

Efek promosi Fe terhadap daya katalitik katalis Ni-Fe berpendukung aluminium hidroksida pada hidrogenasi selektif asam levulinat menjadi gamma-valerolakton

Rodiansono*, Faisal, Tantriati, Rahmidah Ulfa, Abdullah & Maria Dewi Astuti

Kelompok Keahlian Material & Katalisis, Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lambung Mangkurat
Jl. A. Yani km 38.0 Banjarbaru, Kalimantan Selatan 70714

Corresponding author: rodiansono@ulm.ac.id

Article history

Received: 22 Oktober 2019

Received in revised form:

7 November 2019

Accepted: 26 November 2019

DOI:

10.17977/um0260v3i12019p001

Kata-kata kunci:

*katalis Ni-Fe,
hidrogenasi selektif
asam levulinat
gamma-valerolakton*

Abstrak

Efek promosi Fe terhadap daya katalitik katalis Ni-Fe berpendukung aluminium hidroksida (disingkat Ni-Fe(x)/AlOH; x = rasio molar Ni/Fe) pada hidrogenasi selektif asam levulinat menjadi gamma-valerolakton telah dipelajari secara sistematis. Katalis Ni-Fe(x)/AlOH telah berhasil disintesis dari menggunakan metode poliol dalam kondisi hidrotermal dari campuran Raney Ni terembankan pada aluminium hidroksida (Raney Ni/AlOH) dan larutan yang mengandung ion Fe^{3+} dengan variasi nilai $x = 1,0; 1,8; 2,3; 2,8; \text{ dan } 3,0$ berdasarkan perhitungan bahan awal. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa posisi puncak Ni(111) pada sudut difraksi $2\theta = 44,84^\circ$ mengalami pergeseran ke sudut difraksi yang lebih kecil pada sudut difraksi $2\theta = 44,54^\circ - 44,11^\circ$ yang merupakan puncak difraksi karakteristik untuk aloi dua logam Ni-Fe(111). Penambahan sebanyak 3,0 mmol Fe menghasilkan katalis Ni-Fe(3,0)/AlOH meningkatkan secara signifikan aktivitas dan selektifitasnya pada reaksi hidrogenasi asam levulinat (LA) menjadi γ -valerolakton (GVL) pada suhu $130^\circ C$, tekanan awal gas H_2 3,0 MPa, dan waktu reaksi 1,5 jam. Kenaikan suhu reaksi, variasi jumlah mol Fe, dan waktu reaksi mampu meningkatkan konversi LA dan yield GVL hingga 100%. Sebaliknya peningkatan jumlah Fe yang ditambahkan hingga 9,0 mmol menyebabkan aktivitas dan selektivitas katalis menurun secara gradual. Katalis Ni-Fe(3,0)/AlOH bisa digunakan hingga dua kali pengulangan tanpa berkurang aktivitas dan selektifitasnya.

Abstract

The promotional effect of iron the catalytic performance of supported Ni-Fe on aluminum hydroxide (denoted as Ni-Fe(x)/AlOH; x is molar ratio of Ni/Fe) catalysts on the selective hydrogenation of levulinic acid (LA) into gamma(g)-valerolactone (GVL) has been systematically studied. Ni-Fe(x)/AlOH catalysts were successfully synthesized using polyol method under hydrothermal condition from the mixture of Raney Ni supported on aluminum hydroxide (Raney Ni/AlOH) and solution contains ion Fe^{3+} with molar ratio of Ni/Fe (x) = 1.0, 1.8, 2.3, 2.8, and 3.0 according to the number of initial precursors. XRD patterns of the synthesized Ni-Fe(x)/AlOH showed that the diffraction peak of the corresponding Ni(111) species at $2\theta = 44.84^\circ$ shifted to lower diffraction peaks at $2\theta = 44.54-44.11^\circ$, which can be attributed as the formation of bimetallic alloy Ni-Fe(111) species. The addition of 3.0 mmol Fe in Ni-Fe(3.0)/AlOH catalyst enhanced significantly its activity and selectivity on the selective hydrogenation of levulinic acid (LA) into γ -valerolactone (GVL) at $130^\circ C$, initial pressure of H_2 3.0 MPa, and reaction time of 1.5 h. Further

increasing of reaction temperature, amount of Fe, and reaction time remarkably enhanced the LA conversion and GVL yield up to 100%. On the other hand, the increase of Fe loading amounts up to 9.0 mmol caused the decrease of activity and selectivity. Ni-Fe(3.0)/AlOH was found to be stable and reusable for at least two consecutive reaction runs without any significant loss its activity and selectivity.

PENDAHULUAN

Berkurangnya cadangan minyak bumi dan tingginya kebutuhan akan bahan bakar minyak bumi mendorong banyak negara melakukan pencairan sumber bahan bakar lain non-minyak bumi, mengembangkan bahan bakar bauran (*energy-mix*) di satu sisi dan mengembangkan system mesin yang dapat dijalankan menggunakan bahan bakar bauran tersebut di sisi lain. Beberapa bahan kimia yang telah digunakan sebagai bahan bauran seperti *methyl tert-butyl ether* (MTBE) ataupun *ethyl tert-butyl ether* (ETBE), akan tetapi kedua bahan tersebut hanya diperoleh dari bahan minyak yang tidak dapat diperbaharui. Senyawa kimia lain seperti metanol (MeOH), etanol (*bioethanol*), metilfuran (MeTF), dan 2-metiltetrahidrofuran (2-MeTHF) juga telah dikaji sebagai pencampur bahan bakar bensin dan senyawa-senyawa kimia tersebut dapat diperoleh dari bahan yang dapat diperbaharui (*renewable*) (Huber, Iborra, & Corma, 2006). Selain senyawa-senyawa tersebut di atas, senyawa baru yang menjadi kandidat bahan pencampur bensin adalah g-valerolakton (GVL). GVL terjadi secara alamiah dalam beberapa jenis buah-buahan dan kadang-kadang digunakan sebagai bahan aditif makanan (Petersen & Bozell, 2010).

