidak efektif. Oleh karena itu perlu dilakukan analisis karakter katalis untuk mengetahui perubahan katalis setelah proses perengkahan. Analisis adanya pemblokiran situs aktif ataupun deaktivasi katalis dapat ditinjau dari kestabilan katalis bekas meliputi komposisi fasa, luas permukaan dan porositas (Nugrahaningtyas dkk. 2018).

## 2. METODE PENELITIAN

### 2.1 Bahan penelitian

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain garam logam prekursor dari logam transisi periode pertama, meliputi iron (III) nitrat nonahidrat, cobalt (II) nitrat hexahidrat, nikel (II) nitrat hexahidrat, copper (II) nitrat trihidrat, zink (II) nitrat tetrahidrat, silver nitrat, ammonia 25% dan anisol dengan kualitas pro analisis dibeli dari E Merck. Adapun gas nitrogen maupun hydrogen dibeli dari PT Samatra tanpa proses pemurnian.

### 2.2 Cara penelitian

#### 2.2.1 Preparasi katalis

Katalis logam transisi periode pertama (Fe, Co, Ni, Cu dan Zn) berbasis HZSM-5 (M/HZSM-5) disintesis dengan metode impregnasi sesuai prosedur yang tertera pada publikasi kami sebelumnya (Nugrahaningtyas dkk. 2020). Sebanyak 10 gram HZSM-5 dan 24 mL amoniak 25% dicampur dengan garam prekursor besi(III) nitrat 0,025M. Campuran ditambah dengan aquabides sampai diperoleh volume total sebesar 100 mL. Larutan direfluks pada suhu 30 °C selama 16 jam lalu dinaikkan suhunya menjadi 80 °C selama 4 jam (Ulla dkk. 2008). Setelah itu campuran disaring, dan residu yang diperoleh kemudian diuapkan pelarutnya dengan menggunakan *rotary evaporator* (tekanan 72 mBar, suhu 40 °C) sampai menjadi serbuk. Serbuk yang diperoleh, dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 3 jam dengan dialiri gas N<sub>2</sub> dengan laju 15 mL/menit dan tekanan 1 atmosfer. Proses kalsinasi bertujuan untuk mengkonversi logam garam menjadi fasa oksida atau logam. Katalis yang telah terkalsinasi akan dilanjutkan

proses reduksi pada suhu 400 °C selama 2 jam sambil dialiri gas H<sub>2</sub> dengan laju alir 15 mL/menit dan tekanan 1 atmosfer. Katalis yang diperoleh disebut katalis Fe/HZSM-5. Metode yang sama diulangi untuk memperoleh katalis Co/HZSM-5, Ni/HZSM-5, Cu/HZSM-5 dan Zn/HZSM-5.

#### 2.2.2 Uji performa katalis

Uji performa katalis dilakukan pada reaktor semi alir (Gambar 1). Katalis logam transisi periode pertama (Fe, Co, Ni, Cu, atau Zn)/HZSM-5 yang telah teraktivasi dibuat pellet, kemudian dipanaskan selama 3 jam dengan suhu 110°C. Katalis tersebut kemudian dimasukkan ke dalam selongsong reaktor katalis dan dipanaskan pada suhu 350°C sambil dialiri gas hidrogen pada laju alir sebesar 10 mL/menit. Setelah suhu reaktor tercapai, kemudian anisol dialirkan kedalam reaktor dengan gas pembawa hidrogen pada laju alir total 10 mL/menit. Produk yang dihasilkan didinginkan dan ditampung dalam wadah vakum. Produk cair dianalisis dengan menggunakan *gas chromatography - mass spectrometry* (GC-MS Shimadzu QP2010 SE) untuk mengetahui jenis dan jumlah produk yang dihasilkan.

#### 2.2.3 Karakterisasi katalis

Katalis yang baru maupun bekas di karakterisasi berdasarkan kristalinitas, luas permukaan, dan porositas menggunakan *X-Ray diffraction* (XRD Rigaku Miniflex) dan *surface area analyzer* (SAA Nova Station A). Adapun analisis keasaman total dilakukan dengan menggunakan metode gravimetri dengan probe molekul ammonia yang diadopsi dari hasil penelitian sebelumnya (Barzetti dkk. 1996; Tyagi dkk. 2006). Prosedur uji keasaman dimulai dengan pemanasan sampel dengan massa 0,05 gram pada suhu 110 °C selama 1 jam, kemudian didinginkan dalam desikator yang dalam kondisi vakum, dan dilanjutkan penjumlahan dengan mengalirkan gas ammonia selama 24 jam. Sampel yang telah mengadsorpsi ammonia, kemudian dipanaskan pada suhu 150 °C selama 30 menit untuk menghilangkan ammonia yang teradsorpsi secara fisik. Sampel sebelum dan sesudah mengadsorpsi ammonia di analisis secara kualitatif menggunakan FTIR dengan tujuan untuk mengobservasi situs asam Brønsted dan Lewis dari sampel. Sementara itu, pengukuran massa krus kosong, krus yang berisi sampel dan krus yang berisi sampel yang mengadsorpsi ammonia digunakan untuk analisis kuantitatif keasaman total menggunakan persamaan 1.

$$K = \frac{(w_2 - w_1)}{BM \times (w_2 - w_1)} \times 1000 \quad (1)$$

Keterangan:

K = Nilai keasaman total (mmol/g)

W<sub>1</sub> = Massa dari krus kosong (g)

