

Uji Aktivitas Katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ untuk Reaksi Hidrodeoksigenasi Campuran Senyawa Furfurilidena Aseton (F₂Ac) dan Difurfurilidena Aseton (F₂Ac)

Dita Prihartini¹⁾, Siti Mariyah Ulfa^{1)*}, Elvina Dhiaul Iftitah¹⁾

¹⁾ Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Jl. Veteran, Malang

Diterima 01 April 2016, Direvisi 28 April 2016

ABSTRAK

Reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) senyawa turunan furfural dapat menghasilkan alkana rantai panjang yang kemudian berpotensi digunakan sebagai sumber bahan bakar terbarukan. Dalam penelitian ini, katalis berbasis logam Ni yang diimbangkan pada ZrO₂-SiO₂ telah diuji aktivitasnya untuk reaksi HDO senyawa furfurilidena aseton (F₂Ac) dan difurfurilidena aseton (F₂Ac). Katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ dibuat dari garam Ni(NO₃)₂·6H₂O dengan jumlah Ni 10% terhadap campuran oksida ZrO₂-SiO₂ melalui metode impregnasi basah. Karakterisasi katalis menggunakan *X-Ray Diffraction* menunjukkan munculnya $2\theta = 44,42^\circ$; $51,73^\circ$; dan $76,26^\circ$ yang merupakan sudut difraksi logam Ni. Aktivitas katalis terhadap reaksi HDO campuran F₂Ac dan F₂Ac diuji pada suhu 200°C selama 2 jam dalam sistem batch. Analisis produk HDO menggunakan kromatografi gas menunjukkan konversi produk sebesar 100% dengan selektivitas terhadap senyawa 2-oktanol dan 6-dodekena masing-masing sebesar 88,22% dan 2,99%.

Kata kunci: katalis Ni/ZrO₂-SiO₂, hidrodeoksigenasi, furfurilidena aseton (F₂Ac), difurfurilidena aseton (F₂Ac)

ABSTRACT

Hydrodeoxygenation (HDO) reaction of furfural derivatives have widely studied because this reaction produced saturated alkane which potential for renewable fuels. Nickel based catalyst impregnated into ZrO₂-SiO₂ (Ni/ZrO₂-SiO₂) was prepared and its activity has evaluated for HDO of furfurilidene acetone (F₂Ac) and difurfurilidene acetone (F₂Ac). Ni/ZrO₂-SiO₂ catalyst was prepared from Ni(NO₃)₂·6H₂O with 10% Ni loading over ZrO₂-SiO₂ by wet impregnation method. Characterization using X-Ray Diffraction showed the diffraction of Ni detected at $2\theta = 44.42$, 51.73 , and 76.26 . Catalyst activity test for HDO of F₂Ac and F₂Ac was carried out at 200°C for 2 hours in batch system. According to gas chromatography analysis, the conversion of product is 100% and selectivity for 2-octanol and dodeka-6-ene is 88.22% and 2.99%, respectively.

Keywords: Ni/ZrO₂-SiO₂ catalyst, hydrodeoxygenation, furfurylidene acetone (F₂Ac), difurfurylidene acetone (F₂Ac)

PENDAHULUAN

Sumber bahan bakar fosil yang berkurang menyebabkan perlunya penelitian tentang sumber energi terbarukan. Konversi biomassa menjadi bahan bakar cair atau alkana rantai lurus merupakan rute alternatif yang menjanjikan untuk dikembangkan. Alkana rantai lurus/bercabang dapat disintesis melalui

reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) senyawa turunan karbohidrat, yang disebut furfural.