Beberapa sifat fisika yang utama dari GVL dan erat kaitannya sebagai bahan pencampur bahan bakar seperti titik leleh yang rendah (-31 °C), titik didih yang tinggi (207°C), dan *open up flash point* yang relative tinggi (96°C). Sifat yang lain yang juga sangat penting adalah GVL tidak membentuk titik *azeotrope* dengan air, sehingga hanya dengan pemisahan menggunakan distilasi dapat diperoleh GVL dengan kemurnian yang tinggi. Sifat-sifat yang utama tersebut menjadikan GVL memiliki keunggulan dibandingkan dengan ethanol, sehingga penggunaan GVL sebagai bahan pencampur tidak hanya mengurangi penggunaan bahan bakar minyak bumi akan tetapi juga meningkatkan kualitas dan kinerja bahan bakar bauran yang dihasilkan (Horváth, Mehdi, Fábos, Boda, & Mika, 2008).

GVL dapat diproduksi melalui reaksi hidrogenasi asam levulinat (LA) yang mana LA dapat dengan mudah diperoleh dari dehidrasi gula C6 seperti glukosa, fruktosa atau melalui hidrolisis bahan yang mengandung karbohidrat menggunakan katalis asam (Bozell et al., 2000). Katalis lain yang dapat menjadi pilihan adalah logam nikel yang harganya cukup murah, ketersediannya cukup melimpah, memiliki kemampuan mengikat hidrogen yang tinggi. Beberapa laporan terdahulu menunjukkan bahwa sintesis GVL melalui transformasi katalitik LA masih menggunakan katalis berbasis logam mulia dari golongan transisi Pd (Serrano-Ruiz, West, & Dumesic, 2010), Pt (Patel, Serrano-Ruiz, Dumesic, & Anex, 2010), Ru (Heeres et al., 2017), Ir (Deng et al., 2013) dan Au (Du, Bi, Liu, Cao, & Fan, 2011) dengan jumlah produk GVL yang relative tinggi. Poliakoff et al. (Bourne, Stevens, Ke, & Poliakoff, 2007) menggunakan katalis Ru/SiO₂ dan superkritis-CO₂ dan gas H₂ 4.5 MPa pada 473 K untuk mendapatkan GVL >99%, sementara Galletti et al. Mengkombinasikan katalis Ru/C dan *co*-katalis asam serta superkritis-CO₂ (Galletti, Antonetti, De Luise, & Martinelli, 2012). Penelitian terbaru dari Dumesic et al. (Wettstein et al., 2012) menggunakan katalis aloi Ru-Sn dan pelarut *o-isobutylphenol* pada temperatur di atas 453 K. Mereka mengklaim bahwa pembentukan senyawa interlogam seperti Ru₂Sn₃ dan Ru₃Sn₇ menghambat pelarutan Sn selama reaksi berlangsung yang berpengaruh pada stabilitas katalis. Karena pada umumnya masih menggunakan katalis berbasis logam mulia, proses produksi GVL secara keseluruhan relatif mahal.

Katalis heterogen berbasis logam Ni dan aloinya bias menjadi alternatif yang menjanjikan, bukan saja harganya yang murah tetapi Ni juga merupakan logam yang satu golongan dengan Pt dan Pd dan memiliki sifat katalitik yang sama dengan logam-logam tersebut. Akan tetapi katalis logam nikel memiliki selektivitas yang rendah, mudah mengalami deaktivasi/kerusakan struktur permukaan untuk pemakaian reaksi yang lama dan berulang-ulang (De, Zhang, Luque, & Yan, 2016). Untuk meningkatkan stabilitas

katalis nikel dapat dilakukan dengan memodifikasi menggunakan logam transisi yang lebih elektropositif membentuk aloi dua logam (Ferrando, Jellinek, & Johnston, 2008) atau oksida logam sehingga logam nikel dapat terdispersi dengan baik pada oksida logam maupun pada padatan pengemban (Tomishige, Nakagawa, & Tamura, 2017).

Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa katalis aloi Ni-Sn dapat dibuat dengan metode yang sangat mudah dan sederhana dan sifat katalitiknya sangat berbeda dengan logam Ni sendiri untuk kemoselektif hidrogenasi senyawa karbonil tak jenuh termasuk furfural dan furfural alcohol (R. Rodiansono, Khairi, Hara, Ichikuni, & Shimazu, 2012; Rodiansono, Hara, Ichikuni, & Shimazu, 2012). Katalis aloi Ni-Sn teremban pada aluminium hidroksida juga memiliki aktivitas dan selektivitas dalam transformasi katalitik via hidrogenasi/siklisasi LA dalam pelarut air dan menghasilkan produk GVL >99% (R. Rodiansono, Astuti, Hara, Ichikuni, & Shimazu, 2016). Kelompok penelitian Shimazu et. al., (Putro, Hara, Ichikuni, & Shimazu, 2016; Putro, Kojima, Hara, Ichikuni, & Shimazu, 2017; Wijaya et al., 2017) telah melaporkan bahwa modifikasi katalis nikel dengan logam Fe atau Y membentuk aloi ataupun system dua logam memiliki aktivitas dan selektivitas yang jauh lebih baik pada hidrogenasi selektif-kimiawi furfural menjadi furfural alcohol atau hidrogenolisis selektif tetrahidrofurfuralalkohol menjadi 1,5-pentanadiol.

