

PENGARUH PENAMBAHAN OKSIDA CUO TERHADAP KARAKTERISTIK CUO/TS-1 SEBAGAI KATALIS ALTERNATIF PADA REAKSI OKSIDASI BENZENA MENJADI FENOL

Nuni Widiarti

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang

Abstrak. Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi katalis CuO/TS-1. Mula-mula TS-1 disintesis dengan proses hidrotetal, dilanjutkan proses impregnasi TS-1 dengan prekursor $\text{Cu}(\text{NO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ menghasilkan katalis CuO/TS-1. Katalis TS-1 dan CuO/TS-1 hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR, XRD, adsorpsi-desorpsi N_2 untuk mengetahui luas permukaan dan adsorpsi piridin untuk mengetahui sisi asamnya. Hasil karakterisasi dengan FTIR dan difraksi sinar-X menunjukkan bahwa kedua katalis hasil sintesis merupakan katalis berstruktur orthorombik dengan tipe MFI. Hasil analisa BET menunjukkan luas permukaan katalis yang semakin menurun dengan naiknya loading CuO Adanya CuO pada TS-1 juga dapat meningkatkan jumlah sisi asam Lewis pada katalis.

Kata Kunci: TS-1, CuO/TS-1, BET, keasaman

PENDAHULUAN

Oksidasi Benzena menjadi fenol dengan proses satu tahap telah berkembang selama sepuluh tahun terakhir (Yan, Hanging, Changjiang, dan Jun, W., 2008). Dalam reaksi tersebut diperlukan oksidan dan katalis. Oksidan yang sering digunakan pada reaksi ini adalah hidrogen peroksida (H_2O_2). H_2O_2 merupakan oksidan yang bersifat stabil, memiliki kandungan oksigen aktif lebih tinggi, serta ramah lingkungan, sehingga sangat sesuai digunakan sebagai oksidan dalam penelitian Oksidasi Benzena (Clerici, M.G., 2001). Sedangkan katalis yang digunakan pada awalnya adalah katalis homogen. Katalis homogen seperti paladium asetat-fenantrolin telah digunakan untuk mengkatalisis benzena yang menghasilkan selektivitas terhadap fenol 100 % pada suhu 180°C (Jin, Li, Wang, Wang, , Zhao, Sun, D., 2008). Namun demikian katalis homogen ini sudah banyak ditinggalkan karena mempunyai beberapa kelemahan, diantaranya sulit dipisahkan dari produknya yang berada dalam satu fasa, sehingga memerlukan tambahan biaya untuk memisahkan katalis dari reaktan dan produknya. Oleh karena itu para ilmuwan kemudian beralih pada menggunakan katalis heterogen, yang mempunyai beberapa keuntungan yaitu dapat

dipisahkan dari reaktan dan produknya, serta dapat digunakan lagi pada reaksi berikutnya.

Titanium silikalit (TS-1) $\text{Si}_{96-x}\text{Ti}_x\text{O}_{192}$ merupakan penyaring molekuler berpori mikro dengan struktur MFI. Titanium silikalit 1 (TS-1) merupakan katalis *microchannel*, sehingga dapat meningkatkan efisiensi kontak antara katalis dan reaktan. Titanium silikalit dapat mengkatalisis reaksi oksidasi berbagai senyawa organik seperti epoksidasi alkena, oksidasi aromatik, Oksidasi fenol, dan Oksidasi Benzena dengan H_2O_2 sebagai oksidan. Kemampuan TS-1 dalam mengkatalisis berbagai senyawa aromatik disebabkan karena TS-1 mempunyai sisi aktif Ti^{4+} tetrahedral dan terisolasi satu sama lain yang dapat meningkatkan aktivitas katalitiknya.

