

STUDI REAKSI HIDROGENASI SENYAWA TURUNAN FURFURAL MENGUNAKAN KATALIS Ni/ γ -Al₂O₃

Chairulita Putri Kusumaningsih, Siti Mariyah Ulfa*, M. Farid Rahman

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

Reaksi hidrogenasi senyawa turunan furfural hasil kondensasi antara furfural dan aseton dilakukan dengan menggunakan katalis Ni/ γ -Al₂O₃. Reaksi hidrogenasi dilakukan dengan metode *autoclave oil batch reactor* pada suhu 100–180 °C dalam waktu reaksi 6–8 jam. Katalis Ni/ γ -Al₂O₃ dibuat dengan cara impregnasi basah dengan melarutkan Ni(NO₃)₂.6H₂O dalam metanol dan diaduk bersama γ -Al₂O₃ selama 24 jam. Katalis, kemudian dikalsinasi dan hidrogenasi pada suhu 550 °C dan 500 °C. Uji aktivitas katalis pada campuran produk hasil kondensasi furfural dengan aseton dalam pelarut isopropanol menunjukkan terbentuknya produk hidrogenasi 1,5-di-(furan-2-il)-penta-1-en-3-on sebesar 13,21% berdasarkan perhitungan luas area hasil Kromatografi Gas. Reaksi ini dilakukan pada suhu 140°C selama 8 jam.

Kata kunci: Hidrogenasi, Ni/ γ -Al₂O₃, Senyawa turunan furfural, *Oil Batch Reactor Autoclave*

ABSTRACT

Hydrogenation reaction of furfural derivatives was formed from condensation reaction of furfural and acetone using Ni/ γ -Al₂O₃ as a catalyst. The reaction was conducted at 100–180 °C on 6–8 hours using oil batch reactor autoclave method. Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst were prepared by wet impregnation method by dissolving Ni(NO₃)₂.6H₂O in methanol and stirred with γ -Al₂O₃ for 24 hours. Then, the catalyst calcinated and reduced at 550°C and 500°C. The activity test of the catalyst in a mixture of product condensation of furfural and acetone in isopropanol as solvent showed the formed of hydrogenation product 1,5-di-(furan-2-yl)-penta-1-en-3-one is 13,21% based on the calculation of the area in gas chromatography characterization (GC). This reaction carried out at 140°C for 8 hours.

Keywords: Hydrogenation, Ni/ γ -Al₂O₃, Furfural derivatives, Oil Batch Reactor Autoclave

PENDAHULUAN

Konsumsi energi hampir 95% dipenuhi dari bahan bakar fosil, sehingga menyebabkan terjadinya penipisan sumber energi. Konversi limbah biomassa menjadi sumber energi terbarukan dapat dilakukan dengan reaksi kimia berkelanjutan, yaitu melalui hidrolisis dan hidrogenasi membentuk senyawa furfural [1,2]. Konversi furural selanjutnya dilakukan dengan reaksi kondensasi aldol, hidrogenasi dan deoksigenasi [3].

Katalis logam Ni mempunyai aktifitas dan selektifitas mencapai 80% pada reaksi hidrogenasi senyawa aseton menjadi metil isobutil keton dan 2-propanol [4]. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Maulana (2012) tentang aktivitas katalis Ni/ γ -Al₂O₃ pada reaksi hidrogenasi gliserol menjadi alkohol menunjukkan bahwa peningkatan jumlah katalis, suhu dan waktu reaksi berpengaruh terhadap jumlah alkohol yang dihasilkan [5].

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini diantaranya Magnesium Oksida (MgO) teknis (SAP CHEMICAL), Furfural Standart (SIGMA-ALDRICH), aseton p.a. (MERCK), aqua demineralisasi HYDROBAT, gas nitrogen (N₂) standart, gas hidrogen (H₂) UHP, Ni(NO₃)₂.6H₂O (MERCK), γ -Al₂O₃p.a (MERCK), isopropanol(MERCK). Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah pengaduk magnet, *rotary evaporator*, oven, neraca analitik, seperangkat alat refluks, jarum injeksi 10 mL, UV-vis, *X-Ray Diffraction* (XRD), XRF, *Thin Layer Chromatography* (TLC), *Gas Chromatography Mass Spectrometer* (GC-MS), *Gas Chromatography* (GC).

