

## KONTROL SELEKTIFITAS KATALIS ALLOY DUA LOGAM Ni-Ag PADA HIDROGENASI FURFURAL MENJADI FURFURIL ALKOHOL DAN TETRAHIDROFURFURIL ALKOHOL

### *Controlled-Selectivity Of Bimetallic Ni-Ag Alloy Catalysts In Hydrogenation Of Furfural To Furfuryl Alcohol And Tetrahydrofurfuryl Alcohol*

Rodiansono\*<sup>1</sup>, Maria Dewi Astuti, Uripto Trisno Santoso, Azidi Irwan, Dwi Rasy Mujiyanti, Risnu Aritofa, Karlini, Abdurahman, Adi Maulana

<sup>1</sup>Program Studi S-1 Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat  
Jl. A. Yani Km. 35,8 Banjarbaru 70714 Kalimantan Selatan, Tel./Fax: (0511) 477 3112  
Email: rodiansono@ulm.ac.id

#### ABSTRAK

Kontrol selektifitas katalis alloy dua logam Ni-Ag ruah dan terembankan telah diselidiki secara sistematis dengan cara mengevaluasi pengaruh variasi rasio molar Ni/Ag, temperatur hidrotermal, waktu hidrotermal, dan pemilihan padatan pengemban yang sesuai dalam reaksi hidrogenasi selektif furfural. Rasio molar divariasikan dari 0,75; 1,5; 2,0; dan 3,0, variasi temperatur hidrotermal dari 373 K, 423 K, dan 473 K selama 24 jam, sedangkan waktu hidrotermal divariasikan dari 2-8 jam pada temperatur hidrotermal 523 K. Empat jenis padatan pengemban yang berbeda yaitu titanium oksida (TiO<sub>2</sub>), karbon aktif (C), gamma-alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dan aluminium hidroksida (Al(OH)<sub>3</sub>) telah digunakan untuk katalis alloy Ni-Ag(3.0). Katalis Ni-Ag dengan rasio molar Ni/Ag = 1,5 dan 3,0 memiliki aktifitas dan selektifitas yang paling baik dalam reaksi hidrogenasi furfural menjadi alcohol dan tetrahydrofurfuryl alcohol. Kenaikan temperatur hidrotermal dalam proses sintesis katalis Ni-Ag dan perubahan waktu hidrotermal untuk temperatur 523 K tidak secara signifikan meningkatkan kinerja katalis Ni-Ag(1,5) untuk reaksi yang sama. Katalis Ni-Ag(3.0) yang terembankan pada TiO<sub>2</sub> memiliki aktifitas dan selektifitas yang superior dibandingkan dengan ruah dan pengemban yang lain.

**Kata Kunci:** katalis alloy Ni-Ag, hidrogenasi-selektif, furfural, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol.

#### ABSTRACT

*Controlled-selectivity of bimetallic alloy Ni-Ag catalysts was systematically investigated by evaluating the effect of molar ratio of Ni/Ag, temperature of hydrothermal, time of hydrothermal, and the use of proper support materials in the selective hydrogenation of furfural. Molar ratios of Ni/Ag were varied at 0.75, 1.5, 2.0, and 3.0; temperature of hydrothermal was ranged at 373, 423, and 473 K for 24 h, while the effect of hydrothermal time was varied for 2-8 h at temperature of 523 K. Four types of supported materials were employed such as titanium oxide (TiO<sub>2</sub>), active carbon (C), gamma-alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and aluminium hydroxide (Al(OH)<sub>3</sub>) for Ni-Ag(3.0) alloy catalyst. Ni-Ag(1.5) and Ni-Ag(3.0) demonstrated high activity and selectivity in hydrogenation of furfural towards furfuryl alcohol and tetrahydrofurfuryl alcohol. The increase of temperature and time of hydrothermal in the synthesis of catalyst did not significantly enhance the catalytic performance of Ni-Ag(1.5) for the same reaction conditions. The catalytic performance of supported Ni-Ag(3.0) on TiO<sub>2</sub> was superior compared with other supported Ni-Ag(3.0) or the bulk ones.*

**Keywords:** Ni-Ag alloy catalysts, selective-hydrogenation, furfural, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol

## PENDAHULUAN

Katalis berbasis logam mulia seperti platina (Pt), paladium (Pd), emas (Au) atau kombinasi keduanya baik terembankan maupun tidak terembankan telah banyak digunakan karena memiliki sifat selektif-kimiawi yang tinggi dalam mereduksi gugus nitro dibandingkan gugus C=C dalam senyawa aromatik-tersubstitusi nitro atau gugus C=O dalam senyawa aldehida/keton tak jenuh (Fujita *et al.*, 2004), akan tetapi penggunaan katalis dari golongan Pt mengakibatkan prosesnya berbiaya tinggi. Lebih lanjut, kemoselektif yang tinggi hanya dapat dicapai dengan cara melakukan modifikasi terhadap logam aktifnya melalui penambahan logam kedua yang lebih elektropositif (Sachtler *et al.*, 1977) atau dengan cara mengembankan pada padatan oksida yang memiliki interaksi yang kuat dengan logam aktif (Corma *et al.*, 2008). Salah satu kandidat logam yang dapat digunakan sebagai pengganti Pt, Pd, dan Au adalah logam nikel (Ni). Logam Ni berada dalam satu golongan dan memiliki sifat katalitik yang mirip dengan logam Pt. Logam Ni dapat menjadi alternatif yang bagus karena memiliki kemiripan sifat katalitik dengan platina dengan harga yang jauh lebih murah (Osawa, 2005).

