

STUDI REAKSI KONDENSASI-HIDROGENASI ANTARA FURFURAL DAN ASETON MENGGUNAKAN KATALIS Ni/MgO

Indah Nur Pramesti, 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

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aktivitas katalis Ni/MgO pada reaksi kondensasi-hidrogenasi furfural dengan aseton. Katalis Ni/MgO disiapkan melalui metode impregnasi basah prekursor garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ke dalam MgO sebagai pengemban. Karakterisasi katalis dilakukan dengan metode difraksi sinar-X (DSX) dan fluorosensi sinar-X. Uji aktivitas katalis dilakukan pada reaksi kondensasi dan hidrogenasi terhadap furfural dan aseton menggunakan *autoclave oil batch reactor*. Reaksi kondensasi dilakukan menggunakan pelarut air pada temperatur 100 °C selama 8 jam. Selanjutnya reaksi hidrogenasi dilakukan menggunakan pelarut isopropanol pada temperatur 120 °C selama 7 jam. Hasil karakterisasi produk reaksi menggunakan FT-IR menunjukkan terbentuknya produk kondensasi yaitu monomer 4-furanil-3-butena-2-on (C_8) dan dimer 1,5-difuranil-1,4-pentadiena-3-on (C_{13}), sedangkan produk hidrogenasi tidak terbentuk.

Kata kunci: furfural, aseton, kondensasi, hidrogenasi, katalis Ni/MgO

ABSTRACT

This research is investigated the catalytic activity of Ni/MgO catalyst for condensation-hydrogenation reaction between furfural and acetone. Ni/MgO catalyst were prepared by wet impregnation methods using precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salt into magnesium oxide as supported material. The catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-rays fluorescence (XRF). The catalyst performance was tested for condensation and hydrogenation reaction by reacting furfural and acetone using autoclave oil batch reactor. The condensation reaction was carried out in the presence of water as solvent at 100 °C for 8 hours. Further hydrogenation reaction was conducted by replacing the solvent into isopropanol and reacted at 120 °C for 7 hours. Identification of the reaction product using FT-IR showed the formation of monomer 4-furanyl-3-buten-2-one (C_8) and dimer 1,5-difuranyl-1,4-pentadien-3-one (C_{13}) as condensation product, while the characteristic of hydrogenation product did not observed.

Keywords: furfural, acetone, condensation, hydrogenation, Ni/MgO catalyst

PENDAHULUAN

Furfural merupakan senyawa karbonil yang memiliki rumus molekul $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$. Furfural mempunyai ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ dan ikatan $\text{C}=\text{O}$ yang terkonjugasi. Rantai karbon furfural dapat diperpanjang melalui reaksi kondensasi aldol dengan aseton. Selanjutnya melalui kombinasi reaksi hidrogenasi dan dehidrasi akan diperoleh alkana rantai lurus (C_8 - C_{15}) yang merupakan senyawa penyusun bahan bakar [1].

Reaksi kondensasi aldol pada umumnya melalui reaksi katalisis basa dengan sistem homogen. Katalis basa homogen seperti NaOH dan KOH memiliki reaktivitas yang tinggi dan

tidak mahal, akan tetapi katalis ini sulit dipisahkan dari produk, dan tidak dapat digunakan kembali [2]. Penggunaan katalis heterogen pada reaksi kondensasi aldol dinilai lebih efisien. Katalis heterogen membuat proses lebih sederhana, mudah dipisahkan dan dapat digunakan secara berkelanjutan [3,4]. Magnesium Oksida (MgO) merupakan oksida basa yang dapat digunakan untuk mengkatalisis reaksi kondensasi karena memiliki tingkat kebasahan yang tinggi ($pK_a = 26$) [5]. Pada proses hidrogenasi umumnya digunakan katalis logam seperti Cu, Ni, Pt, dan Pd yang didepositkan pada oksida logam [6]. Dilaporkan oleh Dutta et al (2012) [7], bahwa logam Ni memiliki aktivitas tinggi untuk hidrogenasi senyawa aromatik, alkena dan senyawa karbonil. Penelitian yang mulai berkembang adalah penggunaan katalis bifungsi yang memiliki dua sisi aktif sehingga dapat digunakan untuk dua reaksi yang berbeda [4].