Furfural adalah senyawa hasil hidrolisis hemiselulosa yang ada dalam biomassa. Turunan yang penting adalah furfurilidena aseton (F₂Ac) dan difurfurilidena aseton (F₂Ac) yang dihasilkan dari reaksi kondensasi antara furfural dan aseton. Campuran F₂Ac dan F₂Ac tidak dapat digunakan secara langsung sebagai bahan bakar karena konsentrasi oksigen tinggi, adanya ikatan rangkap karbon tak jenuh, cincin furan dalam senyawa yang menyebabkan stabilitas termal yang rendah, mudah korosif,

*Corresponding author:
e-mail: ulfa.ms@ub.ac.id

dan volatilitas rendah [1]. Untuk mengurangi kandungan oksigen serta menjenuhkan ikatan rangkap dapat dilakukan dengan reaksi HDO.

Reaksi HDO senyawa FAc dan F₂Ac telah dilaporkan menghasilkan alkana rantai panjang dengan melibatkan reaksi eliminasi atom oksigen pada gugus fungsional yang berbeda (C=O, C-O-C), hidrogenasi ikatan rangkap alifatik C=C, hidrogenasi cincin furan, dan pembukaan cincin heterosiklik [2]. Kompleksitas yang dimiliki dari senyawa FAc dan F₂Ac menyebabkan masih sedikit yang meneliti reaksi HDO pada senyawa tersebut.

Beberapa katalis HDO telah diuji pada senyawa guaiakol. Gutierrez pada tahun 2009 melakukan reaksi HDO guaiakol menggunakan katalis mono dan bimetalik (Rh, Pd, Pt) dengan pengemban zinkornia pada kondisi suhu dan tekanan tinggi. Konversi senyawa HDO guaiakol dengan rasio molar C/H mirip dengan rasio molar C/H untuk bahan bakar gasolin dan diesel diperoleh dengan menggunakan katalis Pt dan RhPt [3]. Sayangnya katalis logam mulia cenderung dihindari karena harganya yang mahal dan ketersediaannya terbatas. Untuk itu digunakan katalis berbasis molibdenum sulfida seperti MoS₂, CoMo, MoS₂/γ-Al₂O₃, CoMo-γ-Al₂O₃ dikembangkan pada tahun 2011 oleh Bui *et al* [4]. Adanya sisi asam lewis pada molibdenum menyebabkan katalis aktif untuk memutuskan ikatan O yang berikatan dengan C_{aromatis} pada senyawa guaiakol. Akan tetapi secara industri katalis tersebut kurang diminati karena membentuk kontaminan dan memiliki stabilitas yang rendah [5]. Solusi yang layak dikembangkan salah satunya adalah Ni.

Logam Ni yang diembankan pada campuran oksida ZrO₂-SiO₂ telah diteliti oleh Zhang *et al* (2013) untuk reaksi HDO guaiakol menghasilkan persen konversi 100% dan selektivitas di atas 98% [6]. Li *et al* (2015) melakukan HDO senyawa F₂Ac menggunakan katalis Ni-Raney dan Pt/ZrO₂-SiO₂ menghasilkan karbon C₈-C₁₄ sebesar 82,9%.

Mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Zhang *et al* dan Li *et al*, maka logam Ni diembankan pada campuran oksida ZrO₂-SiO₂ dipilih sebagai katalis pada reaksi HDO senyawa campuran FAc dan F₂Ac. Campuran oksida ZrO₂-SiO₂ digunakan sebagai pengemban karena dapat meningkatkan performa katalitik dari katalis [6]. Selain itu ZrO₂-SiO₂ memiliki sifat fisikokimia yang