Interaksi antara logam dalam sistem katalis dua logam dapat memodifikasi permukaannya, sehingga memiliki kinerja yang baik dalam reaksi konversi katalitik dan dalam proses peningkatan nilai tambah senyawa turunan biomassa yang kompleks

menjadi bahan kimia atau bahan bakar (Alonso *et al.*, 2012; Pritchard *et al.*, 2015; Besson *et al.*, 2014). Katalis tembaga-krom ( $\text{CuCrO}_3$ ) merupakan katalis industri pertama yang digunakan untuk hidrogenasi furfural (FFald) pada kondisi reaksi yang ekstrim (473-573 K, 20-30 MPa) dengan maksimum produk furfural alkohol (FFalc) sekitar 70% (Bremner and Keeys, 1947). Dalam studi-studi yang telah dipublikasikan sebelumnya, beberapa katalis dua logam alloy logam transisi (seperti: Ni-Sn (Rodiansono *et al.*, 2012a; Rodiansono *et al.*, 2012b; Rodiansono *et al.*, 2014), Ni-Fe (Halilu *et al.*, 2016; Putro *et al.*, 2017), Ni-In (Li *et al.*, 2013; Rodiansono *et al.*, 2018) Pd-Cu (Sitthisa *et al.*, 2011), dan Pt-Zn (Shi *et al.*, 2015) menunjukkan kinerja yang superior untuk hidrogenasi selektif FFald dibandingkan dengan katalis logam tunggalnya. Delbecq *et al.* telah menegaskan bahwa peningkatan kerapatan muatan logam Pt dengan penambahan logam hiper-elektronik atau pembentukan alloy logam dapat meningkatkan afinitasnya terhadap ikatan C=O daripada terhadap ikatan C=C untuk membentuk alkohol tak jenuh dalam hidrogenasi  $\alpha,\beta$ -tak jenuh aldehida/keton (Delbecq and Sautet, 1995 dan Delbecq and Sautet, 2003).

Dalam penelitian kami sebelumnya, kami telah melaporkan pembuatan katalis dua logam alloy Ni-Sn dari dua tipe bahan baku nikel yang berbeda yaitu *pertama*, dari garam nikel (contoh:  $\text{NiCl}_2$  atau  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) menghasilkan katalis dua logam alloy Ni-Sn

ruah (*bulky*) dan terembankan (*supported*) (Rodiansono *et al.*, 2012a) dan kedua, dari Raney® nikel terembankan pada aluminium hidroksida (R-Ni/AIOH), yang menghasilkan alloy nikel-tin terembankan pada aluminium hidroksida (Ni-Sn(x)/AIOH;  $x$  = rasio molar Ni/Sn) (Rodiansono *et al.*, 2012b; Rodiansono *et al.*, 2014). Katalis-katalis tersebut menunjukkan aktivitas dan selektivitas yang tinggi pada reaksi hidrogenasi furfural (FFald) menjadi furfural alkohol (FFalc) (Rodiansono *et al.*, 2012a; Rodiansono *et al.*, 2012b; Rodiansono *et al.*, 2014; Rodiansono *et al.*, 2015a) dan katalis alloy Ni-Sn yang mengandung spesies  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  alloy yang terdispersi pada pengemban  $\text{TiO}_2$  dapat menurunkan secara signifikan temperatur reaksi dari 453 K menjadi 383 K (Rodiansono *et al.*, 2012a). Kami juga telah melaporkan kinerja katalis alloy Ni-Sn untuk hidrogenasi senyawa turunan biomassa asam levulinat (LA) dalam pelarut air menghasilkan  $\gamma$ -valerolakton (GVL) (Rodiansono *et al.*, 2015b; Rodiansono *et al.*, 2016). Untuk katalis alloy Ni-Sn ruah, konversi LA dan produk GVL yang tinggi diperoleh pada temperatur reaksi yang relatif tinggi (433 K, 4.0 MPa  $\text{H}_2$ , 6 jam) (Rodiansono *et al.*, 2015b). Akan tetapi, produk GVL (>99%) dapat diperoleh ketika menggunakan katalis alloy Ni-Sn(x)/AIOH pada temperatur reaksi yang lebih rendah daripada menggunakan katalis alloy Ni-Sn ruah (Rodiansono *et al.*, 2016). Katalis  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  terembankan pada  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  juga memiliki aktifitas dan selektivitas yang tinggi untuk reaksi hidrogenasi asam laurat (asam

dodekanoat) menjadi lauril alkohol (dodekan-1-ol). Katalis  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2/\text{TiO}_2$  memiliki aktifitas dan selektivitas yang lebih baik daripada katalis  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pada kondisi reaksi yang sama (Rodiansono *et al.*, 2018). Kami menemukan bahwa selektivitas katalis Ni dapat dikontrol dengan baik dengan cara merubah rasio molar Ni/Sn dalam alloy Ni-Sn atau dengan cara mendispersikannya pada padatan pengemban yang sesuai yang memainkan peranan penting dalam peningkatan sifat selektif-kimiawinya.

Selain logam Sn, logam indium (In) juga dapat digunakan untuk mengontrol selektivitas katalis Ni dalam reaksi selektif-kimia senyawa karbonil keton/aldehida tak jenuh menghasilkan alkohol tak jenuh (Li *et al.*, 2013). Hasil penelitian terbaru kami yang telah dilaporkan menunjukkan bahwa katalis dua logam nikel-indium dapat dibuat dengan metode yang sangat sederhana menghasilkan katalis berukuran nano dua logam alloy nikel-indium terembankan pada alumina amorphous (disingkat Ni-In(x)/AA;  $x$  adalah rasio molar Ni/In dan AA adalah alumina amorphous). Katalis Ni-In(x)/AA memiliki aktifitas dan selektivitas yang sangat tinggi dalam reaksi hidrogenasi selektif FFald menjadi FFalc. Katalis Ni-In(2.0)/AA yang mengandung  $\text{Ni}_2\text{In}$  memiliki selektivitas dan stabilitas yang terbaik dibandingkan katalis Ni-In yang lainnya untuk kondisi reaksi yang sama (Rodiansono, *et al.*, 2018). Dalam artikel ini kami melaporkan sintesis, karakterisasi, dan kinerja katalis dua logam alloy Ni-Ag baik ruah maupun terembankan. Katalis Ni-Ag

telah dibuat berdasarkan metode sintesis yang telah dikembangkan sebelumnya dan kinerja katalitiknya diuji pada reaksi hidrogenasi selektif FFald menjadi FFalc dan tetrahidrofurfural alkohol (THFalc).