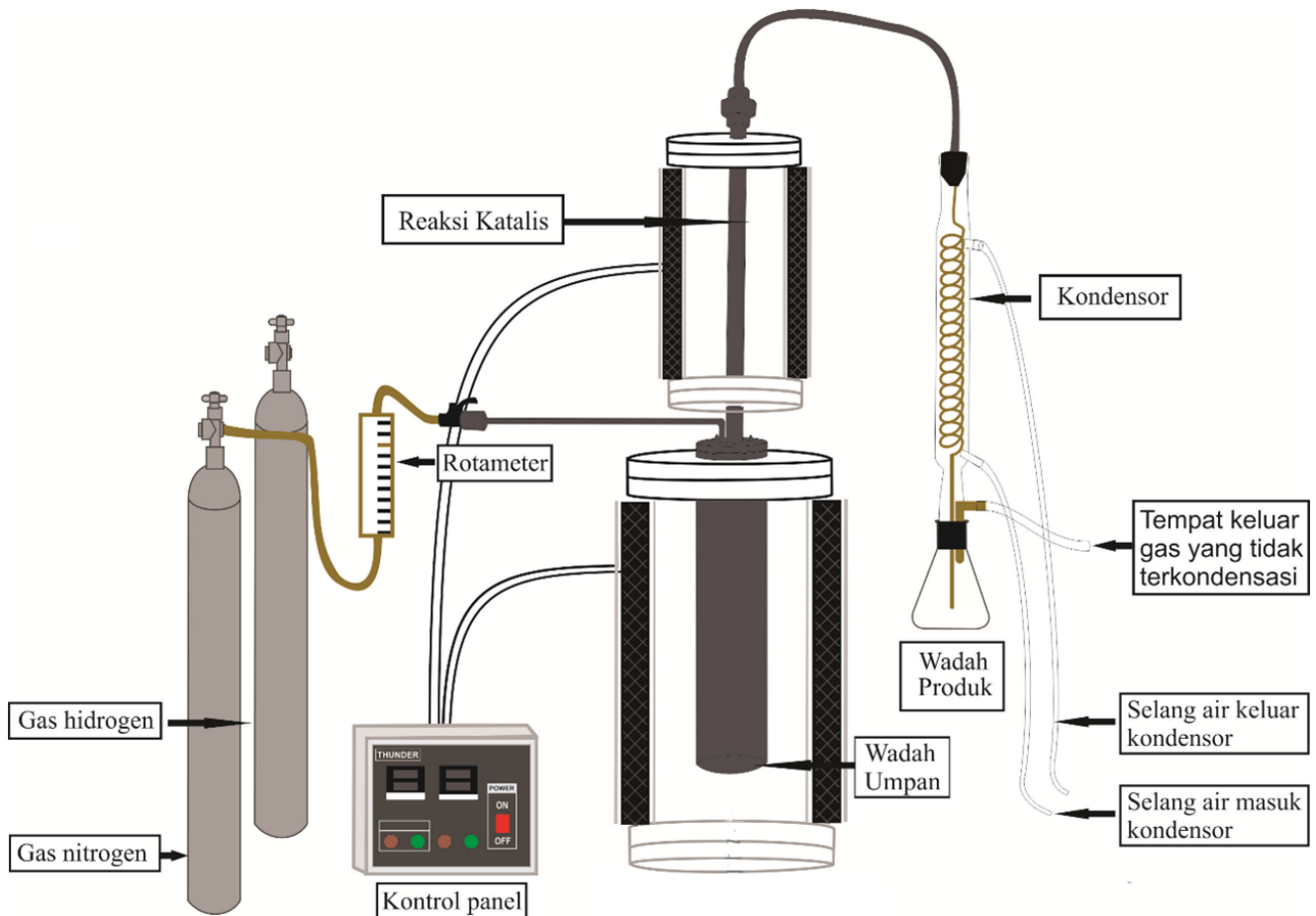
W<sub>2</sub> = Massa krus yang berisi sampel (g)

W<sub>3</sub> = Massa krus yang berisi sampel yang telah mengadsorpsi ammonia (g)

BM = Massa molekul NH<sub>3</sub> (g/mol)

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Katalis M/HZSM-5 yang meliputi katalis Fe/HZSM-5, Co/HZSM-5, Ni/HZSM-5, Cu/HZSM-5 dan Zn/HZSM-5 diuji aktivitas dan selektivitas katalitiknya pada proses *crac-*



GAMBAR 1. Skema reaktor uji katalitik.

king anisol. Karakter katalis baru maupun katalis setelah digunakan dalam proses *cracking* anisol (katalis bekas) dievaluasi kristalinitas maupun jenis fasanya menggunakan alat XRD, serta perubahan luas permukaan dan ukuran pori menggunakan alat SAA.

### 3.1 karakter katalis baru

Adanya pengembunan logam ke dalam HZSM-5 menunjukkan perubahan pada kristalinitas, keasaman dan luas permukaan dari HZSM-5 (Tabel 1). Sifat elektronik yang dimiliki tiap logam juga dapat mempengaruhi interaksi logam dengan HZSM-5 dan berdampak pada karakter katalis yang dihasilkan. Berdasarkan penelitian sebelumnya, penambahan logam pada katalis menyebabkan berkurangnya kristalinitas dari katalis (Nugrahaningtyas dkk. 2020). Penempelan logam juga mempengaruhi keasaman dari setiap katalis. Namun begitu, sifat keasaman yang dimiliki setiap katalis tidak

bersifat periodik sebagaimana sifat periodisasi unsur dari logamnya. Adapun luas permukaan dan rerata jejari pori dari setiap katalis berbanding terbalik dengan kristalinitasnya.

Berdasarkan sifat keasamannya, maka diperkirakan bahwa katalis Fe/HZSM-5 merupakan katalis terbaik untuk reaksi *cracking* anisol, adapun berdasarkan luas permukaannya, maka Zn/HZSM-5 menjanjikan performa yang paling baik. Namun begitu, aktivitas katalitik terbaik akan diperoleh jika suatu katalis mempunyai keasaman dan luas permukaan yang besar. Oleh karena itu, terlalu dini apabila perkiraan sifat katalitik hanya berdasarkan satu aspek dari karakter katalisnya saja. Sementara itu, jenis logam, kristalinitas, dan rerata jejari pori yang berbeda diperkirakan berdampak pada selektivitas katalis.

TABEL 1. Data kandungan logam, kristalinitas, keasaman, luas permukaan dan porositas katalis M/HZSM-5.

Katalis	Kandungan Logam (mmol/g)	Kristalinitas (%)	Keasaman (mmol/g)	Luas Permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Rerata Jejari Pori (Å)
HZSM-5	0	100	1,01	184	19,87
Fe/HZSM-5	0,227	64,97	1,13	304	17,04
Co/HZSM-5	0,213	80,37	0,55	326,2	16,56
Ni/HZSM-5	0,232	95,36	0,78	282,2	14,94
Cu/HZSM-5	0,231	72,72	0,69	400,6	17,87
Zn/HZSM-5	0,233	64,03	0,93	421,2	20,77

TABEL 2. Distribusi produk total.

Katalis	Produk (%Area)								
	Toluena	Xilena	Fenol	2-metil anisol	3-metil anisol	4-metil anisol	o-cresol	Furan	Produk lain
Termal	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HZSM-5	-	-	1,11	-	-	-	-	14,77	0,74
Fe/HZSM-5	-	-	1,71	-	-	0,80	-	3,27	0,26
Co/HZSM-5	-	-	1,17	0,11	-	0,41	0,27	-	43,51
Ni/HZSM-5	0,20	0,18	1,60	-	0,50	-	0,32	32	0,21
Cu/HZSM-5	-	-	2,76	0,31	0,70	-	0,97	3,76	0,47
Zn/HZSM-5	-	-	0,59	-	-	0,16	-	18,32	28,69

Keterangan (-): Tidak terdeteksi.

