

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

Mustangin, 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](mailto:ulfa.ms@ub.ac.id)

### ABSTRAK

Telah dilakukan reaksi hidrogenasi terhadap furfural dengan menggunakan katalis  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pada atmosfer gas  $\text{H}_2$ . Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap, yaitu preparasi katalis  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , karakterisasi katalis, dan reaksi hidrogenasi furfural dengan katalis  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Katalis dikarakterisasi dengan *X-ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX), dan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS), sedangkan produk hasil reaksi hidrogenasi diidentifikasi dengan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR). Berdasarkan analisis menggunakan XRD dan SEM dapat diketahui bahwa Cu telah terimpregnasi pada  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Analisis AAS menunjukkan persentase Cu yang terimpregnasi sebesar 4,56%. Uji aktivitas katalis dilakukan pada suhu reaksi 150 dan 180 °C pada waktu 1; 2; 2,5 dan 3 jam. Konversi furfural terbaik didapatkan pada waktu 2 jam dan suhu 150 °C sebesar 23,37%. Produk reaksi hidrogenasi yang mengandung gugus hidroksil (-OH) paling banyak didapatkan pada waktu 2,5 jam dan suhu 180 °C sebesar 23,32 ppm.

**Kata Kunci:** furfural, katalis  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , konversi, reaksi hidrogenasi

### ABSTRACT

The hydrogenation reaction of furfural has been carried using  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst in  $\text{H}_2$  gas atmosphere. This research was conducted by several steps: preparation of  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , characterization of catalyst, and hydrogenation reaction of furfural with  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts. The catalyst was characterized by *X-ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX), and *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS), while the hydrogenation products were identified by *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR). Based on analysis using XRD and SEM, Cu was impregnated on the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  surface. AAS analysis gave the percentage of Cu on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calculated as 4.56%. The catalyst activity were examined for hydrogenation reaction of furfural at 150 and 180 °C for 1, 2, 2.5 and 3 hours, respectively. The best conversion of furfural was 23.37%, which identified at 150 °C after 2 hours. The product of hydrogenation reaction was 23.32 ppm, which obtained after 2.5 hours at 180 °C.

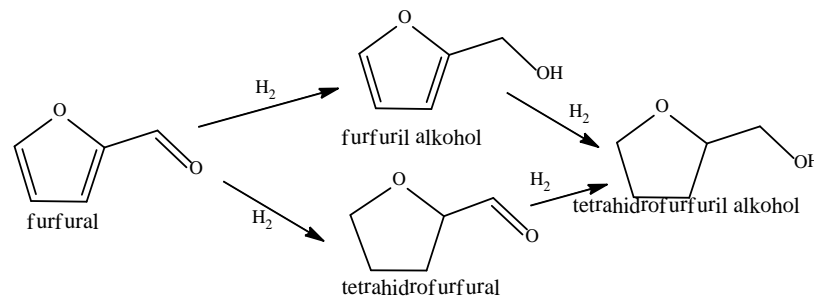
**Keywords:** furfural,  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst, conversion, hydrogenation

### PENDAHULUAN

Tongkol jagung merupakan limbah pertanian yang belum dimanfaatkan secara maksimal. Padahal dalam tongkol jagung menurut Hidajati [1] terkandung 13,30 % furfural. Furfural merupakan bahan yang dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan senyawa kimia seperti adiponitril  $[\text{CN}(\text{CN})_2\text{CH}]$ , furfural alkohol dan metil furan [2]. Produk reaksi furfural tergantung pada jenis reaksi dan katalis yang digunakan [3].

Reaksi hidrogenasi furfural dengan katalis logam akan menghasilkan beberapa produk yang berbeda, karena adanya gugus karbonil  $\text{C}=\text{O}$  dan ikatan  $\text{C}=\text{C}$  pada furfural. Reaksi hidrogenasi pada gugus karbonil menghasilkan furfural alkohol, sedangkan reaksi hidrogenasi

pada ikatan C=C dihasilkan tetrahidrofurfural. Apabila reaksi hidrogenasi terus berlanjut maka akan menghasilkan tetrahidrofurfural alkohol [3].