Pada penelitian ini telah dilakukan reaksi kondensasi antara furfural dan aseton yang dilanjutkan dengan reaksi hidrogenasi menggunakan katalis Ni/MgO. Karakterisasi hasil reaksi dilakukan dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT), spektrofotometer UV-Vis, dan spektrofotometer FT-IR.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain furfural standart SIGMA-ALDRICH, magnesium oksida (MgO) teknis, nikel(II) nitrat heksahidrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) MERCK, metanol MERCK, gas nitrogen standart, gas hidrogen UHP, aseton p.a. MERCK, aqua demineralisasi HYDROBAT, isopropanol p.a MERCK, n-hexana teknis, etil asetat teknis dan diklorometana (DCM). Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Autoclave Oil Reactor* modifikasi, *rotary evaporator* IKA, oven memmert, seperangkat alat gelas, tanur modifikasi, neraca analitik *Ohaus Precision Advanced*, *X-Ray Diffraction (XRD)* XPert MPD Analytical, *X-Ray Fluorescence (XRF)* PANalytical minipal 4, seperangkat alat uji KLT, Spektrofotometer UV-Vis *double beam* Shimadzu 1600, dan FT-IR Shimadzu 8400S.

Prosedur

Preparasi Katalis

Katalis Ni/MgO dibuat dengan metode impregnasi basah $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ke dalam MgO. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sebanyak 12,38 gram dilarutkan dalam metanol hingga 35 mL, kemudian ditambah dengan 8,3 gram MgO dan diaduk menggunakan pengaduk magnet pada

temperatur ruang (27 °C) selama 24 jam. Setelah pengadukan selesai, metanol pada larutan Ni/MgO diuapkan dengan *rotary evaporator*. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada temperatur 50 °C hingga massa padatan konstan, kemudian dikalsinasi dengan aliran gas N₂ pada temperatur 500 °C selama 4 jam dan direduksi dengan aliran gas H₂ pada temperatur 550 °C selama 2 jam. Karakterisasi katalis dilakukan dengan analisis *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *X-ray fluorescence* (XRF).

Uji aktivitas katalis pada reaksi kondensasi dan hidrogenasi

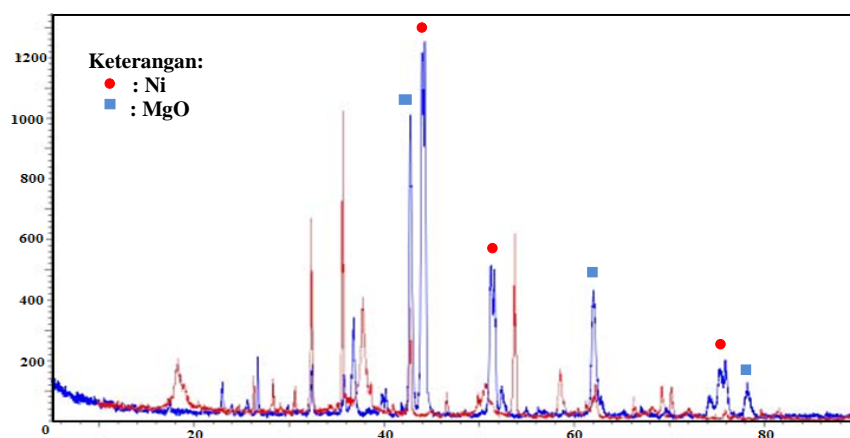
Reaksi kondensasi dan hidrogenasi furfural dengan aseton dilakukan dalam sebuah *autoclave stainless steel* 100 ml dengan sistem *oil batch* yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik dan pengontrol temperatur. Sebelum reaksi, sejumlah 0,2 gram katalis diaktivasi di dalam *autoclave* dengan atmosfer gas N₂ hingga tekanan 20 psi pada temperatur 150 °C selama 1 jam. Rasio mol furfural dengan aseton yang digunakan adalah sebesar 1:9. Selanjutnya furfural sebanyak 1,16 gram (0,012 mol;1 ml) dan aseton sebanyak 6,32 gram (0,108 mol;8 ml) dimasukkan ke dalam reaktor serta diberi gas N₂ hingga tekanan 40 psi. Reaksi kondensasi dilakukan pada temperatur 100 °C selama 8 jam. Setelah reaksi kondensasi selesai, produk disaring dan dipekatkan menggunakan *rotary evaporator*. Untuk mengetahui pengaruh pelarut, reaksi kondensasi juga dilakukan menggunakan 40 mL pelarut air dengan perbandingan mol furfural:aseton adalah 1:1. Selanjutnya dilakukan reaksi hidrogenasi terhadap produk hasil reaksi kondensasi. Reaksi hidrogenasi dilakukan pada temperatur 120°C selama 7 jam dengan 5 mL pelarut isopropanol dan atmosfer gas H₂ hingga tekanan 50 psi dalam reaktor. Sebelum reaksi, katalis diaktivasi *in situ* menggunakan gas H₂ dengan tekanan 30 psi selama 1 jam. Setelah reaksi selesai, produk disaring untuk memisahkan katalis. Kemudian produk diekstrak menggunakan DCM. Pelarut DCM selanjutnya diuapkan dengan *rotary evaporator*. Produk hasil kondensasi dan hidrogenasi diidentifikasi menggunakan KLT, spektrofotometri UV-Vis dan spektrofotometri FT-IR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Katalis