Prosedur

Preparasi katalis Ni/ γ -Al₂O₃

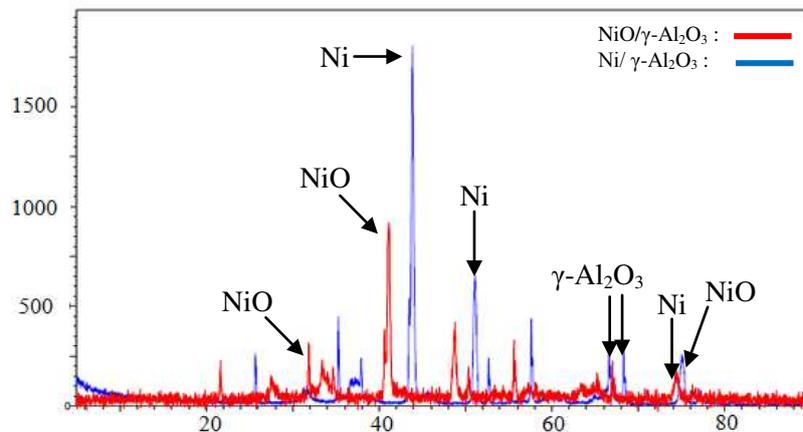
Preparasi katalis dilakukan dengan metode impregnasi basah. Garam Ni(NO₃)₂.6H₂O 9,916 gram dilarutkan dalam 60 mL metanol, kemudian diaduk dengan 9 gram γ -Al₂O₃ selama 3x24 jam. Pelarut diuapkan, kemudian dikeringkan dalam oven sebelum dikalsinasi pada suhu 500°C selama 4 jam dengan aliran gas N₂. Selanjutnya reduksi katalis dilakukan selama 4 jam pada temperatur 500°C menggunakan gas H₂.

Uji aktivitas katalis Ni/ γ -Al₂O₃ untuk reaksi hidrogenasi

Senyawa turunan furfural yang digunakan untuk reaksi hidrogenasi adalah hasil reaksi kondensasi furfural dan aseton. Sebanyak 1 mL furfural (1 mL; 1 mmol) dan aseton (0,9 mL; 1 mmol) direaksikan dengan aqua demineralisasi (40 mL) serta katalis MgO (0,2 gram). Direfluks selama 6–8 jam dengan dialiri gas N₂ dan disertai pengadukan. Hasil reaksi difiltrasi kemudian diekstraksi dengan diklorometan. Produk hasil kondensasi dianalisis menggunakan UV-Vis. Selanjutnya, sebanyak 0,2 gram produk kondensasi dan 6 mL isopropanol dimasukkan ke dalam *autoclave* yang telah berisi 0,05 gram katalis Ni/ γ -Al₂O₃ teraktivasi, divakumkan pada tekanan 30 mmHg kemudian dialiri dengan gas H₂ sampai tekanan 4 bar. Reaksi dilakukan pada suhu 100°C, 120°C, dan 140°C, 150°C, 180°C dengan variasi waktu 6 jam dan 8 jam. Setelah reaksi selesai, produk hidrogenasi difiltrasi untuk memisahkan produk dengan katalis dan sisa pelarut diuapkan menggunakan *rotary evaporator vacuum*. Karakterisasi produk dilakukan menggunakan FTIR dan KG-SM.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi katalis Ni/ γ -Al₂O₃



Gambar 1. Overlay difraktogram XRD katalis NiO/ γ -Al₂O₃ dengan Ni/ γ -Al₂O₃

Pada **gambar 1**, nilai $2\theta = 44,2^\circ$; $51,07^\circ$; $66,62^\circ$ menunjukkan bahwa sebagian Ni²⁺ telah tereduksi menjadi Ni⁰ dan terimpregnasi pada permukaan γ -Al₂O₃. Masih ditemukan oksida nikel (NiO) yang belum tereduksi menjadi logam Ni pada nilai $2\theta = 75,2^\circ$. Hal tersebut dapat terjadi karena kondisi saat kalsinasi yang dipengaruhi oleh temperatur dan tekanan. Analisa lebih lanjut dilakukan dengan *X-ray Fluorescence (XRF)*. Berdasarkan hasil karakterisasi dapat diketahui bahwa logam Al (18%), Fe (40,09%), dan Ni (39,7%) memiliki persen konsentrasi yang cukup tinggi dibandingkan dengan logam lain. Persen konsentrasi Fe yang cukup tinggi dapat terjadi karena adanya kontaminasi logam Fe yang terdapat pada kolom saat kalsinasi dan reduksi.