Aktivitas katalitik TS-1 dalam reaksi Oksidasi Benzena dipengaruhi oleh jumlah loading Ti dalam kerangka MFI. Peningkatan konsentrasi titanium dapat meningkatkan aktivitas katalitik TS-1. Titanium yang berada dalam koordinasi tetrahedral merupakan kunci dari reaksi katalisis TS-1 karena bertindak sebagai sisi aktif katalis. Namun demikian, terdapat ketentuan bahwa jumlah titanium yang terinkorporasi dalam kerangka TS-1 tidak boleh lebih dari 3 % . Semakin tinggi konsentrasi titanium maka semakin banyak TiO_2 berada di luar kerangka (*extra framework*). Keberadaan TiO_2 di luar kerangka mampu mendekomposisi H_2O_2 menjadi air dan oksigen yang mengakibatkan interaksi molekul reaktan dengan situs Ti^{4+} dalam kerangka terhalangi sehingga dapat menurunkan aktivitas katalitik TS-1.

Upaya peningkatan aktivitas katalitik TS-1 pada produksi fenol dapat dilakukan dengan mengubah sifat TS-1 yang semula hidrofobik menjadi bersifat hidrofilik melalui penambahan oksida logam yang bersifat asam. Sintesis vanadium oksida yang diembankan pada TS-1 dan digunakan sebagai katalis Oksidasi Benzena telah dilakukan oleh menghasilkan selektivitas terhadap fenol 95,50%. Aktivitas katalitik TS-1 dapat pula ditingkatkan dengan menambah sisi aktif dari ion logam transisi atau oksida logamnya. Oksida logam mempunyai sifat yang dapat meningkatkan sisi keasaman katalis pendukung, sedangkan ion logamnya dapat menambah sisi aktif katalis melalui pembentukan sisi aktif ganda (*double active site*).

Tembaga telah dikembangkan sebagai katalis dalam Oksidasi Benzena. Beberapa katalis Cu yang telah dilaporkan meliputi $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan *yield* fenol sebanyak 1,49 %, dan $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan *yield* fenol 0,9%. Penggunaan CuO berpendukung MCM-41 dengan perbandingan rasio katalis 4%, menghasilkan konversi 21 % dan selektivitas terhadap fenol 94 %, dengan waktu reaksi 70 menit pada 70°C . Pada reaksi tersebut Cu berperan sebagai sisi aktif yang mereduksi H_2O_2 menjadi radikal hidroksil $\cdot\text{OH}$ pada katalis non aktif MCM-41, sehingga dapat mengoksidasi benzena menjadi fenol. Ditunjukkan bahwa katalis Cu berpendukung katalis Al terpillar dapat meningkatkan aktivitas katalitik katalis dengan konversi fenol 55% serta selektivitas terhadap fenol 80%. Dari beberapa penelitian yang telah dilaporkan, tembaga, baik sebagai ion logam maupun sebagai oksida logam, mempunyai peran sebagai sisi aktif pada reaksi katalitik Oksidasi fenol, maupun benzena. Pada penelitian ini upaya peningkatan aktivitas katalitik TS-1 dilakukan

dengan menambah sisi aktif ion logam Cu dari oksida logam CuO melalui pembentukan sisi aktif ganda (*double active site*) Cu dan Ti.

METODE

TS-1 (1% mol titanium) disintesis dengan menggunakan Tetraetil ortosilikat (TEOS) dan Tetrabutyl ortotitanat (TBOT) sebagai sumber titanium. Gel untuk membuat TS-1 (1% mol titanium), dibuat dari 66,86 gram, 1,1 gram TBOT dalam 2-propanol (10 mL) dan 60 g TPAOH. Katalis CuO/TS-1 disiapkan dengan komposisi 0 %; 1 %; 2%; 4; dan 8% berat CuO:TS-1, yang disiapkan dengan metode impregnasi. Impregnasi dilakukan dengan memasukkan padatan TS-1 ke dalam larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber CuO. Campuran diaduk dengan magnetik stirrer pada suhu kamar selama 3 jam, kemudian campuran diuapkan untuk menghilangkan kadar airnya. Padatan katalis kemudian dikeringkan pada suhu 100°C selama 24 jam dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 5 jam.