**Gambar 1.** Produk hidrogenasi dengan katalis logam [3]

Katalis logam yang selektif terhadap gugus karbonil C=O seperti Cu, Ni dan Cr [4]. Sedangkan katalis logam yang selektif terhadap ikatan C=C seperti Pt, Rh, dan Rt [5]. Penelitian Nagaraja, dkk [6] menunjukkan bahwa penggunaan katalis Cu/MgO untuk reaksi hidrogenasi furfural menjadi furfuryl alkohol dapat dilakukan pada fasa cair, suhu reaksi 180 °C, waktu 4 jam. Selektivitas katalis sebesar 98% dan konversi furfural sebesar 98%.

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan Alat

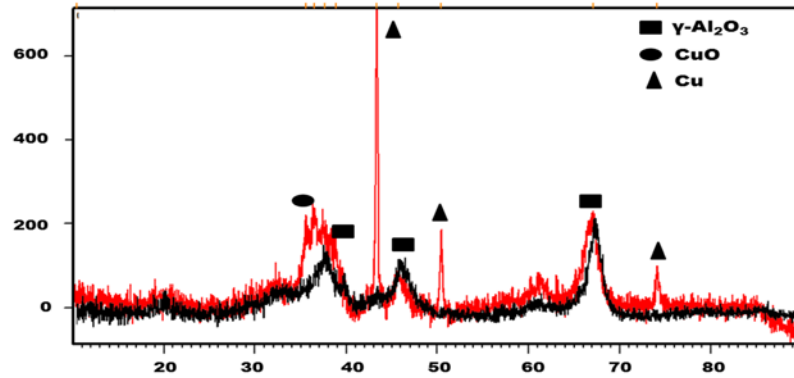
Bahan penelitian yang digunakan adalah metanol (*Merck pro-analysis*), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (*Merck*),  $\gamma$ -alumina (*Merck*), Furfural standart (*Sigma-Aldrich 99%*), 2-propanol (*merck*) gas N<sub>2</sub> (PT. Tira Austenite Tbk), dan gas H<sub>2</sub> (PT. Tira Austenite Tbk). Untuk alat penelitian yang digunakan adalah neraca analitik *Ohaus Precision Advanced*, tanur modifikasi [7], *rotary evaporator vacuum*, oven, reaktor *autoclave* modifikasi, pompa *vacuum*, *magnetic stirrer*, SEM Hitachi TM3000, XRD XPRET PROPAnalytical, AAS AA-6800 dan FT-IR Shimadzu 8400S.

### Prosedur

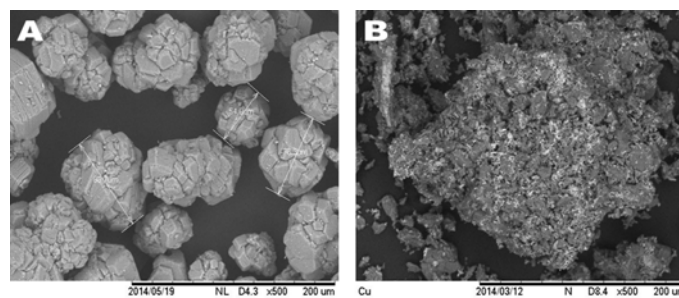
#### Preparasi katalis Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sebanyak 5,57 gram Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O dilarutkan kedalam 100 mL metanol, ditambahkan dengan 8,5 gram  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan diaduk dengan magnetik stirer selama 24 jam. Setelah itu metanol diuapkan dengan *rotary evaporator vacuum* pada suhu 90 °C. Kemudian katalis dikeringkan dalam oven dengan suhu 110 °C selama lima jam. Setelah itu katalis dikalsinasi pada suhu 400 °C dengan dialiri gas N<sub>2</sub> (30 mL/menit) selama empat jam. Selanjutnya katalis direduksi dengan mengalirkan gas H<sub>2</sub> (30 mL/menit) pada suhu 400 °C selama 4 jam. Proses kalsinasi dan reduksi dilakukan dengan tanur modifikasi Iftitah [7]. Katalis di karakterisasi

menggunakan SEM-EDX, XRD dan AAS. Pola difraktogram XRD katalis  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**Gambar 2**) dan mikrograf permukaan katalis hasil SEM dengan perbesaran 500 kali (**Gambar 3**)



**Gambar 2.** Difraktogram XRD katalis  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (merah) dan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (hitam)