unggul pada kondisi termal tinggi, stabil secara kimia, dan keasaman permukaannya yang kuat [7]. Katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction*, SEM-EDX, dan ispterm adsorpsi N₂. Konversi dan selektivitas produk HDO dianalisis dengan kromatografi gas. Hasilnya menunjukkan konversi FAc dan F₂Ac sebesar 100% dengan selektivitas terhadap senyawa 2-oktanol dan 6-dodekena masing-masing 88,22% dan 2,99%.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan. Alat yang digunakan adalah seperangkat tanur modifikasi dilengkapi dengan kolom stainless steel yang terhubung dengan pengontrol suhu, *autoclave oil batch reactor* kapasitas 100 mL, *Gas Chromatography Mass Spectrometer* (GC-MS) QP-2010 Series Shimadzu dengan detektor FID dan kolom Rtx®-5MS (Restex), *Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) TM3000-Hitachi, *X-Ray Diffraction* (XRD) *X'Pert Graphics Philips Analytical* dengan radiasi Cu-Kα (λ = 1,54060 Å) dan sudut difraksi antara 2θ = 20–80°, *Quantachrome Nova Analyzer* 1200. Bahan yang digunakan dari MERCK adalah ZrOCl₂.8H₂O, silika gel (SiO₂; 0,063-0,200 mm), dan diklorometana. Furfural (SIGMA-ALDRICH), Ni(NO₃)₂.6H₂O (FERAK-GMBH), MgO (*technical grade*), aseton (Smart Lab), gas nitrogen (N₂) dan gas hidrogen (H₂) UHP, dan aqua demineralisasi HYDROBAT.

Pembuatan katalis Ni/ZrO₂-SiO₂.

Pembuatan katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ dilakukan dengan metode impregnasi basah merujuk pada metode yang dilaporkan oleh Zhang *et al* (2013) [6]. Sebanyak 9,15 g ZrOCl₂.8H₂O dimasukkan kedalam gelas kimia 250 mL dan ditambahkan dengan 50 mL aqua demineralisasi. Campuran tersebut kemudian distirer dan diatur hingga pH 8 dengan menambahkan amoniak sedikit demi sedikit sampai membentuk *slurry* Zr(OH)₄. Selanjutnya dalam campuran ditambahkan 3,5 g SiO₂ dan distirer kembali selama 12 jam pada suhu 75°C. Endapan yang didapatkan disaring dan dicuci dengan aqua demineralisasi (untuk menghilangkan seluruh ion klorida). Padatan dikeringkan pada suhu 120°C sampai berat

konstan, dikalsinasi selama 5 jam pada suhu 500°C dengan dialiri gas N₂ (laju alir sebesar 10 mL/menit) sehingga terbentuk campuran oksida ZrO₂-SiO₂ berupa serbuk putih sebanyak 6,71 g.

Impregnasi logam Ni dilakukan dengan mencampurkan Ni(NO₃)₂·6H₂O sebanyak 3,32 gram yang telah dilarutkan kedalam 50 mL aqua demineralisasi kedalam 6,71 gram campuran oksida ZrO₂-SiO₂. Campuran tersebut kemudian distirer selama 24 jam, endapan yang terbentuk disaring dan dikeringkan pada suhu 120°C. Padatan yang dihasilkan dikalsinasi selama 5 jam pada suhu 500°C dengan dialiri gas N₂ (laju alir sebesar 10 mL/menit). Tahapan terakhir yaitu reduksi katalis selama 5 jam pada suhu 500°C dengan dialiri gas H₂ (laju alir sebesar 5 mL/menit). Katalis yang dihasilkan adalah Ni/ZrO₂-SiO₂ dengan kadar Ni terdeteksi sebesar 9,77%.

