



Terakreditasi: SK No.: 66b/DIKTI/Kep/2011  
Website : <http://ejournal.undip.ac.id/index.php/reaktor/>

Reaktor, Vol. 16 No. 1, Maret Tahun 2016, Hal. 41-47

## Amoksimasi Sikloheksanon dengan Katalis $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$ menggunakan Hidrogen Peroksida sebagai Agen Pengoksidasi

Rakhmadi Harsayanto<sup>1)</sup>, Imroatul Qoniah<sup>1,2)</sup>, Ratna Ediaty<sup>1)</sup>, dan Didik Prasetyoko<sup>1,\*)</sup>

<sup>1)</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Sukolilo, Surabaya, 60111, Telp (031) 5943353, Fax (031) 5928314, Indonesia

<sup>2)</sup>Jurusan Teknik Lingkungan, Universitas Islam Indonesia, Jl. Kaliurang Km. 14.5, Sleman 55584, Yogyakarta, Indonesia

<sup>\*)</sup>Corresponding author: [didikp@chem.its.ac.id](mailto:didikp@chem.its.ac.id)

### Abstract

**AMMOXIMATION OF CYCLOHEXANONE OVER Mo-IMPREGNATED TITANIUM SILICALITE USING HYDROGEN PEROXIDE AS AN OXIDANT.** *Ammoximation of cyclohexanone reaction using 1% $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$  catalyst have been made with hydrogen peroxide as an oxidant. Reaction carried out with the batch method using methanol and acetonitrile as solvent. Reaction products analyzed using gas chromatography. The 1% $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$  catalyst shows the highest activity than the TS-1. The increased of 1%  $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$  catalytic activity due to hydrophilicity properties higher than TS-1. Reaction using methanol shows the highest activity compared with reactions using acetonitrile. The optimum calcination temperature for 1% $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$  catalyst to gives the highest activity is 400 °C.*

**Keywords:** *ammoximation of cyclohexanone; TS-1; 1%  $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$*

### Abstrak

*Amoksimasi sikloheksanon menggunakan katalis 1%  $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$  telah dilakukan dengan menggunakan hidrogen peroksida sebagai agen pengoksidasi. Reaksi dilakukan dengan metode batch menggunakan pelarut metanol dan asetonitril. Produk reaksi dianalisis dengan kromatografi gas. Katalis 1%  $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$  menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih tinggi daripada katalis TS-1. Peningkatan aktivitas katalitik 1%  $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$  dikarenakan sifat hidrofilisitasnya lebih tinggi dibandingkan TS-1. Reaksi katalisis yang menggunakan pelarut metanol memberikan aktivitas katalitik lebih tinggi daripada reaksi yang menggunakan pelarut asetonitril. Suhu kalsinasi paling optimum pada katalis 1%  $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$  untuk memberikan aktivitas katalitik tertinggi adalah 400°C.*

**Kata kunci:** *amoksimasi sikloheksanon; TS-1; 1%  $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$*

**How to Cite This Article:** Harsayanto, R., Qoniah, I., Ediaty, R., dan Prasetyoko, D., (2016), Amoksimasi Sikloheksanon dengan Katalis  $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$  menggunakan Hidrogen Peroksida sebagai Agen Pengoksidasi, Reaktor, 16(1), 41-47, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.16.1.41-47>

### PENDAHULUAN

Sikloheksanon oksim merupakan material penting dalam industri karena digunakan untuk menghasilkan kaprolaktam. Kaprolaktam adalah bahan dasar untuk pembuatan nilon-6 dan plastik.

Sekitar 90% produksi kaprolaktam digunakan sebagai bahan nilon-6, karpet, dan perkakas rumah. Sepuluh persen sisanya digunakan untuk pembungkus kabel, pengemas makanan, serta produk lain (NCI, 1985). Banyaknya penggunaan nilon-6 menyebabkan

permintaan nilon-6 di pasar dunia meningkat dari tahun ke tahun mencapai sekitar 3,6 milyar ton pada tahun 1998 (Ichihashi dan Sato, 2001).

Amoksimasi sikloheksanon menjadi sikloheksanon oksim merupakan reaksi antara sikloheksanon dan hidrosilamin sulfat. Reaksi tersebut merupakan reaksi nonkatalitik yang mempunyai beberapa kelemahan, antara lain: produksi oksim melalui banyak tahap sehingga memerlukan waktu yang lama dan biaya produksi yang tinggi, serta menghasilkan ammonium sulfat sebagai produk samping yang dapat menyebabkan masalah pada lingkungan (Armor dkk., 1981). Dalam rangka mengatasi permintaan nilon-6 di pasaran dunia yang semakin meningkat, serta menanggulangi kelemahan dari reaksi nonkatalitik, para peneliti mengembangkan metode-metode baru untuk meningkatkan produksi sikloheksanon oksim melalui proses yang ramah terhadap lingkungan.