### 3.2 Aktivitas katalis

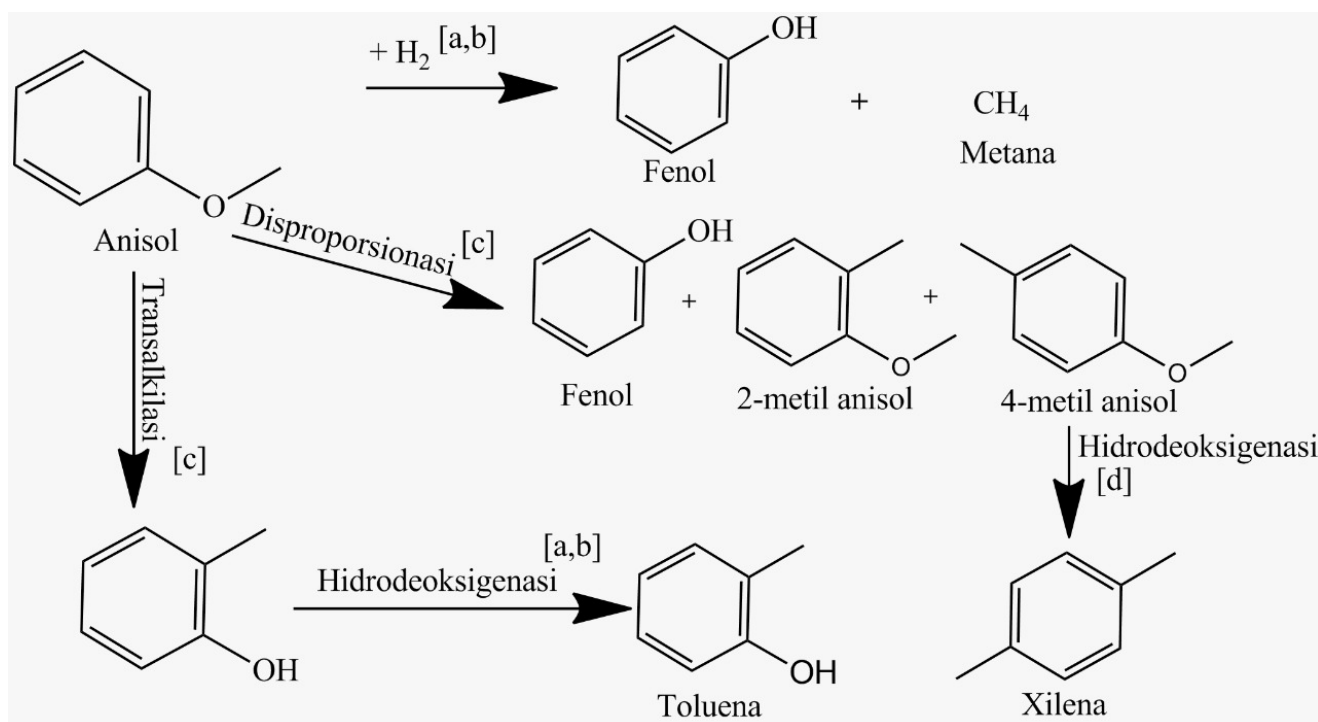
Senyawa umpan yang digunakan adalah anisol karena memiliki gugus aromatis dan gugus metoksi yang terisolasi, sehingga dapat mewakili reaksi *cracking* untuk kedua tipe gugus fungsi tersebut. Sementara itu, katalis M/HZSM-5 merupakan katalis asam yang mampu menghidrogenolisis dan memecah hidrokarbon dari ikatan  $C_{aromatik} - O - C_{metil}$  dalam molekul anisol. Selain itu, senyawa anisol memiliki atom O yang dapat mewakili reaksi deoksigenasi secara langsung (Viljava 2001).

Proses *cracking* terhadap anisol menggunakan katalis logam transisi periode pertama (Fe, Co, Ni, Cu, atau Zn) berbasis HZSM-5 menghasilkan fraksi cair dan gas yang kemudian dianalisis menggunakan GC-MS untuk melihat senyawa yang terdapat pada produk. Data tersebut disajikan pada Tabel 2.

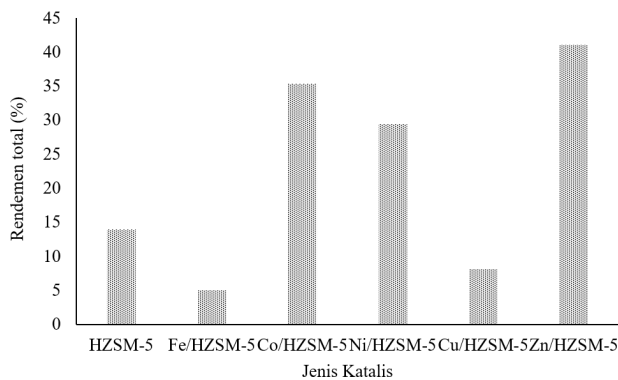
Berdasarkan analisis terhadap distribusi produk total, diperoleh bahwa reaksi termal tidak menghasilkan produk, HZSM-5 menghasilkan 2 jenis produk utama, Fe/HZSM-5 menghasilkan 3 jenis produk utama, Co/HZSM-5 mengha-

silkan 4 jenis produk utama, Ni/HZSM-5 menghasilkan 6 jenis produk utama, Cu/HZSM-5 menghasilkan 5 produk utama, dan Zn/HZSM-5 menghasilkan 3 produk utama (Tabel 2). Banyaknya jenis produk *cracking* yang didapatkan belum dapat dikatakan bahwa yang menghasilkan jenis produk lebih banyak merupakan katalis yang memiliki aktivitas paling baik. Aktivitas katalis dapat dilihat dari rendemen total yang diperoleh. Berdasarkan analisis GC-MS, produk yang didapatkan dari proses *cracking* anisol diantaranya toluena, xilena, fenol, metil anisol, o-cresol, maupun furan. Nilai rendemen total dapat dihitung berdasarkan data GC-MS.

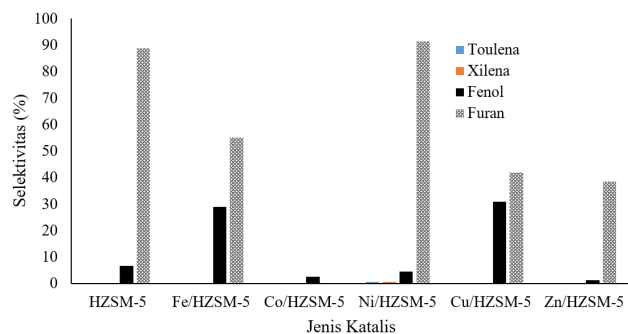
Berdasarkan data produk yang tertera pada Tabel 2, reaksi yang mungkin terjadi pada proses *cracking* anisol sesuai dengan hasil penelitian yang menyatakan bahwa proses *hydrotreatment* anisol dapat melalui reaksi hidrogenolisis, hidrudeoksigenasi, disproporsionasi, dimetilasi, dan transalkilasi transalkilasi (Otyuskaya dkk. 2017; Peters dkk. 2015; Runnebaum dkk. 2011b; Sad dkk. 2008). Oleh karena itu berdasarkan data produk *hydrotreatment* anisol, maka diusulkan mekanisme reaksi yang terjadi seperti yang disajikan pada Gambar 2.