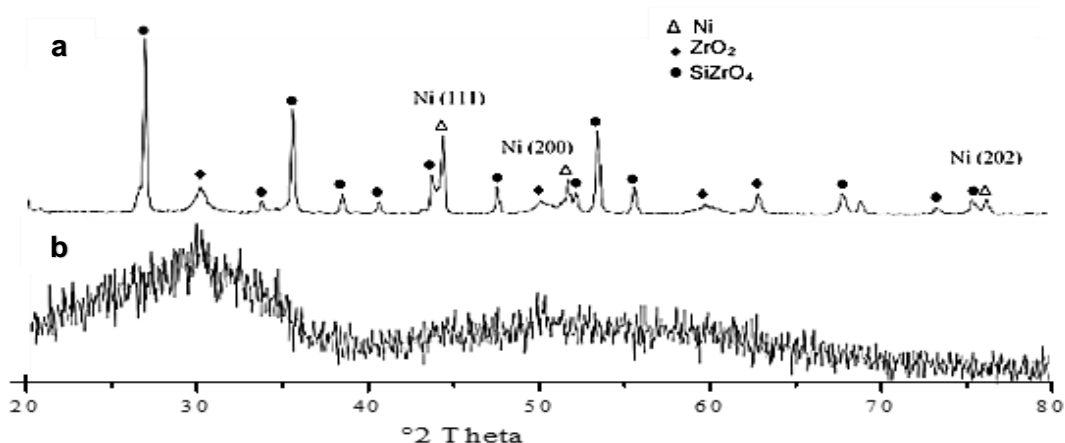
Karakterisasi katalis. Katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ dianalisis dengan XRD untuk menentukan kristalinitas dan puncak-puncak spesifik logam Ni pada pengemban ZrO₂-SiO₂. Morfologi permukaan dan ukuran katalis dianalisis dengan SEM yang dihubungkan dengan EDX. Luas permukaan, distribusi pori, dan volume pori total ditentukan dengan adsorpsi-desorpsi N₂ isothermal menggunakan *Quantochrome Analyzer* dengan pendekatan persamaan BET dan BJH.

Uji aktivitas katalis. Katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ diuji untuk reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) campuran senyawa furfurilidena aseton (FAC) dan difurfurilidena aseton (F₂Ac) hasil reaksi kondensasi furfural dan aseton [8]. Sebelum digunakan 0,02 g katalis diaktivasi dalam

autoclave dengan cara dipanaskan pada suhu 200°C selama 1 jam dalam atmosfer gas H₂ (40 psi). Setelah katalis dingin, reaksi HDO dilakukan dengan memasukkan campuran FAC dan F₂Ac (0,5 g) dan pelarut 20 mL air dan asam asetat (1:19). Reaksi dilakukan selama 2 jam pada suhu 200°C disertai pengadukan selama reaksi berlangsung. Hasil reaksi disaring untuk memisahkan produk dan katalis, kemudian fase organik dipisahkan dengan ekstraksi cair-cair menggunakan etil asetat dan dianalisis dengan kromatografi gas (GC-MS).

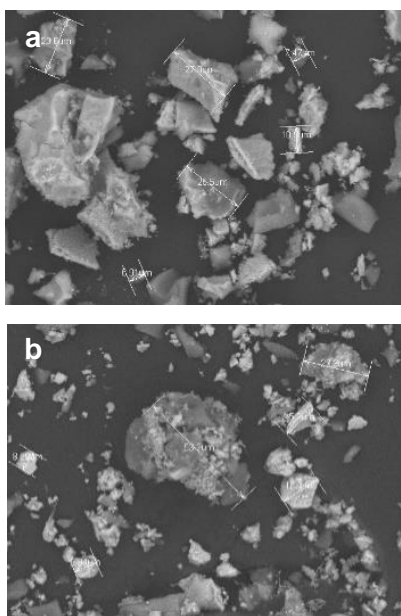
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Katalis. Hasil analisis XRD terhadap Ni/ZrO₂-SiO₂ dibandingkan dengan campuran oksida pengemban (ZrO₂-SiO₂) ditampilkan pada Gambar 1. Difraktogram ZrO₂-SiO₂ menunjukkan bahwa padatan ini bersifat amorf yang dideteksi dari adanya puncak lebar dengan intensitas lemah pada 2θ antara 18 dan 37° [9]. ZrO₂ terdeteksi pada 2θ = 30° yang menunjukkan fase kristal tetragonal [10]. Logam Ni yang diembankan pada ZrO₂-SiO₂ terdeteksi pada nilai 2θ = 44,40; 51,72; dan 76,23°. Sedangkan, nilai 2θ nikel oksida (NiO) pada 37,3; 43,3; dan 62,9° [11] sudah tidak terdeteksi lagi dalam katalis. Hal ini menunjukkan bahwa logam Ni telah terbentuk melalui reduksi Ni²⁺ pada suhu 500°C menggunakan aliran gas H₂. Puncak lain yang terdeteksi adalah puncak ZrO₂ dan SiZrO₄ tetragonal. Adanya karakter SiZrO₄ menunjukkan ZrO₂ telah bercampur pada permukaan silika membentuk komposit ZrO₂-SiO₂ [6].