Hasil difraktogram XRD katalis Ni/MgO dibandingkan dengan MgO ditunjukkan pada **Gambar 1**. Munculnya puncak baru pada 2θ 44,27°; 51,59° dan 75,89° menunjukkan bahwa logam Ni telah terimpregnasi ke dalam permukaan MgO. Nilai 2θ NiO pada 43° dan 63° tidak ditemukan, hal ini menunjukkan bahwa Ni²⁺ telah tereduksi seluruhnya menjadi Ni⁰ [8].

Kadar unsur katalis yang ditentukan menggunakan XRF menunjukkan katalis Ni/MgO mengandung Ni sebesar 53,3%.



Gambar 1. Difraktogram Ni/MgO (biru) dan MgO (merah)

Uji aktivitas katalis pada reaksi kondensasi furfural dan aseton

Reaksi kondensasi furfural dengan aseton menggunakan katalis Ni/MgO mula-mula dilakukan tanpa adanya pelarut (*solvent free*). Hasil karakterisasi KLT dan spektrofotometri UV-Vis ditunjukkan pada **Tabel 1**. Hasil analisis KLT menunjukkan nilai Rf noda dari hasil reaksi kondensasi sama dengan nilai Rf furfural standar yaitu 0,275. Profil noda KLT hasil reaksi kondensasi dengan furfural di bawah sinar UV juga tidak berbeda. Dari analisis UV-Vis menunjukkan tidak adanya pergeseran λ_{\max} pada hasil reaksi kondensasi mengindikasikan bahwa produk kondensasi belum terbentuk pada reaksi kondensasi tanpa menggunakan pelarut.

Tabel 1. Karakterisasi KLT dan UV-Vis dari hasil reaksi kondensasi tanpa pelarut

Kode sampel	Waktu reaksi (jam)	Massa (gram)	% Rendemen (b/b)	Rf**	λ_{\max} (nm)
FS*	-	-	-	0,275	271,5
A1	5	0,19	16,38	0,35; 0,275	271,5

*Furfural standart; ** eluen n-heksana:etil asetat 9:1

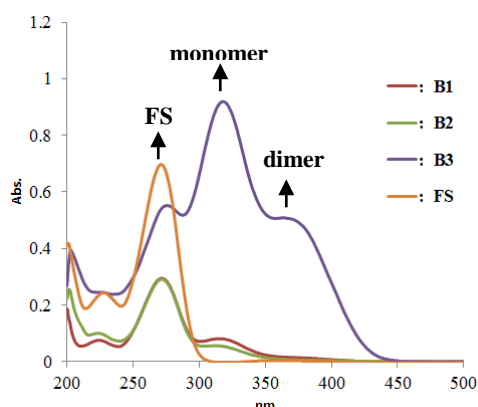
Berdasarkan hasil reaksi kondensasi tanpa pelarut, maka dilakukan reaksi kondensasi menggunakan pelarut air sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Faba et all (2012) [9]. Hasil karakterisasi KLT dan spektrofotometri UV-Vis ditunjukkan pada **Tabel 2**.

Tabel 2. Karakterisasi KLT dan UV-Vis dari hasil reaksi kondensasi menggunakan pelarut air

Kode sampel	Waktu reaksi (jam)	Volume Air (mL)	% Rendemen (b/b)	Rf**	λ max (nm)
FS*	-	-	-	0,275	271,5
B1	5	40	27,58	0,35; 0,25	271,5; 315
B2	8	40	38,79	0,375; 0,3	271,5; 312,5
B3	8	10	36,20	0,625; 0,4	275,5; 317,5; 364,5

*Furfural standart ; **Eluen n-heksana:etil asetat 9:1

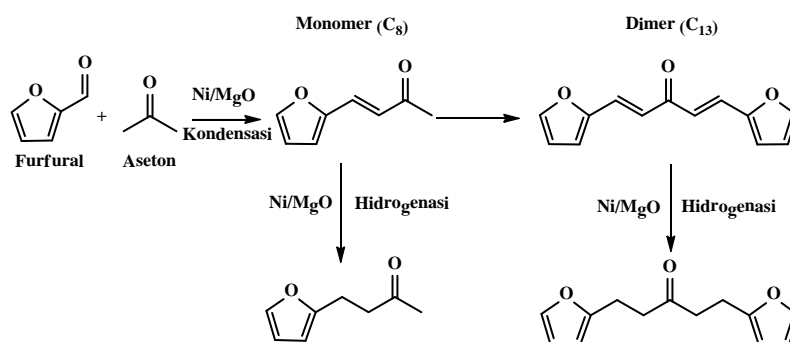
Pada hasil analisis UV-Vis produk kondensasi dengan pelarut air, terdapat pergeseran λ_{\max} menuju λ yang lebih panjang yang mengindikasikan terbentuknya produk kondensasi. Pergeseran λ_{\max} disebabkan adanya penambahan gugus C=C ikatan rangkap yang merupakan gugus kromofor. Spektra UV-Vis hasil reaksi kondensasi dengan menggunakan pelarut air ditunjukkan pada **Gambar 2**. Berdasarkan spektra tersebut, dapat diketahui bahwa reaksi B3 merupakan kondisi terbaik untuk menghasilkan produk kondensasi yaitu monomer dan dimer.



Gambar 2. Spektra UV-Vis hasil reaksi kondensasi menggunakan pelarut air

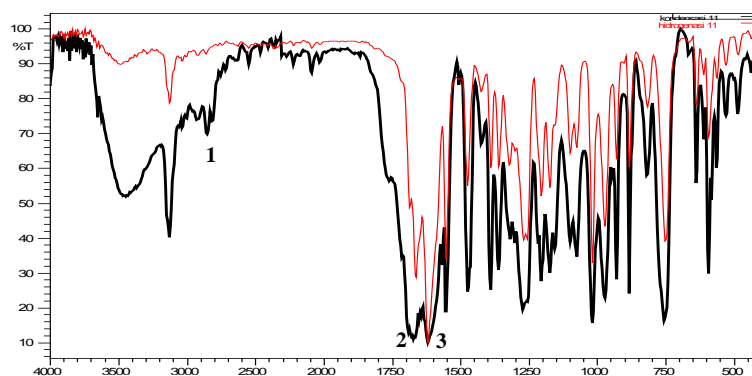
Uji aktivitas katalis pada reaksi hidrogenasi furfural dan aseton

Dari hasil analisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan FT-IR dapat diprediksi bahwa produk kondensasi yang terbentuk adalah monomer 4-furanil-3-buten-2-on (C_8) dan produk dimer 1,5-difuranil-1,4-pentadiena-3-on (C_{13}). Reaksi hidrogenasi dilakukan terhadap produk kondensasi menggunakan katalis Ni/MgO dalam 5 mL pelarut isopropanol pada temperatur 120 °C selama 7 jam. Kemungkinan produk hidrogenasi dari produk kondensasi furfural dan aseton ditunjukkan pada **Gambar 3**.