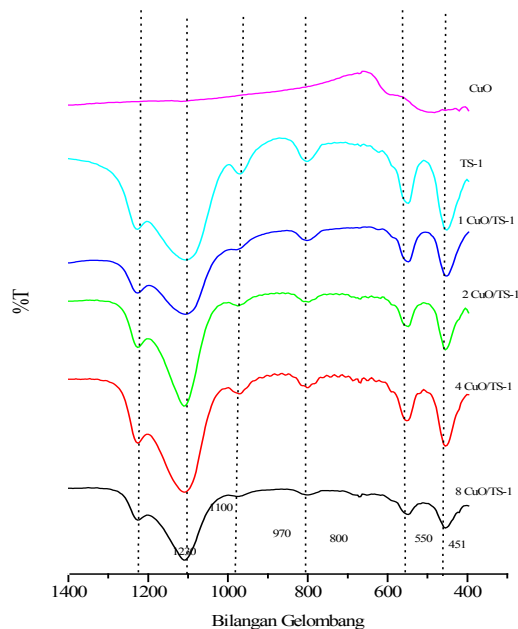
Katalis TS-1, dan XCuO/TS-1 dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR metode pellet KBr dan spektrum diukur pada bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} . Analisis struktur padatan TS-1 dan CuO/TS-1 dilakukan dengan difraksi sinar X dengan radiasi Cu K α ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$) pada 40 kV dan 30 mA, $2\theta = 5-50^\circ$ dengan kecepatan scan 0,04 %/detik. (0%, 2%, 4% dan 8% CuO/TS-1). Penentuan luas permukaan katalis dilakukan dengan adsorpsi-desorpsi nitrogen. Adsorpsi desorpsi nitrogen dilakukan dengan menggunakan instrumen Quantochrome NovaWin dengan temperatur bath 77,3 K.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Spektroskopi FTIR

Spektra inframerah TS-1 dan CuO/TS-1 yang mempunyai pita absorpsi pada daerah bilangan gelombang yang serupa yaitu 1230, 1100, 800, 550 dan 450 cm^{-1} diperlihatkan pada Gambar 1. Pita-pita tersebut merupakan vibrasi yang berbeda dari struktur tetrahedral yang menjadi ciri khas dari zeolit MFI. Pita absorpsi utama terdapat pada bilangan gelombang sekitar 1100 cm^{-1} dengan bahu sekitar 1230 cm^{-1} yang merupakan vibrasi dari regangan asimetri Si – O – Si, sedangkan daerah 800 cm^{-1} merupakan vibrasi regangan/tekuk simetri dari jembatan Si – O – Si. Pita absorpsi sekitar 552 dan 457 cm^{-1} merupakan vibrasi dari *rocking* Si – O – Si. Pita absorpsi yang muncul pada bilangan gelombang sekitar 1230 dan 547 cm^{-1} merupakan vibrasi karakteristik struktur tetrahedral dalam kerangka zeolit dengan tipe MFI, sedangkan pita serapan yang muncul pada 970 cm^{-1} merupakan karakteristik TS-1, yang mengindikasikan adanya atom titanium dalam struktur TS-1. Pita absorpsi pada daerah bilangan gelombang sekitar 970 cm^{-1} merupakan mode vibrasi regang dari gugus Si-O dari unit $[\text{SiO}_4]$ yang terikat pada atom Ti^{IV} dengan koordinasi tetrahedral dalam kerangka TS-1. Pita absorpsi pada daerah bilangan

gelombang sekitar 970 cm^{-1} merupakan mode vibrasi regang asimetri dari jembatan Si-O-Ti.