## METODE PENELITIAN

### Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas laboratorium (*Pyrex*) (seperti: labu takar, pengaduk gelas, pipet tetes, pipet volume, gelas beker, erlenmeyer); reaktor hidrotermal (stainless-steel yang terdapat teflon di dalamnya); reaktor hidrogenasi dari Taiatsu Techno (Stainless-steel dengan gelas tube dan pressure gauge); *hot plate stirrer*, pengaduk magnet, *centrifuge*, desikator, pompa vakum, oven, dan neraca analitik. Untuk analisis katalis: difraksi sinar-X (XRD) Shimadzu XRD-6000 dan Rigaku Miniflex 600, *Spectrophotometer* UV-Vis Double Beam Perkin Elmer, *BeISorp* NH<sub>3</sub>-TPD (*temperature programmed desorption*) dan *Max-Belsorp* N<sub>2</sub> adsorption.

Adapun bahan-bahan yang digunakan adalah Raney Ni-Al (Merck Millipore; 50%wt:50%wt), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 99,9% (Merck), AgNO<sub>3</sub> 99,9% (Merck), NaOH 99,9% (Merck Millipore), etilena glikol 99,5% (EG) (Merck Millipore), furfural (TCI, 97% GC), furfural alkohol (TCI, 98% GC), tetrahidrofurfural alkohol (TCI, 97% GC), metilfuran (TCI, 95% GC), *iso*-propanol (TCI, 99,5% GC), dan akuades. Bahan-bahan yang

digunakan sebagian besar memiliki spesifikasi pro analisis.

### Prosedur Kerja

#### Sintesis alloy ruah Ni-Ag(x)

Sintesis katalis *nanoalloy* Ni-Ag (rasio mol Ni-Ag: 0,75; 1,5; 2,0; 3,0), untuk rasio mol Ni-Ag(3,0) dibuat dengan mencampurkan Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 1,0469 g (3,6 mmol) dalam 5 ml akuades dengan AgNO<sub>3</sub> 0,2038 g (1,2 mmol) dalam 5 ml akuades dan 20 ml etilena glikol pada temperatur kamar. Selanjutnya temperatur dinaikkan hingga 323 K dan campuran diaduk selama 18 jam. Larutan NaOH 6 M ditambahkan untuk meningkatkan nilai pH larutan menjadi angka 12. Larutan dimasukkan ke dalam *autoclave* untuk reaksi hidrotermal pada temperatur 423 K selama 24 jam. Endapan hitam yang diperoleh disentrifugasi kemudian disaring, dicuci dengan akuades hingga netral, dan dikeringkan selama 18 jam dalam kondisi vakum kemudian dikarakterisasi, supernatannya dianalisis menggunakan *Spectrophotometer Ultraviolet Visible* (UV-Vis) untuk analisis kualitatif kesempurnaan proses reduksi.

#### Sintesis alloy terembankan Ni-Ag(1.5)

Sintesis alloy Ni-Ag(1,5) (1,5 = rasio mol Ni/Ag) dilakukan dengan mencampurkan 1,05 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (3,6 mmol) dalam 5 mL akuades dan 0,41 g AgNO<sub>3</sub> (2,4 mmol) dalam 5 mL akuades, dan sebanyak 1 g pengemban □-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada temperatur kamar. Penambahan poliol dilakukan dengan menggunakan 20 mL etilena glikol, selanjutnya dilakukan proses homogenisasi

pada temperatur 323 K selama 18 jam. Setelah proses homogenisasi selesai, kemudian larutan NaOH 6 M ditambahkan untuk menjaga nilai pH campuran pada angka 12. Reaksi hidrotermal dilakukan di dalam reaktor *autoclave stainless steel* yang di dalamnya terdapat teflon selama 24 jam pada variasi temperatur 373-523 K. Untuk temperatur 523 K dilakukan selama 2-8 jam dengan interval waktu 2 jam. Endapan hitam yang terbentuk disaring, dicuci dengan akuades hingga netral, dan dikeringkan selama 18 jam dalam kondisi vakum kemudian dikarakterisasi, supernatannya dianalisis menggunakan *Spectrophotometer Ultraviolet-Visible* (UV-Vis) untuk analisis kualitatif kesempurnaan proses reduksi.

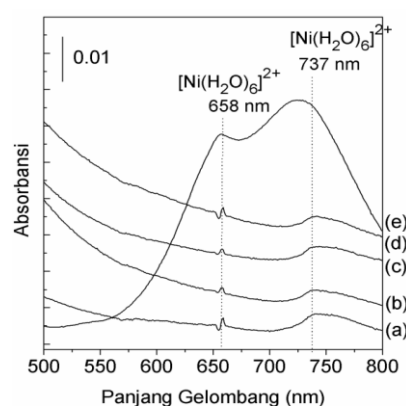
Pengukuran desorpsi temperatur terprogram amonia (The  $\text{NH}_3$ -TPD) dilakukan pada Belsorp Max (BEL Japan). Sampel mula-mula diperlakukan pada temperatur 373-473 K selama 2 jam untuk membuang semua gas yang terikat secara fisika sebelum pengukuran. Temperatur dipertahankan pada 473 K selama 2 jam sambil dialirkan gas helium (He) dan gas amoniak ( $\text{NH}_3$ ) (dengan komposisi  $\text{NH}_3$ , 80% dan He, 20%) selama 30 menit, kemudian dialirkan untuk membuang gas yang terikat secara fisika juga selama 30 menit. Terakhir kalinya, desorpsi dilakukan pada temperatur terprogram dari 373 K sampai 1073 K dan jumlah amoniak yang terdesorpsi diukur menggunakan TCD (thermal conductivity detector).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakterisasi Katalis

