

STUDI REAKSI HIDROGENASI TERHADAP FURFURAL MENGGUNAKAN KATALIS Ni/ γ -Al₂O₃

Safreno Panggih Pratama, Siti Mariyah Ulfa*, Elvina Dhiaul Iftitah

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: ulfa.ms@ub.ac.id

ABSTRAK

Hidrogenasi selektif terhadap furfural menjadi produk alkohol telah dilakukan menggunakan katalis Ni/ γ -Al₂O₃. Beberapa tahapan dalam penelitian ini adalah preparasi katalis Ni/ γ -Al₂O₃, karakterisasi katalis, dan reaksi hidrogenasi katalitik. Karakterisasi katalis dilakukan menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, dan *Atomic Absorption Spectrometry (AAS)* sedangkan produk hasil reaksi hidrogenasi dianalisis menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*. Analisis menggunakan AAS dilakukan untuk mengetahui kadar Ni dalam katalis Ni/ γ -Al₂O₃ yaitu sebesar 9,96%. Reaksi hidrogenasi dilakukan pada temperatur 150 dan 180 °C selama 1; 2; 2,5; dan 3 jam dalam kondisi atmosfer hidrogen. Kondisi optimum untuk konversi furfural adalah pada temperatur 150 °C selama dua jam reaksi sebesar 44,76% dengan selektivitas terhadap produk alkohol sebesar 70,18%.

Kata kunci: furfural, katalis Ni/ γ -Al₂O₃, produk alkohol, reaksi hidrogenasi

ABSTRACT

The selective hydrogenation of furfural into alcohol product has been carried out using the Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst. Several stages in this study are preparation of the Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst, catalyst characterization, and catalytic hydrogenation reactions. Catalyst characterization was performed using *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, and *Atomic Absorption Spectrometry (AAS)* while hydrogenation reaction products were analyzed using *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*. Analysis using AAS determine content of Ni in the Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst is equal to 9.96%. Hydrogenation reactions carried out at a temperature of 150 and 180 °C for 1; 2; 2,5; and 3 hours in a hydrogen atmosphere conditions. The best furfural conversion reaction occurs at 150 °C for two hours with 44.76% conversion and selectivity for alcohol product is 70.18%.

Keywords: alcohol product, furfural, hydrogenation reaction, Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst

PENDAHULUAN

Tongkol jagung merupakan limbah pertanian yang mengandung sekitar 30% pentosan. Pentosan merupakan polisakarida yang dapat dikonversi menjadi furfural [1]. Furfural dan turunannya adalah senyawa yang berguna untuk berbagai keperluan kimia seperti produksi resin, fiberglass, dan polimer anti karat. Salah satu cara untuk mendapatkan produk reaksi furfural adalah melalui reaksi hidrogenasi menggunakan katalis logam. Produk yang dihasilkan bervariasi bergantung pada ikatan yang akan dihidrogenasi. Hidrogenasi pada ikatan C=C menghasilkan tetrahidro furfural sedangkan pada C=O menghasilkan furfural

alkohol. Kedua produk ini dapat menjadi tetrahidrofurfuril alkohol jika terjadi reaksi hidrogenasi lebih lanjut [2].

Berbagai penelitian telah membuktikan bahwa katalis logam transisi seperti nikel, tembaga, platinum, dan paladium yang diimbangkan pada padatan mampu mendorong interaksi selektif antar reaktan. Logam yang diimbangkan dapat meningkatkan aktivitas dan selektivitas dengan meningkatkan luas permukaan atau bertindak sebagai situs asam Lewis untuk mempolarisasi ikatan C=O [3]. Produk hidrogenasi furfural berupa furfural alkohol dengan konversi & selektivitas >96% didapatkan melalui hidrogenasi menggunakan katalis Cu-Cr. Reaksi ini dilakukan pada temperatur 180 °C dan tekanan hidrogen 1000-1500 psi [4]. Penelitian lain melaporkan penggunaan katalis Cu yang diimbangkan pada SiO₂. Reaksi dilakukan dengan mengalirkan gas hidrogen tekanan atmosfer pada rentang temperatur 210-290 °C. Hasil terbaik didapatkan pada 270 °C yaitu selektivitas furfural alkohol sebesar 71% dengan 77% konversi furfural [5].

