

KARAKTERISASI DAN AKTIVITAS KATALITIK BERBAGAI VARIASI KOMPOSISI KATALIS Ni DAN ZnBr₂ DALAM γ -Al₂O₃ UNTUK ISOMERISASI DAN HIDROGENASI (R)-(+)-SITRONELAL

ED Iftitah¹✉ Muchalal², W Trisunaryanti², R Armunanto²

¹Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang

²Jurusan Kimia Fakultas MIPA Univeristas Gadjah Mada Yogyakarta

Info Artikel

Sejarah Artikel:

Diterima 10 Januari 2013
Disetujui 3 Maret 2013
Dipublikasikan April 2013

Keywords:

catalytic activity; isomerisation and hydrogenation of (R)-(+)-Citronellal; Ni/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ characterization

Abstrak

Pengaruh sifat dan karakter berbagai variasi komposisi katalis Ni dan ZnBr₂ yang terimpregnasi dalam γ -Al₂O₃ terhadap aktivitas dan selektivitasnya untuk reaksi isomerisasi dan hidrogenasi (R)-(+)-Sitronelal telah dilakukan. Dalam penelitian ini, terdapat tiga jenis variasi komposisi Ni dan ZnBr₂ dalam γ -Al₂O₃, yaitu: A₁=Ni/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ (3:2), A₂=Ni/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ (1:1) dan A₃=Ni/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ (2:3). Katalis dikarakterisasi menggunakan X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) *surface area*, dan SEM-EELS. Luas area permukaan spesifik dan porositasnya ditentukan berdasarkan *adsorption-desorption* gas nitrogen pada 77 K. Distribusi dan volume pori ditentukan dengan *desorption isotherm* pada P/Po \geq 0,3. Hasil yang didapat menunjukkan bahwa terdapat hubungan antara karakter dan sifat katalis dengan aktivitas katalitiknya terhadap produk isomerisasi dan hidrogenasi (R)-(+)-Sitronelal. Uji aktivitas dilakukan dalam sebuah reaktor mini dengan 0,5 g katalis dan 3 mL (R)-(+)-Sitronelal menggunakan atmosfer gas N₂ dan/atau H₂ dalam waktu 5 dan 24 jam masing-masing pada suhu 90 dan 120 °C. Komposisi katalis, pemilihan jenis atmosfer gas dan suhu sangat berpengaruh terhadap aktivitas dan selektivitas pembentukan produk isomerisasi dan hidrogenasi. Konversi (R)-(+)-Sitronelal tertinggi ditunjukkan oleh katalis A₃=Ni/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ (2:3) dengan kondisi reaksi selama 5 jam (4 jam N₂ + 1 jam H₂) pada suhu 90 °C dan 24 jam (4 jam N₂ + 20 jam H₂) pada suhu 120 °C.

Abstract

*The influence of catalyst properties and characteristics of Ni and ZnBr₂ catalysts impregnated in γ -Al₂O₃ on the activity and selectivity of (R)-(+)-Citronellal isomerisation and hydrogenation has been done. In this study, there were three sets of Ni and ZnBr₂ in γ -Al₂O₃ with various composition, they were A₁=Ni/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ (3:2), A₂=Ni/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ (1:1), A₃=Ni/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ (2:3). The catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) *surface area* and SEM-EELS. The catalysts *specific surface area* and *porosity* determined by *adsorption-desorption* of dinitrogen at 77 K. *Pore distribution* and *volume* were determined by the *desorption isotherm* at P/Po \geq 0.3. The result showed that there was *correlation* between the catalyst characteristics and catalytic activity to (R)-(+)-Citronellal isomerisation and hydrogenation product. The activity test were performed in a mini fixed bed reactor with 0.5 g of catalyst and 3 mL of (R)-(+)-Citronellal using N₂ and/or H₂ gas atmosphere in 5 and 24 hours at each temperature 90 and 120 °C. The catalyst composition of the choice of gas atmosphere and temperature greatly influenced the activity as well as the selectivity of isomerisation and hydrogenation product formation. The highest conversion was achieved for A₃=Ni/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ (2:3) with complete conversion of (R)-(+)-Citronellal were obtained when it was running in 5 hours (4 hours N₂ + 1 hour H₂) at 90 °C and 24 hours (4 hours N₂ + 20 hour H₂) at 120 °C.*

© 2013 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:
E-mail: vin_iftitah@ub.ac.id

Pendahuluan

Senyawa mentol dapat disintesis dari sitronelal melalui siklisasi selektif terhadap sitronelal menjadi alkohol siklik tak jenuh yang disebut isopulegol dengan adanya katalis asam. Siklisasi sitronelal menjadi isopulegol merupakan tahapan penting dalam sintesis mentol. Reaksinya dapat terjadi dengan adanya katalis asam Lewis seperti ZnBr_2 , ZnCl_2 dan ZnI_2 (Nakatani & Kawashima 1978; Ravasio *et al.* 2000). Asam Lewis ZnBr_2 dipandang paling unggul sebagai katalis di antara asam Lewis yang lain karena selain mampu meningkatkan laju siklisasi juga memberikan selektivitas yang tinggi terhadap pembentukan (-)-isopulegol.