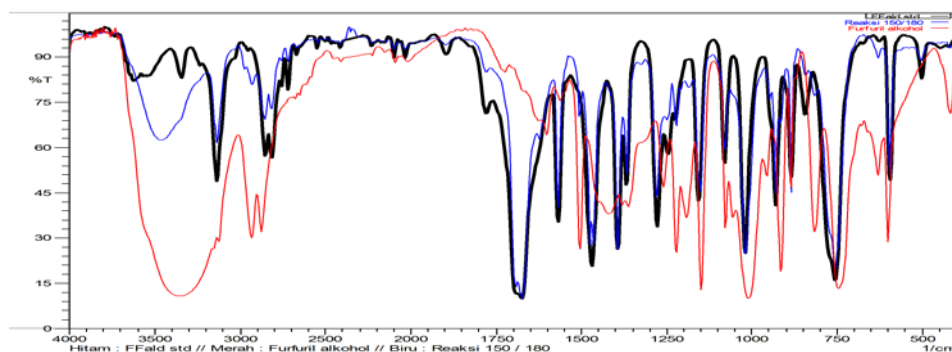
**Gambar 3.** Mikrograf permukaan katalis hasil SEM (A)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan (B)  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

### Reaksi hidrogenasi furfural dengan katalis $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Aktivasi katalis dilakukan dengan cara 0,25 gram katalis dimasukkan ke dalam reaktor *autoclave* (200 mL). Sistem reaktor divakumkan sampai tekanan  $\pm 30$  mmHg dan gas  $\text{N}_2$  dimasukkan kedalam sistem dengan tekanan  $\pm 1034$  mmHg. Sistem kemudian divakumkan lagi sampai tekanan  $\pm 30$  mmHg dan gas  $\text{H}_2$  dimasukkan kedalam sistem dengan tekanan  $\pm 1293$  mmHg. Aktivasi dilakukan selama  $\pm 30$  menit dengan pemanasan sesuai suhu yang digunakan.

Reaksi hidrogenasi furfural dilakukan dengan cara 0,25 gram katalis yang telah diaktivasi ditambah dengan 1,5 mL furfural dan pelarut 2-propanol 7,5 mL dan diaduk magnetik *stirer*. Sistem reaktor *autoclave* divakumkan sampai tekanan  $\pm 30$  mmHg dan gas  $\text{N}_2$  dimasukkan kedalam sistem sampai tekanan  $\pm 1034$  mmHg. Sistem divakumkan kembali sampai tekanan  $\pm 30$  mmHg dan dimasukkan gas  $\text{H}_2$  kedalam sistem sampai tekanan  $\pm 1293$

mmHg. Proses satu tahap ini diulang untuk setiap variasi suhu (150 dan 180 °C) dan waktu pemanasan (60, 120, 150 dan 180 menit). Setelah pemanasan selesai kemudian hasil reaksi disaring dengan kertas saring dan dimasukkan dalam botol sampel. Pelarut 2-propanol diuapkan dengan *rotary evaporator vacuum* dan produk dianalisis dengan spektrofotometer FTIR.



**Gambar 4.** Spektra IR produk hidrogenasi (biru), furfural standar (hitam) dan furfural alkohol standar (merah)

### Perhitungan konversi dan konsentrasi produk gugus -OH

Perhitungan konsentrasi furfural dilakukan dengan membuat kurva baku furfural standar berdasarkan persamaan hukum Lambert-Beer. Nilai absorbansi yang dijadikan acuan adalah serapan *fermidoblet* ( $2830\text{-}2810\text{ cm}^{-1}$ ) yang merupakan serapan spesifik -CHO aldehyd. Presentase konversi furfural dihitung dengan cara produk total dibagi furfural awal, dimana produk total hasil dari furfural sampel dikurangi furfural awal. Konsentrasi produk gugus -OH dihitung menggunakan kurva baku standar salah satu produk yang punya gugus -OH yaitu furfural alkohol. Pembuatan kurva baku furfural alkohol berdasarkan persamaan hukum Lambert-Beer. Serapan furfural alkohol yang dijadikan acuan adalah spektrum gugus -OH ( $3630\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$ ).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakterisasi Katalis Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Berdasarkan analisis XRD, katalis Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mempunyai bentuk kristanilitas yang tinggi karena dijumpai puncak-puncak yang tajam pada pola difraksinya. Sedangkan impregnasi Cu kedalam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  telah berhasil dilakukan yang ditandai dengan terdeteksinya puncak  $2\theta = 43,28^\circ; 50,43^\circ; 74,05^\circ$  pada katalis Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Namun CuO belum tereduksi sempurna menjadi Cu<sup>0</sup> selama proses reduksi karena masih terdeteksinya puncak khas CuO pada  $2\theta = 35,5^\circ$ . Hasil analisis SEM menunjukkan bahwa oksida penyangga  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  setelah terimpregnasi oleh logam Cu sehingga mempunyai ukuran partikel yang lebih kecil. Hal ini