Gambar 3. Kemungkinan produk hidrogenasi dari produk kondensasi furfural dan aseton

Dari hasil KLT diketahui bahwa hasil reaksi hidrogenasi memiliki 2 noda dengan Rf yang sama dengan hasil reaksi kondensasi. Begitu pula dengan analisis UV-Vis, hasil reaksi hidrogenasi memiliki λ_{\max} yang sama dengan produk kondensasi. Selanjutnya dilakukan karakterisasi produk menggunakan FT-IR yang ditunjukkan pada **Gambar 4**. Munculnya serapan *fermidoublet* aldehyd **1** (2854,45- 2813,95 cm^{-1}) dan C=O aldehyd terkonjugasi **2** (1670,24 cm^{-1}) pada spektra hasil reaksi kondensasi mengindikasikan masih adanya furfural yang tersisa. Produk kondensasi juga memiliki serapan pada bilangan gelombang 1620,09 cm^{-1} yang diprediksi sebagai gugus C=O keton terkonjugasi **3**. Spektra IR hasil reaksi hidrogenasi dibandingkan dengan spektra hasil reaksi kondensasi tidak ada serapan baru yang signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa produk hidrogenasi diindikasikan belum terbentuk.



Gambar 4. Spektra IR hasil reaksi kondensasi (hitam) dengan hasil reaksi hidrogenasi (merah)

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa katalis Ni/MgO dalam pelarut air memiliki aktivitas terhadap reaksi kondensasi furfural dengan aseton pada temperatur 100 °C selama 8 jam. Sedangkan pada reaksi hidrogenasi menggunakan pelarut isopropanol pada temperatur 120 °C selama 7 jam belum menghasilkan produk hidrogenasi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Xinghua, Z., Wang T., Ma L., dan Wu C., 2010, Aqueous-Phase Catalytic Process for Production of Pentane from Furfural Over Nickel-Based Catalysts, *Fuel*, 89, pp. 2697-2702.
2. Vashishtha, M., Mishra, M., dan Shah, D.O., 2013, A Novel Approach for Selective Cross Aldol Condensation Using Reusable NaOH-Cationic Micellar Systems, *Applied Catalysis A : General*, 466, pp. 38-44.
3. Barret, C.J., Chheda, J.N., Huber, G.W., dan Dumesic J.A., 2006, Single-Reactor Process for Sequential Aldol-Condensation and Hydrogenation of Biomass-Derived Compounds In Water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, pp. 111-118.
4. Dedsuksophon, W., Champreda, V., dan Laosiripojana N., 2010, Study of Liquid Alkana Production from Biomassa Derived Carbohydrates by Aldol Condensation and Hydrogenation Processes, *Engineering Journal*, 14, pp. 1-10.
5. Ponminiessary, R., 2010, *Studies on the Preparation of Supported Nickel Catalysts Using Bis(Ethylendiamine) Nickel (II) Complexes as Precursors*, Ph.D Thesis, Department of Applied Chemistry Cochin University of Science and Technology.
6. Sitthisa, S., dan Resasco, D.E., 2011, Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts : A comparative Study of Cu, Pd, And Ni, *Catalysts Letter*, 141, pp. 784-791.
7. Dutta, S., Sudipta De., Saha, B dan Alam, Md. I, 2012, Advanced in Conversion of Hemicellulosic Biomass to Furfural and Upgrading to Biofuels, *Catalysis Science & Technology*, 2, pp. 2025-2036.
8. Li, G., Hu, L., dan Hill, J. M., 2006, Comparasion of Reducibility and Stability of Alumina-supported Ni Catalysts Prepared by Impregnation and Co-precipitation, *General*, 301, pp. 16-24.
9. Faba, L., Diaz, E., dan Ordonez S., 2012, Aqueous Phase Furfural Acetone Aldol Condensation Over Basic Mixed Oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, pp. 201-211.