Tvaruzkova dkk. pada 1993 melaporkan penggunaan logam Ti yang digabung dengan berbagai pendukung: Ti,Na-ZSM5; Ti,Na-USY; Ti,Na-erinite; dan Ti,Na-zeolit sebagai katalis dalam reaksi amoksimasi sikloheksanon. Amoksimasi sikloheksanon juga telah dilakukan dengan SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (Tatsumi dan Jappar, 1996), silika amorf dan titanium silikat berpendukung (Prasad dan Vashits, 1997), serta reaksi bukan redoks (Fornasari dan Trifiro, 1998). Enichem (Taramasso dkk., 1983), mengembangkan proses katalitik dengan menggunakan TS-1 untuk reaksi amoksimasi sikloheksanon menjadi sikloheksanon oksim. Struktur TS-1 mirip dengan zeolit yaitu sama-sama memiliki struktur MFI. Zeolit mengandung atom Si, Al, dan Ti, sedangkan TS-1 hanya mengandung atom Si dan Ti.

TS-1 diketahui dapat mengkatalisis berbagai jenis campuran organik dengan menggunakan hidrogen peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sebagai agen pengoksidasi (oksidan) dan bersifat ramah lingkungan karena hanya menghasilkan air sebagai produk samping (Roffia dkk., 1990). Zeolit TS-1 juga menunjukkan daya kerja yang sangat bagus terhadap berbagai macam proses oksidasi selektif hidrokarbon dengan menggunakan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai oksidan dan mempunyai aktivitas dan selektivitas yang tinggi terhadap sikloheksanon oksim (Yang dkk., 2007).

Selain keunggulan-keunggulan yang dimilikinya, TS-1 juga memiliki kelemahan yaitu sifatnya yang hidrofob dan sedikit sekali sifat hidrofiliknya (Liu dkk., 2004). Mekanisme reaksi katalitik pada katalis TS-1 dengan menggunakan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diawali oleh adsorpsi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pada permukaan katalis membentuk spesies intermediet yaitu kompleks Ti-perokso, kemudian diikuti adsorpsi substrat pada katalis dengan kompleks Ti-perokso tersebut dan menghasilkan produk reaksi (Liu dkk., 2007; Bonino dkk., 2004). Sifat hidrofilik katalis dapat meningkatkan kecepatan adsorpsi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang bersifat hidrofilik pada permukaan katalis, sehingga produk

lebih cepat terbentuk (Nur dkk., 2004; Prasetyoko dkk., 2005).

Hidrofilitas katalis dapat ditingkatkan melalui modifikasi katalis menggunakan oksida logam transisi, dikarenakan adanya peningkatan sifat keasaman. Sisi keasaman dapat ditemukan pada beberapa logam transisi, namun sisi asam Bronsted hanya ditemukan pada oksida logam V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, dan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kung, 1989). Penambahan oksida logam dapat meningkatkan sifat hidrofilik TS-1 sehingga akan meningkatkan laju reaksi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dengan TS-1 membentuk Ti-perokso, yang pada akhirnya akan menghasilkan produk sikloheksanon oksim dalam waktu yang lebih singkat.

Katalis TS-1 telah dimodifikasi menggunakan oksida logam yaitu MoO<sub>3</sub> dan diteliti sifat permukaannya (Fahriyati, 2008). Katalis TS-1 yang telah dimodifikasi MoO<sub>3</sub> diaplikasikan pada reaksi hidrosilasi fenol dan diuji aktivitas katalitiknya (Indrayani dan Prasetyoko, 2008). Indrayani dan Prasetyoko (2008) melaporkan bahwa aktivitas katalitik yang paling baik adalah pada 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1. Reaksi amoksimasi sikloheksanon juga telah dilakukan oleh Lin dkk. (2014) dan Dong dkk. (2015) masing-masing menggunakan TS-1 hierarkis dan TS-1 dalam mikroreaktor. Berdasarkan pendekatan yang telah dilakukan pada penelitian sebelumnya, penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aplikasi katalis TS-1 termodifikasi MoO<sub>3</sub> pada reaksi amoksimasi sikloheksanon. Penggunaan katalis TS-1 termodifikasi MoO<sub>3</sub> diharapkan dapat meningkatkan kecepatan pembentukan produk sikloheksanon oksim.

## METODE PENELITIAN

### Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: neraca analitis, kondensor refluks, labu bulat, gelas beaker, plat pemanas, penangas minyak, pengaduk magnetik, pipet tetes, botol ampul, aluminium foil, termometer, dan instrumen kromatografi gas merk Agilent seri 6890, serta spektroskopi massa yang terintegrasi dengan kromatografi gas (KG-SM).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu: TEOS (tetraetil ortosilikat, Merck, 98%), TEOT (tetraetil ortotitanat, Merck, 95%), n-propanol, TPAOH (Tetrapropilamonium hidroksida, Merck, 40% TPAOH dalam air), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (hidrogen peroksida, Merck, 30%), sikloheksanon (Merck, PA), amonium hidroksida (Merck, 32%), metanol (Merck, PA), dan asetonitril (Merck, PA).