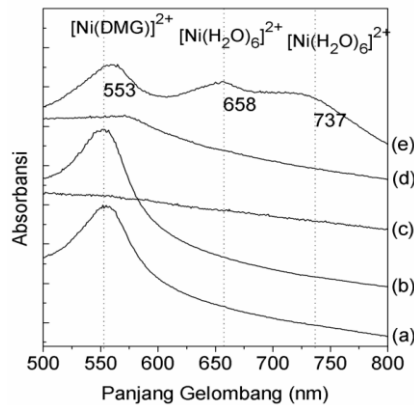
#### *Analisis Spectrophotometer UV-Vis*

Pengukuran ini digunakan untuk mengetahui secara kualitatif sisa ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam cairan yang tidak mengendap sebagai  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  atau tidak tereduksi menjadi  $\text{Ni}^0$ . Hasil analisis spektrofotometer UV-Vis untuk masing-masing sampel terdapat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Spektra UV-Vis larutan kompleks  $\text{Ni}^{2+}$  dan supernatan setelah proses hidrotermal dengan rasio mol Ni/Ag yang berbeda (a) 0,75; (b) 1,5; (c) 2,0; (d) 3,0; dan (e)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  standar.

Untuk lebih meyakinkan keberadaan ion  $\text{Ni}^{2+}$  masih ada, maka ditambahkan pengompleks dimetil-gliksime (DMG) pada supernatan yang dianalisis. Dari spektra UV-Vis pada Gambar 2, dapat terlihat serapan maksimum  $[\text{Ni}(\text{DMG})]^{2+}$  terletak pada panjang gelombang 553 nm. Puncak serapan yang terjadi ketika tidak ditambahkan DMG terjadi juga setelah ditambahkan DMG (Ali, et al., 1999).



**Gambar 2.** Spektra UV-Vis larutan kompleks  $\text{Ni}^{2+}$  dan supernatan menggunakan pengompleks DMG setelah proses hidrotermal dengan rasio mol Ni/Ag yang berbeda (a) 0,75; (b) 1,5; (c) 2,0; (d) 3,0; dan (e)  $[\text{Ni}(\text{DMG})]^{2+}$  standar.

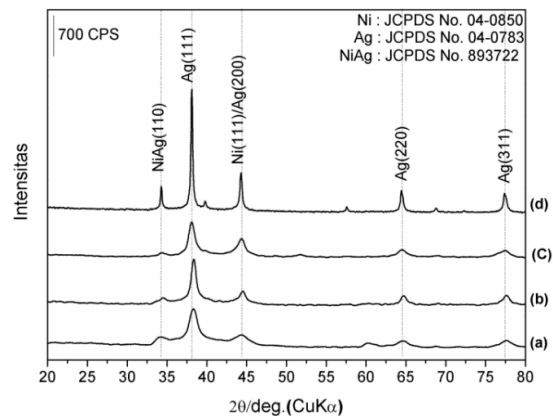
### Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)

#### Alloy ruah Ni-Ag(x)

Katalis alloy dua logam ruah Ni-Ag(x) di mana  $x$  = rasio molar Ni/Ag hasil sintesis dianalisis menggunakan XRD Shimadzu XRD-6000 dengan radiasi  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm). XRD dioperasikan pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA dengan perubahan sudut sebesar  $0,02^\circ$  dan laju pemindaian  $5^\circ$  per menit. Hasil pengukuran XRD ditampilkan pada Gambar 3.

Terbentuknya alloy dua logam Ni-Ag dapat dibuktikan dengan munculnya puncak karakteristik pada sudut  $2\theta = 34^\circ$  untuk Ni-Ag(110). *Nanoalloy* Ni-Ag terbentuk pada semua rasio mol Ni-Ag, namun ketajaman puncak Ni-Ag(110) menurun meningkatnya rasio molar Ni/Ag (Gambar 3). Intensitas puncak Ni(111)/Ag(200) di  $2\theta = 44^\circ$  juga cenderung menurun dengan meningkatnya rasio molar Ni/Ag yang mengindikasikan bahwa pertumbuhan logam Ag terhambat

atau dengan kata lain karena pembentukan alloy Ni-Ag.



**Gambar 3.** Difraktogram alloy dua logam ruah Ni-Ag dengan rasio molar Ni/Ag yang berbeda (a) 3,0; (b) 2,0; (c) 1,5 dan (d) 0,75.

Ukuran kristal untuk masing-masing fase logam tunggal/dua logam yang teridentifikasi dengan XRD dihitung menggunakan persamaan Scherrer dan hasilnya dirangkum dalam Tabel 1. Ukuran kristal alloy dua logam Ni-Ag(110) untuk masing-masing sampel alloy Ni-Ag dengan rasio molar Ni/Ag yang bervariasi 0,75; 1,5; 2,0; 3,0 berturut-turut adalah 36,2; 9,0; 12,4; dan 7,4 nm. Ukuran kristal Ni-Ag(110) cenderung terjadi penurunan dengan meningkatnya rasio mol Ni-Ag yang dilakukan. Hasil yang sama untuk ukuran kristal fase Ag(111) dan Ni(111)/Ag(200) juga mengalami penurunan dengan naiknya rasio molar Ni/Ag.