Aplikasi katalis heterogen untuk siklisasi sitronelal pada awal perkembangannya telah banyak dilakukan dengan menggunakan katalis asam padat. Katalis asam padat yang telah diteliti antara lain katalis campuran oksida logam (Ravasio *et al.* 2006), katalis berbasis logam zirkonium (Chuah *et al.* 2001), katalis berbasis pengemban zeolit (Arvela *et al.* 2004; Corma & Renz 2004; Yongzhong *et al.* 2004) serta katalis berbasis silika dan alumina (Kropp *et al.* 1995; Milone *et al.* 2000; Da Silva *et al.* 2004). Katalis asam padat alumina merupakan alumina transisi yang terdiri dari berbagai jenis seperti θ -alumina, δ -alumina, η -alumina, dan γ -alumina. Diantara beberapa jenis transisi alumina tersebut, γ -alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) merupakan jenis transisi alumina yang paling sering digunakan baik sebagai katalis langsung maupun sebagai pengemban katalis. Keunggulan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebagai pengemban katalis adalah luas area permukaannya yang besar serta porositasnya yang bersifat *well-defined*. Karakter keasaman $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan keberadaan bersama situs asam/basa di permukaan juga telah menjadikan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menarik untuk dimanfaatkan sebagai pengemban katalis. Oleh karena itu untuk mendapatkan produk isopulegol dengan kuantitas dan selektivitas yang tinggi, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dipilih sebagai katalis pengemban untuk asam Lewis ZnBr_2 dalam siklisasi sitronelal menjadi isopulegol. Hal ini yang mendorong dilakukannya sintesis katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Iftitah 2010).

Perkembangan penelitian selanjutnya difokuskan pada pengembangan sistem katalis

yang mampu mensintesis mentol dari sitronelal dalam satu tahap reaksi. Katalis dimodifikasi dengan tujuan untuk mendapatkan situs siklisasi dan situs hidrogenasi yang stereoselektif berada bersama-sama. Beberapa sistem katalis asam heterogen yang dapat mensintesis stereoselektif satu tahap reaksi sitronelal menjadi mentol telah banyak dilaporkan, antara lain dengan menggunakan $\text{Ru-ZnBr}_2/\text{SiO}_2$ (Milone *et al.* 2002), Ru/SiO_2 (Milone *et al.* 1999; Milone *et al.* 2000), Cu-SiO_2 (Ravasio *et al.* 2000), $\text{Pt}/\text{H-beta}$ zeolit (Mertens *et al.* 2006), $\text{Ni}/\text{Zr-zeolit}$ dan sistem katalis ganda Zr-beta dan $\text{Ni}/\text{MCM-41}$ (Nie *et al.* 2006), Ir-beta zeolit (Iosif *et al.* 2004), sistem katalis ganda $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Iftitah 2011). Pada umumnya hampir semua logam transisi dapat digunakan sebagai situs aktif katalis untuk hidrogenasi karena mempunyai elektron tak berpasangan sehingga mudah berikatan dengan atom lain. Logam Ni sebagai salah satu logam transisi banyak digunakan karena selain mempunyai konfigurasi elektron yang baik sebagai katalis aktif, juga secara ekonomis lebih mudah dan murah didapatkan. Penelitian berikut melaporkan pengembangan sistem katalis yang mampu mensintesis mentol dari sitronelal dalam satu tahap reaksi. Penelitian difokuskan pada karakterisasi dan aktivitas katalitik berbagai variasi komposisi ZnBr_2 dan logam Ni yang diemban bersama-sama dalam pengemban $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menjadi katalis $\text{Ni}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terhadap (*R*)-sitronelal.

Metode

Bahan dan Alat/Instrumen

Bahan penelitian yang diperlukan adalah (*R*)-sitronelal (hasil destilasi fraksinasi minyak serih yang diambil dari Cilacap, Jawa Tengah), ZnBr_2 (Merck), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), metanol (Merck), katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Merck, $\text{BET}=190 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{PV}=1.214 \text{ cm}^3/\text{g}$), Gas N_2 dan H_2 .

Alat yang digunakan satu set reaktor gelas modifikasi, alat-alat gelas *pyrex*, pemanas listrik *Mammert*, pengaduk magnet (*Science Ware*), neraca analitik, *sentrifuge*, alat kalsinasi modifikasi, termometer $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, dan *vacuum evaporator Buchii*. Instrumentasi yang digunakan adalah Kromatografi Gas HP 5890 series II, Kromatografi

Gas-Spektrometer Massa (GC-MS Shimadzu QP-5000S), *X-Ray Diffractometer* (Philips X'Pert), *BET Surface Area Analyzer* (Quantachrome NovaWin2), *Transmission Electron Microscope* (EF-TEM Leo912AB).

Tahap Penelitian

Pembuatan katalis ZnBr₂/γ-Al₂O₃

Padatan γ-Al₂O₃, sebanyak 10 gram dilarutkan masing-masing dalam metanol yang telah mengandung ZnBr₂ dengan jumlah yang divariasikan untuk setiap gram alumina yang dilarutkan (5, 10 dan 15%). Larutan diaduk selama 24 jam. Setelah 24 jam secara perlahan-lahan pelarutnya diuapkan dengan rotari evaporator pada suhu 35 °C selama 1 jam. Masing-masing katalis kemudian dikeringkan pada suhu 120 °C selama 1 jam dan dikalsinasi pada suhu masing-masing 400 dan 500 °C selama 3 jam (Milone *et al.* 2000).