GAMBAR 2. Usulan mekanisme reaksi yang terjadi di dalam proses *cracking* anisol (a) (Otyuskaya dkk. 2017), (b) (Peters dkk. 2015), (c) (Sad dkk. 2008), (d) (Runnebaum dkk. 2011a).



GAMBAR 3. Pengaruh setiap katalis terhadap aktivitas hasil *cracking* anisol.



GAMBAR 4. Pengaruh setiap katalis terhadap selektivitas produk toluena, xilena, fenol, dan furan.

Pada dasarnya, katalis logam-zeolit dalam proses *cracking* memiliki dua fungsi, yaitu zeolit sebagai situs asam Brønsted dan logam transisi periode pertama (Fe, Co, Ni, Cu, atau Zn) sebagai situs asam Lewis. Zeolit yang berfungsi sebagai situs asam akan membantu dalam proses pemecahan senyawa dan isomerisasi, sedangkan logam akan membantu proses hidrogenasi (Robinson dkk. 2016). Ion  $H^+$  dari asam Brønsted pada HZSM-5 akan terikat pada atom O dari anisol sehingga terbentuk senyawa fenol, adapun logam tersebut berfungsi untuk memecah gas hidrogen, dimana atom H yang satu akan terikat pada logam dan atom H yang lain akan terikat pada gugus metil membentuk  $CH_4$  (Robinson dkk. 2016).

Senyawa fenol yang dihasilkan dari konversi anisol secara

bersamaan juga menghasilkan produk samping yaitu metil anisol melalui reaksi disproporsionasi. Pada proses tersebut terdapat tahapan berupa terikatnya gugus metil pada logam transisi, kemudian terjadi pelepasan gugus metil tersebut yang dilanjutkan dengan pengikatan kembali gugus metil pada senyawa anisol yang belum terkonversi. Sementara itu, senyawa furan yang dihasilkan merupakan hasil reaksi dimetilasi dari senyawa anisol dengan bantuan gas hidrogen yang melalui dua tahap dimetilasi. Dimetilasi pertama, anisol berubah menjadi 2 metil furan dan melepaskan gas etilena. Setelah itu, 2 metil furan kembali mengalami dimetilasi dan membentuk senyawa furan serta melepaskan gas metilena.

Logam Co, Ni, dan Cu berbasis HZSM-5 mampu mengkatalisis reaksi *cracking* anisol hingga terbentuk senyawa cresol. Berdasarkan penelitian pendahuluan, hal tersebut dikarenakan katalis Co, Ni, dan Cu berbasis HZSM-5 memiliki kandungan logam yang tinggi (Nugrahaningtyas dkk. 2020) sehingga mampu mengubah anisol menjadi cresol melalui reaksi transalkilasi. Katalis Ni/HZSM-5 juga mampu memecah anisol hingga terbentuk senyawa toluena dan xilena. Senyawa toluena yang dihasilkan pada saat *cracking* anisol menggunakan katalis Ni/HZSM-5 merupakan hasil dari senyawa cresol yang mengalami reaksi hidrodeoksigenasi dan melepaskan molekul air, begitu juga dengan senyawa xilena yang dihasilkan merupakan senyawa 4-metil anisol yang mengalami reaksi hidrodeoksigenasi dan melepaskan molekul air.

Penggunaan katalis logam transisi periode pertama (Fe, Co, Ni, Cu, atau Zn) berbasis HZSM-5 telah memperlihatkan hasil yang baik di dalam aktivitas *cracking*. Hal ini terlihat dari grafik aktivitas yang disajikan pada Gambar 3.

Aktivitas katalis terhadap produk hasil *cracking* anisol menggunakan katalis logam transisi periode pertama berbasis HZSM-5 pada Gambar 3, menunjukkan bahwa katalis Zn/HZSM-5 memiliki aktivitas lebih baik dibandingkan dengan katalis lainnya. Berdasarkan perhitungan rendemen total, katalis Zn/HZSM-5 memiliki aktivitas sebesar 41,07%. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa logam Zn mampu meningkatkan aktivitas katalitik hidrogenasi hingga 5 kali lipat pada tempera-

TABEL 3. Hasil refinement HZSM-5 dan katalis M/HZSM-5.

Parameter Sel	HZSM-5	Fe/HZSM-5	Co/HZSM-5	Ni/HZSM-5	Cu/HZSM-5	Zn/HZSM-5
Struktur Kristal	Orthorombik	Orthorombik	Orthorombik	Orthorombik	Orthorombik	Orthorombik
Gugus Ruang	Pn21a	Pn21a	Pn21a	Pn21a	Pn21a	Pn21a
a (Å)	20,09 <sup>(a)</sup>	20,07 <sup>(a)</sup>	20,12 <sup>(a)</sup>	20,11 <sup>(a)</sup>	20,11 <sup>(a)</sup>	20,12 <sup>(a)</sup>
	20,08 <sup>(b)</sup>	20,12 <sup>(b)</sup>	20,09 <sup>(b)</sup>	20,09 <sup>(b)</sup>	20,09 <sup>(b)</sup>	20,09 <sup>(b)</sup>
b (Å)	19,97 <sup>(a)</sup>	19,98 <sup>(a)</sup>	19,96 <sup>(a)</sup>	19,96 <sup>(a)</sup>	19,98 <sup>(a)</sup>	19,97 <sup>(a)</sup>
	19,93 <sup>(b)</sup>	19,92 <sup>(b)</sup>	19,93 <sup>(b)</sup>	19,93 <sup>(b)</sup>	19,91 <sup>(b)</sup>	19,91 <sup>(b)</sup>
c (Å)	13,36 <sup>(a)</sup>	13,40 <sup>(a)</sup>	13,39 <sup>(a)</sup>	13,39 <sup>(a)</sup>	13,40 <sup>(a)</sup>	13,40 <sup>(a)</sup>
	13,39 <sup>(b)</sup>	13,37 <sup>(b)</sup>	13,38 <sup>(b)</sup>	13,38 <sup>(b)</sup>	13,40 <sup>(b)</sup>	13,40 <sup>(b)</sup>
Volume sel (Å <sup>3</sup> )	5368,7 <sup>(a)</sup>	5374,4 <sup>(a)</sup>	5378,3 <sup>(a)</sup>	5373,6 <sup>(a)</sup>	5381,5 <sup>(a)</sup>	5382,2 <sup>(a)</sup>
	5356,8 <sup>(b)</sup>	5356,5 <sup>(b)</sup>	5359,8 <sup>(b)</sup>	5358,4 <sup>(b)</sup>	5357,9 <sup>(b)</sup>	5357,2 <sup>(b)</sup>
Sudut (°)	$\alpha = \beta = \gamma =$	$\alpha = \beta = \gamma =$	$\alpha = \beta = \gamma =$	$\alpha = \beta = \gamma =$	$\alpha = \beta = \gamma =$	$\alpha = \beta = \gamma =$
	90	90	90	90	90	90
Z	1	1	1	1	1	1

Keterangan: (a) Katalis baru; (b) Katalis bekas.

tur rendah (Silvestre-Albero dkk. 2002). Sementara itu, katalis Zn/HZSM-5 memiliki luas permukaan yang besar serta keasaman yang terbilang cukup tinggi, sehingga kemampuan dalam memecah senyawa anisol pun juga besar. Katalis Co/HZSM-5 dan Ni/HZSM-5 juga memiliki aktivitas yang baik. Berdasarkan perhitungan rendemen total diperoleh bahwa katalis Co/HZSM-5 memiliki rendemen total sebesar 36,38% dan katalis Ni/HZSM-5 memiliki rendemen total sebesar 29,41%.