### Penyiapan Katalis

Katalis TS-1 : TS-1 (1% mol titanium) disintesis menurut prosedur yang didapat dari paten (Taramasso dkk., 1983). TEOS diletakkan dalam beaker dan diaduk. TEOT dalam n-propanol ditambahkan dengan cepat ke dalam TEOS. Beaker ditutup dengan aluminium foil untuk mencegah terjadinya hidrolisis. Campuran diaduk selama 30

menit pada suhu ruang kemudian didinginkan. TPAOH yang digunakan sebagai templat, juga didinginkan sampai temperatur 0°C. Setelah beberapa menit, TPAOH ditambahkan perlahan-lahan pada campuran TEOS dan TEOT. Ketika penambahan selesai, campuran dipanaskan pada temperatur antara 80-90°C selama 4 jam. Air destilasi ditambahkan untuk menaikkan volume campuran hingga 127 mL. Campuran dimasukkan dalam 300 mL reaktor dan dipanaskan pada temperatur 175°C dalam keadaan diam selama 4 hari. Setelah proses pendinginan mendadak, zat disentrifugasi dan dicuci dengan air destilasi berlebih. Padatan yang diperoleh, dikeringkan pada temperatur 100°C selama satu malam.

Katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 disiapkan dengan metode impregnasi, yaitu TS-1 dimasukkan dalam larutan ammonium molibdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) yang diperoleh dengan melarutkan amonium molibdat dalam air destilasi. Campuran TS-1 dalam larutan amonium molibdat tersebut diaduk dengan pengaduk magnet dan ditutup selama 3 jam, campuran dipanaskan pada temperatur 80-90°C untuk menguapkan air. Padatan yang diperoleh kemudian dikeringkan pada temperatur 100°C selama 24 jam dan dikalsinasi pada temperatur 400, 500, dan 600°C selama 5 jam (Farika dan Prasetyoko, 2009).

### Uji Aktivitas Katalitik

Uji aktivitas katalitik dilakukan terhadap katalis MoO<sub>3</sub>/TS-1 maupun TS-1 sebagai pembanding melalui reaksi amoksimasi sikloheksanon dengan metode *batch*. Reaksi amoksimasi sikloheksanon dilakukan dengan mengikuti metode Song dkk. (2006). Pelarut yang digunakan adalah metanol (bersifat protik) dan asetonitril (bersifat aprotik) untuk mengetahui pengaruh pelarut terhadap aktivitas katalitik. Reaksi dilakukan dalam labu bulat 50 mL yang dihubungkan dengan kondensor refluks dan plat pemanas.

Setiap eksperimen menggunakan 0,15 gram katalis yang ditambahkan pada campuran 20 mmol sikloheksanon dan 10 mL pelarut dalam labu bulat 50 mL. Amonium hidroksida dan hidrogen peroksida juga ditambahkan dalam campuran masing-masing sebanyak 24 mmol. Campuran distirer dengan kecepatan 200 rpm selama 4 jam pada suhu 75°C. Setiap 1, 2, dan 4 jam, sampel diambil untuk diuji dengan kromatografi gas detektor ionisasi nyala (*FID*, *Flame Ionization Detector*) menggunakan nitrobenzena sebagai standart internal dengan kolom nonpolar HP-5 5% Fenil metil siloksan.

Data yang didapatkan adalah luas area dari puncak sikloheksanon oksim (produk) pada kromatogram. Berdasarkan data tersebut, rasio luas area puncak sikloheksanon oksim terhadap luas area puncak nitrobenzena sebagai standart internal dapat dihitung. Jumlah produk pada masing-masing reaksi 1, 2, dan 4 jam analog dengan rasio luas puncak produk terhadap standar. Perhitungannya dapat dilihat pada rumus di bawah ini :

$$\text{rasio produk/standar} = \frac{\text{luas puncak produk}}{\text{luas puncak standar}} \quad (1)$$

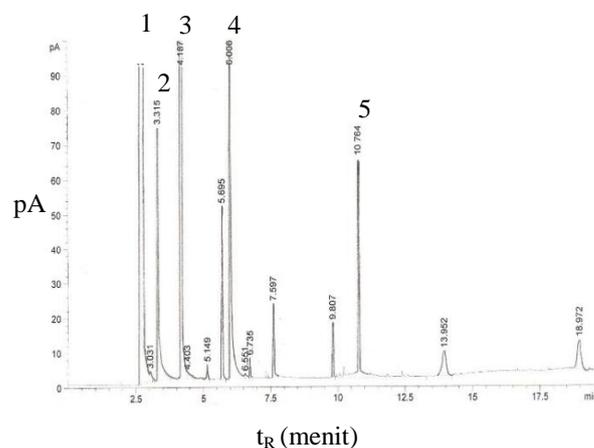
Selanjutnya kurva rasio luas puncak produk/standar dibuat terhadap waktu reaksi.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini menggunakan katalis TS-1 yang telah disintesis dengan metode Taramasso dkk. (1983), sedangkan katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 telah disiapkan dengan metode impregnasi ammonium molibdat pada TS-1, yang dilanjutkan pengeringan pada suhu 100°C dan kalsinasi pada suhu 400, 500, dan 600°C selama 5 jam.

### Hasil Uji Aktivitas Katalitik

Gambar 1 menunjukkan contoh kromatogram dari reaksi amoksimasi sikloheksanon menggunakan katalis TS-1 dengan pelarut metanol. Kromatogram ini menunjukkan lima puncak utama pada t<sub>R</sub> = 2,714; 3,315; 4,187; 6,008; dan 10,764 menit.