Pembuatan katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃

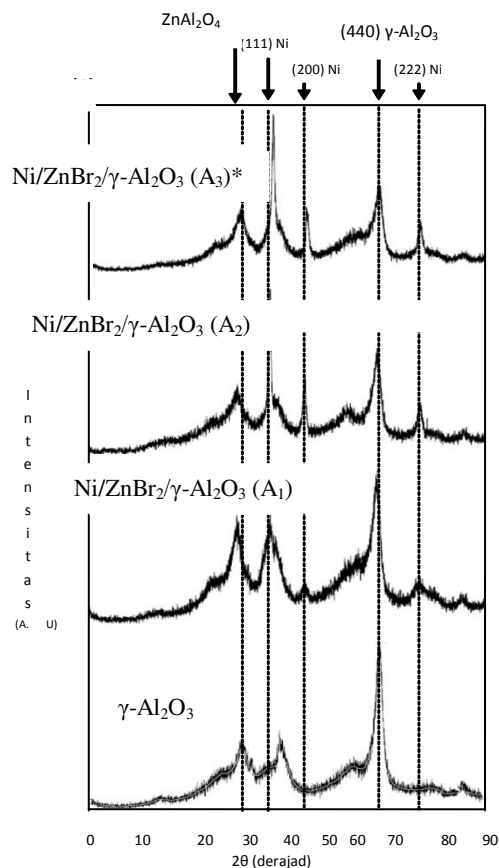
Perbedaan komposisi pengembunan logam Ni dan ZnBr₂ dalam katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ adalah A₁=(3:2) atau Ni:ZnBr₂ (15%:10%); A₂=(1:1) atau Ni:ZnBr₂ (10%:10%); dan A₃=(2:3) atau Ni:ZnBr₂ (10%:15%). Pembuatan katalis Ni/ZnBr₂-γ-Al₂O₃ dilakukan dengan menambahkan katalis ZnBr₂/γ-Al₂O₃ sebanyak 10 g dalam metanol yang telah mengandung Ni(NO₃)₂.6H₂O (5, 10 dan 15%). Larutan diaduk selama 24 jam. Kemudian pelarut metanol diuapkan perlahan dengan evaporator pada suhu 35 °C selama 1 jam. Padatan yang terbentuk masing-masing dilakukan pengeringan pada suhu 120 °C selama 1 jam kemudian dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 3 jam. Kemudian masing-masing dilanjutkan dengan reduksi pada suhu 500 dan 600 °C selama 3 jam.

Karakterisasi katalis

Karakterisasi katalis yang dilakukan meliputi penentuan kristalinitas, luas permukaan spesifik dan porositas serta morfologi katalis. Penentuan kristalinitas dilakukan dengan *X-Ray Diffractometer* (Philips X'Pert) menggunakan radiasi Ni-filtered Cu Kα, yang dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA. Spektra diamati pada 2θ=2-40°. Penentuan luas permukaan spesifik dan porositas dilakukan dengan *BET Surface Area Analyzer* (Quantachrome NovaWin2), menggunakan *gas sorption analyzer*. Penentuan morfologi katalis dilakukan dengan instrumen *Transmission Electron Microscope* (EF-TEM Leo912AB 120 KV) yang dilengkapi dengan filter energi dan spektrometer EELS. *Image* sampel diambil dengan perbesaran hingga 14.000-50.000.

Reaksi Katalitik

Katalis Ni-ZnBr₂/γ-Al₂O₃ sebanyak 0,5 g dan 3 mL sitronelal dimasukkan dalam labu reaktor modifikasi. Reaktor divakumkan kemudian dialiri gas nitrogen dan dijaga agar atmosfer di dalam reaktor hanya mengandung gas nitrogen dengan segera menutup aliran gas nitrogen di ujung reaktor. Reaktor kemudian dipanaskan pada variasi suhu 60, 90, 120 dan 150 °C selama 4 jam. Campuran reaksi dicuplik dan dianalisis dengan GC. Reaktor kemudian divakumkan kembali dan dialiri gas hidrogen hingga udara dalam reaktor hanya mengandung gas hidrogen. Reaktor selanjutnya dipanaskan dengan variasi suhu seperti dalam gas nitrogen dan dilakukan selama 1 jam dan 20 jam. Campuran reaksi hasil hidrogenasi dicuplik dan dianalisis dengan GC.