Dalam artikel ini, dilaporkan hasil tentang sintesis, karakterisasi, dan uji aktivitas katalitiknya pada hidrogenasi selektif asam levulinat menjadi gamma-valerolakton pada suhu relative rendah < 150°C). Katalis nikel-besi terembankan pada aluminium hidroksida (disingkat Ni-Fe(x)/AlOH; x = rasio molar Ni/Fe berdasarkan pada jumlah bahan awal: 1,0; 1,8; 2,3; 2,8; dan 3,0) telah disintesis menggunakan metode hidrotermal dari campuran Raney Ni/AlOH dengan larutan besi(III) klorida. Proses hidrotermal dilakukan pada suhu 150°C selama 24 jam dalam reaktor teflon berlapis stainless steel. Katalis Ni-Fe(x)/AlOH yang dihasilkan kemudian diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi hidrogenasi LA menjadi GVL dalam system reactor *batch*.

METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah Raney Nickel-Aluminium (Raney Ni-Al) (53%:47%; Merck Millipore), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%; E. Merck), NaOH (99%; Merck Millipore), etilena glikol (EG) (99,5%; Merck Millipore), asam levulinat (97%; Tokyo Chemical Industry), fenilhidrazin (98%; Merck Millipore), 1,8-oktanadiol (99%; Tokyo Chemical Industry), gas hidrogen, dan akuades. Bahan-bahan yang digunakan selain gas hidrogen dan akuades memiliki spesifikasi pro analisis.

Prosedur Kerja

Sintesis R-Ni/AlOH

Sebanyak 1,0 g Raney Ni-Al ditambahkan sedikit demi sedikit ke dalam larutan NaOH (0,3 M, 9 mL) pada temperature 80-90°C sambil diaduk selama 40 menit. Pemanasan dan pengadukan dilanjutkan selama 15 menit sambil ditambahkan sedikit demi sedikit NaOH (3,1 M, 1 mL). Contoh uji didinginkan sampai suhu ruang kemudian dicuci dengan akuades hingga pH-nya netral. Contoh uji yang dihasilkan berupa nikel yang terdispersi dalam $\text{Al}(\text{OH})_3$ baik *gibbsite* maupun *bayerite* yang disimbolkan dengan Raney Ni/AlOH (Rodiansono, Hara, Ichikuni, & Shimazu, 2014) (“Petro; A new alumina-supported, not pyrophoric Raney-type Ni-catalyst; Applied Catalysis A General 190 (2000) 73–86.pdf,” n.d.).

Sintesis katalis Ni-Fe(3,0)/AlOH

Tipikal prosedur pembuatan katalis Ni-Fe(3,0)/AlOH (3,0 adalah rasio mol Ni/Fe) dilakukan dengan metode poliol dalam kondisi hidrotermal sebagai berikut. Raney Ni/AlOH (0,009 mol Ni) selanjutnya ditambahkan dengan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,003 mol Fe) yang telah dilarutkan dengan sedikit akuades, kemudian campuran larutan tersebut ditambahkan 20 ml etilenaglikol dan dihomogenisasi selama 1 jam pada temperatur ruang. Contoh uji yang telah dihomogenisasi kemudian dimasukkan ke dalam reactor hidrotermal (autoklaf teflon) yang diatur pada temperature 150°C selama 24 jam. Campuran yang telah diperoleh kemudian didinginkan, dicuci, disaring, dan dikeringkan menggunakan vakum. Setelah kering, padatan yang diperoleh digerus menggunakan lumping porselen hingga halus untuk kemudian dikarakterisasi dengan XRD dan diuji reaksi katalitiknya.

Karakterisasi katalis

Karakterisasi difraksi sinar-X (XRD) menggunakan instrumen *Mac Science M18XHF* yang dilengkapi dengan monokromatik $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15418$ nm) yang dioperasikan pada tegangan 40 kV, kuat arus 200 mA, langkah perubahan sudut sebesar $0,02^\circ$ serta laju pemindaian $4^\circ/\text{min}$ ($\alpha_1=0,154057$ nm dan $\alpha_2=0,154433$ nm). Luas permukaan spesifik *Brunauer-Emmet-Teller* (S_{BET}), volume pori (V_{PBH}), dan distribusi pori (dp_{BJH}) dikarakterisasi adsorpsi desorpsi gas N_2 menggunakan instrumen *Belsorp Max* (BEL Japan) secara adsorpsi fisika pada temperatur -196°C. Sampel sebanyak 0,01 g dipanaskan pada temperatur 200°C dalam kondisi vakum selama 2 jam untuk menghilangkan gas yang teradsorpsi. Desorpsi temperatur terprogram amonia (TPD- NH_3) menggunakan instrumen BELCAT-M (BEL Japan) dengan gas NH_3 sebagai adsorbat. Sampel dipanaskan pada temperatur 100-200°C dalam kondisi vakum selama 2 jam untuk menghilangkan gas yang teradsorpsi secara fisis, temperatur kemudian dijaga konstan pada 200°C selama 2 jam sambil dialiri gas He. Gas NH_3 (80% gas NH_3 dan 20% gas He) dimasukkan pada temperatur 100°C selama 30 menit, kemudian dibilas dengan gas He juga selama 30 menit. Untuk menghilangkan gas NH_3 yang teradsorpsi secara fisis. Terakhir, desorpsi amonia pada temperatur terprogram dilakukan pada 100-800°C dan jumlah gas NH_3 yang terdesorpsi dianalisis menggunakan detektor konduktivitas termal (*Thermal Conductivity Detector*, TCD).