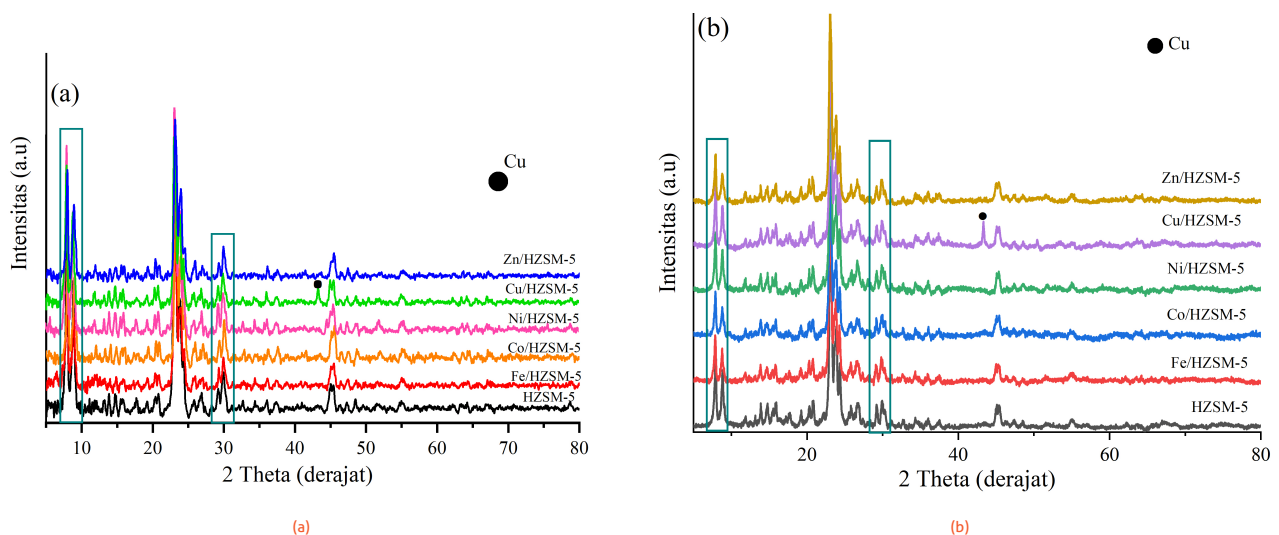
Hasil penelitian terdahulu dikatakan bahwa Co dan Ni mampu menunjukkan aktivitas yang tinggi untuk reaksi hidrdeoksigenasi senyawa model bio-oil (Arun dkk. 2015). Namun dalam penelitian ini katalis Co/HZSM-5 hanya aktif dalam reaksi hidrogenolisis, disproporsionasi dan transalkilasi, sedangkan aktivitas hidrdeoksigenasinya rendah. Hal ini diperkirakan karena logam Co yang teremban relatif sedikit, sehingga masih kurang mampu dalam reaksi hidrdeoksigenasi. Namun begitu, luas permukaan yang cukup besar dari katalis Co/HZSM-5 menyebabkan katalis tersebut mampu mengadsorpsi senyawa anisol dan memecahnya menjadi berbagai macam senyawa. Sementara itu, rendemen total dari produk *cracking* menggunakan katalis Ni/HZSM-5 tidak sebesar Co/HZSM-5 dan Zn/HZSM-5, hal tersebut diperkirakan karena luas permukaan yang dimiliki katalis Ni/HZSM-5 yang relatif rendah sehingga bidang kontak dengan reaktan juga rendah.

Katalis Fe/HZSM-5 dan Cu/HZSM-5 memiliki aktivitas yang tidak begitu tinggi, masing-masing sebesar 4,98% dan 8,07%. Katalis Fe/HZSM-5 lebih aktif dalam reaksi hidrogenolisis dibandingkan katalis Cu/HZSM-5, sedangkan dalam reaksi disproporsionasi katalis Cu/HZSM-5 lebih unggul dibandingkan katalis Fe/HZSM-5. Hal tersebut dapat terjadi karena penambahan logam Fe pada katalis HZSM-5 yang mampu mengubah jumlah situs asam Brønsted dan Lewis (Xu dkk. 2018). Namun begitu, banyaknya logam Fe yang teremban pada zeolit HZSM-5 menyebabkan penurunan situs asam Brønsted, sehingga melemahkan kemampuan perengkahan. Sementara itu, katalis Cu/HZSM-5 memiliki aktivitas yang rendah terhadap reaksi *cracking*, karena logam Cu cenderung mempertahankan ikatan C-C (Balaraju dkk. 2009).

### 3.3 Selektivitas katalis

Setiap katalis juga memiliki selektivitas terhadap produk yang dihasilkan dalam proses *cracking* anisol. Hal tersebut dapat dilihat dari grafik selektivitas yang disajikan pada Gambar 4. Pengembangan HZSM-5 sendiri memiliki selektivitas terhadap senyawa furan dan fenol, yang masing-masing sebesar 88,87% dan 6,68%. Katalis Fe/HZSM-5 memiliki selektivitas terhadap senyawa furan dan fenol, masing-masing sebesar 55,14% dan 28,84%. Katalis Co/HZSM-5 memiliki selektivitas terhadap senyawa fenol sebesar 2,58%. Katalis Ni/HZSM-5 juga memiliki selektivitas terhadap senyawa furan, fenol, toluena, dan xilena, yang masing-masing memiliki selektivitas sebesar 91,4%; 4,57%; 0,57%; dan 0,51%. Katalis Cu/HZSM-5 memiliki selektivitas terhadap senyawa furan sebesar 41,92% dan senyawa fenol sebesar 30,77%. Katalis Zn/HZSM-5 memiliki selektivitas terhadap senyawa furan sebesar 38,36% dan senyawa fenol sebesar 1,24%.