menyebabkan luas permukaan katalis Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menjadi lebih luas. Hasil pengukuran AAS menunjukkan bahwa logam Cu yang terimpregnasi kedalam  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adalah 4,56 %.

### Uji Aktivitas Katalis Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada Reaksi Hidrogenasi Furfural

#### Konversi furfural pada reaksi hidrogenasi

Berdasarkan analisis hasil pada **Tabel.1**, pada saat reaksi dilakukan selama 1 dan 2,5 jam (150 °C) konsentrasi furfural yang terdeteksi dari FTIR adalah 59,21 ppm dan 54,17 ppm. Jika dibandingkan dengan konsentrasi furfural sebelum reaksi yaitu 48,64 ppm, maka nilai konsentrasi furfural sisa yang terukur lebih besar dari jumlah yang bereaksi. Hal ini diduga karena setelah reaksi berlangsung selama 1 dan 2,5 jam, produk yang terbentuk juga mempunyai gugus *fermidoblet* yang menambah intensitas serapannya. Berdasarkan **Gambar 1**, produk tetrahidrofurfural mempunyai gugus *fermidoblet* yang akan meningkatkan konsentrasi furfural sisa reaksi.

**Tabel. 1** Konsentrasi furfural sampel berdasarkan perhitungan FTIR serapan -CHO (2830-2810 cm<sup>-1</sup>) pada suhu 150 °C

Waktu reaksi (jam)	Spektrum FTIR		Konsentrasi (ppm)	Konversi (%)
	%T	A		
Awal	60,13	0,221	48,64	0
1	54,02	0,267	59,21	21,75
2	67,47	0,171	37,27	23,37
2,5	56,85	0,245	54,17	11,38
3	64,21	0,192	42,16	15,37

**Tabel. 2** Konsentrasi furfural sampel berdasarkan perhitungan FTIR serapan -CHO (2830-2810 cm<sup>-1</sup>) pada suhu 180 °C

Waktu reaksi (jam)	Spektrum FTIR		Konsentrasi (ppm)	Konversi (%)
	%T	A		
Awal	60,13	0,221	48,64	0
1	63,53	0,197	43,21	11,16
2	66,97	0,174	38,01	21,86
2,5	61,25	0,213	46,82	3,75
3	64,21	0,226	49,98	2,58

Pada suhu 150 °C terjadi penurunan persen konversi dari waktu 2 ke 2,5 jam tapi naik lagi pada 3 jam. Hal ini diduga karena katalis waktu 2,5 jam mengalami deaktivasi yang disebabkan oleh pengotoran pada permukaan katalis (*fouling*), terjadinya peracunan katalis (*poisoning*) dan terjadinya penggumpalan (*sintering*) [8]. Sedangkan konversi pada suhu 180 °C terjadi penurunan dari waktu 2,5 ke 3 jam. Hal ini diduga karena pengaruh waktu reaksi terhadap aktivitas katalis.

Konversi furfural pada saat reaksi dilakukan selama 2 jam baik pada suhu 150 maupun 180 °C adalah konversi katalis terbaik dengan konversi furfural sebesar yaitu 23,37% dan 21,16%. Akan tetapi pada suhu 150 °C konversi furfural adalah paling besar.