Gambar 1. Pola difraksi XRD katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ (A₁)=Ni:Zn=1:1 (A₂)=Ni:Zn=2:3, (A₃)=Ni:Zn=3:2

Hasil dan Pembahasan

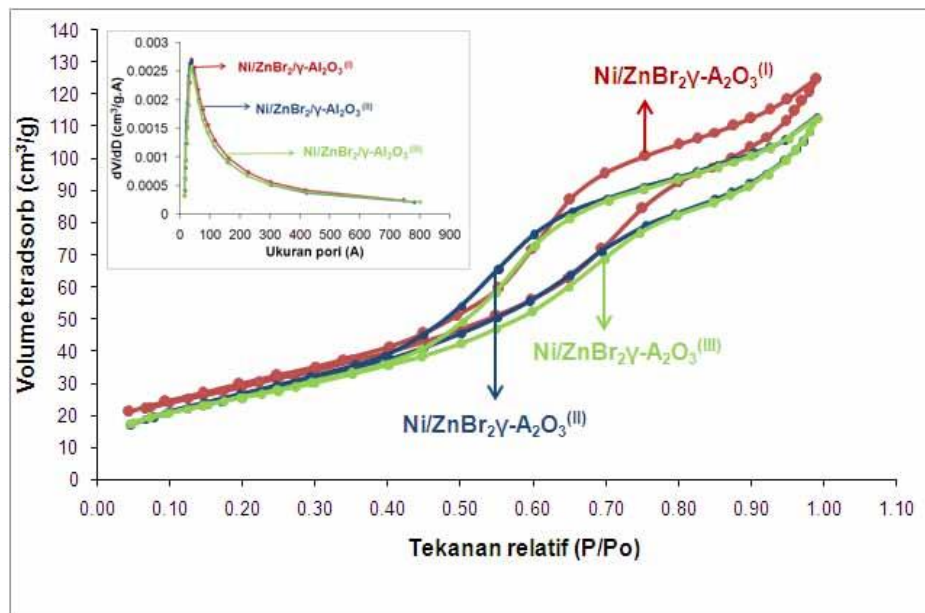
Karakter Katalis Hasil Analisis dengan XRD

Pola difraksi XRD untuk katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ disajikan dalam Gambar 1. Puncak-puncak difraksi khas γ-Al₂O₃ pada 2θ=45° dan 66° menunjukkan bahwa struktur kristal γ-Al₂O₃ diduga masih belum mengalami kerusakan oleh pengaruh suhu tinggi pada tahap kalsinasi dan reduksi. Puncak-puncak difraksi yang khas untuk logam Ni terlihat pada 2θ=44,5°, 52°, dan 76°. Hal ini didukung dengan tidak munculnya puncak difraksi khas untuk nikel oksida (NiO, 2θ=43° dan 63°). Maksudnya adalah bahwa NiO hasil kalsinasi sebelumnya telah tereduksi seluruhnya menjadi logam Ni. Namun demikian spektra XRD katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ tidak memperlihatkan adanya puncak difraksi sebagai petunjuk adanya interaksi antar logam Ni-Zn. Dengan demikian senyawa

ZnBr₂ dalam katalis tersebut sebagian besar masih tetap sebagai prekursor ZnBr₂ di permukaan γ-Al₂O₃ dibandingkan dalam keadaan sebagai logam Zn. Hal ini juga sesuai dengan penelitian Youn *et al.* (2007) yang menyebutkan bahwa ZnBr₂ dalam katalis sangat sulit direduksi menjadi logam Zn meskipun telah melalui tahapan reduksi.

Analisis Porositas Katalis

Adsorpsi dan desorpsi gas N₂ oleh katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ disajikan dalam Gambar 2. Bentuk grafik adsorpsi yang ditampilkan sesuai dengan tipe V fisisorpsi isoteremis. Semakin banyak kandungan logam Ni yang dapat teremban, maka volume gas N₂ teradsorpsi akan semakin menurun (III < II < I). Menurunnya luas permukaan dan volume pori membuktikan bahwa logam Ni telah terdistribusi mengisi dan menutup sebagian pori pengemban katalis γ-Al₂O₃.



Gambar 2. Adsorpsi-desorpsi N_2 isotermis dan distribusi ukuran pori (*inset*) dari katalis $Ni/ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3$, (I) = Ni:Zn = 1:1 (II) = Ni:Zn = 2:3, (III) = Ni:Zn = 3:2

Tabel 1. Sifat porositas berbagai katalis $Ni/ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3$ dan $ZnBr_2/Ni/\gamma-Al_2O_3$

Katalis	Luas prmkn. ($m^2 \cdot g^{-1}$) ^a	Vol. Pori tot. ($cm^3 \cdot g^{-1}$) ^b	Rerata jejari pori (Å) ^c
$Ni/ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3^{(I)}$	107,064	0,181	36,004
$Ni/ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3^{(II)}$	100,216	0,167	34,825
$Ni/ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3^{(III)}$	95,461	0,167	36,440

^a = dihitung dari persamaan BET

^b = BJH adsorption pore volume

^c = BJH average pore diameter

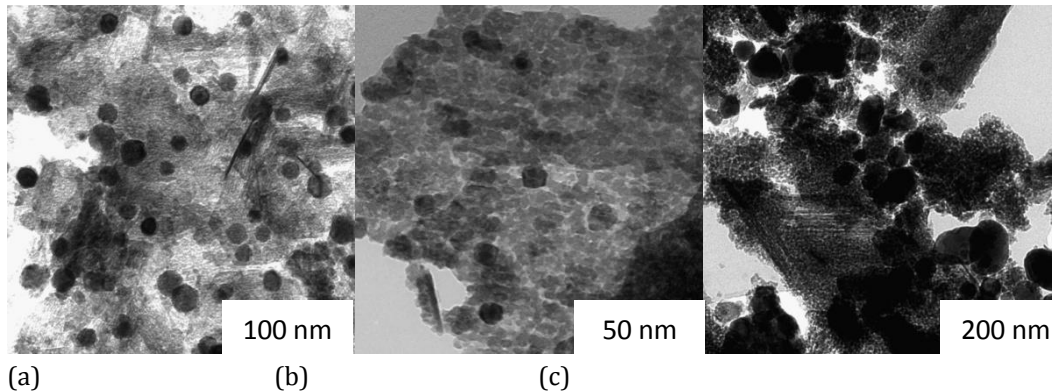
(I) Ni:Zn = 1:1 (II) = Ni:Zn = 2:3, (III) = Ni:Zn = 3:2

Variasi nilai luas permukaan, volume pori, dan rerata jejari pori disajikan dalam Tabel 1. Katalis $Ni/ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3$ (A₃) mempunyai luas area permukaan terkecil. Luas area permukaan dan volume pori terbesar ditunjukkan oleh katalis $Ni/ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3$ (A₁). Pengembangan senyawa $ZnBr_2$ terlebih dahulu dalam katalis $Ni/ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3$ telah menyebabkan permukaan katalis pengembangan $\gamma-Al_2O_3$ sebagian besar telah tertutupi. Partikel logam Ni selanjutnya menjadi terhalang untuk mengisi mulut pori katalis pengembangan $\gamma-Al_2O_3$ sehingga luas permukaan spesifik dan volume pori total menjadi relatif lebih besar. Rasio atau perbandingan konsentrasi antara senyawa $ZnBr_2$ dan logam Ni yang diimbangkan juga dapat mempengaruhi besarnya luas area permukaan spesifik dan volume pori total. Perbandingan

konsentrasi senyawa $ZnBr_2$ terhadap logam Ni sebesar 3:2 dalam katalis $Ni/ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3$ adalah yang paling efektif menurunkan luas area permukaan spesifik dan volume pori total.

Analisis Morfologi Katalis

Analisis morfologi katalis dengan TEM bertujuan untuk mendapatkan gambar atau *image* struktur katalis pada tingkatan mikro dengan resolusi yang tinggi. Gambar yang didapatkan menunjukkan interaksi antara elektron dengan sampel yang kemudian ditransmisikan dan ditangkap oleh sebuah layar. Mikrograf katalis $Ni/ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3$ dengan perbandingan komposisi yang berbeda antara logam Ni dan $ZnBr_2$ disajikan dalam Gambar 3.



Gambar 3. Mikrograf TEM katalis Ni/ZnBr₂/γAl₂O₃ dengan perbandingan komposisi Ni:ZnBr₂ : (a). (1:1), (b). (2:3), (c). (3:2)

Bercak-bercak berwarna kelabu hingga kehitaman menunjukkan pola distribusi yang diperkirakan adalah logam Ni dan senyawa ZnBr₂ di atas permukaan katalis. Berdasarkan Gambar 3, katalis dengan perbandingan logam Ni:ZnBr₂=2:3 (Gambar 3b) menunjukkan pola distribusi yang lebih merata di permukaan γAl₂O₃. Hal ini juga disebabkan oleh urutan pengembangan yang telah sesuai.

Pengaruh Karakter Katalis terhadap Aktivitas dan Selektivitas Katalis

Aktivitas berbagai komposisi katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ dengan variasi durasi atmosfer gas N₂ dan H₂ disajikan dalam Tabel 2. Aktivitas dan selektivitas terbaik diberikan oleh katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ (A₃). Konversi (*R*)-(+)-sitronelal mencapai 100% dihasilkan masing-masing dengan durasi atmosfer gas N₂ dan H₂ selama (4 jam + 1 jam) dan 5 jam hanya dengan gas H₂ saja. Kuantitas dan selektivitas isopulegol terbaik sebesar 90,46% dan 95,82% diberikan oleh katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ (A₃) dengan durasi atmosfer gas N₂ dan H₂ (4 jam + 1 jam). Berdasarkan data tersebut terlihat bahwa selain karakter katalis, atmosfer gas yang dialirkan juga dapat mempengaruhi aktivitas katalis. Reaksi dengan atmosfer gas N₂ terlebih dahulu selama 4 jam diikuti kemudian dengan gas H₂ selama 1 jam telah efektif memberikan peluang (*R*)-(+)-sitronelal tersiklasi lebih baik.

Aktivitas dan selektivitas terbaik yang dimiliki katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ (A₃), didukung pula oleh hasil analisis menggunakan TEM seperti disajikan dalam Gambar 3. Struktur pori katalis menunjukkan bahwa katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ (A₃)

memiliki pola distribusi prekursor ZnBr₂ dan logam Ni yang lebih merata di permukaan katalis. Analisis karakter luas permukaan pori yang cenderung lebih besar mengindikasikan bahwa situs aktif hanya berada di permukaan, tidak terletak di dalam pori atau memenuhi mulut pori. Komposisi ZnBr₂ yang lebih besar dari logam Ni didukung oleh atmosfer gas N₂ dan H₂ (4 jam + 1 jam) telah memberikan kondisi reaksi katalitik yang sesuai, sehingga (*R*)-(+)-sitronelal dapat terkonversi 100%. Konversi (*R*)-(+)-sitronelal yang tinggi diikuti kuantitas isopulegol yang juga tinggi memberikan selektivitas isopulegol yang maksimum, yaitu sebesar 95,82%.