Gambar 1. Difraktogram XRD (a) Ni/ZrO₂-SiO₂ dan (b) ZrO₂-SiO₂

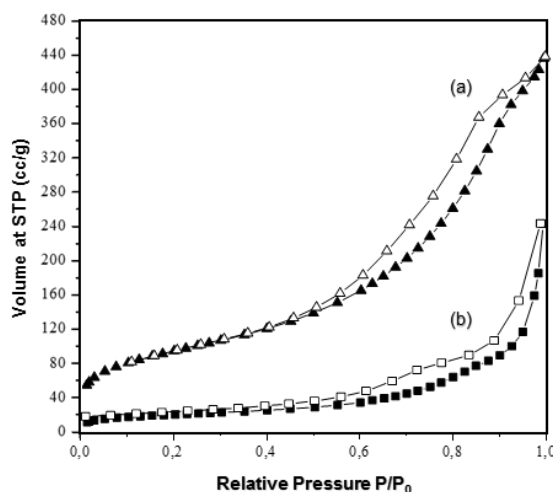
Morfologi permukaan dan ukuran katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ dan ZrO₂-SiO₂ dikarakterisasi menggunakan SEM (Gambar 2). Hasil karakterisasi ZrO₂-SiO₂ pada perbesaran 1000 kali menunjukkan ZrO₂ terdispersi pada permukaan logam SiO₂. Ukuran partikel katalis menjadi semakin kecil ketika logam Ni terembankan pada ZrO₂-SiO₂. Pada katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ menunjukkan adanya mikro partikel yang menempel pada permukaan pengemban yang diduga sebagai logam Ni yang terdispersi pada permukaan oksida logam ZrSiO₄. Sedangkan Ni dalam pori tidak dapat terdeteksi dari analisis ini. Logam Ni yang terimpregnasi dalam katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ sebesar 9,77%, sesuai dengan perhitungan teoritis terhadap jumlah Ni yang digunakan.



Gambar 2. Karakterisasi katalis (a) ZrO₂-SiO₂, (b) Ni/ZrO₂-SiO₂

Perhitungan luas permukaan dan ukuran pori katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ dan ZrO₂-SiO₂ dilakukan dengan metode adsorpsi-desorpsi N₂ isothermal (Gambar 3). Hasil karakterisasi katalis menunjukkan adanya histeris pada P/P₀ = 0,6–1,0 sehingga katalis yang dihasilkan merupakan material mesopori dengan histerisis tipe IV [12]. Hal ini didukung dengan besarnya diameter pori katalis antara 5,4–6,5 nm (dihitung dengan pendekatan BJH). Suatu material jenis mesopori pada umumnya merupakan material yang baik untuk suatu katalis. Luas permukaan (S_{BET}), volume mesopori (V_{meso}), diameter mesopori (D_{meso})

dan diameter mikropori (D_{micro}) katalis ditampilkan pada Tabel 1. Luas permukaan (S_{BET}), volume mesopori (V_{meso}), dan volume mikropori (V_{micro}) ZrO₂-SiO₂ menurun ketika logam Ni terimpregnasi pada pengemban. Hal ini menunjukkan bahwa logam Ni telah menutup beberapa pori dalam pengemban ZrO₂-SiO₂ menyebabkan volume dan diameter pori berkurang [13]. Analisis diameter mesopori menunjukkan peningkatan diameter pori dengan penambahan logam Ni. Hal ini menunjukkan homogenitas material akibat adanya distribusi logam Ni [10].



Gambar 3. N₂ adsorpsi-desorpsi isothermal katalis (a) ZrO₂-SiO₂ dan (b) Ni/ZrO₂-SiO₂.