**Tabel 1.** Ukuran Kristal masing-masing fase Ni-Ag(110), Ag(111), dan Ni(111)/Ag(200) dalam sampel alloy Ni-Ag(x) dengan rasio molar Ni/Ag yang bervariasi

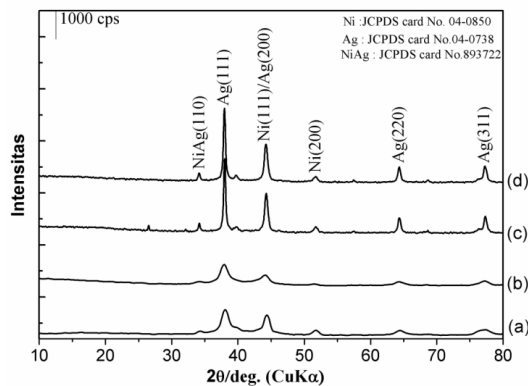
Entri	Rasio molar Ni/Ag <sup>a</sup>	Ukuran kristal <sup>b</sup> /nm			<i>d-spacing</i> <sup>c</sup> Ni(111)
		NiAg (110)	Ag (111)	Ni (111)/Ag (200)	
1	0,75	36,2	30,6	24,9	0,2044
2	1,5	9,0	9,7	8,0	0,2041
3	2,0	12,4	11,7	9,9	0,2036
4	3,0	7,4	6,6	5,4	0,2041

<sup>a</sup>Rasio molar Ni/Ag dihitung berdasarkan jumlah reaktan mula-mula dalam sintesis katalis.

<sup>b</sup>Ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan scherrer. <sup>c</sup>*d-spacing* kristal Ni(111) dihitung menggunakan rumus Bragg.

### Alloy ruah Ni-Ag(1.5)

Profil difraktogram alloy dua logam Ni-Ag(1.5) yang disintesis pada temperatur yang berbeda ditampilkan pada Gambar 4 dan ukuran kristal masing-masing fase Ni-Ag(110), Ag(111), dan Ni(111)/Ag(200) dalam sampel Ni-Ag(1,5) dirangkum dalam Tabel 2.



**Gambar 4.** Difraktogram alloy dua logam ruah Ni-Ag(1,5) yang disintesis pada temperatur yang berbeda (a) 373 K; (b) 423 K; (c) 473 K; dan (d) 523 K (2 jam).

Berdasarkan perhitungan menggunakan persamaan Scherrer, ukuran kristal Ni-Ag(110) untuk temperatur yang berbeda 373 K, 423K, 473 K berturut-turut

adalah 9,7; 8,8; dan 18,9 nm (Tabel 2). Dapat dilihat bahwa ukuran kristal Ni-Ag(110) cenderung terjadi peningkatan dengan meningkatnya temperatur sintesis dan kenaikan secara signifikan teramati untuk temperatur lebih tinggi daripada 423 K yaitu di 473 K (Gambar 4c) dan 523 K (Gambar 4d). Pembentukan alloy Ni-Ag(110) dapat diamati untuk semua variasi temperatur hidrotermal, namun ketajaman puncak difraktogram Ni-Ag(110) yang dihasilkan semakin tinggi dengan meningkatnya temperatur hidrotermal.

**Tabel 2.** Ukuran Kristal masing-masing fase Ni-Ag(110), Ag(111), dan Ni(111)/Ag(200) dalam sampel alloy Ni-Ag(1,5) yang disintesis pada temperatur yang bervariasi

Entri	Temp. Hidrotermal/K	Ukuran kristal <sup>b</sup> /nm			<i>d-spacing</i> <sup>c</sup> Ni(111)
		NiAg (110)	Ag (111)	Ni (111)/Ag (200)	
1	373	9.7	6.2	8.1	0,2053
2	423	8.8	9.3	15.3	0,2043
3	473	18.9	13.3	9.3	0,2351

<sup>a</sup>Temperatur hidrotermal (K).

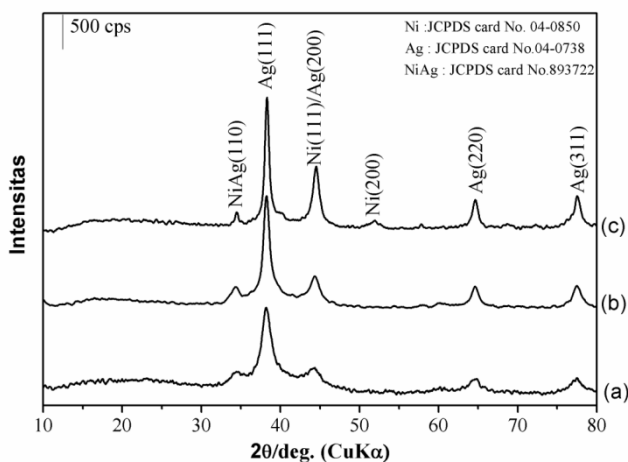
<sup>b</sup>Ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan scherrer.

<sup>c</sup>*d-spacing* kristal Ni(111) dihitung menggunakan rumus Bragg.

### Efek waktu hidrotermal pada Ni-Ag(1.5)

Untuk meyakinkan pengaruh temperatur hidrotermal terhadap pembentukan alloy Ni-Ag(110) dalam Ni-Ag(1,5), pada temperatur hidrotermal 523 K dilakukan variasi waktu antara 2-8 jam. Profil difraktogram ditunjukkan pada Gambar 5 dan ukuran kristal Ni-Ag(110), Ag(111), dan Ni(111)/Ag(200) dirangkum dalam Tabel 3. Dapat dilihat pada profil difraktogram bahwa

pada temperatur 523 K untuk waktu 2 jam (Gambar 4d) dan waktu 4-8 jam dengan interval 2 jam (Gambar 5), ketajaman puncak dari Ni-Ag(110) mengalami peningkatan seiring bertambahnya waktu. Puncak dari Ni-Ag(110) pada temperatur 523 K mengalami peningkatan secara signifikan ketika waktu hidrotermal lebih dari 4 jam.



**Gambar 5.** Difraktogram alloy dua logam ruah Ni-Ag (1.5) yang disintesis pada temperatur 523 K dengan waktu yang berbeda (a) 4 jam; (b) 6 jam; dan (c) 8 jam.

**Tabel 3.** Ukuran Kristal masing-masing fase Ni-Ag(110), Ag(111), dan Ni(111)/Ag(200) dalam sampel alloy Ni-Ag(1,5) yang disintesis pada temperatur 523 K dengan waktu yang bervariasi

Entri	Waktu hidrotermal/jam	Ukuran kristal <sup>b</sup> /nm			<i>d-spacing</i> <sup>c</sup> Ni(111)
		NiAg (110)	Ag (111)	Ni (111)/Ag (200)	
1	2	-	7,4	7,8	0,2610
2	4	-	6,0	6,4	0,2622
3	6	17,3	13,3	14,2	0,2623
4	8	24,9	22,1	15,7	0,2626

<sup>a</sup>Waktu hidrotermal (jam).

<sup>b</sup>Ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan scherrer.

<sup>c</sup>*d-spacing* kristal Ni(111) dihitung menggunakan rumus Bragg.

### Analisis NH<sub>3</sub>-TPD

Hasil analisis menggunakan desorpsi pada temperatur terprogram-amonia (NH<sub>3</sub>-TPD) untuk katalis alloy ruah Ni-Ag(3,0) dirangkum dalam Tabel 4 dan profil spektra NH<sub>3</sub>-TPD ditunjukkan pada Gambar 6. Katalis Ni-Ag(3.0) memiliki dua puncak desorpsi pada temperatur yang berbeda yaitu di 445 K dan 925 K (Gambar 6) dengan jumlah situs asam masing-masing adalah 0,108 mmol g<sup>-1</sup> dan 0,029 mmol g<sup>-1</sup> (Tabel 4). Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa katalis ruah Ni-Ag(3.0) memiliki situs asam lemah (~445 K, 0,108 mmol g<sup>-1</sup>) dan situs asam kuat (925 K, 0,029 mmol g<sup>-1</sup>).

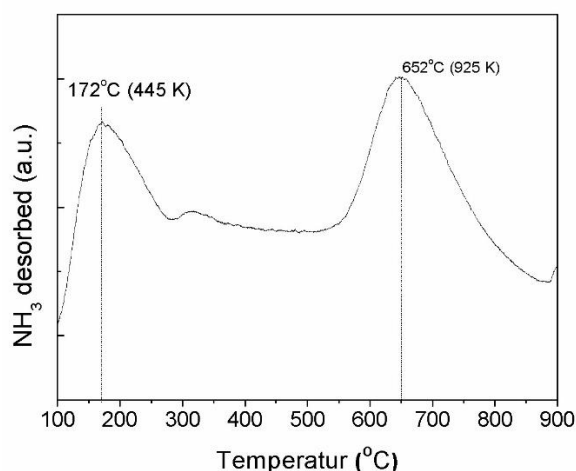
**Tabel 4.** Hasil analisis NH<sub>3</sub>-TPD untuk katalis Ni-Ag(3.0)

Data NH <sub>3</sub> -TPD <sup>b</sup>			
Entri	Katalis <sup>a</sup>	Posisi puncak (K)	Jumlah asam <sup>c</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )
1	Ni-Ag(3.0)	445 (lemah)	0.108
		925 (strong)	0.029

<sup>a</sup>Nilai dalam kurung adalah rasio molar Ni/Ag.

<sup>b</sup>Ammonia-temperature programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD).

<sup>c</sup>Jumlah situs asam (mmol g<sup>-1</sup>) diperoleh dari data spektra NH<sub>3</sub>-TPD.

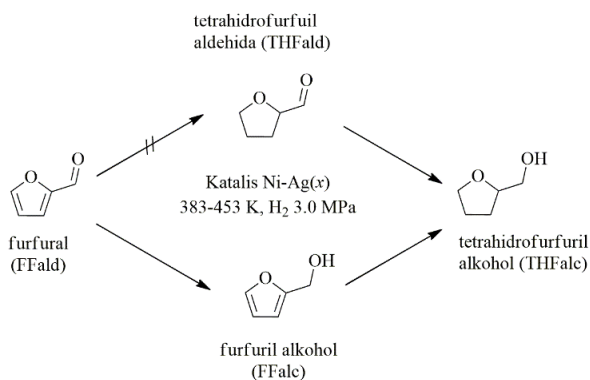


**Gambar 6.** Profil spektra NH<sub>3</sub>-TPD untuk katalis alloy ruah Ni-Ag(3.0).



## Reaksi hidrogenasi katalitik furfural

Kinerja katalis alloy dua logam Ni-Ag diuji pada reaksi hidrogenasi katalitik furfural mengikuti skema reaksi pada **Skema 1** dan hasil selengkapnya dirangkum dalam Tabel 5.



**Skema 1.** Jalur reaksi hidrogenasi selektif furfural menjadi furfural alkohol dan tetrahidrofurfural alkohol.

Pertama, uji kinerja katalis alloy dua logam Ni-Ag ruah yang memiliki rasio mol Ni/Ag bervariasi. Pada katalis Ni-Ag(0,75), sebanyak 37% FFald telah terkonversi menjadi FFalc dan THFalc masing-masing dengan selektifitas 63% dan 37% (entri 1). Permukaan katalis Ni-Ag yang kaya logam Ag menyebabkan proses reaksi hidrogenasi tidak dapat berjalan efektif, sehingga konversi hanya 37%. Ketika jumlah logam Ni dinaikkan (rasio molar Ni/Ag meningkat), konversi FFald secara drastis meningkat menjadi 90% dengan selektifitas terhadap produk FFalc juga meningkat secara signifikan (entri 2, 3, dan 4). Diantara katalis yang diuji, alloy dua logam ruah Ni-Ag dengan rasio molar 1,5 dan 3,0 menunjukkan aktifitas dan selektifitas terbaik.