Pengaruh Suhu dan Durasi Reaksi terhadap Distribusi Produk Reaksi

Aktivitas dan selektivitas katalis A₃ dengan durasi atmosfer gas N₂ dan H₂ (4 jam + 1 jam) pada berbagai suhu reaksi disajikan dalam Tabel 3.

Hasil terbaik ditunjukkan pada suhu reaksi 90 °C. Konversi (*R*)-(+)-sitronelal mencapai 100% dengan kuantitas dan selektivitas pembentukan isopulegol masing-masing sebesar 90,46% dan 95,82%. Kenaikan suhu berikutnya hingga 120 °C, menurunkan aktivitas dan selektivitas katalis A₃. Keberadaan (*R*)-(+)-Sitronelal kembali muncul dengan kuantitas hingga 49,18%. Hal ini kemungkinan dapat berasal dari sebagian isopulegol yang mengalami transformasi kembali menjadi sitronelal melalui reaksi keseimbangan seperti dikemukakan dalam penelitian Arvela (2005).

Tabel 2. Kuantitas, konversi dan selektivitas (%) produk reaksi menggunakan katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ terhadap (R)-(+)-Sitronelal pada suhu reaksi 90 °C dan durasi reaksi 5 jam

Kode Katalis*)	Atmosfir Gas N ₂ + H ₂ (jam)	Kuantitas Sitronelal (%)	Kuantitas Isopulegol (%)	Konversi Sitronelal (%)	Selektivitas Isopulegol (%)
A ₁	5 + 0	83,86	8,44	4,03	48,58
	4 + 1	62,03	3,35	29,71	8,16
	3 + 2	83,01	8,42	4,34	33,16
	2 + 3	81,71	8,59	5,84	28,01
	1 + 4	61,06	2,78	30,81	5,55
	0 + 5	58,83	2,72	33,34	5,13
A ₂	5 + 0	76,65	8,87	12,28	19,94
	4 + 1	66,61	2,49	24,52	5,91
	3 + 2	82,58	8,83	4,48	39,52
	2 + 3	80,39	1,93	10,06	3,11
	1 + 4	70,22	3,30	21,45	8,61
	0 + 5	83,49	8,50	3,79	40,43
A ₃	5 + 0	76,08	9,07	12,93	20,71
	4 + 1	0	90,46	100	95,82
	3 + 2	81,21	10,16	6,42	53,68
	2 + 3	75,56	2,64	15,46	7,16
	1 + 4	63,95	3,38	27,53	8,93
	0 + 5	0	87,97	100	93,18

Keterangan : A₁ = Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃-(3:2); A₂ = Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃-(1:1); A₃ = Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃-(2:3)

Tabel 3. Kuantitas, konversi dan selektivitas (%) produk reaksi menggunakan katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ (A₃) terhadap (R)-(+)-sitronelal pada berbagai suhu reaksi, dengan durasi reaksi 5 jam (atmosfir gas = 4 jam N₂ + 1 jam H₂)

Suhu reaksi (°C)	Kuantitas Sitronelal (%)	Kuantitas Isopulegol (%)	Konversi Sitronelal (%)	Selektivitas Isopulegol (%)
0	87,38	6,73	0	0
30	80,25	8,4	3,86	23,42
60	77,94	7,43	6,62	7,42
90	0	90,46	100	95,82
120	49,18	12,76	41,08	15,79

Produk mentol pada suhu reaksi 90 °C belum dapat terbentuk mengingat atmosfir gas H₂ baru diberikan selama 1 jam pada jam ke-5 setelah reaksi berlangsung selama 4 jam dengan atmosfir gas N₂. Dispersi (R)-(+)-sitronelal di atas permukaan katalis A₃ diperkirakan lebih banyak dipengaruhi oleh situs asam katalis, sehingga isopulegol terbentuk sebagai produk utama. Logam Ni sebagai situs aktif untuk reaksi hidrogenasi

diperkirakan belum cukup aktif berperan pada suhu reaksi 90 °C.

Hasil pengamatan terhadap distribusi kuantitas (%) produk reaksi perjam dari jam ke-1 hingga jam ke-5 terhadap (R)-(+)-sitronelal menggunakan katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ (A₃) pada suhu reaksi 90 °C (atmosfir gas = 4 jam N₂ + 1 jam H₂) disajikan dalam Tabel 4.