Tabel 1. Karakterisasi fisika katalis MgO dan Ni/MgO

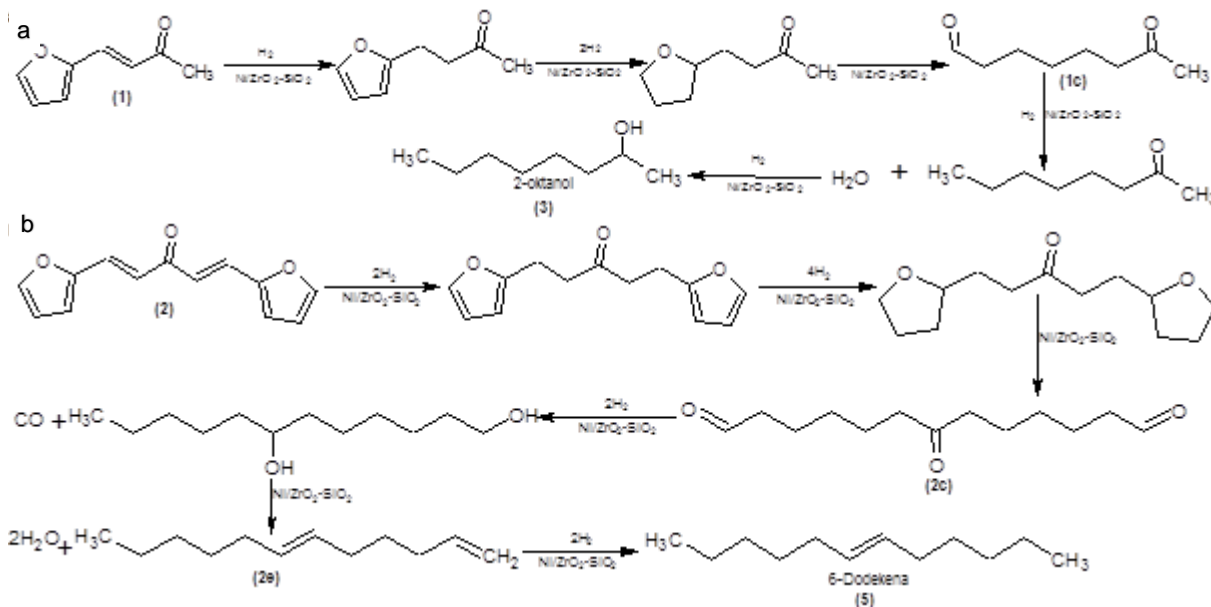
Katalis	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	V _{meso} ^b (cm ³ g ⁻¹)	D _{meso} ^b (nm)	D _{micro} ^c (nm)
ZrO ₂ -SiO ₂	326,310	0,666	5,645	0,432
Ni/ZrO ₂ -SiO ₂	169,029	0,385	6,583	0,432

Uji Aktivitas Katalis. Aktivitas katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ diuji untuk reaksi HDO campuran senyawa FAC dan F₂Ac hasil reaksi kondensasi furfural dan aseton. Reaksi kondensasi dilakukan menggunakan *Autoclave Oil Batch* dengan perbandingan furfural dan aseton (1 mol : 2 mol) menggunakan katalis MgO sesuai dengan prosedur yang dilaporkan Ulfa *et al* [8]. Analisis senyawa hasil kondensasi dilakukan dengan GC-MS, diperoleh dua puncak dengan persen area tertinggi memiliki m/z = 136 (FAC) dan m/z = 214 (F₂Ac). Persen yield senyawa FAC dan F₂Ac yang dihasilkan masing-masing adalah 44,85% dan 17,05%. Campuran senyawa FAC

(1) dan F₂Ac (2) selanjutnya digunakan sebagai bahan dasar untuk reaksi HDO.