Gambar 1. Kromatogram hasil reaksi amoksimasi sikloheksanon menggunakan katalis TS-1. Puncak 1=metanol, 2=piridin, 3=sikloheksanon, 4=nitrobenzena, 5=sikloheksanon oksim

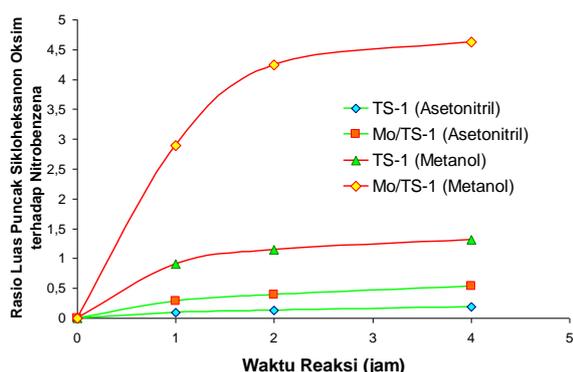
Hasil kromatogram dari reaksi yang menggunakan katalis TS-1 maupun 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 menunjukkan konsistensi kemunculan kelima puncak utama tersebut walaupun dengan luas puncak yang berbeda-beda. Hal ini berarti bahwa masing-masing katalis mempunyai aktivitas katalitik yang berbeda terkait dengan karakteristik masing-masing katalis serta pelarut yang digunakan dalam reaksi. Puncak pertama pada t<sub>R</sub> = 2,714 menunjukkan puncak dari pelarut metanol. Standar internal yang digunakan dalam KG ditunjukkan oleh puncak kedua dan keempat pada t<sub>R</sub> = 3,315 dan t<sub>R</sub> = 6,008 yaitu piridin dan nitrobenzena. Reaktan sikloheksanon yang masih tersisa ditunjukkan oleh puncak ketiga pada t<sub>R</sub> = 4,187, sedangkan produk sikloheksanon oksim ditunjukkan oleh puncak kelima pada t<sub>R</sub> = 10,764.

Puncak-puncak lain yang muncul pada kromatogram dimungkinkan adalah produk samping amoksimasi sikloheksanon seperti asetamida, 2-

sikloheksen-1-on, nitrosikloheksana, dan metoksisikloheksana. Adanya produk samping amoksimasi sikloheksanon ini juga dilaporkan Ichihasi dan Sato (2001). Produk samping yang ada diduga terproduksi melalui reaksi nonkatalitik dan sisi aktif titanium dalam katalis TS-1 tidak terlibat dalam pembentukan produk samping tersebut. Hal ini berarti bahwa terjadi kompetisi antara reaksi amoksimasi sikloheksanon yang dikatalisis TS-1, dengan reaksi nonkatalitik yang menghasilkan produk samping (Ichihasi dan Sato, 2001). Menurut Solomons (1996), hidrogen peroksida dimungkinkan untuk membentuk radikal HO $\cdot$ . Radikal ini akan membentuk H<sub>2</sub>O menggunakan H- $\alpha$  dari sikloheksanon membentuk 2-sikloheksen-1-on. Proses homolisis hidrogen peroksida dimungkinkan turut berperan dalam pembentukan metoksisikloheksana, sedangkan nitrosikloheksana diduga berasal dari substitusi nukleofilik.

### Pengaruh Katalis

Grafik rasio luas puncak terhadap waktu reaksi ditunjukkan pada Gambar 2. Pada awal reaksi, yaitu t=0 jam, produk sikloheksanon oksim masih belum dihasilkan. Namun, pada jam pertama telah dihasilkan produk sikloheksanon oksim berdasarkan munculnya puncak sikloheksanon oksim pada kromatogram. Reaksi yang menggunakan katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 memberikan pertambahan produk reaksi yang lebih banyak daripada TS-1. Hal tersebut terlihat dari besarnya rasio antara luas puncak sikloheksanon oksim dengan luas puncak nitrobenzena. Pertambahan produk dari katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 dibandingkan dengan pertambahan produk dari katalis TS-1 dalam pelarut metanol dan asetonitril adalah masing-masing 3,19 dan 2,99 kali.



Gambar 2. Rasio luas puncak sikloheksanon oksim terhadap nitrobenzena pada reaksi ke-0, 1, 2, dan 4 jam. Kondisi reaksi: Katalis TS-1 dan 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 yang dikalsinasi pada suhu 500°C.

Tiap katalis memberikan pertambahan produk setiap jamnya. Produk reaksi terus bertambah hingga akhir jam keempat. Untuk reaksi yang menggunakan pelarut metanol, pertambahan produk dari katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 adalah 3,52 kali daripada pertambahan

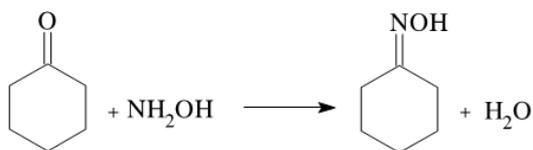
produk katalis TS-1, sejak jam pertama reaksi. Sedangkan untuk reaksi yang menggunakan pelarut asetonitril, pertambahan produk dari katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 adalah 2,75 kali dibandingkan pertambahan produk dari katalis TS-1. Pertambahan produk reaksi yang menggunakan katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 terlihat signifikan apabila dibandingkan dengan reaksi yang menggunakan katalis TS-1. Dengan kata lain, katalis TS-1 dengan penambahan 1% MoO<sub>3</sub> mempunyai aktivitas katalitik yang lebih tinggi daripada TS-1 tanpa penambahan MoO<sub>3</sub>. Hal ini sesuai dengan penelitian Nur dkk. (2004) dan Prasetyoko dkk. (2009), dimana keberadaan oksida logam MoO<sub>3</sub> pada katalis TS-1 memberikan sisi asam yang mampu meningkatkan sifat hidrofilisitas katalis sehingga adsorpsi reaktan pada katalis menjadi lebih cepat.