Reaksi katalitik hidrogenasi LA

Sebanyak 0,0776 gram (0,0013 mol Ni) katalis Ni-Fe(3,0)/AIOH, 0,2353 gram (0,0020 mol) LA, dan 5 mL air sebagai pelarut dicampurkan dalam reactor *batch*. Setelah ditambahkan gas H_2 ke dalam reactor dengan tekanan awal H_2 sebesar 3,0 MPa, temperature dinaikkan menjadi 130°C. Setelah 1,5 jam, hasil reaksi hidrogenasi dianalisis menggunakan GC untuk mengukur konsentrasi senyawa hasil reaksi. Sebanyak 0,0332 gram 1,6-heksana (0,0002 mol) ditambahkan ke dalam hasil reaksi hidrogenasi sebagai standar internal untuk analisis kadar zat menggunakan GC. Katalis Ni-Fe dapat dipisahkan dengan mudah melalui sentrifugasi atau filtrasi.

Analisis GC produk hidrogenasi LA

Analisis GC dilakukan menggunakan Shimadzu GC 14B dengan kondisi analisis sebagai berikut; kolom Inert Cap® 1, detektor FID (suhu detektor 240 °C), temperatur terprogram dari 100 °C sampai 220 °C dengan kecepatan pemanasan kolom 10 °C/menit, suhu injektor 220°C dan gas pembawa nitrogen (N_2) dan perhitungan kadar zat dilakukan dengan teknik standar internal.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Katalis

Tifikal sifat fisika-kimia katalis Raney Ni/AIOH dan Ni-Fe(3,0)/AIOH untuk luas permukaan spesifik (S_{BET}) dan keasaman total dirangkum dalam Tabel 1.

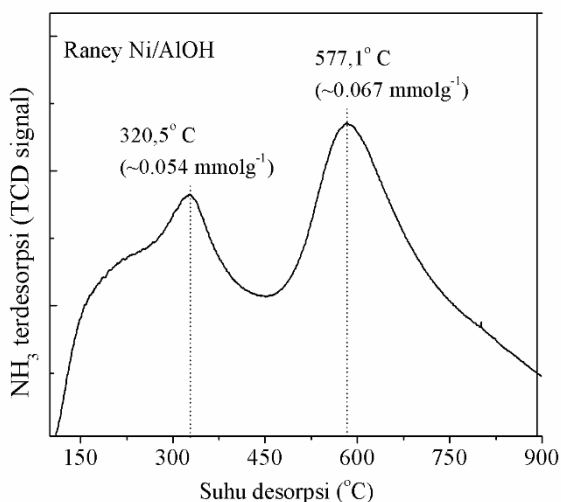
Tabel 1. Sifat fisika-kimia katalis Raney Ni/AIOH dan Ni-Fe(x)/AIOH hasil sintesis

Entri	Katalis ^a	S_{BET}^b	Keasaman total ^c (mmol g ⁻¹)
1	Raney Ni/AIOH	151	0,474
2	Ni-Fe(3,0)/AIOH	63	0,437
3 ^d	Ni-Fe(3,0)/AIOH	47	0,278

^aBilangan dalam kurung adalah rasio molar Ni/Fe berdasarkan perhitungan bahan awal. ^bLuas permukaan spesifik metode Brunauer-Emmet-Teller (BET), diturunkan dari adsorpsi-desorpsi isothermal N_2 pada suhu 77 K. ^cKeasaman total diperoleh dari spektra desorpsi amoniak pada suhu terprogram (TPD- NH_3). ^dKatalis telah direduksi dengan gas H_2 pada suhu 450°C selama 1,5 jam.

Raney Ni/AIOH memiliki luas permukaan sebesar $151 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yang dapat diasumsikan bahwa luas permukaan spesifik tersebut merupakan kontribusi dari aluminum hidroksida (AIOH) dalam bentuk bayerit maupun gibbsite. Penambahan logam Fe untuk membentuk Ni-Fe(3,0)/AIOH dan proses reduksi dengan gas H_2 pada suhu 450°C selama 1,5 jam menyebabkan penurunan luas permukaan spesifik

Penurunan keasaman total juga terjadi karena proses introduksi Fe dan proses reduksi (entri 2 dan 3) seperti terlihat pada Gambar 1 dan 2. Untuk Raney Ni/AIOH menunjukkan dua puncak desorpsi amoniak pada suhu 320,5°C dan 577,1°C dengan jumlah situs asam masing-masing $0,054 \text{ mmol g}^{-1}$ dan $0,067 \text{ mmol g}^{-1}$. Puncak desorpsi pada suhu yang berbeda menggambarkan kekuatan situs asam masing-masing sebagai situs asam lemah dan situs asam sedang berdasarkan kriteria Mohan et al. (Mohan, Venkateshwarlu, Pramod, Raju, & Rao, 2014) (Gambar 1).