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Ni(NO₃)₂·6H₂O (*Merck*), γ -Al₂O₃ (*Merck*), methanol (*Merck PA*), gas N₂ (PT Tira Austenite Tbk), gas H₂ (PT Tira Austenite Tbk), 2-propanol (*Merck*), furfural alkohol 98% (*SIGMA-ALDRICH*), dan furfural 98% (*SIGMA-ALDRICH*). Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah pemanas listrik, *magnetic stirrer*, oven, termometer raksa, botol sampel, pipet mikro, neraca analitik, gelas arloji, spatula, jarum injeksi *One Med* 10 mL, pompa vakum, reaktor autoklaf modifikasi, tanur modifikasi [6], SEM HITACHI TM3000, XRD XPert PRO PANalytical, AAS AA-6800, dan FT-IR Shimadzu (8400S).

Prosedur

Preparasi Katalis Ni/ γ -Al₂O₃

Katalis Ni/ γ -Al₂O₃ disiapkan dengan cara 7,43 g Ni(NO₃)₂·6H₂O dilarutkan dalam 100 mL metanol, kemudian 8,5 g γ -Al₂O₃ ditambahkan ke dalam larutan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada temperatur kamar selama 24 jam lalu metanol diuapkan. Padatan dikeringkan dengan oven pada 90 °C selama empat jam lalu dikalsinasi pada \pm 500 °C selama dua jam dengan dialiri gas nitrogen dan dihidrogenasi dengan gas hidrogen pada \pm 500

°C selama dua jam menggunakan tanur modifikasi [6,7]. Katalis dikarakterisasi menggunakan SEM, XRD, dan AAS.

Uji Aktivitas Katalis Ni/ γ -Al₂O₃

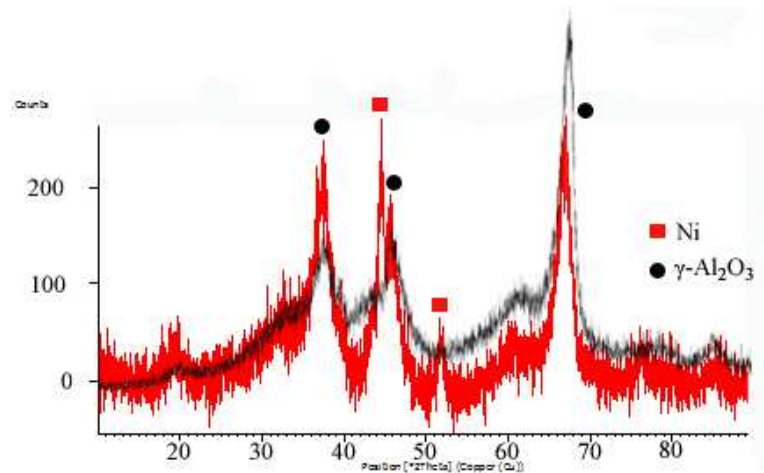
Katalis Ni/ γ -Al₂O₃ terlebih dahulu diaktivasi dengan cara sebanyak 0,1 g katalis dimasukan kedalam reaktor autoklaf kemudian sistem divakumkan hingga pada tekanan ± 30 mmHg. Gas N₂ dialirkan kedalam sistem dengan tekanan ± 20 psi lalu sistem divakumkan kembali hingga pada tekanan ± 30 mmHg. Gas H₂ dialirkan kedalam sistem dengan tekanan ± 25 psi. Autoklaf dipanaskan pada temperatur yang digunakan untuk reaksi hidrogenasi (150 dan 180 °C) selama 30 menit.