Gambar 1. Spektra Inframerah dari CuO, TS-1 dan CuO/TS-1

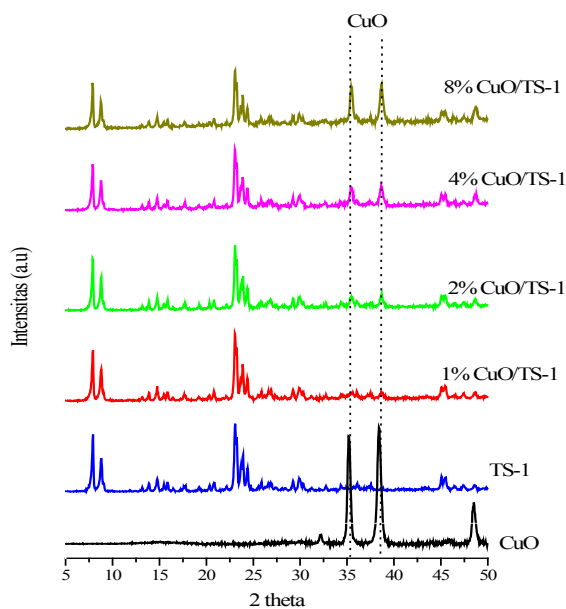
Spektra inframerah yang ditunjukkan oleh semua sampel CuO/TS-1 menunjukkan spektra yang serupa dengan TS-1. Puncak karakteristik TS-1 yang ditunjukkan dengan puncak kecil pada sekitar 970 cm^{-1} adalah tetap. Hal ini ditunjukkan dengan jumlah mol titanium yang relatif tetap sekitar 1,64 – 1,69 % mol. Jumlah % mol Ti yang terdapat dalam TS-1 dan xCuO/TS-1 dapat diketahui dengan membandingkan nilai intensitas relatif pada bilangan gelombang 970 dan 800 cm^{-1} serta memasukkan nilai perbandingan tersebut ke dalam persamaan regresi linear. Jumlah mol Titanium yang relatif tetap pada TS-1 dan xCuO/TS-1 menunjukkan bahwa struktur TS-1 tidak terpengaruh oleh adanya tembaga oksida yang berada pada permukaannya. Dengan demikian jumlah Ti yang terdapat dalam TS-1 tidak melebihi ketentuan ring maksimum Ti yang ditentukan yaitu 3 mol (%).

Karakterisasi Difraksi Sinar-X

Pola difraksi sinar-X TS-1, dan CuO/TS-1 hasil sintesis yang ditunjukkan pada Gambar 2, mempunyai puncak yang tinggi pada $2\theta = 7,92; 8,82; 23,09; 23,29; 23,68; \text{ dan } 23,92^\circ$. Puncak-puncak ini sesuai dengan hasil yang dipublikasikan oleh *International Zeolite Association* untuk pola difraksi ZSM-5 dengan tipe struktur MFI dan bentuk simetri orthorombik. Pada TS-1 juga mempunyai puncak difraksi tunggal pada $2\theta = 23,09; 23,29; 23,68; \text{ dan } 23,92^\circ$ yang merupakan puncak khas bentuk simetri orthorombik dari TS-1, puncak-puncak ini terbentuk karena titanium

telah berada dalam kerangka struktur TS-1. Keberadaan titanium yang terkoordinasi tetrahedral dalam kerangka struktur TS-1 inilah yang berperan sebagai sisi aktif katalis. Sebagai sisi aktif katalis, titanium yang terkoordinasi secara tetrahedral dalam kerangka TS-1 berada dalam keadaan terisolasi dengan matriks $[-Si-O-Ti-(OSi)_3]$, dan tidak berada dalam keadaan matriks Ti-O-Ti.

Puncak difraksi CuO kristalin hasil kalsinasi prekursor $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ pada suhu $550^\circ C$ selama 5 jam terdapat pada $2\theta = 35,4$, dan $38,6$ (Gambar 2), sedangkan pola difraksi sinar X dari CuO/TS-1 pada menunjukkan pola difraksi gabungan diantara CuO dan TS-1. Puncak difraksi CuO kristalin ditunjukkan oleh puncak difraksi pada $2\theta = 35,4$ dan $38,6^\circ$ mulai terlihat pada penambahan CuO 1 %. Hal ini menunjukkan bahwa tembaga oksida telah menutupi seluruh permukaan TS-1. Adanya CuO yang terimpregnasi pada TS-1 mengakibatkan berkurangnya kristalinitas TS-1, yang terlihat dari menurunnya intensitas puncak difragtogram pada $2\theta=23,09$ (Tabel 1). Penurunan puncak ini dapat disebabkan karena kandungan tembaga oksida (CuO), telah terdispersi pada permukaan dan menutupi seluruh permukaan TS-1.