Perbedaan aktivitas katalitik 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 dengan TS-1 tanpa penambahan 1% MoO<sub>3</sub> terkait dengan sifat katalis TS-1 maupun MoO<sub>3</sub>. MoO<sub>3</sub> adalah oksida logam yang mampu memberikan sisi asam Lewis maupun Brønsted sebagaimana yang telah dilaporkan Kung (1989). Sifat oksida logam ini mampu mengatasi salah satu sifat katalis TS-1 yaitu keasaman Brønstednya yang lemah. Yang dkk. (2007) telah meneliti bahwa keasaman Brønsted dari TS-1 sangat lemah sehingga tidak dapat terdeteksi oleh sinyal <sup>1</sup>H MAS NMR dan absorpsi N<sub>2</sub> piridin. Sisi lemahnya asam Brønsted baru dapat terdeteksi menggunakan <sup>31</sup>P MAS NMR dengan terbentuknya kompleks [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P-H]<sup>+</sup>. Hal senada terkait lemahnya sisi asam Brønsted juga pernah dilaporkan Indrayani dan Prasetyoko (2008). Maka, dengan penambahan MoO<sub>3</sub> pada katalis TS-1 akan meningkatkan keasaman katalis, baik sisi asam Lewis maupun Brønsted.

Peningkatan keasaman katalis ini mampu mengurangi sifat hidrofob katalis dan meningkatkan sifat hidrofiliknya. Liu dkk. (2004) mengutarakan bahwa katalis TS-1 memiliki kelemahan yaitu sifatnya yang hidrofob dan sedikit sekali sifat hidrofiliknya (Liu dkk., 2004). Sifat yang hidrofob ini menyebabkan mekanisme reaksi katalitik yang diawali dengan adsorpsi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pada permukaan katalis membentuk spesies intermediet yaitu kompleks Ti-perokso sebagaimana yang diutarakan Bonino dkk. (2004), tidak berlangsung secara optimal. Dengan meningkatnya keasaman katalis, maka sifat hidrofilisitasnya juga akan meningkat. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Farika dan Prasetyoko (2009).

Sifat katalis TS-1 yang lebih hidrofil setelah penambahan oksida MoO<sub>3</sub> akan mempercepat adsorpsi oksidan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang juga bersifat hidrofil. Dengan demikian, pembentukan spesies intermediet Ti-perokso juga berlangsung cepat. Ti-perokso merupakan kunci pembentukan produk sikloheksanon oksim. Amonia akan teroksidasi menjadi hidroksilamin pada sisi aktif Ti-perokso. Kemudian, hidroksilamin akan bereaksi dengan sikloheksanon membentuk sikloheksanon oksim. Mekanisme ini sesuai dengan yang diutarakan Bars dkk. (1996), serta

Ichihasi dan Sato (2001) yang disebut sebagai jalur hidroksilamin. Dengan semakin cepatnya pembentukan Ti-perokso, maka produk sikloheksanon oksim juga makin cepat terbentuk (Gambar 3).



Gambar 3. Reaksi sikloheksanon dengan hidroksilamin menghasilkan sikloheksanon oksim

### Pengaruh Pelarut

Pengaruh pelarut pada aktivitas katalis dapat diamati melalui perubahan warna larutan. Reaksi yang menggunakan pelarut metanol menunjukkan perubahan warna larutan dari tidak berwarna menjadi kecoklatan. Perubahan warna coklat ini menjadi semakin tua seiring lamanya waktu reaksi. Reaksi yang menggunakan katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 menunjukkan perubahan warna yang lebih cepat daripada reaksi dengan katalis TS-1. Warna coklat telah tampak pada waktu reaksi 1 jam untuk reaksi dengan 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1, sedangkan untuk reaksi dengan TS-1 warna coklat baru nampak ketika waktu reaksi 1,5 jam. Hal ini menunjukkan bahwa produk reaksi lebih cepat terbentuk pada reaksi dengan katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1.