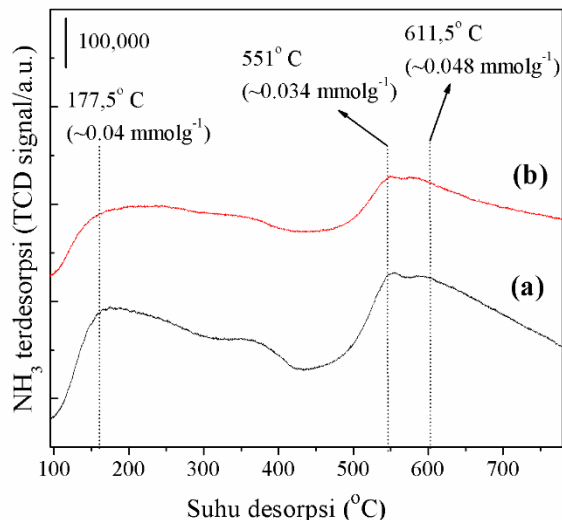


Gambar 1. Profil desorpsi ammonia pada temperatur terprogram (NH₃-TPD) untuk katalis Raney Ni/AlOH.

Profil desorpsi amoniak (NH₃-TPD) untuk katalis Ni-Fe (3,0)/AlOH sebelum dan sesudah reduksi dengan H₂ pada suhu 450°C selama 1,5 jam ditunjukkan pada Gambar 2. Dapat dilihat bahwa introduksi Fe menyebabkan sedikit penurunan nilai keasaman total, akan tetapi muncul puncak desorpsi baru pada suhu yang lebih tinggi yaitu sekitar 611,5°C dengan jumlah situs asam ~0.048 mmol g⁻¹ yang dapat diperkirakan merupakan kontribusi dari Fe yang ditambahkan. Perubahan profil keasaman ini diperkirakan akan memberikan pengaruh pada kemampuan system katalis Ni-Fe(3,0)/AlOH dalam berinteraksi dengan LA untuk membentuk produk GVL selama proses reaksi hidrogenasi.

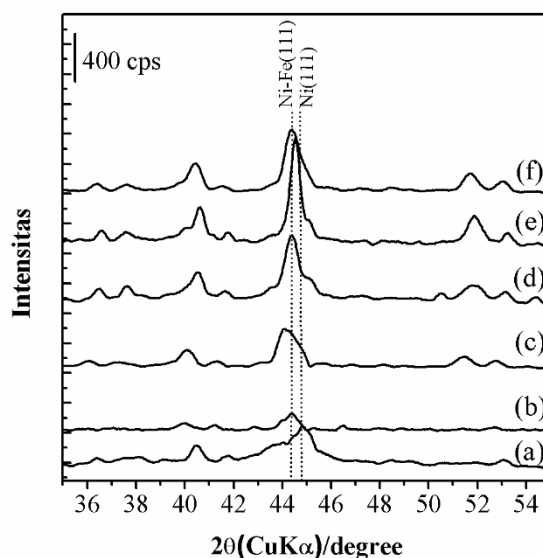
Difraksi sinar-X

Difraktogram XRD Ni-Fe(x)/AlOH hasil sintesis dengan rasio mol bervariasi diperlihatkan pada Gambar 3. Masing-masing difraktogram XRD tersebut dibandingkan dengan kartu JCPDS. Ni dibandingkan dengan kartu JCPDS No.4-0850, Fe kartu JCPDS No. 6-696 dan Ni-Fe kartu JCPDS 38-0419. Dari hasil perbandingan tersebut terdapat enam puncak utama yaitu pada sudut difraksi 2θ = 44,8°; 51,8°; 76,4°; 44,1°; 44,38°; dan 44,54° yang menunjukkan puncak logam Ni(111) pada sudut difraksi (2θ) = 44,8°; Ni(200) sudut difraksi 2θ= 51.8° untuk rasio mol Ni/Fe 1,8; 2,3; dan 3,0, sedangkan fasa aloi Ni-Fe (111) dengan fasa fcc terbentuk pada sudut difraksi 2θ = 44,1°-44,54° dan tidak terdapat puncak spesifik untuk logam Fe.



Gambar 2. Profil desorpsi ammonia pada temperatur terprogram (NH₃-TPD) untuk katalis (a) Ni-Fe (3,0) / AlOH sebelum dan (b) sesudah reduksi dengan gas H₂ pada suhu 450°C selama 1,5 jam.

Sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 1, posisi puncak semua katalis yang telah disintesis bergeser ke sudut difraksi yang lebih kecil yaitu dari sudut difraksi 2θ = 44,8° ke sudut difraksi 2θ= 44,1°; 44,38°; dan 44,54° pergeseran puncak ini diduga karena masuknya logam Fe ke dalam kisi kristal Ni yang membentuk fasa aloi dua logam Ni-Fe(Putro et al., 2017) (Gambar 3).

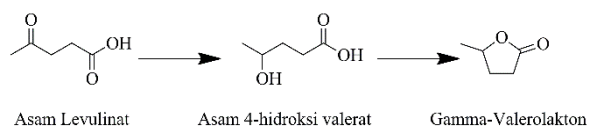


Gambar 3. Profil difraktogram untuk (a) Raney Ni/AlOH dan Ni-Fe(x)/AlOH; x = rasio molar Ni/Fe yang bervariasi (b) 1,0; (c) 1,8; (d) 2,3; (e) 2,8; dan (f) 3,0.

Hidrogenasi Asam Levulinat dalam Air

Reaksi hidrogenasi asam levulinat menjadi gamma-valerolakton dalam air menggunakan

katalis Ni-Fe(x)/AlOH hasil sintesis telah dilakukan mengikuti skema reaksi berikut.



Skema Reaksi 1 Reaksi hydrogenasi asam levulinat menjadi gamma-valerolakton menggunakan katalis dua logam Ni-Fe.