Reaksi hidrogenasi dilakukan dengan cara sebanyak 1 mL furfural, 5 mL 2-propanol, dan *magnetic stirrer* dimasukan kedalam autoklaf yang telah berisi 0,1 g katalis Ni/ γ -Al₂O₃. Autoklaf divakumkan hingga pada tekanan ± 30 mmHg kemudian gas N₂ dialirkan dengan tekanan ± 20 psi. Autoklaf divakumkan kembali hingga pada tekanan ± 30 mmHg lalu gas H₂ dialirkan dengan tekanan ± 25 psi kemudian dipanaskan. Reaksi berlangsung pada temperatur 150 °C dan 180 °C dengan waktu pemanasan 60, 120, 150, dan 180 menit. Pada akhir reaksi, produk disaring menggunakan kertas saring dan ditampung kedalam botol sampel. Pelarut diuapkan menggunakan *rotary evaporator vacuum* kemudian produk dianalisis menggunakan FTIR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

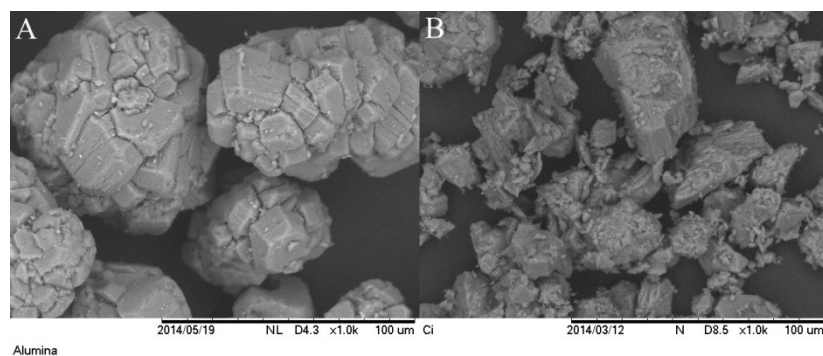
Karakterisasi Katalis Ni/ γ -Al₂O₃

Difraktogram pada Gambar 1. menunjukkan perbandingan katalis Ni/ γ -Al₂O₃ dan γ -Al₂O₃. Keduanya memiliki kemiripan pada $2\theta = 37,5^\circ$; $45,6^\circ$; dan $67,3^\circ$ dan $2\theta = 37^\circ$; $45,5^\circ$; dan $67,3^\circ$ yang merupakan puncak difraksi γ -Al₂O₃ [8]. Kemiripan ini menunjukkan bahwa γ -Al₂O₃ pada kedua katalis tidak mengalami perubahan morfologi. Munculnya puncak baru pada $2\theta = 44,5^\circ$ dan 52° menunjukkan logam Ni telah tersebar pada permukaan katalis [7]. Penurunan intensitas pada $2\theta = 67,3^\circ$ mengindikasikan adanya logam nikel yang tersebar pada permukaan γ -Al₂O₃ [7]. Oksida nikel telah tereduksi menjadi logam Ni karena tidak muncul puncak pada $2\theta = 43^\circ$ dan 63° yang menunjukkan keberadaan NiO [8].



Gambar 1. Difraktogram katalis Ni/ γ -Al₂O₃ (merah) dan γ -Al₂O₃ (hitam)

Mikrograf pada Gambar 2. menunjukkan perbedaan morfologi antara kedua katalis. Katalis Ni/ γ -Al₂O₃ telah mengalami proses kalsinasi dan reduksi sehingga ukuran partikelnya lebih kecil sehingga memiliki luas permukaan yang lebih besar. Bidang permukaan yang luas diharapkan meningkatkan aktivitas katalis. Kadar nikel dalam katalis ditentukan menggunakan analisis AAS. Sebanyak 1 mg katalis dilarutkan kedalam 100 mL asam nitrat. Larutan sampel dianalisis dan didapatkan konsentrasi nikel dalam katalis Ni/ γ -Al₂O₃ sebesar 0,996 ppm. Melalui perhitungan dapat diketahui kadar nikel dalam katalis adalah 9,96 %.