Gambar 4 menunjukkan bahwa seiring dengan adanya pengembangan logam terhadap zeolit HZSM-5, produk yang dihasilkan semakin bermacam-macam, reaksi yang terjadi juga beragam. Hal ini memperlihatkan katalis Ni/HZSM-5 memiliki selektivitas terhadap produk *cracking* lebih unggul dibandingkan katalis lainnya dengan selektivitas sebesar 97,05% dan memiliki konversi rendeman produk samping paling kecil. Selektivitas produk dari *cracking* anisol ini dapat disesuaikan dengan teori Sabatier yang menyatakan bahwa apabila adsorpsi terlalu lemah maka peran katalis dalam reaksi kecil. Namun, jika terlalu kuat, maka adsorbat berupa reaktan menjadi kurang aktif karena terikat terlalu kuat pada permukaan. Hal tersebut sesuai dengan jumlah elektron pada orbital d yang dimiliki setiap logam transisi, dimana logam Ni memiliki jumlah elektron pada orbital d medium. Orbital d yang dimiliki logam Ni ibarat kolom, masih memiliki 2 kolom yang tidak terisi penuh dan dapat menyumbangkan orbital yang masih kosong tersebut sebagai asam Lewis, sehingga interaksi yang terjadi terhadap reaktan dengan permukaan tidak terlalu kuat ataupun terlalu lemah, dengan begitu katalis Ni/HZSM-5 lebih selektif dibandingkan katalis lainnya. Selain itu, sifat selektivitas Ni/HZSM-5 diperkirakan karena volume dan ukuran pori katalis tersebut paling kecil



GAMBAR 5. Difraktogram HZSM-5 dan katalis logam transisi periode pertama berbasis HZSM-5 (a) baru; (b) bekas.

**TABEL 4.** Komposisi Fasa dan Nilai Rp Rwp Sampel dengan Seluruh Standar ICSD.

Katalis	Komposisi Fasa (%)					Nilai	
						Rp	Rwp
Fe/HZSM-5	HZSM-5		Fe		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,82	8,27
	94,28		0,85		4,87		
	<b>99,13</b>		<b>0,87</b>		-	<b>6,11</b>	<b>8,12</b>
Co/HZSM-5	HZSM-5	Co Heksagonal	Co Kubik	CoO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,26	7,02
	94,66	0,78	3,15	1,40	-		
	<b>54,44</b>	<b>0,46</b>	<b>1,81</b>	<b>0,77</b>	<b>45,52</b>	<b>5,39</b>	<b>7,04</b>
Ni/HZSM-5	HZSM-5		Ni		NiO	6,09	7,50
	91,97		3,07		4,96		
	<b>95,54</b>		<b>3,16</b>		<b>1,29</b>	<b>5,89</b>	<b>7,93</b>
Cu/HZSM-5	HZSM-5	Cu	CuO	Cu <sub>2</sub> O		6,88	7,42
	89,08	3,08	5,27	2,56			
	<b>88,94</b>	<b>3,13</b>	<b>5,35</b>	<b>2,58</b>		<b>5,92</b>	<b>7,86</b>
Zn/HZSM-5	HZSM-5		Zn		ZnO	7,02	7,91
	97,17		1,11		1,72		
	<b>97,16</b>		<b>1,11</b>		<b>1,74</b>	<b>6,36</b>	<b>8,62</b>

Keterangan: Angka yang dicetak tebal merupakan komposisi fasa dari katalis bekas.

dibandingkan katalis yang lain, yaitu sebesar 0,2108 cc/g dan 14,94 Å (Tabel 4), sehingga katalis tersebut selektif terhadap pembentukan furan.

### 3.4 Karakter katalis bekas

#### 3.4.1 Kristanilitas dan komposisi fasa

Analisis komposisi fasa menggunakan XRD dapat menentukan perubahan terhadap katalis yang telah digunakan dengan melihat perbedaan antara katalis baru dengan katalis bekas. Difraktogram HZSM-5 dan logam transisi periode pertama berbasis HZSM-5 disajikan pada Gambar 5.

Gambar 5 menunjukkan bahwa pola difraksi HZSM-5 dan logam transisi periode pertama berbasis HZSM-5 tidak memiliki perbedaan yang signifikan pada masing-masing gambarnya. Namun saat membandingkan antara Gambar 5a dengan Gambar 5b sedikit mengalami perubahan, dimana adanya penurunan intensitas pada puncak yang diberi tanda. Hal tersebut menunjukkan bahwa adanya struktur kerangka yang rusak dikarenakan telah digunakan untuk mengadsorpsi dan memecah senyawa anisol. Adanya penurunan intensitas dari puncak yang diberi tanda pada pola difraksi menunjukkan adanya struktur kerangka yang mengalami kerusakan (Trisunaryanti 2018). Selain itu, terjadinya

pembentukan kokas pada katalis dan terdispersi pada permukaan ataupun pori-pori katalis juga dapat menyebabkan katalis terdeaktivasi dan menurunkan intensitas relatif dari katalis, sehingga kristalinitasnya cenderung mengalami penurunan daripada katalis baru. Namun begitu, berkurangnya kristalinitas katalis tersebut tidak signifikan dan tidak menyebabkan kerusakan struktur katalis, sehingga dapat dikatakan bahwa semua katalis stabil.

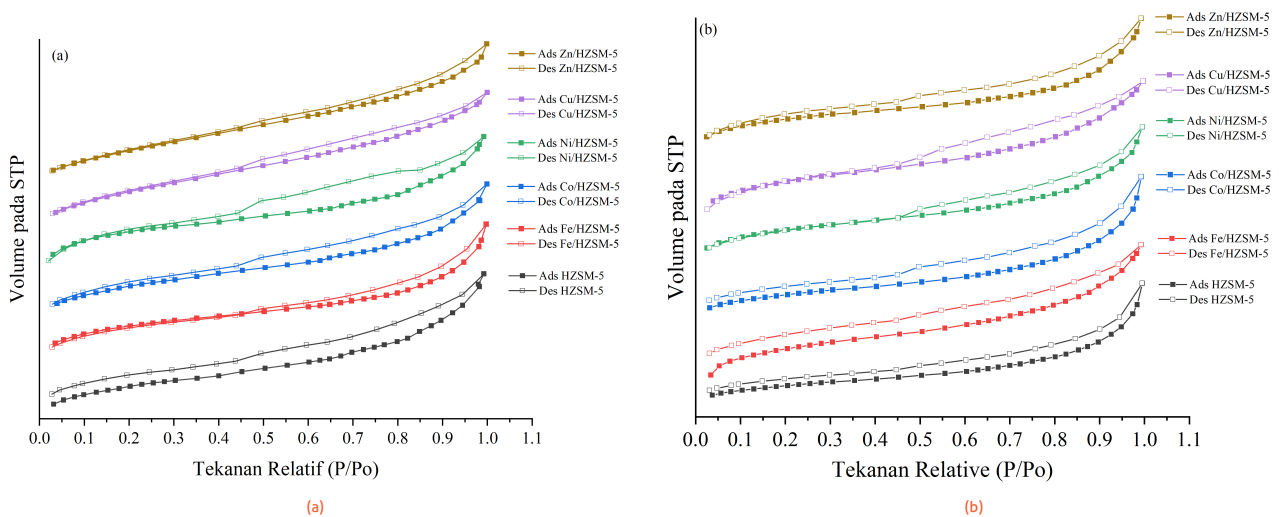
Analisis refinement menggunakan metode Le Bail dengan perangkat lunak Rietica dilakukan untuk mengetahui fasa, parameter sel, struktur kristal, volume sel, dan gugus ruang dari katalis bekas. Hal pertama yang dianalisa ialah membandingkan difraktogram sampel dengan data standar HZSM-5 ICSD #61010 dengan struktur kristal orthorombik dan gugus ruang Pn21a. Refinement selanjutnya dilakukan pada semua katalis bekas. Hasil keseluruhan refinement katalis baru maupun bekas dengan standar HZSM-5 (ICSD #61010) disajikan pada Tabel 3.