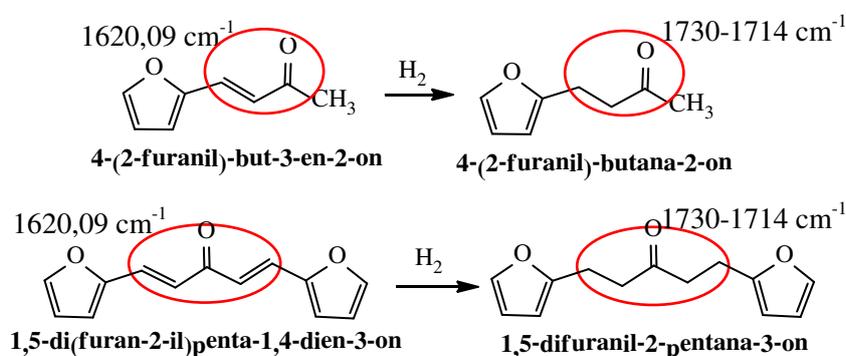
Reaksi kondensasi antara furfural dan aseton

Hasil karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis menunjukkan bahwa nilai panjang gelombang maksimum (λ_{\max}) produk kondensasi yaitu pada 318–330 nm yang diprediksikan sebagai senyawa 4-furan-2-il-but-3-en-2-on (C₈) dan 362–368 nm merupakan senyawa 1,5-bis-furan-2-il-penta-1,4-dien-3-on (C₁₃). Hasil karakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR menunjukkan adanya pergeseran dan penurunan intensitas pada serapan *fermi doublet* C–H aldehyd pada bilangan gelombang $2854,4 \text{ cm}^{-1}$ dan C=O aldehyd terkonjugasi pada bilangan gelombang $1664,5 \text{ cm}^{-1}$. Terjadinya pergeseran λ_{\max} dan bilangan gelombang (cm^{-1}) disebabkan karena bertambahnya ikatan rangkap pada produk kondensasi.

Energi yang dibutuhkan untuk eksitasi semakin kecil sehingga panjang gelombang akan semakin panjang [6,7].

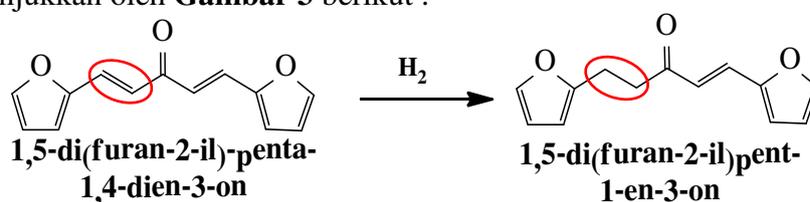
Uji aktivitas katalis Ni/ γ -Al₂O₃ untuk reaksi hidrogenasi

Karakterisasi menggunakan FT-IR pada senyawa hasil reaksi hidrogenasi pada waktu reaksi 8 jam dan temperatur 140–180°C menunjukkan terbentuknya produk hidrogenasi. Hal ini ditunjukkan munculnya serapan gugus C=O keton tidak terkonjugasi pada daerah 1710–1715 cm⁻¹ yang semula merupakan keton terkonjugasi (1620 cm⁻¹). Pergeseran terjadi karena adanya perbedaan karakter ikatan, dimana ikatan C=O pada produk kondensasi dipengaruhi oleh konjugasi ikatan C=C disebelahnya. Setelah reaksi hidrogenasi, ikatan C=C mengalami reduksi menjadi ikatan C–C jenuh. Perbedaan bilangan gelombang C=O karbonil ditunjukkan pada **Gambar 2** :