Gambar 2. Mikrograf katalis γ -Al₂O₃ (A) dan Ni/ γ -Al₂O₃ (B) perbesaran 1000 kali

Konversi Furfural pada Reaksi Hidrogenasi

Konversi furfural ditentukan melalui analisis menggunakan spektra FTIR. Perhitungan konversi dilakukan berdasarkan serapan fermidoblet pada bilangan gelombang 2860-2850 cm⁻¹ dan 2820-2810 cm⁻¹ yang khas dari gugus aldehyd pada furfural. Konsentrasi sampel dihitung menggunakan hukum Lambert-Beer disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Konsentrasi furfural sampel berdasarkan perhitungan FTIR serapan -CHO (2860-2850 cm^{-1}) pada temperatur reaksi 150 dan 180 $^{\circ}\text{C}$

Waktu reaksi (jam)	150 $^{\circ}\text{C}$		180 $^{\circ}\text{C}$	
	Konsentrasi (ppm)	Konversi (%)	Konsentrasi (ppm)	Konversi (%)
Awal	48,85	0	48,85	0
1	53,85	35,10	22,84	53,22
2	55,38	44,76	37,96	22,29
2,5	38,28	21,61	56,17	45,38
3	46,15	29,96	54,55	11,66

Pada temperatur 150 $^{\circ}\text{C}$, konsentrasi furfural pada waktu reaksi satu dan dua jam sebanyak 53,85 dan 55,38 ppm. Produk yang terbentuk mempengaruhi intensitas serapan fermidoblet aldehyd sehingga didapatkan konsentrasi yang lebih besar daripada furfural awal. Pada waktu reaksi satu jam, furfural terkonversi sebanyak 35,10%. Konversi menjadi lebih besar pada waktu reaksi dua jam sebanyak 44,76% tetapi pada 2,5 dan tiga jam konversinya menjadi lebih rendah yaitu 21,61 dan 29,96%. Pada temperatur 150 $^{\circ}\text{C}$, konversi furfural pada waktu reaksi satu jam sebesar 53,22% dan menjadi lebih sedikit pada reaksi selama dua jam sebesar 22,29%. Tren yang sama terjadi pada reaksi selama 2,5 dan tiga jam yaitu sebesar 45,38 dan 11,66%.

Selektivitas terhadap Produk Alkohol

Konsentrasi produk hasil reaksi hidrogenasi yang mengandung alkohol dilakukan dengan analisis menggunakan spektra FTIR pada bilangan gelombang 3530-3500 cm^{-1} yang merupakan serapan khas dari gugus -OH. Konsentrasi produk dihitung menggunakan hukum Lambert-Beer disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Konsentrasi produk alkohol yang terbentuk berdasarkan perhitungan FTIR serapan -OH (3530-3500 cm^{-1}) pada temperatur 150 dan 180 $^{\circ}\text{C}$

Waktu reaksi (jam)	150 $^{\circ}\text{C}$		180 $^{\circ}\text{C}$	
	Konsentrasi (ppm)	Selektivitas (%)	Konsentrasi (ppm)	Selektivitas (%)
1	12,15	70,84	0	0
2	15,35	70,18	0	0
2,5	0	0	14,85	66,98
3	11,95	81,62	0	0

Tabel 2. menunjukkan konsentrasi produk alkohol yang terbentuk pada temperatur 150 °C sebanyak 12,15 ppm (selektivitas 70,84%) dengan reaksi selama satu jam kemudian didapatkan konsentrasi yang lebih banyak pada reaksi selama dua jam yaitu sebesar 15,35 ppm (selektivitas 70,18%). Pada reaksi selama 2,5 jam tidak terbentuk produk alkohol sedangkan pada reaksi selama tiga jam terbentuk 11,95 ppm (selektivitas 81,62%) produk alkohol. Pada temperatur 180 °C hanya pada reaksi selama 2,5 jam sebesar 14,85 ppm (selektivitas 66,98%). Tiga dari empat reaksi membentuk produk alkohol sedangkan pada temperatur 180 °C hanya terbentuk produk alkohol pada satu reaksi. Data ini menyatakan bahwa katalis Ni/ γ -Al₂O₃ selektif mereduksi ikatan rangkap gugus karbonil menjadi gugus alkohol pada reaksi dengan temperatur 150 °C. Gugus karbonil pada cincin aromatis lebih mudah tereduksi karena elektron pada senyawa aromatis terkonjugasi [9]. Menaikan temperatur akan menambah laju reaksi tetapi belum tentu berpengaruh terhadap kenaikan selektivitas produk sehingga hanya satu reaksi saja yang membentuk produk alkohol pada temperatur 180 °C [10].