Pengaruh Jumlah Fe pada Ni-Fe(x)/AlOH

Tahap pertama eksperimen reaksi adalah uji katalitik menggunakan katalis Ni-Fe(x)/AlOH dengan variasi rasio molar Ni/Fe = 1,0; 1,8; 2,3; 2,8 dan 3,0 dan hasilnya dirangkum dalam Tabel 2.

Tabel 2. Hasil reaksi hydrogenasi selektif asam levulinat menjadi gamma-valerolakton menggunakan katalis Ni-Fe dengan jumlah Fe yang berbeda.

Entri	Katalis ^a	Fe ^a (mmol)	Konv. ^b (%)	Yield ^b (%)	
				HVA	GVL
1	Raney Ni/AlOH	0	56	8	48
2	Ni-Fe(3.0)/AlOH	3,0	87	2	85
3	Ni-Fe(2.8)/AlOH	3,2	86	11	75
4	Ni-Fe(2.3)/AlOH	3,8	69	10	59
5	Ni-Fe(2.0)/AlOH	4,5	48	17	31
6	Ni-Fe(1.8)/AlOH	5,0	45	17	28
7	Ni-Fe(1.0)/AlOH	9,0	45	15	30
8 ^c	Ni-Fe(3.0)/AlOH	3,0	100	0	>99
9 ^d	Ni-Fe(3.0)/AlOH	3,0	100	0	>99
10 ^e	Ni-Fe(3.0)/AlOH	3,0	54	12	42
11 ^f	Ni-Fe(3.0)/AlOH	3,0	100	0	>99
12 ^g	Ni-Fe(3.0)/AlOH	3,0	86	1	85
13	Fe/AlOH	3,0	11	0	0

Kondisireaksi: katalis (0,05 g); asam levulinat (2,0 mmol); H₂O (3 mL), tekanan awal H₂ (3,0 MPa); suhu reaksi (130°C), dan waktu reaksi (1,5 jam). ^aBilangan dalam kurung adalah rasio molar Ni/Fe. Jumlah Fe dihitung berdasarkan jumlah bahan awal. ^bKonversi dan Yield ditentukan dengan gas kromatografi (GC) menggunakan teknik internal standar. ^cWaktu reaksi 6 jam. ^dSuhu reaksi 150°C. ^eSuhu reaksi 100°C. ^fKatalis telah direduksi dengan gas H₂ pada suhu 450°C selama 1,5 jam. ^gReaksi pengulangan ke -2.

Katalis Raney Ni/AlOH mampu mengubah LA menjadi GVL dengan konversi dan yield masing-masing 56% dan 48%. Sebanyak 8% Asam 4-hidroksi valerat (HVA) sebagai produk antara juga diperoleh pada kondisi reaksi tersebut (entri 1). Menariknya, penambahan sebanyak 3,0 mmol Fe untuk menghasilkan katalis Ni-Fe(3.0)/AlOH mampu meningkatkan konversi LA menjadi sebesar 87% dengan yield GVL dan HVA berturut-turut sebesar 85% dan 2% (entri 2). Ketika jumlah Fe dinaikkan menjadi 3,2

mmol, aktivitas dan selektifitas katalis Ni-Fe(2,8)/AlOH hampir sama dengan Ni-Fe(3.0)/AlOH, akan tetapi produk antara HVA yang dihasilkan meningkat secara signifikan dari 2% menjadi 11%, sedangkan produk GVL menurun sedikit menjadi 75% pada konversi LA 86% (entri 3). Peningkatan jumlah Fe yang ditambahkan hingga 9,0 mmol menurunkan konversi dan yield GVL secara drastic (entri 4-7). Hasil ini menunjukkan bahwa penambahan Fe sangat penting untuk meningkatkan aktivitas dan selektifitas katalis dua logam Ni-Fe dan jumlah optimum penambahan Fe yang diperoleh adalah 3,0 mmol atau setara dengan rasio molar Ni/Fe = 3.0.

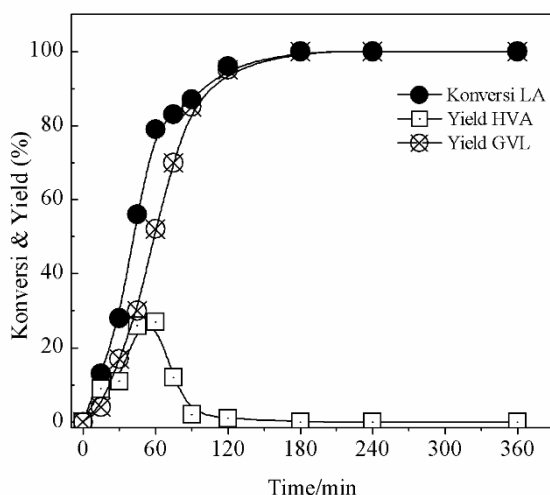
Untuk melakukan konfirmasi peranan penting dari Fe terhadap aktivitas dan selektivitas katalis Ni-Fe (3.0)/AlOH, beberapa eksperimen lanjutan yang terkontrol juga dilakukan seperti pengaruh reduksi dengan gas H₂, perpanjangan waktu reaksi, dan kenaikan suhu reaksi dan hasilnya juga dirangkum dalam Tabel 2. Konversi LA (100%) dan yield GVL (>99) berhasil dicapai ketika waktu reaksi diperpanjang menjadi 6 jam pada kondisi reaksi yang sama. Tidak ada produk HVA teramati pada kondisi ini, menunjukkan bahwa HVA merupakan produk antara sebelum siklusasi menghasilkan GVL sebagai produk akhir (entri8). Hasil yang sama juga diperoleh dengan konversi LA 100% dan yield GVL >99% ketika suhu reaksi dinaikkan menjadi 150°C, tekanan awal H₂ 3,0 MPa dan waktu reaksi 1,5 jam (entri9). Penurunan suhu reaksi menjadi 100°C, secara signifikan menurunkan konversi LA dan produkter distribusi menjadi HVA dan GVL (entri 10). Hasil ini menunjukkan bahwa kinerja katalis dua logam Ni-Fe (3.0)/AlOH sangat dipengaruhi oleh suhu dan waktu reaksi. Reduksi katalis Ni-Fe(3.0) /AlOH dengan gas H₂ pada suhu 450°C selama 1,5 jam menghasilkan katalis yang jauh lebih aktif dibandingkan dengan tanpa direduksi, dimana konversi LA 100% dan yield GVL >99% pada kondisi reaksi 130°C, tekanan awal gas H₂ 3,0 MPa dan waktu reaksi 1,5 jam (entri11). Uji stabilitas reaksi pengulangan juga dilakukan untuk katalis Ni-Fe(3.0) / AlOH tanpa reduksi dan katalis tersebut menunjukkan stabilitas yang sangat baik. Konversi LA dan yield GVL terjaga dengan baik berturut-turut sebesar 86% dan 85% setelah satu kali pengulangan (entri12). Akhirnya, katalis Fe/AlOH juga disintesis dan diuji reaksinya, dimana katalis ini tidak aktif dan tidak selektif