Gambar 2. Difraktogram sinar-X CuO, TS-1, 1%CuO/TS-1, 2%CuO/TS-1, 4% CuO/TS-1 dan 8% CuO/TS-1

Tabel 1 menunjukkan pola difraksi dari keseluruhan katalis, pada katalis TS-1, dan x CuO/TS-1 yang masih menunjukkan karakteristik TS-1 berstruktur MFI yang tidak terpengaruh oleh adanya tembaga oksida pada permukaannya. Banyaknya loading CuO pada TS-1 hanya berpengaruh pada kristalinitas TS-1 yang semakin turun secara signifikan seiring dengan peningkatan jumlah CuO yang ditambahkan.

Tabel 1. Kristalinitas sampel TS-1, ZSM-5, dan XCuO/TS-1 (X = 1, 2, 4 dan 8%)

Kode Sampel Kode Sampel	Intensitas pada $r\ 2\theta =$ 23,092°, Cps	Kristalinitas (%)	Fase
TS-1	1414	100	MFI
1% CuO/TS-1	1406	99,43	MFI
2% CuO/TS-1	1362	96,32	MFI
4% CuO/TS-1	1274	90,10	MFI
8% CuO/TS-1	1218	86,14	MFI

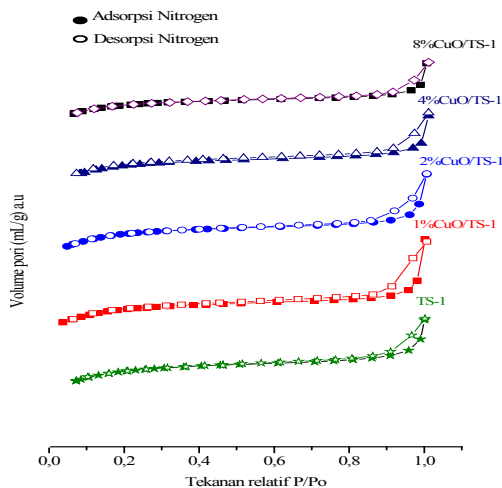
Adsorpsi Nitrogen

Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari semua sampel katalis TS-1 dan xCuO/TS-1 (x = 1, 2, 4 dan 8 (% massa)) ditunjukkan pada Gambar 3, menunjukkan pola adsorpsi-desorpsi N₂ yang serupa antara TS-1 dengan xCuO/TS-1. Pola ini menunjukkan adsorpsi nitrogen yang besar pada $P/P_0 = 0,0$ hingga tekanan 0,05. Kurva adsorpsi-desorpsi N₂ pada Gambar 3 juga menunjukkan kurva adsorpsi tipe I, yang merupakan tipe khas untuk padatan mikropori dan adsorpsi isoterm kimia. Adsorpsi nitrogen yang besar pada tekanan parsial 0-0,05 serta bentuk kurva tipe I pada TS-1 dan CuO/TS-1 menunjukkan bahwa material katalis hasil sintesis termasuk dalam ukuran mikropori.

Tabel 2. Luas permukaan spesifik BET pada sampel TS-1, dan x CuO/TS-1 (x = 1, 2, 4, dan 8 %)

Sampel	Luas permukaan (BET) m ² /g
TS-1	374
1% CuO/TS-1	354
2% CuO/TS-1	348
4% CuO/TS-1	328
8% CuO/TS-1	284

Tabel 2 menunjukkan luas permukaan katalis TS-1, dan xCuO/TS-1, yang diukur berdasarkan metode BET. Tabel tersebut menunjukkan bahwa luas permukaan katalis TS-1 antara 310 - 463 m²/g sesuai dengan [9] yang menunjukkan luas permukaan zeolit pada umumnya. Adanya CuO yang terimpregnasi pada permukaan TS-1 sangat berpengaruh terhadap luas permukaan katalis, dengan penurunan luas permukaan antara 1,69% - 13,41%. Penurunan luas permukaan pada xCuO/TS-1 disebabkan permukaan pori dari TS-1 telah diblokir oleh CuO.