Berdasarkan Tabel 3 dapat dilihat bahwa terdapat perbedaan parameter kisi (a, b, c) dari setiap katalis bekas cenderung stabil dari kondisi katalis sebelumnya. Volume sel dari setiap katalis bekas mengalami penurunan yang tidak terlalu signifikan daripada katalis baru. Hasil refinement dari

**TABEL 5.** Data luas permukaan katalis, volume pori, dan rerata jejari pori dari katalis logam transisi periode pertama berbasis HZSM-5.

Katalis	Luas permukaan katalis (m <sup>2</sup> /g)		Total volume pori (cc/g)		Rerata jejari pori (Å)	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
HZSM-5	184	142,3	0,1829	0,1915	19,87	26,93
Fe/HZSM-5	304	143,1	0,2590	0,1393	17,04	19,48
Co/HZSM-5	326,2	181,9	0,2701	0,2029	16,56	22,31
Ni/HZSM-5	282,2	235,1	0,2108	0,2186	14,94	18,60
Cu/HZSM-5	400,6	257,7	0,3579	0,2053	17,87	15,93
Zn/HZSM-5	421,2	307,2	0,4375	0,2602	20,77	16,94

Keterangan: (a) Katalis baru; (b) Katalis bekas.



GAMBAR 6. Grafik adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> dari katalis logam transisi periode pertama berbasis HZSM-5: (a) Katalis baru; (b) Katalis bekas.

katalis dengan seluruh standar menunjukkan bahwa komposisi fasa pada katalis bekas cenderung stabil. Pengecualian terjadi pada katalis Fe/HZSM-5 yang mengalami perbedaan berupa hilangnya logam oksida (Tabel 4). Sementara itu, katalis Co/HZSM-5 mengalami oksidasi yang ditunjukkan dengan munculnya fasa Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Oksidasi yang terjadi pada katalis Co/HZSM-5 dapat di daur ulang dengan cara mereduksinya.

### 3.4.2 Luas permukaan, volume ori, dan rerata jejari pori

Kestabilan karakteristik katalis bekas juga dapat dilihat pada luas permukaan, volume pori, dan distribusi ukuran porinya. Pengukuran luas permukaan menggunakan metode Brunauer Emmet Teller (BET). Data luas permukaan katalis, volume pori, dan rerata jejari pori dari katalis logam transisi periode pertama (Fe, Co, Ni, Cu, atau Zn) berbasis HZSM-5 baik setelah maupun sebelum digunakan dalam proses *cracking* anisole disajikan pada Tabel 5.

Berdasarkan Tabel 5, rerata jejari pori dari katalis baru menunjukkan bahwa katalis tersebut termasuk material mesopori, karena ukuran rata-rata jejari pori berkisar dari 1 hingga 2 nm atau diameternya dua kali dari jari-jari pori (2 – 4 nm). Katalis Fe/HZSM-5, Co/HZSM-5, Ni/HZSM-5, Cu/HZSM-5, dan Zn/HZSM-5 berturut-turut memiliki besar rata-rata jejari pori sebesar 1,704 nm; 1,656 nm; 1,494 nm; 1,784 nm; dan 2,077 nm.

Luas permukaan dari setiap katalis baru cenderung mengalami peningkatan dengan penambahan logam transisi. Hal tersebut disebabkan oleh logam yang diimbangkan ke dalam zeolit HZSM-5 mampu memperbesar luas permukaan zeolit. Eksperimen tersebut sesuai dengan teori yang mengatakan bahwa mengembankan logam ke dalam suatu zeolit akan memperbesar luas permukaannya sehingga katalis sistem logam pengemban cenderung memiliki luas permukaan yang besar (Trisunaryanti, 2018). Berdasarkan luas permukaan, volume pori, dan rerata jejari pori dari katalis baru yang paling optimum adalah katalis Zn/HZSM-5.

Berikut ini merupakan bentuk grafik adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> dari katalis logam transisi periode pertama berbasis HZSM-5 baik katalis baru maupun katalis bekas yang disajikan pada Gambar 6.

Katalis baru (Gambar 6a) dan katalis bekas (Gambar 6b) tidak menunjukkan perbedaan isotherm adsorpsi nitrogen pada sampel yang signifikan. Keduanya menunjukkan pola yang sama yaitu adanya kenaikan secara cepat pada tekanan relatif (P/Po) rendah, kemudian melambat pada pertengahan dan kembali adanya kenaikan secara cepat pada tekanan relatif (P/Po) sekitar 0,6 – 0,9. Kenaikan yang terjadi pada tekanan relatif rendah diakibatkan oleh gas yang teradsorpsi membentuk lapisan tunggal. Kenaikan juga terjadi pada tekanan relatif yang lebih tinggi (kisaran 0,6 – 0,9) dimana penambahan molekul gas terjadi pada permukaan yang telah terbentuk lapisan tunggal, sehingga dapat menyebabkan terbentuknya lapisan berlapis (multilayer) dan pada akhir pengisian terjadi kondensasi molekul gas yang teradsorpsi, selain itu juga terbentuk percabangan antara garis adsorpsi dan desorpsi di pertengahan grafik yang disebut loop histerisis. Percabangan dapat terjadi disebabkan adanya kondensasi yang tertunda sehingga mengakibatkan fasa adsorpsi menjadi metastabil atau tidak adanya kesetimbangan termodinamika yang tercapai selama proses adsorpsi berlangsung (Thommes 2010). Selain itu, dari Gambar 6 juga menunjukkan bahwa loop histerisis pada katalis bekas cenderung melebar dibandingkan loop histerisis pada katalis baru. Hal ini menunjukkan bahwa fasa volatil yang tertinggal dalam pori saat desorpsi jauh lebih banyak pada katalis bekas dibandingkan katalis baru. Luas permukaan dan volume pori tiap katalis cenderung mengecil dari luas permukaan dan volume pori sebelumnya. Hal tersebut dapat disebabkan adanya kokas pada pori permukaan katalis sehingga mengurangi jumlah situs aktif katalis. Kokas yang terbentuk pada pori dan permukaan katalis mampu mengurangi interaksi gas N<sub>2</sub> dengan katalis sehingga diperoleh data penurunan luas permukaan dan volume pori (Trisunaryanti 2018).