Reaksi HDO dilakukan menggunakan *Batch reactor* pada suhu 200°C selama 2 jam. Pelarut yang digunakan adalah campuran air dan asam asetat (19:1). Pemilihan pelarut ini didasari pada penelitian yang dilakukan oleh

Zhao *et al* (2011), menunjukkan selektivitas reaksi HDO fenol meningkat ketika menggunakan pelarut asam karena adanya spesi asam *Brønsted* sehingga memudahkan dalam reaksi HDO [14]. Hasil reaksi HDO campuran senyawa 1 dan 2 dianalisis menggunakan GC-MS.



Gambar 4. Tahapan reaksi HDO (a) senyawa 1 dan (b) senyawa 2 yang diusulkan

Hasil analisis GC-MS reaksi HDO menunjukkan 4 puncak, dengan 2 puncak tertinggi pada waktu retensi 2,692 menit (55,37% area) dan 2,892 (16,54% area). Kedua senyawa tersebut memiliki m/z masing-masing 131 dan 168 dengan pola fragmentasi merujuk pada senyawa 2-oktanol (3) dan 6-dodekena (4). Tahapan reaksi yang diusulkan dalam pembentukan senyawa 3 dan 4 masing-masing disajikan pada Gambar 4a dan 4b.

Tahapan reaksi yang diusulkan menunjukkan bahwa pada senyawa campuran 1 dan 2 mengalami reaksi hidrogenasi dan hidrodeoksigenasi parsial. Reaksi hidrogenasi pada ikatan C=C alifatik terjadi terlebih dahulu diikuti hidrogenasi pada cincin furan dan pembukaan cincin menghasilkan senyawa karbonil alifatik 1c. Hidrogenasi selanjutnya menghasilkan alkohol 3. Aromatisitas cincin lebih sulit terjadi dibandingkan alkena eksosiklis. Tahapan reaksi yang diusulkan pada senyawa 2 adalah reaksi hidrogenasi diikuti pembukaan cincin menghasilkan karbonil alifatik 2c dilanjutkan dengan dekarbonilasi pada karbonil terminal melepaskan CO. Hal ini

terjadi akibat keasaman pengemban ZrO₂-SiO₂ [15]. Selanjutnya karbonil terhidrogenasi menjadi alkohol diikuti hidrolisis menghasilkan senyawa 1,6-didodekena (2e). Senyawa 2e mengalami hidrogenasi lebih lanjut pada C=C terminal menghasilkan senyawa 4.

Hasil analisis terhadap produk HDO pada 200°C menunjukkan konversi sebesar 100% dengan selektivitas untuk senyawa 3 adalah 88,22% dan untuk senyawa 4 adalah 2,99%. Hal ini menunjukkan katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ yang dibuat cukup selektif membentuk produk hidrogenasi (senyawa 3) tetapi belum dapat menghasilkan produk deoksigenasi (senyawa 4) secara optimal. Luas permukaan BET, sifat mesopori katalis, dan dispersi logam Ni pada permukaan katalis mendukung terjadinya HDO menghasilkan konversi produk yang tinggi. Senyawa yang dihasilkan merupakan turunan hidrokarbon teroksigenasi (*oxygenated hydrocarbon*) dan alkena alifatik yang dimungkinkan karena keasaman katalis rendah. Menurut Zhang *et al* (2013 dan 2014) [11,13] keasaman katalis berpengaruh dalam reaksi hidrogenasi, isomerisasi, dan dehidrasi

senyawa. Keasaman yang rendah pada katalis menyebabkan selektivitas terhadap produk alkana rendah, tetapi produk-produk dengan hidrokarbon teroksidasi masih merupakan produk utama.

KESIMPULAN

Impregnasi logam Ni pada ZrO₂-SiO₂ menghasilkan katalis Ni/ZrO₂-SiO₂ yang telah dikarakterisasi dengan secara fisik menggunakan XRD, SEM-EDX, dan adsorpsi N₂. Karakterisasi XRD menunjukkan nilai 2θ logam Ni dan tidak ditemukan adanya NiO. Penambahan logam Ni pada oksida pengemban menyebabkan luas permukaan (S_{BET}), volume mesopori (V_{meso}), diameter mikropori (D_{micro}) menurun dan meningkatkan diameter mesopori (D_{meso}). Uji aktivitas katalis terhadap reaksi HDO pada suhu 200°C selama 2 jam menghasilkan senyawa 2-oktanol dan 6-dodekena. Konversi produk yang dihasilkan adalah 100% dengan persen selektivitas sebesar 88,22% dan 2,99% terhadap 8-oktanol dan 6-dodekena.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat, Kementerian Riset dan Teknologi Dirjen Nomor: 007/Add/SP2H/PL/DIT.LITABMAS/V/2015.