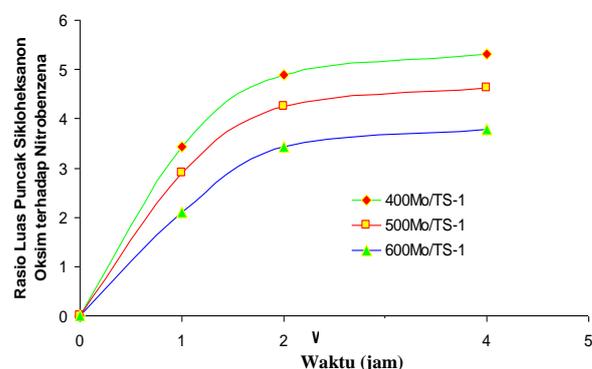
Reaksi yang menggunakan pelarut asetonitril juga menunjukkan perubahan warna, namun tidak secepat reaksi dengan pelarut metanol, yaitu kuning kecoklatan. Hal ini mengindikasikan bahwa produk reaksi dengan pelarut metanol lebih banyak dan lebih cepat terbentuk daripada dengan pelarut asetonitril. Hal senada juga telah dilaporkan Song dkk. (2006). Reaksi dengan katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 yang menggunakan pelarut asetonitril memberikan rasio sikloheksanon oksim terhadap nitrobenzena lebih kecil daripada reaksi yang menggunakan pelarut metanol. Hal serupa juga tampak pada reaksi dengan katalis TS-1. Hasil ini mengindikasikan bahwa pelarut metanol yang digunakan dalam reaksi memberikan aktivitas katalis yang lebih tinggi daripada pelarut asetonitril.

Produk sikloheksanon oksim lebih banyak dihasilkan jika reaksi dilakukan menggunakan pelarut metanol. Hal ini berkaitan dengan interaksi yang terjadi antara pelarut protik dengan sisi aktif pada TS-1. Hidrogen peroksida berinteraksi dengan Ti-O-Si dalam *framework* menghasilkan TiOOH dan SiOH. Adanya metanol sebagai pelarut mengakibatkan TiOOH dan SiOH terkoordinasi pada pusat aktif membentuk membentuk cincin lingkaran 5 melalui ikatan hidrogen yang terjadi antara metanol dengan spesies okso-titanium (Liu dkk., 2006). Spesies okso-titanium diduga menjadi kompleks spesi aktif pada reaksi yang dikatalisis oleh TS-1 (Bonino dkk., 2004). Molekul pelarut yang terkoordinasi dengan dengan pusat Ti meningkatkan keasaman TiOOH (Atoguchi and Yao, 2001). TiOOH yang merupakan hasil

hidrolisis dari Ti-O-Si lebih cepat terbentuk dengan menggunakan pelarut metanol.

### Pengaruh Suhu Kalsinasi 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1

Pengaruh suhu kalsinasi terhadap aktivitas katalitik 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 dapat dijelaskan dari hasil reaksi amoksimasi sikloheksanon dari katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 yang dikalsinasi pada suhu 400, 500, dan 600°C (selanjutnya berturut-turut ditulis 400MoO<sub>3</sub>/TS-1, 500MoO<sub>3</sub>/TS-1, dan 600MoO<sub>3</sub>/TS-1). Pelarut yang digunakan adalah metanol karena memberikan aktivitas tertinggi dibandingkan dengan pelarut asetonitril. Gambar 4 menunjukkan kurva rasio luas puncak sikloheksanon oksim dan nitrobenzena terhadap waktu reaksi pada variasi suhu kalsinasi.



Gambar 4. Hasil reaksi menggunakan katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 yang terkalsinasi dengan suhu berbeda

Gambar 4 menunjukkan bahwa pada awal reaksi atau jam ke-0, tiap katalis masih belum menghasilkan sikloheksanon oksim. Namun, pada jam ke-1 sikloheksanon oksim telah dihasilkan pada tiap katalis. Katalis 400 MoO<sub>3</sub>/TS-1 memberikan hasil tertinggi berdasarkan besarnya rasio luas puncak sikloheksanon oksim terhadap nitrobenzena. Besarnya rasio tersebut dari katalis 400 MoO<sub>3</sub>/TS-1, 500 MoO<sub>3</sub>/TS-1, dan 600 MoO<sub>3</sub>/TS-1 berturut-turut adalah 3,43; 2,89; dan 2,09 (Tabel 1). Produk sikloheksanon oksim terus bertambah hingga akhir jam ke-4. Besarnya pertambahan produk jam ke-4 dari katalis 400 MoO<sub>3</sub>/TS-1, 500 MoO<sub>3</sub>/TS-1, dan 600 MoO<sub>3</sub>/TS-1 dibandingkan produk jam ke-1 reaksi adalah 1,54; 1,59; dan 1,80 kali. Walaupun demikian, jumlah sikloheksanon oksim pada reaksi dengan katalis 400 MoO<sub>3</sub>/TS-1 adalah paling banyak dibandingkan reaksi dengan katalis 500 MoO<sub>3</sub>/TS-1 dan 600 MoO<sub>3</sub>/TS-1. Rasio luas puncak sikloheksanon oksim terhadap nitrobenzena pada akhir jam ke-4 adalah berturut-turut 5,34; 4,62; dan 3,78. Dengan demikian, katalis 400 MoO<sub>3</sub>/TS-1 memiliki aktivitas katalitik tertinggi daripada katalis 500 MoO<sub>3</sub>/TS-1 dan 600 MoO<sub>3</sub>/TS-1. Selain itu, semakin tinggi suhu kalsinasi, maka aktivitas katalitiknya semakin menurun.