## 4. KESIMPULAN

Katalis logam transisi periode pertama berbasis HZSM-5 memiliki aktivitas *cracking* yang tidak bersifat periodik, tetapi bersifat beragam. Aktivitas tertinggi yang dimiliki katalis Zn/HZSM-5 diperkirakan karena katalis tersebut memiliki luas permukaan yang paling besar. Sementara itu, selektivitas katalis diperkirakan karena dipengaruhi oleh sifat elektronik



dari katalis serta ukuran volume pori dan jejari pori dari katalis. Berdasarkan karakterisasi pada setiap katalis bekas diperoleh bahwa komposisi fasa sedikit mengalami perubahan, sedangkan luas permukaan dan porositasnya cenderung mengalami penurunan dibandingkan dengan katalis baru.

## 5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada LPPM UNS yang telah memberikan pendanaan pada penelitian ini melalui hibah Penelitian Fundamental tahun 2021 dengan nomor kontrak 260/UN27.22/HK.07.00/2021.

## DAFTAR PUSTAKA

- Arun N, Sharma RV, Dalai AK. 2015. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 48:240–255. doi:10.1016/j.rser.2015.03.074.
- Balaraju M, Rekha V, Prasad PS, Devi BL, Prasad RB, Lingaiah N. 2009. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 354(1-2):82–87. doi:10.1016/j.apcata.2008.11.010.
- Barzetti T, Selli E, Moscotti D, Forni L. 1996. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*. 92(8):1401–1407. doi:10.1039/ft9969201401.
- El-Hakam SA, Samra SE, El-Dafrawy SM, Ibrahim AA, Salama RS. 2013. Surface acidity and catalytic activity of sulfated titania supported on mesoporous mcm-41. *International Journal of Modern Chemistry*. 5(1):55–70.
- He P, Shan W, Xiao Y, Song H. 2016. Performance of Zn/ZSM-5 for in situ catalytic upgrading of pyrolysis bio-oil by methane. *Topics in Catalysis*. 59(1):86–93. doi:10.1007/s11244-015-0508-4.
- Kay Lup AN, Abnisa F, Daud WMAW, Aroua MK. 2017. A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds. *Applied Catalysis A: General*. 541(May):87–106. doi:10.1016/j.apcata.2017.05.002.
- Nugrahaningtyas KD, Putri MM, Saraswati TE. 2020. Metal phase and electron density of transition metal/HZSM-5. *AIP Conference Proceedings*. volume 2237. p. 020003. doi:10.1063/5.0005561.
- Nugrahaningtyas KD, Suharbiansah RSR, Rahmawati F. 2018. Preparation, characterization, and catalytic activity of moco/usy catalyst on hydrodeoxygenation reaction of anisole. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 333:12060. doi:10.1088/1757-899X/333/1/012060.
- Otyuskaya D, Thybaut JW, Lødeng R, Marin GB. 2017. Anisole hydrotreatment kinetics on Como Catalyst in the absence of sulfur: Experimental investigation and model construction. *Energy and Fuels*. 31(7):7082–7092. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b00519.
- Peters JE, Carpenter JR, Dayton DC. 2015. Anisole and guaiacol hydrodeoxygenation reaction pathways over selected catalysts. *Energy and Fuels*. 29(2):909–916. doi:10.1021/ef502551p.
- Robinson AM, Hensley JE, Will Medlin J. 2016. Bifunctional catalysts for upgrading of biomass-derived oxygenates: A review. *ACS Catalysis*. 6(8):5026–5043. doi:10.1021/acscatal.6b00923.
- Runnebaum RC, Lobo-Lapidus RJ, Nimmanwudipong T, Block DE, Gates BC. 2011a. Conversion of anisole catalyzed by platinum supported on alumina: The reaction network. *Energy and Fuels*. 25(10):4776–4785. doi:10.1021/ef2010699.
- Runnebaum RC, Nimmanwudipong T, Block DE, Gates BC. 2011b. Catalytic Conversion of Anisole : Evidence of Oxygen Removal in Reactions with Hydrogen:817–820. doi:10.1007/s10562-010-0510-1.
- Sad ME, Padró CL, Apesteguía CR. 2008. Selective synthesis of p-cresol by methylation of phenol. *Applied Catalysis A: General*. 342(1-2):40–48. doi:10.1016/j.apcata.2007.12.038.
- Silvestre-Albero J, Rodríguez-Reinoso F, Sepúlveda-Escribano A. 2002. Improved metal-support interaction in Pt/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts after zinc addition. *Journal of Catalysis*. 210(1):127–136. doi:10.1006/jcat.2002.3670.
- Thommes M. 2010. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik*. 82(7):1059–1073. doi:10.1002/cite.201000064.
- Trisunaryanti W. 2018. *Material Katalis dan Karakternya*. 1 edition. Yogyakarta: UGM PRESS.
- Tyagi B, Chudasama CD, Jasra RV. 2006. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques. *Applied Clay Science*. 31(1-2):16–28. doi:10.1016/j.clay.2005.07.001.
- Ulla MA, Mallada R, Gutierrez LB, Casado L, Bortolozzi JP, Miró EE, Santamaría J. 2008. Preparation and characterization of Co mordenite coatings onto cordierite monoliths as structured catalysts. *Catalysis Today*. 133-135(1-4):42–48. doi:10.1016/j.cattod.2007.11.052.
- Vichaphund S, Aht-Ong D, Sricharoenchaikul V, Atong D. 2015. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods. *Renewable Energy*. 79(1):28–37. doi:10.1016/j.renene.2014.10.013.
- Viljava TR. 2001. From biomass to fuels: Hydrotreating of oxygen-containing feeds on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfuration catalyst. 11.
- Xu Y, Liu J, Ma G, Wang J, Lin J, Wang H, Zhang C, Ding M. 2018. Effect of iron loading on acidity and performance of Fe/HZSM-5 catalyst for direct synthesis of aromatics from syngas. *Fuel*. 228(January):1–9. doi:10.1016/j.fuel.2018.04.151.
- Zhang L, Cai QJ, Wang SR. 2014. Co-cracking of bio-oil model compound mixture and ethanol with different blending ratios for bio-gasoline production. *Advanced Materials Research*. 986-987:30–33. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.986-987.30.