

STUDI REAKSI HIDROGENASI SENYAWA TURUNAN FURFURAL MENGUNAKAN KATALIS $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Inra Sari, Siti Mariyah Ulfa*, Edi Priyo Utomo.

*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

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aktivitas katalis $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pada reaksi hidrogenasi senyawa turunan furfural. Katalis $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dibuat secara impregnasi basah dengan mencampurkan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dalam metanol. Kemudian dikalsinasi dan direduksi pada temperatur 550°C dan 500°C . Karakterisasi dilakukan dengan metode difraksi sinar-X dan fluoresensi sinar-X. Reaksi hidrogenasi dilakukan dengan metode *oil batch reactor autoclave* pada atmosfer H_2 menggunakan pelarut isopropanol. Hasil reaksi menunjukkan katalis $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat digunakan untuk reaksi hidrogenasi. Reaksi selama 6 jam dengan temperatur 120°C menghasilkan produk 1,5-di(2-furanil)-penta-1-en-3-on sebesar 13,18% dan 1,5-di(2-furanil)-penta-3-on sebesar 22,61% dari hasil karakterisasi menggunakan kromatografi gas. Hasil analisis menggunakan FT-IR menunjukkan peningkatan intensitas $\text{C}=\text{O}$ keton tak terkonjugasi pada bilangan gelombang $1712,67\text{ cm}^{-1}$.

Kata kunci: *autoclave, $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hidrogenasi, senyawa turunan furfural.*

ABSTRACT

The purpose of this research is to investigate the activity of $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for hydrogenation reaction. $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were prepared by wet impregnation method by mixed $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in methanol. Then the catalyst calcinated and reduced at 550°C and 500°C . $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were characterized by X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescence. The hydrogenation performed by oil batch reactor autoclave in H_2 atmosphere in the presence of isopropanol. The result showed that $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst can be used for hydrogenation reaction. Characterization using gas chromatography showed that the reaction at 120°C during 6 hour gave hydrogenation product, that is, 1,5-di-furan-2-yl-penta-1-en-3-on is 13,18% and 1,5-di-furan-2-yl-penta-3-on is 22,61%. Characterization by Fourier Transformed IR showed the increasing of carbonyl keton character at $1712,67\text{ cm}^{-1}$.

Keywords: *autoclave, $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, furfural derivatives, hydrogenation.*

PENDAHULUAN

Furfural adalah satu senyawa organik turunan furan hasil dari limbah biomassa berpotensi menjadi bahan bakar alternatif melalui reaksi kimia. Reaksi yang dilakukan adalah kondensasi aldol antara furfural dan aseton untuk memperpanjang rantai karbon menggunakan katalis basa menghasilkan produk C_8 yaitu 4-furanil-3-butena-2-keton (monomer) dan C_{13} 1,5-difuranil-1,4-pentadiena-3-keton (dimer) [2]. Tahap selanjutnya adalah reaksi hidrogenasi terhadap produk kondensasi menggunakan katalis logam untuk mengubah ikatan $\text{C}=\text{C}$ dan $\text{C}=\text{O}$ menjadi turunan furfural jenuh yang memiliki kelarutan dalam air yang cukup tinggi. Penelitian yang telah ada menunjukkan bahwa katalis logam

berbasis Cu memberikan selektivitas dan aktivitas hidrogenasi yang tinggi pada furfural menjadi furfural alkohol tetapi produk yang dihasilkan sedikit [3].

Berdasarkan penelitian yang dilakukan Villaverde [4] hidrogenasi furfural menjadi furfural alkohol dilakukan dengan berbagai katalis berbasis Cu yaitu Cu/SiO₂-I (Impregnasi), Cu/SiO₂-PD (Presipitasi-Deposisi) dan CuMgAl, CuZnAl, Cu-Cr (Co-preparasi) yang dilakukan pada temperatur 110°C dengan tekanan 10 bar dan pelarut 2-propanol menunjukkan hasil yang memuaskan yaitu selektivitas reaksi yang sebesar 100% untuk katalis CuMgAl, CuZnAl dan Cu/SiO₂-PD. Sedangkan katalis Cu-Cr dan Cu/SiO₂-I hanya sedikit lebih rendah.