**Tabel 5.** Hasil reaksi hidrogenasi katalitik furfural menggunakan katalis alloy dua logam Ni-Ag

Entri	Katalis <sup>a</sup>	Konv. b/%	Selektifitas/% <sup>c</sup>	
			FFalc	THFalc
1	Ni-Ag(0,75)	37	63	37
2	Ni-Ag(1,5) 423 K	90	97	3
3	Ni-Ag(2,0)	81	90	10
4	Ni-Ag(3,0)	90	95	5
5	Ni-Ag(1,5) 373 K	64	68	32
6	Ni-Ag(1,5) 473 K	72	70	30
7	Ni-Ag(1,5) 523 K 2 jam	87	83	17
8	Ni-Ag(1,5) 523 K 4 jam	90	90	10
9	Ni-Ag(1,5) 523 K 6 jam	92	90	10
10	Ni-Ag(1,5) 523 K 8 jam	67	78	22
11	Ni-Ag(3,0)/TiO <sub>2</sub>	>99	97	3
12	Ni-Ag(3,0)/C	>99	90	10
13	Ni-Ag(3,0)/□-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>99	93	7
14	Ni-Ag(3,0)/AlOH <sup>d</sup>	95,0	69	31
15	Raney Ni	99,6	49	51
16	R-Ni/AlOH	>99	0	100
17	Ag/AlOH	23	0	0

**Kondisi reaksi:** katalis 0,05 gram;

reaktan 2 mmol; pelarut iso-propanol 3 mL, tekanan awal gas H<sub>2</sub> 3,0 MPa, temperatur reaksi 413 K, dan waktu reaksi 75 menit. <sup>a</sup>Rasio molar Ni/Ag dihitung berdasarkan jumlah reaktan mula-mula dalam sintesis katalis. <sup>b</sup>Konversi FFald ditentukan dengan GC dan dihitung menggunakan metode internal standar. <sup>c</sup>Selektifitas terhadap produk FFalc dan THFalc ditentukan dengan GC dan dihitung menggunakan metode internal standar. <sup>d</sup>Katalis dibuat dari Raney Ni terembankan pada aluminium hidroksida (R-Ni/AlOH) dan larutan AgNO<sub>3</sub>.

Kami juga menguji efek kondisi sintesis katalis (temperatur dan waktu hidrotermal yang berbeda) untuk Ni-Ag(1,5) dan efek penggunaan padatan pengembal yang berbeda untuk katalis Ni-Ag(3,0). Dalam kasus pengaruh temperatur hidrotermal, katalis Ni-Ag(1,5) yang disintesis pada

temperatur 423 K, selama 24 jam menunjukkan konversi >99 dan selektifitas terhadap FFalc dan THFalc masing-masing 97% dan 3% (entri 2). Untuk temperatur yang lebih rendah (373 K, 24 jam), konversi FFald dan selektifitas produk FFalc hanya sebesar 64% dan 68% (entri 5), sedangkan pada temperatur hidrotermal 473 K dan 523 K tidak secara signifikan meningkatkan konversi FFald dan selektifitas produk FFalc (entri 6 dan entri 7). Efek waktu pada temperatur hidrotermal 523 K dari 2-8 jam juga telah dievaluasi dan hanya waktu hidrotermal 6 jam yang menghasilkan katalis Ni-Ag(1,5) dengan konversi FFald 92% dan selektifitas FFalc 90% (entri 9). Perpanjangan waktu hidrotermal hingga 8 jam menghasilkan katalis Ni-Ag(1,5) yang kurang aktif (entri 10).

Dalam kasus pengaruh padatan pengemban untuk katalis Ni-Ag(3,0), katalis Ni-Ag(3,0)/TiO<sub>2</sub> memiliki aktifitas dan selektifitas yang superior (konversi >99 dan selektifitas 97%, entri 11) dibandingkan dengan katalis Ni-Ag(3,0) yang diemban pada karbon aktif (Ni-Ag(3,0)/C) (entri 12),  $\gamma$ -alumina (Ni-Ag(3,0)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (entri 13) dan aluminium hidroksida (Ni-Ag(3,0)/Al(OH)<sub>3</sub>) (entri 14). Dibandingkan dengan katalis alloy dua logam ruah, maka katalis Ni-Ag(3,0) teremban memiliki kinerja yang jauh lebih baik yang membuktikan peran penting dispersi dan padatan pengemban yang digunakan. Lebih lanjut penambahan logam Ag pada katalis Ni secara signifikan dan dominan mengubah selektifitas produk FFalc. Hal ini dapat dilihat hasil reaksi ketika

menggunakan katalis logam tunggal Ni (entri 15 dan 16). Sebagai tambahan, katalis Ag/Al(OH)<sub>3</sub> tidak aktif dan tidak menghasilkan produk FFalc pada kondisi reaksi yang sama (entri 17). Investigasi lebih detail dari aspek parameter reaksi seperti profil kinetika, temperatur reaksi, tekanan awal gas H<sub>2</sub>, dan uji stabilitas (*re-usability test*) katalis masih dalam penyelidikan.

## KESIMPULAN

Kontrol selektifitas katalis alloy dua logam Ni-Ag telah diselidiki secara sistematis. Katalis Ni-Ag dengan rasio molar Ni/Ag = 1,5 dan 3,0 memiliki aktifitas yang paling baik dalam reaksi hidrogenasi FFald menjadi FFalc dan THFalc. Kenaikan temperatur hidrotermal dalam proses sintesis katalis Ni-Ag dan perubahan waktu hidrotermal untuk temperatur 523 K tidak secara signifikan meningkatkan kinerja katalis Ni-Ag(1,5) untuk reaksi yang sama. Katalis Ni-Ag(3,0) yang teremban pada TiO<sub>2</sub> memiliki aktifitas dan selektifitas yang superior dibandingkan dengan ruah dan pengemban yang lain.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didukung secara parsial oleh KemenRistekdikti melalui Proyek Pengembangan Kapasitas Riset IPTEKS TA 2015/2016 dan Insentif Sistem Inovasi Nasional (Insinas) TA 2016/2017.