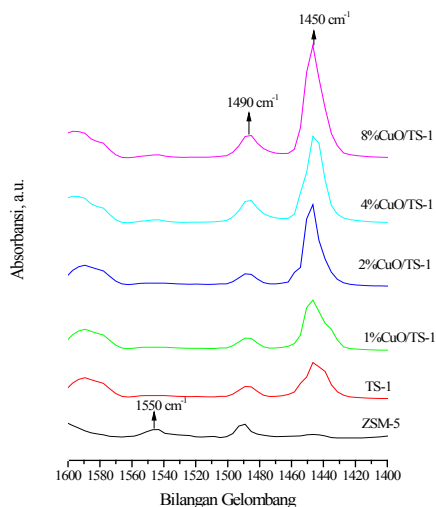


Gambar 3. Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N₂ dari TS-1 dan X CuO/TS-1

Uji Keasaman

Spektrum FTIR-piridin TS-1 dan xCuO/TS-1 yang memperlihatkan pita absorpsi pada bilangan gelombang di sekitar 1446 cm⁻¹ dan 1490 cm⁻¹ ditunjukkan pada Gambar 4. Pita serapan pada 1446-1450 cm⁻¹ menunjukkan adanya sisi asam Lewis, sedangkan pita serapan sekitar 1490 cm⁻¹ merupakan jumlah gabungan antara sisi asam Lewis dan sisi asam Brønsted Berdasarkan hasil analisis dengan FTIR menunjukkan TS-1 hanya mempunyai sisi asam Lewis dan tidak mempunyai sisi asam Brønsted, karena hanya memberikan serapan pada bilangan gelombang 1450 cm⁻¹ dan 1490 cm⁻¹, sedangkan pita serapan yang menunjukkan adanya asam Bronsted pada bilangan gelombang 1540 cm⁻¹ tidak diperoleh puncak. Puncak FTIR-piridin untuk TS-1 dan SO₄/TS-1 hanya muncul pada sisi asam Lewis. Sisi asam Lewis pada TS-1 muncul karena adanya atom titanium yang terkoordinasi secara tetrahedral dalam struktur kisi TS-1.

Penambahan tembaga oksida (CuO) pada permukaan TS-1 tidak menyebabkan munculnya asam Bronsted pada TS-1 tetapi meningkatkan sisi asam Lewis. Hal ini terlihat pada absorbansi sisi asam Lewis yang terus meningkat seiring dengan peningkatan jumlah loading CuO pada TS-1. Peningkatan sisi asam Lewis ini disebabkan karena CuO merupakan oksida logam yang hanya mempunyai sisi asam Lewis.



Gambar 4. Spektra inframerah adsorpsi piridin untuk sampel ZSM-5, TS-1 dan XCuO/TS-1 ($X = 1, 2, 4$ dan 8).

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Berdasarkan hasil pembahasan dapat ditarik kesimpulan bahwa TS-1 dan CuO/ TS-1 hasil sintesis dengan karakterisasi FTIR dan XRD menunjukkan karakteristik yang sama yaitu mempunyai struktur orthoromik dan br tipe MFI. Berdasarkan analisa BET diperoleh Luas permukaan yang semakin menurun dengan bertambahnya loading CuO pada TS-1. Berdasarkan analisis keasaman dengan adsorpsi piridin sisi asam lewis katalis TS-1 meningkat dengan bertambahnya loading CuO pada TS-1

DAFTAR PUSTAKA

- Yan, L., Hanging, Ge., Changjiang, Z., Jun, W., 2008, "Direct hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide over pyridine–heteropoly compounds" *Chemical Engineering Journal*, Vol. 145, hal 335–339
- Clerici, M.G. ,2001, "Aromatic Ring Hydroxylation Oxidation", in: Sheldon, R. A., Bekkum, H. V. (Eds.), "Fine Chemichals Through Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, hal. 538-549, Federal Republic of Germany.
- Jin, C., Li, G., Wang, X., Wang, Y., Zhao, L., Sun, D., 2008. "A Titanium Containing Micro/ Mesoporous Composite and its catalytic Performance in Oxidative Desulfurization", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 111, hal. 236-242.