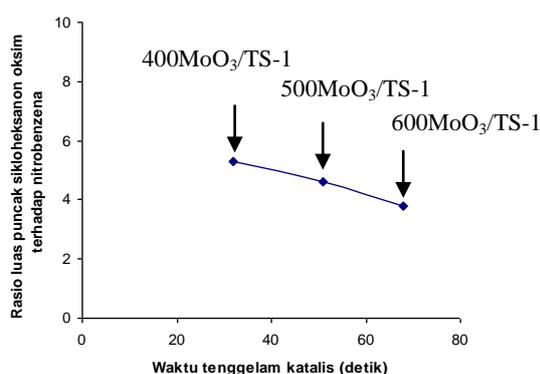
Penurunan aktivitas katalitik seiring kenaikan suhu kalsinasi disebabkan karena katalis semakin tidak hidrofil. Penurunan hidrofilisitas ini telah diutarakan oleh Farika dan Prasetyoko (2009). Katalis

400 MoO<sub>3</sub>/TS-1 adalah katalis yang paling hidrofil dibandingkan katalis 500 MoO<sub>3</sub>/TS-1 dan 600 MoO<sub>3</sub>/TS-1. Hidrofilisitas ini diketahui dari waktu tenggelamnya katalis dalam sistem dua fasa air dan xilena. Semakin tinggi suhu kalsinasi menyebabkan MoO<sub>3</sub> akan mengalami aglomerasi sehingga interaksi yang terjadi antarpartikel MoO<sub>3</sub> pada permukaan TS-1 kurang baik. Oleh karena itu, semakin meningkatnya suhu kalsinasi, daya serap katalis terhadap air semakin menurun. Dengan kata lain, katalis menjadi semakin hidrofob.

Tabel 1. Rasio luas puncak sikloheksanon oksim terhadap nitrobenzena dengan variasi suhu kalsinasi katalis

No.	Katalis	rasio luas puncak sikloheksanon oksim terhadap nitrobenzena pada jam ke-	
		1	4
		1	400 MoO <sub>3</sub> /TS-1
2	500 MoO <sub>3</sub> /TS-1	2,89	4,62
3	600 MoO <sub>3</sub> /TS-1	2,09	3,78

Korelasi antara aktivitas katalitik dengan hidrofilisitas katalis dapat dilihat pada Gambar 5. Gambar 5 didapatkan dengan mengombinasikan data hidrofilisitas katalis dengan rasio luas puncak sikloheksanon oksim terhadap nitrobenzena pada jam ke-4 dalam Gambar 4. Waktu tenggelamnya katalis dalam sistem dua fasa menggambarkan hidrofilisitas katalis, sedangkan rasio luas puncak sikloheksanon oksim terhadap nitrobenzena menggambarkan aktivitas katalis.



Gambar 5. Korelasi antara aktivitas katalitik dengan hidrofilisitas katalis

Berdasarkan Gambar 5. terlihat bahwa semakin hidrofil katalis yang ditunjukkan dengan waktu tenggelam katalis yang lebih cepat, maka semakin tinggi aktivitas katalitiknya. Hidrofilisitas katalis berpengaruh terhadap aktivitas katalitik. Jika katalis semakin hidrofil, maka pembentukan spesi aktif Ti-perokso juga semakin cepat sehingga produk juga lebih cepat terbentuk. Hal inilah yang menyebabkan katalis 400 MoO<sub>3</sub>/TS-1 memiliki aktivitas katalitik

tertinggi dibandingkan dengan katalis yang dikalsinasi dengan suhu yang lebih tinggi.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil yang didapatkan dalam penelitian ini dapat disimpulkan bahwa aktivitas katalitik 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 lebih tinggi dari TS-1. Penambahan MoO<sub>3</sub> dapat meningkatkan sifat hidrofilisitas katalis. Penggunaan metanol memberikan aktivitas katalitik yang lebih tinggi daripada asetonitril. Sifat metanol yang protik mampu mempercepat pembentukan kompleks spesi aktif pada reaksi katalisis. Katalis yang dikalsinasi pada suhu 400°C dapat memberikan aktivitas katalitik tertinggi. Semakin tinggi suhu kalsinasi, aktivitas katalitiknya semakin menurun. Kondisi reaksi amoksimasi sikloheksanon yang paling optimum didapatkan dengan menggunakan katalis 1% MoO<sub>3</sub>/TS-1 yang dikalsinasi pada suhu 400°C, serta pelarut metanol. Reaksi ini menghasilkan rasio luas puncak sikloheksanon oksim terhadap nitrobenzena sebesar 5,34.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi yang telah mendukung dana penelitian ini melalui Hibah Kompetensi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Armor, J.N., Carlson, E.J., Soled, S., Conner, W.C., Laverick, A., DeRites, B., and Gates, W., (1981), Ammoximation II: Catalysts for the Ammoximation of Cyclohexanone, *Journal of Catalysis*, 1, pp. 84-91.
- Atoguchi, T. and Yao, S., (2001), Phenol oxidation over titanasilicalite-1: Experimental and DFT study of solvent, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 176, pp. 173-178.
- Bars, J., Dakka, K., and Sheldon, R.A., (1996), Ammoximation of cyclohexanone and hydroaromatic ketones over titanium molecular sieves, *Applied Catalysis: General*, 136, pp. 69-80.
- Bonino, F., Damin, A., Ricchiardi, G., Ricci, M., Spano, G., D'Aloisio, R., Zecchina, A., Lamberti, C., Prestipino, C., and Bordiga, S., (2004), Ti-Peroxo species in the TS-1/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O system, *Journal Physical Chemistry*, 108, pp.3573-3583.
- Dong, C., Wang, K., Zhang, J.S., and Luo, G.S., (2015), Reaction kinetics of cyclohexanone ammoximation over TS-1 catalyst in a microreactor, *Chemical Engineering Science*, 126, pp. 633-640.
- Fahriyati, D.A., (2008), Struktur dan Sifat Permukaan Katalis MoO<sub>3</sub>/TS-1, *Tesis*, Program Magister Jurusan Kimia ITS, Surabaya
- Farika, A. and Prasetyoko, D., (2009), The effect of calcination temperature MoO<sub>3</sub>/TS-1 catalyst,