Berdasarkan penelitian diatas dapat diketahui bahwa waktu reaksi, tekanan dan penggunaan jenis logam sebagai katalis berpengaruh terhadap hasil reaksi sehingga pada penelitian ini dilakukan reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton (1:1) dengan katalis MgO dengan pelarut air yang dilanjutkan dengan reaksi hidrogenasi dengan katalis Cu/ γ -Al₂O₃ dengan variasi waktu reaksi dan temperatur yang diusulkan adalah 6 dan 8 jam dengan temperatur 100°C, 120°C, 140°C menggunakan metode *oil batch reactor autoclave*.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah magnesium oksida (MgO) teknis SAP CHEMICAL, furfural standart SIGMA-ALDRICH, aseton p.a. MERCK, aqua demineralisasi HYDROBAT, gas nitrogen standar (N₂), natrium sulfat anhidrat (Na₂SO₄) MERCK, Cu(NO₃)₂.3H₂O MERCK, Metanol Teknis, γ -Al₂O₃, dan gas hidrogen (UHP). Sedangkan alat yang digunakan adalah seperangkat pengaduk magnet, *rotary evaporator* IKA, oven, neraca analitik *Ohaus Precision Advanced*, UV-vis, *X-Ray Diffraction (XRD)* XPRET PROP Analytical, corong pisah 250 mL, *Thin Layer Chromatography (TLC)*, *Gas Chromatography Mass Spectrometer (GC-MS)* Shimadzu QP2010S.

Prosedur

Reaksi Kondensasi Aldol Antara Furfural dengan Aseton Menggunakan Katalis MgO

Reaksi kondensasi aldol berlangsung pada *autoclave* dengan mereaksikan furfural dan aseton dengan rasio mol 1:1 (2 mL : 1,8 mL) dan aqua demineralisasi (5 mL) dengan katalis MgO (0,4 gram) selama 8 jam. Reaksi berlangsung dengan menggunakan pengaduk magnet dan dialiri gas N₂. Hasil reaksi difiltrasi untuk memisahkan katalis dengan produk yang

terbentuk. Filtrat yang diperoleh diekstraksi dengan diklorometan dan selanjutnya di analisis menggunakan UV-Vis.

Preparasi Katalis Cu/ γ -Al₂O₃

Sebanyak 7,6 gram Cu(NO₃)₂.3H₂O dilarutkan kedalam 50 mL metanol, ditambahkan dengan 8 gram γ -Al₂O₃ dan diaduk dengan magnetik stirer selama 3x24 jam. Pelarut diuapkan, selanjutnya katalis dikalsinasi pada suhu 550°C dengan dialiri gas N₂ (25 mL/menit) selama empat jam. Selanjutnya katalis direduksi dengan mengalirkan gas H₂ (15 mL/menit) pada suhu 500°C selama 4 jam. Proses kalsinasi dan reduksi dilakukan dengan tanur modifikasi. Katalis di karakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *X-Ray Fluorescence* (XRF).

Uji Aktivitas Katalis Cu/ γ -Al₂O₃ untuk Reaksi Hidrogenasi

Reaksi hidrogenasi dimulai dengan mencampurkan 0,3 g senyawa hasil kondensasi dan pelarut isopropanol 10 mL kedalam *autoclave* berisi 0,05 gram katalis yang telah diaktivasi dan diaduk dengan magnetik *stirer*. Sistem reaktor *autoclave* divakumkan sampai tekanan 30 mmHg dan gas N₂ dimasukkan kedalam sistem sampai tekanan 1,5 barr. Sistem divakumkan kembali sampai tekanan 30 mmHg dan dimasukkan gas H₂ kedalam sistem sampai tekanan 4 barr. Proses ini diulang untuk setiap variasi suhu (100°C, 120°C, 140°C) dan waktu pemanasan (6 dan 8 jam). Setelah pemanasan selesai kemudian hasil reaksi disaring dan dimasukkan dalam botol sampel. Pelarut isopropanol diuapkan dengan *rotary evaporator vacuum* dan produk dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis, FTIR dan Kromatografi Gas, dan Kromatografi Gas Spektrometer Massa (KG-SM).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi Kondensasi Aldol Antara Furfural dan Aseton Menggunakan Katalis MgO

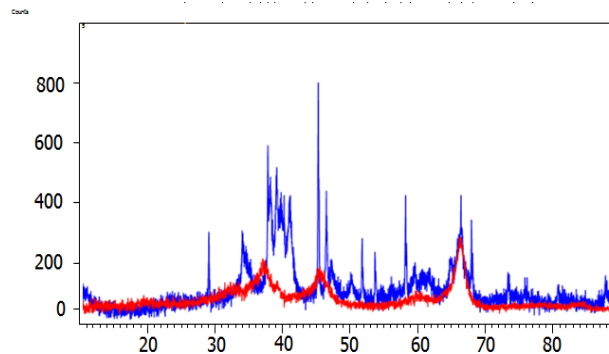
Hasil karakterisasi produk kondensasi dengan KLT menggunakan eluen n-heksana dan etil asetat 9:1, dan spektrofotometri UV-Vis ditunjukkan pada Tabel 1. Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa aktivasi katalis secara *in situ* dengan temperatur reaksi 100°C selama 8 jam menghasilkan produk kondensasi yang baik. Hal ini ditinjau dengan adanya spektra UV dengan nilai λ pada 317,5 nm yang ini hampir sama dengan penelitian Xiao-Ming (2011) [5] yang menunjukkan terbentuknya monomer (C8) serta 369 nm untuk produk kondensasi dimer (C13). Selanjutnya, senyawa turunan furfural hasil kondensasi dengan aseton (S1, S2, S3) ini dijadikan *starting material* pada reaksi hidrogenasi.