Ucapan terimakasih kepada Laboratorium Energi LPPM ITS atas bantuan pengukuran dan analisis fisisorpsi serta diskusi dengan Prof. Didik Prasetyoko.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Bu, Q., Lei, H., Zacher, A.H., Wang, L., Ren, S., Liang, J. et al. (2012) A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, **124**, 470–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>
- [2] Faba, L., Díaz, E. dan Ordóñez, S. (2014) Hydrodeoxygenation of acetone–furfural condensation adducts over alumina-supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **160–161**, 436–44. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.053>
- [3] Gutierrez, A., Kaila, R.K., Honkela, M.L., Slioor, R. dan Krause, A.O.I. (2009) Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today*, **147**, 239–46. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.037>
- [4] Bui, V.N., Laurenti, D., Delichère, P. dan Geantet, C. (2011) Hydrodeoxygenation of guaiacol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **101**, 246–55. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.031>
- [5] He, Z. dan Wang, X. (2012) Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy*, **1**, 28–52. <https://doi.org/10.2478/cse-2012-0004>
- [6] Zhang, X., Zhang, Q., Wang, T., Ma, L., Yu, Y. dan Chen, L. (2013) Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts. *Bioresource Technology*, **134**, 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.039>
- [7] Dang, Z., Anderson, B.G., Amenomiya, Y. dan Morrow, B.A. (1995) Silica-Supported Zirconia. 1. Characterization by Infrared Spectroscopy, Temperature-Programmed Desorption, and X-ray Diffraction. *The Journal of Physical Chemistry*, **99**, 14437–43. <https://doi.org/10.1021/j100039a036>
- [8] Ulfa, S.M., Sari, I., Kusumaningsih, C.P. dan Rahman, M.F. (2015) Structural Properties of Ni/ γ -Al₂O₃ and Cu/ γ -Al₂O₃ Catalyst and its Application for Hydrogenation of Furfurylidene Acetone. *Procedia Chemistry*, **16**, 616–22. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.100>
- [9] Seo, J.G., Youn, M.H. dan Song, I.K. (2007) Effect of SiO₂-ZrO₂ supports prepared by a grafting method on hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts. *Journal of Power Sources*,

- 168**, 251–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.084>
- [10] Wu, Z.-G., Zhao, Y.-X. dan Liu, D.-S. (2004) The synthesis and characterization of mesoporous silica–zirconia aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, **68**, 127–32. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.12.018>
- [11] Zhang, X., Zhang, Q., Chen, L., Xu, Y., Wang, T. dan Ma, L. (2014) Effect of calcination temperature of Ni/SiO₂-ZrO₂ catalyst on its hydrodeoxygenation of guaiacol. *Chinese Journal of Catalysis*, **35**, 302–9. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60733-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60733-5)
- [12] Everett, D.H. (1972) IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, part 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Applied Chemistry*, **31**, 578.
- [13] Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Yu, Y. dan Liu, Q. (2013) Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂-SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation. *Catalysis Communications*, **33**, 15–9. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.12.011>
- [14] Zhao, C., He, J., Lemonidou, A.A., Li, X. dan Lercher, J.A. (2011) Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes. *Journal of Catalysis*, **280**, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.02.001>
- [15] Do, P.T., Chiappero, M., Lobban, L.L. dan Resasco, D.E. (2009) Catalytic Deoxygenation of Methyl-Octanoate and Methyl-Stearate on Pt/Al₂O₃. *Catalysis Letters*, **130**, 9–18. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9900-7>