Tabel 4. Kuantitas, konversi dan selektivitas (%) produk reaksi menggunakan katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ (A₃) terhadap (*R*)-(+)-sitronelal pada suhu reaksi 90 °C (atmosfir gas = 4 jam N₂ + 1 jam H₂)

Durasi reaksi (jam)	Kuantitas Sitronelal (%)	Kuantitas Isopulegol (%)	Konversi Sitronelal (%)	Selektivitas Isopulegol (%)
0	87,38	6,73	0	0
1	35,23	7,75	59,68	1,96
2	32,81	9,50	62,45	5,07
3	30,45	8,37	65,15	2,89
4	30,39	9,09	65,23	4,15
5	0	90,48	100	95,82

Laju konversi (*R*)-(+)-sitronelal berlangsung terus meningkat dimulai dari jam ke-1 hingga akhir reaksi pada jam ke-5. Hal ini juga ditunjukkan dengan intensitasnya yang mengalami penurunan hingga seluruh (*R*)-(+)-sitronelal habis bereaksi di akhir reaksi. Laju reaksi siklisasi (*R*)-(+)-sitronelal meningkat sebanyak hampir empat kali lipat pada jam ke-2. Selektivitasnya ke arah pembentukan isopulegol dari jam ke-1 hingga jam ke-5 berturut-turut adalah 1,96; 5,07; 2,89; 4,15 dan 95,82%. Selanjutnya kuantitas produk siklisasi (*R*)-(+)-sitronelal relatif tetap seiring dengan bertambahnya durasi reaksi hingga jam ke-4. Laju reaksi meningkat sangat tajam setelah gas H₂ dialirkan selama 1jam.

Pada akhir reaksi didapatkan kuantitas produk isomer (-)-isopulegol, (+)-neoisopulegol dan (+)-isopulegol berturut-turut 77,97%, 9,65%; dan 2,84% dengan perbandingan 27:4:1 dan stereoselektivitas (-)-isopulegol yang dihasilkan sebesar 86,19%. Hingga akhir reaksi pada jam ke-5, isopulegol belum habis bereaksi seluruhnya membentuk mentol. Berdasarkan hasil yang diperoleh maka dapat disimpulkan bahwa katalis diperkirakan lebih banyak berperan dalam reaksi siklisasi (*R*)-(+)-sitronelal membentuk isopulegol. Pengaliran gas N₂ yang diberikan

optimal selama 4 jam telah membuktikan bahwa isomerisasi di atas permukaan katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ berperan sangat penting menghasilkan campuran isomer isopulegol. Pengaliran gas H₂ selanjutnya yang diharapkan untuk menghasilkan mentol tidak dapat berjalan efektif menghidrogenasi ikatan rangkap dalam struktur isopulegol. Diperkirakan urutan pengembangan dengan ZnBr₂ terlebih dahulu telah menutupi sebagian mulut pori katalis, sehingga partikel logam Ni sulit menempati pori katalis sebagai katalis hidrogenasi.

Pada suhu reaksi 90 °C, setelah reaksi diperpanjang hingga 24 jam (atmosfir gas = 4 jam N₂ + 20 jam H₂), senyawa (*R*)-(+)-sitronelal kembali terbentuk dengan kuantitas sebesar 33,23%. Produk senyawa isopulegol dengan beberapa isomernya mengalami penurunan kuantitas seiring dengan bertambahnya kuantitas produk samping yang tak teridentifikasi. Berdasarkan hasil yang diperoleh, diperkirakan telah terjadi penurunan aktivitas dan selektivitas katalis A₃ pada kondisi dimaksud. Perbandingan produk hasil reaksi pada suhu 90 dan 120 °C masing-masing dengan durasi 5 jam (4 jam N₂ + 1 jam H₂) dan 24 jam (4 jam N₂ + 20 jam H₂) disajikan dalam Tabel 5.

Tabel 5. Kuantitas (%) produk hasil reaksi menggunakan katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ (A₃) terhadap (*R*)-(+)-sitronelal pada suhu reaksi 90 dan 120 °C masing-masing dengan durasi reaksi 5 jam (atmosfir gas = 4 jam N₂ + 1 jam H₂) dan 24 jam (atmosfir gas = 4 jam N₂ + 20 jam H₂)

Komponen	Kuantitas (%) pada suhu reaksi (°C) dan durasi reaksi			
	90		120	
	5 jam	24 jam	5 jam	24 jam
(+)-Sitronelal	0	33,23	49,18	0
Menton	1,60	4,90	4,14	7,81
Isomenton	0	2,94	2,07	4,21
(-)-Isopulegol	77,97	7,84	8,14	50,42
(+)-Neoisopulegol	9,65	2,61	4,00	2,87
(+)-Isoisopulegol	2,84	4,19	0,62	0
(-)-Mentol	0	0	0	6,18
Produk lain	7,92	44,29	31,85	28,51

Pada suhu 120 °C senyawa (*R*)-(+)-sitronelal habis bereaksi dengan konversi 100% setelah reaksi berjalan 24 jam. Senyawa isopulegol yang dihasilkan juga sangat tinggi (53,39%) dengan selektivitas sebesar 61,52%. Berdasarkan hasil analisis GC-MS diperoleh adanya puncak yang diduga sebagai senyawa (-)-mentol dengan kuantitas dan selektivitas masing-masing sebesar 6,18% dan 7,12%

Penutup

Katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ telah disintesis dengan metode impregnasi, kalsinasi dan reduksi. Karakter katalis dipengaruhi oleh perbedaan komposisi prekursor logam Ni dan ZnBr₂. Adsorpsi partikel besar ZnBr₂ yang diimbangkan terlebih dahulu telah menghambat pertumbuhan logam Ni yang diimbangkan kemudian. Dispersi logam Ni menjadi tidak efektif meskipun telah melewati tahapan reduksi. Karakter morfologi hasil analisis TEM untuk katalis Ni/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ dengan komposisi Ni:ZnBr₂=2:3 menunjukkan dispersi prekursor aktif ZnBr₂ dan partikel logam Ni yang terbaik di atas permukaan γ-Al₂O₃.