Tabel 1. Reaksi kondensasi aldol furfural dan aseton (1:1) dengan temperatur 100°C

Kode	Waktu Reaksi (Jam)	Massa Produk	Rf n heksana : etil asetat (1:9)	λ_{\max} (nm)	A
S1	8	0,88	0,225 0,475	317,5	0,676
S2	8	1,36	0,275 0,500	317,5	0,676
S3	8	0,86	0,250 0,475	317,5	0,581

Karakterisasi Katalis.

Hasil karakterisasi menggunakan XRD dapat dilihat pada **Gambar 1**, sedangkan interpretasi sudut 2θ yang diperoleh dibandingkan dengan JCPDS pada **Tabel 2**.



Gambar 1. Difraktogram Cu/ γ -Al₂O₃ (biru) dan γ -Al₂O₃ (merah)

Tabel 2. Nilai 2θ Katalis Cu/ γ -Al₂O₃

Katalis	Posisi 2θ Penelitian	Posisi 2θ Teoritis
Cu/ γ -Al ₂ O ₃	31,08° ; 35,20° ; 37,82° ; 43,38° ; 45,55° ; 50,49° ; 66,54° ; 74,16°	-
Cu	43,38° ; 50,49° ; 74,16°	43,3° ; 50,4° ; 74,1° (JCPDS 04-0836)*
γ -Al ₂ O ₃	31,08° ; 37,82° ; 45,55° ; 66,54°	31,3° ; 37,5° ; 45,5° ; 66,0° (JCPDS 47-1308)*

*Gao dkk (2008) [37]

Tabel 2 menunjukkan bahwa nilai 2θ dari Cu/ γ -Al₂O₃ menunjukkan kemiripan dengan 2θ Cu pada JCPDS 04-0836. Sehingga diketahui bahwa garam Cu(NO₃)₂.3H₂O telah tereduksi menjadi logam Cu dan terimpregnasi pada γ -Al₂O₃.

Karakterisasi katalis berikutnya dilakukan dengan XRF. Hasil didapatkan berupa persentase logam Cu dan Al yang teridentifikasi didalam katalis Cu/ γ -Al₂O₃ sebesar 51,4%

dan 19%. Selain dua logam tersebut, logam Fe teridentifikasi di dalam katalis Cu/ γ -Al₂O₃ sebanyak 26,9%

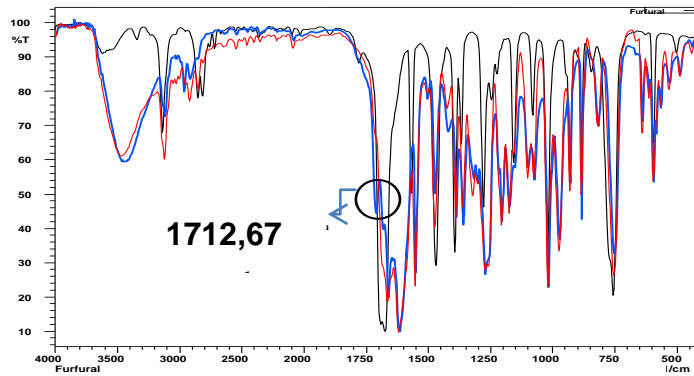
Uji Aktivitas Katalis Cu/ γ -Al₂O₃ untuk Reaksi Hidrogenasi

Reaksi menggunakan perbandingan massa *starting material* dan katalis (6:1) yaitu sebanyak 0,30 gram dan 0,05 gram katalis Cu/ γ -Al₂O₃, dan 5 mL pelarut isopropanol. Hasil reaksi selama 6 dan 8 jam dengan variasi temperatur 100°C, 120°C, dan 140°C ditunjukkan pada **Tabel 4**. Produk reaksi diidentifikasi dengan spektrofotometer UV-Vis. Hasil identifikasi menunjukkan panjang gelombang (λ) senyawa hasil hidrogenasi (H1-H6) memiliki nilai yang hampir sama dengan *starting material*.