untuk reaksi hidrogenasi LA menjadi GVL (entri 13).

Profil kinetika hidrogenasi asam levulinat menggunakan katalis Ni-Fe(3.0)/AlOH

Studi profil kinetika reaksi hidrogenasi LA menjadi GVL menggunakan katalis Ni-Fe(3.0)/AlOH juga telah dilakukan dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.

Pada waktu reaksi awal (~30 sd 60 menit), jumlah LA yang terkonversi menjadi HVA dan GVL naik secara perlahan, di mana pembentukan HVA merupakan tahap awal dari reaksi seperti terlihat pada Gambar 5. Ketika waktu reaksi diperpanjang, mulai waktu reaksi 76 menit terjadi penurunan secara drastis produk antara HVA sedangkan produk GVL naik secara gradual seiring dengan naiknya konversi LA dan waktu reaksi terus diperpanjang. Konversi LA mencapai maksimum (100%) setelah waktu reaksi 3 jam dengan yield GVL >99%. Hasil ini mengindikasikan bahwa selama proses reaksi terjadi transformasi yang lambat untuk pembentukan GVL yang didahului dengan pembentukan HVA. Rute reaksi ini merupakan rute reaksi yang paling umum dan paling umum untuk menjelaskan mekanisme reaksi hidrogenasi LA menjadi GVL pada suhu reaksi yang relative rendah seperti terlihat pada *Skema Reaksi 1* di atas.



Gambar 4. Profil kinetika reaksi hidrogenasi asam levulinat menjadi gamma-valerolakton dalam air menggunakan katalis Ni-Fe(3.0)/AlOH. *Kondisi reaksi:* katalis (0,05 g); asam levulinat (2,0 mmol); H₂O (3 ml), tekanan awal H₂ (3,0 MPa); suhu reaksi (130°C).

KESIMPULAN

Efek promosi penambahan logam Fe pada Raney Ni terembankan pada aluminium hidroksida (Raney Ni/AlOH) untuk membentuk katalis Ni-

Fe(x)/AlOH (x = rasio molar Ni/Fe) pada reaksi hidrogenasi selektif asam levulinat menjadi gamma-valerolakton telah dipelajari secara sistematis. Penambahan sebanyak 3,0 mmol Fe menghasilkan katalis Ni-Fe(3,0)/AlOH meningkatkan secara signifikan aktivitas dan selektivitasnya pada reaksi hidrogenasi LA menjadi GVL pada suhu 130°C, tekanan awal gas H₂ 3,0 MPa, dan waktu reaksi 1,5 jam. Sebaliknya peningkatan jumlah Fe yang ditambahkan hingga 9,0 mmol menyebabkan aktifitas dan selektivitas katalis menurun secara gradual. Kenaikan suhu reaksi, perpanjangan waktu reaksi, dan reduksi dengan gas H₂ terhadap katalis pada 450°C selama 1,5 jam mampu meningkatkan konversi LA dan yield GVL hingga 100%. Katalis Ni-Fe(3,0)/AlOH bisa digunakan hingga dua kali pengulangan tanpa berkurang aktivitas dan selektivitasnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi (Kemenristekdikti) melalui Hibah Penelitian Berbasis Kompetensi (PBK) tahun anggaran 2018/2019 dengan nomor kontrak: SP DIPA-042.06-1.401516/2018 dan Nomor 123.17/UN.2/PP/2019 serta Hibah RISET DASAR tahun anggaran 2019/2020 dengan nomor kontrak: SP Nomor 123.13/UN8.2/PP/2019 atas dukungan finansial.