*Proceeding International Conference on Materials and Metallurgical Technology (ICOMMET) 2009*, pp. IM 96 -100.

Fornasari, G. and Trifiro, F., (1998), Oxidation with no-redox oxides: ammoximation of cyclohexanone on amorphous silicas, *Catalysis Today*, 41, pp. 443-455

Ichihashi, H. and Sato, H., (2001), The development of new heterogeneous catalytic processes for the production of  $\epsilon$ -caprolactam, *Applied Catalysis A*: 221, pp. 359-366.

Indrayani, S. and Prasetyoko, D., (2008), Synthesis and characterization of low loading  $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$  catalyst, *IPTEK, The Journal for Technology and Science*, 19 (4), pp. 95-99.

Kung, H.H., (1989), *Transition metal oxides: Surface chemistry and catalysis, study surface science and catalysis*, Elsevier, New York.

Lin, J., Xin, F., Yang, L., and Zhuang, Z., (2014), Synthesis, characterization of hierarchical TS-1 and its catalytic performance for cyclohexanone ammoximation, *Catalysis Communication*, 45, pp. 104-108.

Liu, X., Wang, X., Guo, X., and Li, G., (2004), Effect of solvent on the propylene epoxidation over TS-1 catalyst, *Catalysis Today*, 93-95, pp. 505-509.

Liu, H., Lu, G., Guo, Y., Guo, Y., and Wang, J., (2006), Chemical kinetics of hydroxylation of phenol catalyzed by TS-1/Diatomite in fixed-bed reactor, *Chemistry Engineering Journal*, 116, pp. 179-186.

Liu, Y., Ma, X., Wang, S., and Gong, J., (2007), The nature of surface acidity and reactivity of  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  and  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  for transesterification of dimethyl oxalate with phenol: A comparative investigation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, pp. 125-134.

National Cancer Institute (NCI), (1985), *Summary of data for chemical selection: cyclohexanone oxime. prepared for NCI by tracor jitco/technical resources under contract NO1-CP-41003*, NCI, New York.

Nur, H., Prasetyoko, D., Ramli, Z., and Endud, S., (2004), Sulfation: A simple method to enhance the catalytic activity of TS-1 in epoxidation of 1-octene with aqueous hydrogen peroxide, *Catalysis Communications*, 5, pp. 725-728.

Prasad, R. and Vashist, S., (1997), Amoximation of cyclohexanone by nitric oxide and ammonia: One step process for synthesis of polycaprolactam, *Journal of Catalysis*, 161, pp. 373-376.

Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud, S., and Nur, H., (2005), Enhancement of catalytic activity of titanosilicalite-1 – sulfated zirconia combination towards epoxidation of 1-Octene with aqueous hydrogen peroxide, *Reaction and Kinetic Catalyst Letter*, 86, pp.83-89.

Prasetyoko, D., Fansuri, H., Ramli, Z., Endud, S., and Nur, H., (2009), Tungsten oxides-containing titanium silicalite for liquid phase epoxidation of 1-octene with aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *Catalysis Letter*, 12, pp. 177-182.

Roffia, P., Leofanti, G., Cesana, A., Mantegazza, M., Padovan, M., Petrini, G., Tonti, S., and Gervasutti, P., (1990), Cyclohexanone ammoximation: A break through in the 6-caprolactam production process, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 55, pp. 43-52.

Solomons, T.W., (1996), *Fundamentals of organic chemistry*, John Wiley and Sons, Virginia.

Song, F., Liu, Y., Wang, L., Zhang, H., He, M., and Wu, P., (2006), A novel titanosilicalite with MWW-structure: Highly effective liquid-phase ammoximation of cyclohexanone, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 237, pp.359-367

Taramasso, M., Perego, G. and Notari, B., (1983), Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides, *U.S. Patents No. 4,410,501*.

Tatsumi, T. and Jappar, N., (1996), Ammoximation of cyclic ketones on TS-1 and amorphous  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , *Journal of Catalysis*, 161, pp. 570-576

Tvaruzkova, Z., Dreoni, D. P., Pinelli, D., Trifiro, F., and Habersberger, K., (1993), Silica as an ammoximation catalyst for the production of cyclohexanone oxime, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 75 Bag 3, pp. 2011-2014.

Yang, G., Lan, X., Zhuang, J., Ma, D., Zhou, L., Liu, X., Han, X., and Bao, L., (2007), Acidity and defect sites in titanium silicalite catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 337, pp.58-65