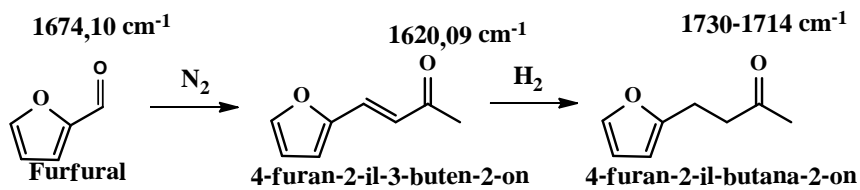
Tabel 4. Hasil reaksi hidrogenasi senyawa turunan furfural

Kode	T(°C) Reaksi	Waktu reaksi (jam)	Massa Produk	Rf	λ_{\max} (nm)	A
H1	100	6	0,24	0,412 0,538	317,0	0,835
H2	120	6	0,30	0,538 0,675	317,5	0,745
H3	140	6	0,10	0,488 0,65	316,0	0,915
H4	100	8	0,11	0,45 0,625	319,0 368,5	0,876 0,586
H5	120	8	0,20	0,375 0,55	318,5 368,5	0,829 0,540
H6	140	8	0,10	0,475	317,0	0,583

Analisa produk hidrogenasi dilakukan dengan *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR). Spektra IR furfural, *starting material* dan produk hidrogenasi disajikan pada **Gambar 2**. Serapan khas dari furfural adalah *Fermi doublet* C–H (2830-2810 cm⁻¹), serapan ini tidak ditemukan pada produk kondensasi (S) dan hidrogenasi (H). Pada produk kondensasi (S) muncul serapan gugus C=O keton terkonjugasi (1620,09 cm⁻¹). Sedangkan pada produk H munculnya serapan gugus C=O keton tak terkonjugasi (1712,67cm⁻¹). Pergeseran ini ditunjukkan pada **Gambar 3**.



Gambar 2. Spektra IR FS (hitam), S (merah) dan H2 (biru)



Gambar 3. Kemungkinan pergeseran bilangan gelombang

Karakterisasi produk selanjutnya menggunakan KG. Interpretasi kromatogram hasil karakterisasi KG produk hidrogenasi dengan temperatur 120°C selama 6 jam (H_2) tercantum pada Tabel 6.

Tabel 6. Interpretasi Kromatogram Produk Hidrogenasi 2

Peak	Waktu retensi (menit)	% Area	Perkiraan Senyawa
1	16,222	22,61	 1,5-difuran-il-pentan-3-on
2	17,278	13,18	 1,5-difuran-il-pent-1-en-3-on

Berdasarkan hasil analisis KG, reaksi hidrogenasi menggunakan katalis $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan pelarut isopropanol pada temperatur reaksi hidrogenasi 120°C selama 6 jam (H_2), menghasilkan produk hidrogenasi senyawa dimer yaitu 1,5-di(2-furanil)-pent-1-en-3-on sebesar 13,18% dan 1,5-di(2-furanil)-pentan-3-on sebesar 22,61%.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian dapat disimpulkan, katalis Cu/ γ -Al₂O₃ dalam pelarut isopropanol memiliki aktivitas yang baik dalam reaksi hidrogenasi senyawa turunan furfural. Reaksi hidrogenasi pada temperatur 120°C selama 6 jam menghasilkan produk hidrogenasi 1,5-di(2-furanil)-pent-1-en-3-on dengan persen area sebesar 22,61% dan 1,5-di(2-furanil)-pentan-3-on sebesar 13,18% .

DAFTAR PUSTAKA

1. Kirk, R. E dan Othmer., 1995, **Encyclopedia of Chemical Technology**, The Interscience Encyclopedia Inc., Newyork
2. Faba, L., Eva. D., Salvador. O, 2012, **Aqueous-Phase Furfural-Acetone Aldol Condensation Over Basic Mixed Oxides**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 113-114, No. 201-211
3. Sharma, R. V., Das, U., Sammynaiken, R., Dalai, A. K., 2013, **Liquid Phase Chemo-selective Catalytic Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol**, *Applied Catalysts A: General*, Vol. 454, 127-136
4. Villaverde, M. M., Bertero, N. M., Garetto, T. F., dan Marchi, A. J., 2013, **Selective Liquid-Phase Hydrogenation Of Furfural to Furfuryl Alcohol over Cu-based Catalysts**, *Catalysis Today* 213, 87-92.
5. Xiao-Ming, H., Qing, Z., Tie-Jun, W., Qi-Ying, L., Long-Long, M., Qi, Z., 2012, **Production of Jet Fuel Intermediates from Furfural and Acetone by Aldol Condensation Over MgO/NaY**, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 40, No. 8, 973-978