Reaksi satu tahap (*R*)-(+)-sitronelal menjadi (-)-mentol dapat berlangsung dengan menggunakan katalis Ni-ZnBr₂/γ-Al₂O₃. Kondisi reaksi yang memberikan selektivitas produk (-)-mentol relatif tinggi adalah pada suhu 120 °C dengan aliran gas N₂ selama 4 jam dilanjutkan dengan aliran gas H₂ selama 20 jam. Senyawa

ZnBr₂ sebagai situs asam untuk reaksi siklisasi (*R*)-(+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol yang terlebih dahulu diimbangkan telah menyebabkan penutupan sebagian mulut pori di permukaan katalis γ-Al₂O₃. Oleh karena itu pengembangan logam Ni selanjutnya sebagai situs aktif untuk reaksi hidrogenasi (-)-isopulegol menjadi (-)-mentol tidak dapat berlangsung dengan baik.

Daftar Pustaka

- Arvela PM, Kumar N, Nieminen V, Sjöholm R, Salmi T & Murzin DY. 2004. Cyclization of citronellal over zeolites and mesoporous materials for production of isopulegol. *J Catal* 225: 155-169
- Chuah GK, Liu SH, Jaenicke S & Harrison LJ. 2001. Cyclisation of Citronellal to Isopulegol Catalysed by Hydrous Zirconia and Other Solid Acids. *J Catal* 200: 352-359
- Corma A & Renz M. 2004. Sn-Beta zeolite as diastereoselective water-resistant heterogeneous Lewis-acid catalyst for carbon-carbon bond formation in the intramolecular carbonyl-ene reaction. *Chem Commun* 2004: 550-551
- Iftitah ED. 2010. One pot transformation of citronellal to menthol over Ni/γ-Al₂O₃. *J Appl Sci Res* 7(5): 680-689
- Iftitah ED. 2011. A tandem cyclization and hydrogenation of (±)-Citronellal to Menthol over mixed ZnBr₂/γ-Al₂O₃ and Ni/γ-Al₂O₃ catalysts. *J Basic Appl Sci Res* 1(7): 777-781
- Iosif F, Coman S, Parvulescu V, Grange P, Delsarte S, de Vos D & Jacobs P. 2004. Ir-Beta zeolite as a heterogeneous catalyst for the one-pot - of

- citronellal to menthol. *Chem Commun* 2004: 1292-1293
- Kropp PJ, Breton GW, Craig SL, Crawford SD, Durland WF, Jones JE & Raleigh JS. 1995. Surface-mediated reactions. 6. effects of silica gel and alumina on acid-catalyzed reactions. *J Org Chem* 60: 4146-4152
- Mertens P, Verpoort F, Parvulescu AN, & De Vos D. 2006. Pt/H-beta zeolite as productive bifunctional catalysts for the one step citronellal-to-menthol conversion. *J Catal* 243: 7-13
- Milone C, Gangemi C, Ingoglia R, Neri G & Galvagno S. 1999. Role of the support in the hydrogenation of citronellal on ruthenium catalysts. *Appl Catal A: General* 184: 89-94
- Milone C, Gangemi C, Neri G, Pistone A & Galvagno S. 2000. Selective one step synthesis of (-)-menthol from (+)-citronellal on Ru supported on modified SiO₂. *Appl Catal A: General* 199: 239-244
- Milone C, Perri A, Pistone A, Neri G & Galvagno S. 2002. Isomerisation of (+)-citronellal over Zn(II) supported catalysts. *Appl Catal A: General* 233: 151-157
- Nakatani & Kawashima. 1978. *Synthesis of Isopulegol*. Japan Patent Application. No. JP-A-53-116348
- Nie Y, Chuah GK & Jaenicke S. 2006. Domino-cyclisation and hydrogenation of citronellal to menthol over bifunctional Ni/Zr-Beta and Zr-beta/Ni-MCM-41 catalysts, *Chem Commun* 2006: 790-792
- Ravasio N, Poli N, Psaro R, Saba M & Zaccheria F. 2000. Bifunctional copper catalysts. Part II. Stereoselective synthesis of (-)-menthol starting from (+)-citronellal. *Topic Catal* 13: 195-199
- Ravasio N, Zaccheria F, Fusi A & Psaro R. 2006. One pot selective hydrogenation and dynamic kinetic resolution over Cu/Al₂O₃: A way to (-)-menthol starting from low value mint oils. *Appl Catal A: General* 315: 114-119
- Da Silva KA, Robles-Dutenhefner PA, Sousa EMB, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov IV & Gusevskaya EV. 2004. Cyclization of (+)-citronellal to (-)-isopulegol catalyzed by H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂. *Catal Comm* 5: 425-429
- Yongzhong Z, Yuntong N, Jaenicke S & Chuah GK. 2005. Cyclisation of citronellal over zirconium zeolite beta, a highly diastereoselective catalyst to (±)-isopulegol. *J Catal* 229: 404-413