Gambar 2. Serapan FTIR produk kondensasi dan kemungkinan produk hidrogenasi

Identifikasi menggunakan kromatografi gas (KG) dilakukan untuk menghitung persentase terbentuknya produk hidrogenasi. Berdasarkan analisa data KG, reaksi hidrogenasi yang terjadi adalah hidrogenasi parsial, dimana hanya terdapat satu ikatan rangkap yang mengalami adisi hidrogen membentuk senyawa 1,5-di(furan-2-il)pent-1-en-3-on (13,1%), seperti yang ditunjukkan oleh **Gambar 3** berikut :



Gambar 3. Kemungkinan produk hidrogenasi

Struktur geometri dapat mempengaruhi adisi hidrogen pada ikatan rangkap suatu senyawa. Selain itu, energi pembentukan senyawa sangat berpengaruh terhadap kemudahan proses adisi hidrogen. Senyawa dengan konformasi *cis* memiliki energi pembentukan yang

lebih besar dibandingkan dengan senyawa berkonformasi *trans*, Energi pembentukan tersebut sebanding dengan energi yang diperlukan untuk adisi hidrogen pada ikatan rangkap. Proses adisi hidrogen akan berlangsung secara bertahap terhadap masing-masing ikatan rangkap bergantung pada kondisi reaksi [8,9]. Oleh karena itu, reaksi hidrogenasi pada penelitian ini terjadi secara parsial terhadap senyawa 1,5-di(furan-2-il)penta-1,4-dien-3-on (dimer) membentuk senyawa 1,5-di(furan-2-il)penta-1-en-3-on.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah diperoleh dapat disimpulkan bahwa katalis Ni/ γ -Al₂O₃ dapat digunakan untuk reaksi hidrogenasi senyawa turunan furfural hasil kondensasi dengan aseton. Produk yang terbentuk pada kondisi reaksi hidrogenasi selama 8 jam dengan temperatur 140°C adalah 1,5-di(furan-2-il)penta-1-en-3-on sebanyak 13,21%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Yuwono, S. D. dan Susanto, H., 2000, **Model Development for Waste Utilization of Agricultural Wastes as Furfural Source**, Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses, Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro, Semarang.
2. Setyadi, M., (2007), **Hidrolisis Pentosan Menjadi Furfural Dengan Katalisator Asam Sulfat Untuk Meningkatkan Kualitas Bahan Bakar Mesin Diesel**, *Prosiding PPI-PDIPTN*, Yogyakarta, Indonesia, 10 Juli 2007.
3. Dedsuksophon, W., Verawat Champreda, Navadol Laosiripojana, 2010, **Study Of Liquid Alkanes Production From Biomass-Derived Carbohydrates By Aldol-Condensation And Hydrogenation Processes**, *Engineering Journal*, Vol.14.
4. Gandía, L.M., and Montes, M., 1993, **Highly Selective One-Step Formation of Methyl Isobutyl Ketone from Acetone with A Magnesia Supported Nickel Catalyst.**, *Appl. Catal. A:General*. Vol. 101, L1-L6
5. Maulana, A. R., Muhammad Wisnu Muq'asfa, Ignatius Gunardi, 2012, **Pemanfaatan Gliserol Menjadi Alkohol Dengan Cara Hidrogenasi Di Atas Katalis Padat**, *Jurnal Pomits*, Vol. 1, No. 1 (1-4).
6. Sastrohamidjojo, H., 2002, **Spektroskopi, Edisi Kesatu**, Liberty, Jogjakarta.
7. Fessenden, R.J., John S. Fessenden, 1986, **Kimia Organik Edisi Ketiga**, (diterjemahkan oleh: Aloysius Radyana Pudjaatmaka, Ph.D.), Erlangga, Jakarta.

8. Hill, M., 2005, **McGraw-Hill Concise Encyclopedia of Science & Technology**, edisi 5, McGraw-Hill, New York.
9. Muchalal, M., 2004, **The Stereochemistry Effect of Eugenol, *Cis*-Isoeugenol and *Trans*-Isoeugenol on Their Catalytic Hydrogenation**, *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol.4, No.2, 99-105.