Pada temperatur 150 °C furfural terkonversi sebanyak 21,61% selama 2,5 jam tetapi tidak terbentuk produk alkohol menandakan pada kondisi ini konversi furfural bukan ke arah produk alkohol. Selektivitas paling baik sebanyak 81,62% terjadi pada temperatur reaksi 150 °C selama tiga jam. Konversi furfural terbanyak terjadi pada temperatur 180 °C dengan reaksi selama satu jam sebesar 53,22%. Kondisi optimum untuk reaksi hidrogenasi furfural adalah pada temperatur 150 °C selama dua jam meskipun hasil konversinya hanya sebesar 44,76% tetapi selektivitas terhadap produk alkohol cukup tinggi yaitu sebesar 70,18% menandakan bahwa sebagian besar dari total produk yang dihasilkan pada kondisi ini merupakan produk alkohol.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat diketahui bahwa katalis Ni/ γ -Al₂O₃ mempunyai aktivitas membentuk produk alkohol. Aktivitas katalis dihitung berdasarkan konversi furfural menjadi produk. Kondisi optimum untuk konversi furfural adalah pada temperatur 150 °C selama dua jam reaksi sebesar 44,76% dengan selektivitas terhadap produk alkohol sebesar 70,18%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Suharto dan Susanto, H., 2006, *Pengaruh Konsentrasi Katalis Terhadap Perolehan Furfural pada Hidrolisis Tongkol Jagung*, Prosiding Seminar Nasional Iptek Solusi Kemandirian Bangsa, Yogyakarta, 2-3 Agustus 2006
2. Villaverde, M. M., Bertero, N. M., Garetto, T. F., Marchi, A. J., 2013, Selective Liquid-phase Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Cu-based Catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 213, 87-92
3. Karim, M. R., Rahman, M. A., Miah, M. A. J., Ahmad, H., Yanagisawa, M., Ito, M., 2011, Synthesis of γ -Alumina Particles and Surface Characterization, *The Open Colloid Science Journal*, Vol. 4, 32-36
4. Liu, D., Wu, T., Zemlyanov, D., 2013, Deactivation Mechanistic Studies of Copper Chromite Catalyst for Selective Hydrogenation of 2-furfuraldehyde, *Journal of Catalysis*, Vol. 299, 336-345
5. Malinowsky, A. dan Wardzinska, D., 2012, Catalytic Conversion of Furfural Towards Fuel Biocomponents, *CHEMIK*, Vol. 66, No. 9, 982-990
6. Ifitah, E. D., Muchalal, M., Trisunaryanti, W., Armunanto, R., 2010, Cyclization and Hydrogenation of (+)-citronellal to Menthols over $ZnBr_2$ and Ni Catalysts Supported on $\gamma-Al_2O_3$, *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol. 10 (2), 208-213
7. Al Anshori, J. dan Muchalal, 2009, Hidrogenasi Pulegil Asetat Dikatalisis Ni/ γAl_2O_3 , *Sains dan Terapan Kimia*, Vol. 3 No. 2, 104-111
8. Li, G., Hu, L., Hill, J. M., 2006, Comparasion of Reducibility and Stability of Alumina-supported Ni Catalysts Prepared by Impregnation and Co-precipitation, *General*, Vol. 301, 16-24
9. Maki-Arvela, P., Hajek, J., Salmi, T., Murzin, D. Y., 2005, Chemoselective Hydrogenation of Carbonyl Compounds over Heterogeneous Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 292, 1-49
10. Baijun, L., Lianhai, L., Bingchun, W., 1998, Liquid Phase Selective Hydrogenation of Furfural on Raney Nickel Modified by Impregnation of Salts of Heteropolyacids, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 171, 117-122