DAFTAR RUJUKAN

- Bourne, R. A., Stevens, J. G., Ke, J., & Poliakoff, M. (2007). Maximising opportunities in supercritical chemistry: The continuous conversion of levulinic acid to γ -valerolactone in CO₂. *Chemical Communications*, (44), 4632–4634. <https://doi.org/10.1039/b708754c>
- Bozell, J. J., Moens, L., Elliott, D. C., Wang, Y., Neuenschwander, G. G., Fitzpatrick, S. W., ... Jarnefeld, J. L. (2000). Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling*. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(99\)00047-6](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(99)00047-6)
- De, S., Zhang, J., Luque, R., & Yan, N. (2016). Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. *Energy Environ. Sci.*, 9(11), 3314–3347. <https://doi.org/10.1039/C6EE02002J>
- Deng, J., Wang, Y., Pan, T., Xu, Q., Guo, Q. X., & Fu, Y. (2013). Conversion of

- carbohydrate biomass to γ -valerolactone by using water-soluble and reusable iridium complexes in acidic aqueous media. *ChemSusChem*, 6(7), 1163–1167. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300245>
- Du, X. L., Bi, Q. Y., Liu, Y. M., Cao, Y., & Fan, K. N. (2011). Conversion of biomass-derived levulinate and formate esters into γ -valerolactone over supported gold catalysts. *ChemSusChem*, 4(12), 1838–1843. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100483>
- Ferrando, R., Jellinek, J., & Johnston, R. L. (2008). ChemInform Abstract: Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *ChemInform*, 39(24). <https://doi.org/10.1002/chin.200824213>
- Galletti, A. M. R., Antonetti, C., De Luise, V., & Martinelli, M. (2012). A sustainable process for the production of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. *Green Chemistry*, 14(3), 688–694. <https://doi.org/10.1039/c2gc15872h>
- Heeres, H. J., Tang, Z., Bruijninx, P. C. A., Weckhuysen, B. M., Ftouni, J., & Piskun, A. S. (2017). Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity. *Applied Catalysis A: General*, 549(March 2017), 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.032>
- Horváth, I. T., Mehdi, H., Fábos, V., Boda, L., & Mika, L. T. (2008). γ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green Chemistry*, 10(2), 238–242. <https://doi.org/10.1039/b712863k>
- Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- Mohan, V., Venkateswarlu, V., Pramod, C. V., Raju, B. D., & Rao, K. S. R. (2014). Vapour phase hydrocyclisation of levulinic acid to γ -valerolactone over supported Ni catalysts. *Catalysis Science and Technology*, 4(5), 1253–1259. <https://doi.org/10.1039/c3cy01072d>
- Patel, A. D., Serrano-Ruiz, J. C., Dumesic, J. A., & Anex, R. P. (2010). Techno-economic analysis of 5-nonanone production from levulinic acid. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.034>
- Petersen, G. R., & Bozell, J. J. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/b922014c>
- Petro; A new alumina-supported, not pyrophoric Raney-type Ni-catalyst; *Applied Catalysis A General* 190 (2000) 73–86.pdf. (n.d.). [https://doi.org/S0926-860X\(99\)00267-7](https://doi.org/S0926-860X(99)00267-7)
- Putro, W. S., Hara, T., Ichikuni, N., & Shimazu, S. (2016). Efficiently Recyclable and Easily Separable Ni-Fe Alloy Catalysts for Chemoselective Hydrogenation of Biomass-derived Furfural. *Chemistry Letters*, 46(1), 149–151. <https://doi.org/10.1246/cl.160905>
- Putro, W. S., Kojima, T., Hara, T., Ichikuni, N., & Shimazu, S. (2017). Selective hydrogenation of unsaturated carbonyls by Ni-Fe-based alloy catalysts. *Catalysis Science and Technology*, 7(16), 3637–3646. <https://doi.org/10.1039/c7cy00945c>
- R. Rodiansono, Astuti, M. D., Hara, T., Ichikuni, N., & Shimazu, S. (2016). Efficient hydrogenation of levulinic acid in water using a supported Ni–Sn alloy on aluminium hydroxide catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 6(9), 2955–2961. <https://doi.org/10.1039/C5CY01731A>
- R. Rodiansono, Khairi, S., Hara, T., Ichikuni, N., & Shimazu, S. (2012). Highly efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds using Ni-Sn alloy catalysts. *Catalysis Science and Technology*, 2(10), 2139–2145. <https://doi.org/10.1039/c2cy20216f>
- Rodiansono, Hara, T., Ichikuni, N., & Shimazu, S. (2012). A Novel Preparation Method of Ni–Sn Alloy Catalysts Supported on Aluminium Hydroxide: Application to Chemoselective Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds. *Chemistry Letters*, 41(8), 769–771. <https://doi.org/10.1246/cl.2012.769>
- Rodiansono, R., Hara, T., Ichikuni, N., & Shimazu, S. (2014). Development of nanoporous ni-sn alloy and application for chemoselective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 9(1), 53–59.

<https://doi.org/10.9767/bcrec.9.1.5529.53-59>

- Serrano-Ruiz, J. C., West, R. M., & Dumesic, J. A. (2010). Catalytic Conversion of Renewable Biomass Resources to Fuels and Chemicals. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1(1), 79–100. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100935>
- Tomishige, K., Nakagawa, Y., & Tamura, M. (2017). Selective hydrogenolysis and hydrogenation using metal catalysts directly modified with metal oxide species. *Green Chem.*, 19(13), 2876–2924. <https://doi.org/10.1039/C7GC00620A>
- Wettstein, S. G., Bond, J. Q., Alonso, D. M., Pham, H. N., Datye, A. K., & Dumesic, J. A. (2012). RuSn bimetallic catalysts for selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117–118, 321–329. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.033>
- Wijaya, H. W., Sato, T., Tange, H., Hara, T., Ichikuni, N., & Shimazu, S. (2017). Hydrogenolysis of Furfural into 1,5-Pentanediol by Employing Ni-M (M = Y or La) Composite Catalysts. *Chemistry Letters*, 46(5), 744–746. <https://doi.org/10.1246/cl.170129>