## DAFTAR PUSTAKA

- A. Ali, A., Y. Ye, G. Xu, X. Yin, T. Zhang. 1999. Determination of Nickel after Online Sorbent Preconcentration by FI-FAAS Using Dimethylglyoxime as a Complexing Agent, *Microchemical Journal* **63(3)**: 365-373.
- Alonso, D.M, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic. 2012. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals, *Chem. Soc. Rev.* **41**: 8075-8098.
- Besson, M., P. Gallezot, C. Pine. 2014. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. *Chem. Rev.* **114**:1827-1870.
- Bremner, J.G.M., R.K.F. Keays. 1947. The hydrogenation of furfuraldehyde to furfuryl alcohol and sylvan (2-methylfuran), *J. Chem. Soc.*, 1068-1080,
- Corma, A., P. Serna, P. Concepcion, & J. J. Calvino. 2008. Transforming Nonselective into Chemoselective Metal Catalysts for the Hydrogenation of Substituted Nitroaromatics. *J. Am. Chem. Soc.* **130**: 8748–8753.
- Delbecq, F., P. Sautet. 1995. Competitive C=C and C=O Adsorption of  $\alpha$ - $\beta$ -Unsaturated Aldehydes on Pt and Pd Surfaces in Relation with the Selectivity of Hydrogenation Reactions: A Theoretical Approach, *J. Catal.* **152**: 217-236.
- Delbecq, F., P. Sautet. 2003. Influence of Sn additives on the selectivity of hydrogenation of  $\alpha$ - $\beta$ -unsaturated aldehydes with Pt catalysts: a density functional study of molecular adsorption, *J. Catal.* **220**: 115-126.
- Fujita, S. I., Y. Sano, B.M. Bhanage, & M. Arai. 2004. Supported Liquid-Phase Catalysts Containing Ruthenium Complexes for Selective Hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated Aldehyde: Importance of Interfaces between Liquid Film, Solvent, and Support for the Control of Product Selectivity. *J. Catal.* **225**: 95-104.
- Halilu, A., T. H. Ali, A. Y. Atta, P. Sudarsanam, S. K. Bhargava, S. Bee Abd Hamid. 2016. Highly Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural into Furfuryl Alcohol Using a Novel Magnetic Nanoparticles Catalyst, *Energy Fuels* **30(3)**: 2216-2226.
- Li, C., Y. Chen, S. Zhang, S. Xu, J. Zhou, F. Wang, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan. 2013. Ni–In Intermetallic Nanocrystals as Efficient Catalysts toward Unsaturated Aldehydes Hydrogenation, *Chem. Mater.* **25**: 3888-3896.
- Osawa, T. *Heterogeneous Catalyst in Modern Organonickel Chemistry*, (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 274.
- Pritchard, J., G. A. Filonenko, R. van Putten, E. J. M. Hensen, E.A. Pidko. 2015. Heterogeneous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives: history, advances and future directions, *Chem. Soc. Rev.* **44**: 3808-3833.
- Putro, W.S, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu. 2017. Efficiently Recyclable and Easily Separable Ni-Fe Alloy Catalysts for Chemoselective Hydrogenation of Biomass-derived Furfural. *Chem. Lett.* **46(1)**: 149-151.
- Rodiansono, A. Ghofur, M.D. Astuti, K. C. Sembiring. 2015b. Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid in Water into  $\gamma$ -Valerolactone over Bulk Structure of Inexpensive Intermetallic Ni-Sn Alloy Catalysts, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* **10(2)**: 192-200.
- Rodiansono, M. D. Astuti, U.T. Santoso, S. Shimazu. 2015a. Hydrogenation of Biomass-derived Furfural over Highly Dispersed-Aluminium Hydroxide Supported Ni-Sn(3.0) Alloy Catalysts, *Procedia Chem.* **16**: 531-539.
- Rodiansono, M.D. Astuti, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu. 2016. Efficient hydrogenation of levulinic acid in water using a supported Ni-Sn alloy on aluminium hydroxide catalysts, *Catal. Sci. Technol.* **6**: 2955-2961.
- Rodiansono, Maria Dewi Astuti, D.R. Mujiyanti, U.T, Santoso, T. Hara, N. Ichikuni, and S. Shimazu. 2018. Novel Preparation Method of Bimetallic Ni-In Alloy Catalysts Supported on Amorphous Alumina for the Highly Selective Hydrogenation of Furfural. *Molecular Catalysis.* **445**: 52-60.
- Rodiansono, S. Khairi, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu. 2012b. Highly efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds using Ni-

- Sn alloy catalysts, *Catal. Sci. Technol.* **2**:2139-2145.
- Rodiansono, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu. 2012a. A Novel Preparation Method of Ni-Sn Alloy Catalysts Supported on Aluminium Hydroxide: Application to Chemoselective Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds, *Chem. Lett.* **41**: 769-771.
- Rodiansono, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu. 2014. Development of Nanoporous Ni-Sn Alloy and Application for Chemoselective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* **9(1)**: 53-59.
- Sachtler, W.M.H. & R.A. Van Santen. 1977. Surface Composition and Selectivity of Alloy Catalyst. *Adv. Catal.* **26**: 69-119.
- Shi, D., J.M. Vohs. 2015. Deoxygenation of Biomass-Derived Oxygenates: Reaction of Furfural on Zn-Modified Pt (111), *ACS Catal.* **5**: 2177-2183.
- Sitthisa, S., W. An, D. E. Resasco. 2011. Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts, *J. Catal.* **284**: 90-101.