### Konsentrasi produk reaksi hidrogenasi

**Tabel 3.** Konsentrasi produk yang terbentuk berdasarkan perhitungan FTIR serapan -OH (3630-3620  $\text{cm}^{-1}$ ) pada suhu 150 °C

Waktu reaksi (jam)	Spektrum FTIR		Konsentrasi (ppm)
	%T	A	
1	0	0	0
2	79,03	0,102	9,55
2,5	69,19	0,160	14,53
3	84,62	0,073	6,99

**Tabel 4.** Konsentrasi produk yang terbentuk berdasarkan perhitungan FTIR serapan -OH (3630-3620  $\text{cm}^{-1}$ ) pada suhu 180 °C

Waktu reaksi (jam)	Spektrum FTIR		Konsentrasi (ppm)
	%T	A	
1	73,90	0,132	12,07
2	73,20	0,135	12,42
2,5	54,71	0,262	23,32
3	64,79	0,188	16,99

Tabel 3 dan tabel 4 menunjukkan konsentrasi produk dengan gugus -OH pada waktu 2,5 jam baik pada suhu 150 dan 180 °C adalah paling baik yaitu 14,53 dan 23,32 ppm. Akan tetapi pada suhu 180 °C adalah paling besar. Berdasarkan **Gambar 1** senyawa produk reaksi hidrogenasi yang mempunyai gugus -OH yaitu furfural alkohol dan tetrahidrofurfural alkohol.

Apabila dibandingkan hasil perhitungan konversi furfural dan pembentukan produk dengan gugus -OH, persen konversi terbesar didapatkan pada waktu 2 jam dan suhu 150 °C. Hasil ini berbeda dengan kondisi untuk menghasilkan produk dengan gugus -OH paling besar yaitu pada waktu 2,5 jam dan suhu 180 °C. Perbedaan ini disebabkan karena perhitungan konversi dilakukan terhadap semua produk yang terbentuk yaitu tetrahidrofurfural, tetrahidrofurfural alkohol dan furfural alkohol. Sedangkan untuk perhitungan konsentrasi produk yang mengandung gugus -OH dilakukan terhadap furfural alkohol dan tetrahidrofurfural alkohol. Oleh karena itu selektivitas katalis untuk satu produk -OH tertentu tidak dapat dihitung dari data yang diperoleh.

## KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan diketahui bahwa katalis Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memberikan aktivitas terhadap reaksi hidrogenasi furfural menghasilkan furfural alkohol, tetrahidrofurfural, dan tetrahidrofurfural alkohol. Hasil analisis menunjukkan bahwa konversi furfural terbaik didapatkan pada reaksi dengan suhu 150 °C dalam waktu 2 jam sebesar 23,37%. Hasil pembentukan produk yang mengandung gugus -OH paling besar didapatkan pada suhu reaksi 180 °C dengan waktu reaksi selama 2,5 jam sebesar 23,32 ppm.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Hidajati, N, 2006, Pengolahan Tongkol Jagung Sebagai Bahan Pembuatan Furfural, *Jurnal Ilmu Dasar*, No 1, Vol 8, Hal 45-53.
2. Ganjar, A, 2011, Hidrolisis Ampas Tebu Menjadi Furfural dengan Katalisator Asam Sulfat, *Jurnal Teknologi*, No 2, Vol 4, Hal 180-188.
3. 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*, No 213, Hal 87-92.
4. Hernandez, D.V., J.M.Rubio Caballero, J.Santamaria Gonzalez, R.Moreno Tost, J.M.Merida Robles, M.A.Perez Cruz, A.Jimenez Lopez, R.Hernandez Huesca dan P.Maireles Torres, 2014, Furfuryl Alcohol from Furfural Hydrogenation Over Copper Supported on SBA-15 Silica Catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, No 383-384, Hal 106-113.
5. Khan, F.A., Vallat A, dan Fink G.S, 2012, Highly Selective C=C Bond Hydrogenation in Unsaturated Ketones Catalyzed by Hectorite Supported Ruthenium Nanoparticles, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, No 355, Hal 168-173.
6. Nagaraja., B.M, V.Siva Kumar, V.Shasikala, A.H.Padmasri, B.Sreedhar, B.David Raju dan K.S.Rama Rao, 2003, A Highly Efficient Cu/MgO Catalyst for Vapour Phase Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol, *Catalysis Communications*, No 4, hal 287-293
7. Iftitah, E.D., 2011, Kajian Reaksi Siklisasi dan Hidrogenasi (R)-(+)-Sitronelal Menggunakan Katalis Berbasis ZnBr<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Disertasi*, Program Studi S3, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
8. Yuanita Lestari, Dewi., 2011, *Kajian Tentang Deaktivasi Katalis*, Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta.