

**Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural Menggunakan  
Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>**

SKRIPSI

Oleh:  
Rizki Imani Prihatini  
145090207111024



JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG  
2018



Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural Menggunakan Katalis  
 $\text{Ni/SiO}_2\text{-ZrO}_2$

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains  
dalam bidang Kimia

Oleh:  
Rizki Imani Prihatini  
145090207111024



JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG  
2018

**LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI**

Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural Menggunakan Katalis  
 $\text{Ni/SiO}_2\text{-ZrO}_2$

oleh:

Rizki Imani Prihatini  
145090207111024

Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji  
pada tanggal 17 III 2018  
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Sarjana  
Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Siti Mariyah Ulfa, S.Si., M.Sc., Dr.Sc  
NIP. 198104062005022009

Pembimbing II

Lukman Hakim, S.Si., M.Sc., Dr.Sc  
NIP. 198204122003121002



Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia  
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D  
1927310202002121001

**LEMBAR PERNYATAAN**

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Rizki Imani Prihatini

NIM : 145090207111024

Jurusan: Kimia

Penulis skripsi berjudul:

Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural Menggunakan Katalis  
 $\text{Ni/SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, 17 JUL 2018.

Yang menyatakan,



Rizki Imani Prihatini

NIM.145090207111024

Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural Menggunakan Katalis  
Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

ABSTRAK

Biomassa lignoselulosa merupakan bahan baku yang tersedia melimpah untuk memproduksi senyawa-senyawa turunan furfural, misalnya furfural alkohol. Penelitian ini, senyawa furfural alkohol diperoleh melalui reaksi hidrogenasi katalitik senyawa furfural menggunakan *autoclave batch reactor*. Dalam reaktor tersebut, reaktan diuapkan dan dialiri gas H<sub>2</sub> bertekanan 20 psi, dan reaksi dilangsungkan dengan variasi suhu 170°C dan 200°C, dengan variasi waktu reaksi 2 jam dan 4 jam. Pelemahan ikatan karbonil akibat penambahan logam katalis dideskripsikan secara kuantitatif melalui perhitungan energi pemutusan ikatan dengan metode *Density Functional Theory* (DFT). Analisis produk hidrogenasi menggunakan GC-MS menunjukkan bahwa reaksi hidrogenasi menghasilkan produk utama furfural alkohol. Suhu reaksi 170°C menggunakan katalis 10% dan 15% selama 4 jam diperoleh konversi furfural sebesar 99,166% dan 88,386% dengan selektivitas furfural alkohol sebesar 0,444% dan 2,193%.

Kata Kunci : Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, reaksi hidrogenasi, furfural, *Density Functional Theory*

## Reaction Hydrogenation Compound Furfural with Catalyst Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

### ABSTRACT

Lignocellulosic biomass is an abundantly available feedstock for producing furfural derivatives, such as furfuryl alcohol. In this study, alcohol furfuryl compounds were obtained by catalytic hydrogenation of furfural compounds using an autoclave batch reactor. In the reactor, the reactant was evaporated and flowed H<sub>2</sub> gas at 20 psi, and the reaction was carried out with temperature variations of 170°C and 200°C, with variations in reaction time of 2 h and 4 h. The attenuation of the carbonyl bond due to the addition of the catalyst metal is described quantitatively through the calculation of the bonding energy by the Density Functional Theory (DFT) method. Analysis of hydrogenation products using GC-MS indicates that the hydrogenation reaction produces the main product of furfuryl alcohol. The reaction temperature of 170°C using a catalyst of 10% and 15% for 4 hours obtained furfural conversion of 99.166% and 88.386% with furfuryl alcohol selectivity of 0.444% and 2.193%.

**Keywords :** Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalyst, hydrogenation reaction, furfural, Density Functional Theory

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas nikmat, rahmat, hidayah, dan karunia-Nya diberikan pada penulis sehingga dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi dengan baik, yang berjudul Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural Menggunakan Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Skripsi ini ditulis sebagai salah satu syarat mendapatkan gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya. Penulisan skripsi ini tak lepas dari bimbingan, bantuan, serta dukungan berbagai pihak, maka penulis mengucapkan terimakasih kepada:

1. Kedua orang tua, adik-adik, dan keluarga tercinta yang telah mendukung, memberi kasih sayang, semangat, dan doa yang telah diberikan.
2. Siti Mariyah Ulfa, S.Si, M.Si, Dr.Sc dan Lukman Hakim S.Si, M.Si, Dr.Sc selaku pembimbing I dan pembimbing II atas segala bimbingan, saran, dan doa yang telah diberikan.
3. Teguh Arifianto yang telah menemani, memberi dukungan, memberi kasih sayang dan doa dalam menyelesaikan skripsi ini.
4. Tia Aulia, Dinisa Eka, Melia Dewi, R. Deby, Siti Nur Aqidah, Anita Sulistia yang telah menemani selama penelitian, memberikan dukungan, doa yang telah diberikan.
5. Rani Riskadita, Ravi Mahesta yang telah menemani dan membantu penyusunan naskah skripsi.
6. Fandi Tri F.C, Nur Wahyu N., Risya Nur Q., yang telah memberikan dukungan, semangat dan doa dalam menyelesaikan skripsi ini
7. Abdi Firmansyah, Nashir F., Akbar Mubarak, Rinda Lolita, Moh Luqman, dan teman-teman Hml Mipa dan Hml korkom Brawijaya atas dukungan, semangat dan doa yang telah diberikan.

Malang  
10 Juni 2018

**DAFTAR ISI**

<b>LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI</b>	i
<b>LEMBAR PERNYATAAN</b>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>ABSTRAK</b>	iv
<b>ABSTRACT</b>	v
<b>KATA PENGANTAR</b>	vi
<b>DAFTAR ISI</b>	vii
<b>DAFTAR TABEL</b>	x
<b>DAFTAR GAMBAR</b>	xi
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b>	xii
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Rumusan Masalah	3
1.3. Batasan Masalah	3
1.4. Tujuan Penelitian	3
1.5. Manfaat Penelitian	3
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	5
2.1. Furfural	5
2.2. Reaksi Hidrogenasi	6
2.3. Katalis Ni/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (Ni/SZ)	9
2.4. X-Ray Diffraction (XRD)	11
2.5. X-Ray Fluorescence (XRF)	11
2.6. Gas Chromatography-Mass Spechtrometry (GC-MS)	12
2.7. Spektrofotometer Fourier Transform-Infrared (FT-IR)	12
2.8. Kromatografi Lapis Tipis (KLT)	13
2.9. Density Functional Theory (DFT)	14
	vii

<b>BAB III METODOLOGI</b>	15
3.1. Tempat dan Waktu	15
3.2. Alat dan Bahan	15
3.2.1. Alat Penelitian	15
3.2.2. Bahan Penelitian	15
3.3. Tahapan Penelitian	15
3.4. Prosedur Kerja	16
3.4.1. Sintesis Katalis Ni 10%/ SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> dan Katalis Ni 15%/ SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	16
3.4.2. Karakterisasi Katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ	17
A. XRD	17
B. XRF	17
3.4.3. Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural dengan Menggunakan Katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ	17
3.4.4. Karakterisasi Produk Hidrogenasi	18
A. Kromatografi Lapis Tipis (KLT)	18
B. Spektrofotometer Fourier Transform-Infrared (FT-IR)	18
C. Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS)	18
D. Energi Pemutusan Ikatan	19
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	21
4.1. Sintesis Katalis Ni/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	21
4.2. Karakterisasi Katalis	22
4.2.1. XRD	22
4.2.2. XRF	23
4.3. Uji Aktivitas Katalis pada Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural	24
4.3.1. Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural	24

4.3.2. Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural dengan Variasi Suhu	25
A. Katalis 10%Ni/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	25
B. Katalis 15%Ni/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	27
4.4. Pengaruh Kadar Logam pada Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural	29
4.5. Pengaruh lama waktu reaksi	30
4.6. Energi Pemutusan Ikatan	32
<b>BAB V KESIMPULAN</b>	37
5.1. Kesimpulan	37
5.2. Saran	37
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>	38
<b>LAMPIRAN</b>	42

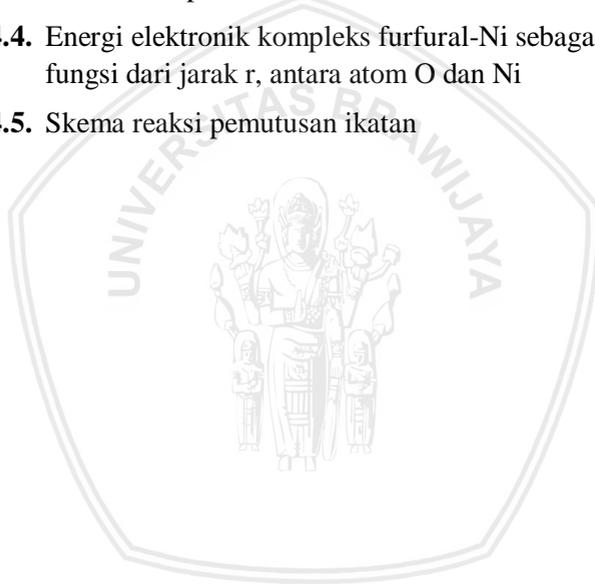


**DAFTAR TABEL**

<b>Tabel 2.1.</b>	Karakteristik Bilangan Gelombang gugus fungsi pada IR	13
<b>Tabel 4.1.</b>	Data hasil karakterisasi XRD	23
<b>Tabel 4.2.</b>	Data hasil karakterisasi XRF	23
<b>Tabel 4.3.</b>	Data hasil reaksi hidrogenasi	24
<b>Tabel 4.4.</b>	Data analisis GC-MS produk hidrogenasi pada suhu 170 °C dan 200 °C menggunakan katalis 10Ni/SZ	25
<b>Tabel 4.5.</b>	Data hasil GC-MS produk hidrogenasi pada suhu 170°C dan 200°C menggunakan katalis 15Ni/SZ	27
<b>Tabel 4.6.</b>	Data hasil GC-MS produk hidrogenasi dengan katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ	29
<b>Tabel 4.7.</b>	Data hasil GC-MS produk hidrogenasi dengan waktu reaksi 2 Jam dan 4 jam pada suhu 170 °C	31
<b>Tabel 4.8.</b>	Energi pemutusan ikatan menggunakan DFT	34
<b>Tabel A.1.</b>	Kegiatan penelitian	42

**DAFTAR GAMBAR**

<b>Gambar 2.1.</b>	Reaksi hemiselulosa menjadi furfural	5
<b>Gambar 2.2.</b>	Reaksi furfural menjadi furfural alkohol	7
<b>Gambar 2.3.</b>	Perkiraan jalur reaksi hidrogenasi	9
<b>Gambar 2.4.</b>	Reaksi furfural dengan penambahan suhu	9
<b>Gambar 4.1.</b>	Karakterisasi XRD Katalis	22
<b>Gambar 4.2.</b>	Perkiraan jalur reaksi produk A.1.2 dan A.2.1	26
<b>Gambar 4.3.</b>	Jalur reaksi produk B.1.2 dan B.3.1	31
<b>Gambar 4.4.</b>	Energi elektronik kompleks furfural-Ni sebagai fungsi dari jarak $r$ , antara atom O dan Ni	33
<b>Gambar 4.5.</b>	Skema reaksi pemutusan ikatan	34



**DAFTAR LAMPIRAN**

A.	Jadwal Pelaksanaan	42
B.	Lampiran Tahapan Penelitian	43
B.1.	Diagram Alir Penelitian	43
B.2.	Diagram Alir Sintesis SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	44
B.3.	Impregnasi Logam 10% Logam Ni	45
B.4.	Impregnasi Logam 15% Logam Ni	46
B.5.	Diagram Alir Karakterisasi XRD	46
B.6.	Diagram Alir Karakterisasi XRF	47
B.7.	Uji Aktivitas Katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ Terhadap Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural	47
B.8.	Diagram Alir Karakterisasi KLT	48
B.9.	Diagram Alir Karakterisasi UV-Vis	48
B.10.	Diagram Alir Karakterisasi FT-IR	48
B.11.	Diagram Alir Karakterisasi GC-MS	49
B.12.	Preparasi Katalis Pengemban SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	49
B.13.	Impregnasi Logam Ni	50
C.	Lampiran Mekanisme Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural	52
D.	Lampiran Hasil Karakterisasi Produk	52
D.1.	KLT	52
D.2.	FTIR	54
	D.2.1. FTIR Variasi Suhu menggunakan Katalis 10Ni/SZ	54
	D.2.2. FTIR Variasi Suhu menggunakan Katalis 15Ni/SZ	54
	D.2.3. FTIR Variasi Kadar Logam Pada suhu 170°C	55
	D.2.4. FTIR Variasi Lama Waktu Reaksi menggunakan Katalis 15Ni/SZ	55
D.3.	GC-MS	56
		xii

D.3.1. Data GC-MS Produk Reaksi 10Ni/SZ pada Suhu 170°C Difraktogram	56
D.3.2. Data GC-MS Produk Reaksi 10Ni/SZ pada Suhu 200°C Kromatogram	57
D.3.3. Data GC-MS Produk Reaksi 15Ni/SZ pada Suhu 170°C Kromatogram	58
D.3.4. Data GC-MS Produk Reaksi 15Ni/SZ pada Suhu 200°C Kromatogram	59
D.3.5. Data GC-MS Produk Reaksi katalis 15Ni/SZ pada Suhu 170°C dengan Lama Waktu Reaksi 4 Jam Kromatogram	61
E. Pola Fragementasi	63
F. Perhitungan Energi Reaksi Jalur Katalitik DFT	63
G. Dokumentasi Penelitian	64



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Biomassa lignoselulosa merupakan salah satu bahan dasar yang tersedia cukup melimpah. Bahan tersebut didapatkan dari limbah pertanian, perkebunan, dan kehutanan. Lignoselulosa terdiri dari komponen utama lignin, selulosa dan hemiselulosa [1]. Hemiselulosa terdiri dari xilan yang disusun oleh xilosa. Dehidrasi xilosa menghasilkan furfural (FAL) yang memiliki sifat kimia berupa aktivitas yang tinggi. Selain itu, turunan dari senyawa furfural banyak digunakan sebagai zat kimia organik [2,3].

Proses hidrogenasi furfural menjadi furfural alkohol (FOL) yang merupakan langkah konversi paling populer. Furfural alkohol dapat digunakan dalam produksi resin cair, lisin, vitamin C, pelumas, zat pelarut, dan serat. Furfural alkohol terbentuk dari reaksi hidrogenasi dengan menggunakan katalis Cu [4]. Produksi utama furfural alkohol dihasilkan pada reaksi hidrogenasi fase gas. Reaksi tersebut memiliki beberapa kekurangan yaitu jumlah produk samping lebih tinggi dan membutuhkan konsumsi energi yang lebih tinggi untuk menguapkan furfural. Sehingga, reaksi hidrogenasi dengan fase cair lebih disarankan karena selektivitas yang tinggi [1].

Katalis yang paling banyak digunakan untuk hidrogenasi furfural menjadi furfural alkohol adalah tembaga (Cu). Produk furfural alkohol yang diperoleh memiliki konversi 98% dan selektivitas sebesar 35–98% yang diperoleh dari reaksi pada fase cair dan fase gas dengan menggunakan katalis Cu-Cr. Namun, katalis Cu-Cr dapat menyebabkan pencemaran lingkungan karena bersifat toksik. Penelitian oleh M. Audemar (2015) mempelajari reaksi hidrogenasi fase cair menggunakan katalis Ni, Co, Ru, Pt dan Pd sebagai pengganti katalis Cu-Cr [1]. Penelitian lain menyebutkan bahwa katalis logam Ni diketahui memiliki aktivitas katalis yang ideal, harga terjangkau dan ramah lingkungan. Namun, penggunaannya kurang maksimal karena menghasilkan selektivitas yang rendah. Oleh karena itu, dibutuhkan penambahan pengemban oksida logam campuran pada Ni sehingga dapat diperoleh aktivitas katalitik yang baik [5].

Penelitian yang dilakukan oleh Zhang pada tahun 2013 melakukan reaksi hidroleksigenasi menggunakan guaiakol dengan

katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ni/SZ). Penelitian tersebut menjelaskan bahwa Ni yang diimbangkan SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (SZ) mengalami peningkatan luas permukaan BET, luas permukaan mikropori dan volume pori yang disebabkan karena penambahan SiO<sub>2</sub>.

Selain itu, penambahan SiO<sub>2</sub> juga menyebabkan ukuran kristal NiO lebih kecil daripada NiO yang didukung oleh ZrO<sub>2</sub>. Hal ini menunjukkan bahwa komposit SZ dapat meningkatkan dispersi dari NiO. Perbandingan SZ yang digunakan dapat mempengaruhi luas katalis yang semakin meningkat dengan meningkatnya rasio mol Si/Zr. Rasio mol Si/Zr 1:1 merupakan rasio dengan konversi sikloheksana sebesar 92.2% [6]. Penelitian Hernandez (2014) melaporkan bahwa katalis SBA-15%Cu dengan suhu 170°C menghasilkan konversi diatas 50% yang menghasilkan furfural alkohol sebagai produk utama dan 2-metil furan (MF) [7].

Penelitian Sitthisa (2011) melaporkan bahwa jalur reaksi katalitik hidrogenasi furfural pada ikatan C=O di gugus aldehida belum sepenuhnya dipahami, sehingga dilakukan penelitian terkait jalur kinetika menggunakan *Density Functional Theory* (DFT) untuk furfural yang teradsorpsi pada bidang Cu(111). Metode ini memberikan informasi berupa energi adsorpsi antara furfural pada permukaan Cu(111) [8].

Berdasarkan latar belakang di atas, pada penelitian ini akan dilakukan sintesis katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ni/SZ) dengan jumlah logam Ni sebanyak 10% (b/b) dan 15% (b/b) dengan perbandingan massa SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 1:1 dan mempelajari mekanisme reaksi katalitik dengan metode DFT pada reaksi. Karakterisasi katalisis Ni/SZ dilakukan dengan *X-Ray Diffraction* (XRD), *X-Ray Fluorescence* (XRF). Uji aktivitas katalis Ni/SZ terhadap reaksi hidrogenasi senyawa furfural dengan suhu 150°C. Reaksi hidrogenasi ini diharapkan dapat menghasilkan senyawa furfural alkohol. Karakterisasi produk reaksi hidrogenasi menggunakan Spektrofotometer *Ultraviolet-Visible* (UV-Vis), Spektrofotometer *Fourier Transform-Infrared* (FTIR) dan *Gas Chromatography-Mass Spectrometer* (GC-MS).

## 1.2. Rumusan Masalah

1. Bagaimana pengaruh suhu dan lama waktu reaksi hidrogenasi terhadap konversi dan selektivitas produk hasil reaksi hidrogenasi furfural?
2. Bagaimana pengaruh kadar logam Nikel pada katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> terhadap konversi dan selektivitas produk hasil reaksi hidrogenasi furfural?
3. Secara kuantitatif, bagaimana pengaruh logam Ni terhadap perubahan energi elektronik molekul yang terlibat dalam reaksi hidrogenasi?

## 1.3. Batasan Masalah

1. Kadar Nikel dalam katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> adalah 10% dan 15%
2. Uji aktivitas katalis dilakukan dengan *autoclave batch reactor*
3. Suhu reaksi hidrogenasi yang digunakan adalah 170°C dan 200°C
4. Lama waktu reaksi yang digunakan 2 jam dan 4 jam
5. Energi elektronik molekul dihitung dengan metode *Density Functional Theory* dengan basis B3LYP

## 1.4. Tujuan Penelitian

1. Mengetahui pengaruh suhu dan lama waktu reaksi hidrogenasi terhadap konversi dan selektivitas produk hasil reaksi hidrogenasi.
2. Mengetahui pengaruh kadar logam nikel dalam Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> terhadap konversi dan selektivitas produk hasil reaksi hidrogenasi.
3. Mengetahui perubahan energi elektronik molekul yang terlibat dalam reaksi hidrogenasi sebagai akibat penambahan logam Ni

## 1.5. Manfaat Penelitian

Penelitian yang dilakukan diharapkan dapat memberikan pengetahuan tentang alternatif sintesis furfural menjadi furfural alkohol dengan menggunakan katalis heterogen.

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Furfural

Furfural memiliki rumus molekul ( $C_5H_4O_2$ ) yang mengandung gugus fungsi aldehida. Furfural memiliki nama lain furaldehid yang memiliki fasa cair tidak berwarna dengan berat molekul 96,09 g/mol. Titik didih furfural sebesar  $161,8^\circ C$  dan titik leleh  $-38,7^\circ C$  dengan kelarutan pada air dingin, air panas, dietil eter, dan aseton [9]. Furfural dapat diperoleh dari biomassa lignoselulosa. Lignoselulosa disusun oleh lignin, hemiselulosa dan selulosa. Hemiselulosa disusun oleh xilan, mannans dan glukosa. Xilan merupakan kandungan yang paling dominan pada hemiselulosa [10].

Hemiselulosa akan mengalami hidrolisis sehingga menghasilkan xilosa. Xilosa kemudian terdehidrasi pada saat bereaksi dengan asam sehingga menghasilkan furfural. Tahapan reaksi seperti pada **Gambar 1.1** [11].



**Gambar 2.1.** Reaksi hemiselulosa menjadi furfural

Furfural dapat dikonversi menjadi senyawa furan, tetrahidrofurfural dan furfural alkohol dengan reduksi menggunakan  $H_2$ . Konversi furfural menjadi furfural alkohol banyak digunakan karena furfural alkohol banyak digunakan dalam industri. Penggunaan furfural alkohol dalam bidang industri digunakan untuk produk resin, membran, vitamin C, pelumas, karbon nanokomposit dan zat pendispersi. Furfural alkohol merupakan senyawa dengan fasa cair yang tidak berwarna dengan rumus molekul  $C_5H_6O_2$ . Berat molekul furfural alkohol adalah 98,101 g/mol dengan titik didih  $77^\circ C$  [7,12].

Konversi furfural menjadi furfural alkohol dilakukan reaksi hidrogenasi menggunakan fasa uap maupun fasa cair. Reaksi menggunakan fasa uap akan menghasilkan jumlah produk samping lebih tinggi. Pada reaksi tersebut furfural diuapkan pada suhu tertentu serta dialiri oleh gas  $H_2$  sehingga reaktan dan katalis berinteraksi

repository.ub.ac.id

dalam fasa uap. Reaksi ini dapat berlangsung pada tekanan atmosfer yang tinggi [7],[7].

## 2.2. Reaksi Hidrogenasi

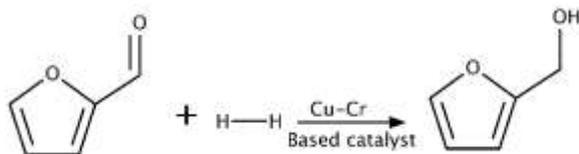
Reaksi hidrogenasi merupakan reaksi antara suatu senyawa dengan molekul  $H_2$  untuk mereduksi ikatan jenuh menjadi ikatan tak jenuh dengan bantuan katalis [13]. Hidrogenasi furfural menyebabkan ikatan  $C=O$  dalam kelompok fungsional aldehyd pada senyawa furfural mengalami pemecahan dan penambahan hidrogen pada atom oksigen yang menghasilkan gugus alkohol ( $O-H$ ). Penambahan hidrogen yang terikat pada karbon eksosiklik dari struktur berbasis furan menghasilkan furfural alkohol [4].

Hidrogenasi selektif senyawa organik tak jenuh merupakan reaksi yang penting pada proses sintesis. Hidrogenasi selektif  $C=O$  pada gugus aldehyd/keton yang terkonjugasi dengan ikatan  $C=C$  merupakan tantangan bagi peneliti. Hal ini dikarenakan ikatan  $C=C$  lebih disukai daripada ikatan  $C=O$ . Secara termodinamika, lebih dimungkinkan terbentuk alkohol jenuh karena  $C=O$  terhidrogenasi seperti  $C=C$ . Sehingga, dibutuhkan katalis hidrogenasi yang bersifat selektif terhadap gugus  $C=O$  pada aldehyd/keton tanpa mereduksi gugus  $C=C$  alkena [14,15].

Hidrogenasi katalitik furfural terjadi secara selektif pada gugus karbonil ( $C=O$ ) pada furfural menjadi furfural alkohol. Reaksi hidrogenasi yang digunakan berupa reaksi pada fasa gas dan reaksi pada fasa cair. Reaksi pada fasa gas memberikan hasil produk samping yang tinggi dan memerlukan suhu yang tinggi untuk menguapkan furfural pada fasa gas. Penelitian Gong (2016) melakukan reaksi hidrogenasi fasa cair dengan menggunakan katalis Ni/Karbon Aktif pada suhu  $170^\circ C$  dengan lama waktu reaksi 5 jam menghasilkan selektivitas furfural alkohol sebesar 99,9% dengan senyawa samping 0,1% [16]. Sedangkan penelitian Gomez (2016) melakukan reaksi hidrogenasi fasa gas dengan katalis  $Cu/ZnO$  pada suhu  $190^\circ C$  dengan lama waktu reaksi 5 jam menghasilkan selektivitas furfural alkohol sebesar 80% [17].

Beberapa katalis telah banyak digunakan untuk reaksi hidrogenasi furfural menjadi furfural alkohol. Penggunaan tembaga sebagai katalis sangat selektif pada reaksi hidrogenasi. Penggunaan tembaga yang banyak digunakan dalam bentuk  $Cu-Cr$ . Penggunaan

katalis Cu-Cr pada reaksi hidrogenasi furfural digunakan dengan suhu 175°C dengan tekanan 1000-1500 psi dengan hasil furfural alkohol sebesar 96-99%. Pada **Gambar 1.2** disajikan reaksi hidrogenasi furfural menjadi furfural alkohol menggunakan katalis Cu-Cr [18] :

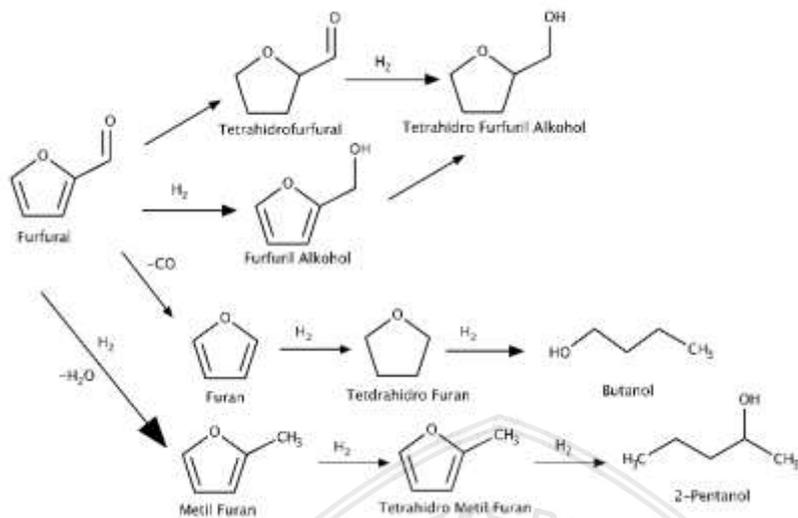


**Gambar 2.2.** Reaksi furfural menjadi furfural alkohol

Penggunaan katalis Cu-Cr diketahui berbahaya bagi lingkungan sehingga banyak penelitian untuk penggantian pengemban Cr. Penelitian yang dilakukan menggunakan katalis heterogen yang sangat selektif dengan pendukung karbon pada suhu 150-200°C pada tekanan 14 psi. Sedangkan RANEY® nikel dimodifikasi dengan garam heteropolyacids digunakan sebagai katalis dalam proses hidrogenasi fase cair bertekanan 145 psi dan dihasilkan furfural alkohol dengan selektivitas 98.5%. Katalis amorf yang dibuat dengan menggunakan Ni, P, dan B menghasilkan selektivitas lebih dari 80% [18].

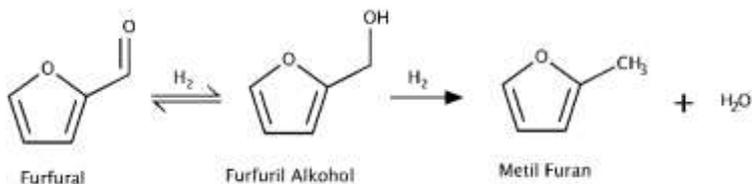
Penelitian S. P. Pratama (2014) menggunakan katalis Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan suhu 150°C dan 180°C dengan tekanan 25 psi. Pada suhu 150°C dengan variasi waktu 1 jam, 2 jam, 2,5 jam dan 3 jam menghasilkan hasil optimum pada waktu 2 jam menghasilkan konversi sebesar 44,76% dengan selektivitas sebesar 70,18%. Sedangkan pada suhu 180°C dengan variasi waktu 1 jam, 2 jam, 2,5 jam dan 3 jam menghasilkan hasil optimum pada waktu 2,5 jam dengan hasil konversi sebesar 14,85% dan selektivitas sebesar 66,98% [19].

Menurut Merlo (2009) hidrogenasi senyawa furfural dapat menghasilkan produk seperti pada **Gambar 2.3**. melalui mekanisme reaksi hidrogenasi. Variasi kondisi reaksi yang dilakukan diperoleh senyawa lain seperti hidrogenolisis dari ikatan C-O pada senyawa turunan furfural, dekarbonilasi, hidrogenasi dan terbukanya cincin furan. Jalur reaksi tersebut dapat di lihat pada **Gambar 2.3** [20].



**Gambar 2. 3.** Perkiraan jalur reaksi hidrogenasi

Penelitian Hernandez (2014) melaporkan bahwa katalis SBA-15%Cu dengan suhu 170°C menghasilkan konversi diatas 50% yang menghasilkan furfuryl alkohol sebagai produk utama dan 2-metil furan (MF). Hidrogenasi furfural yang dilakukan dapat menyebabkan berbagai macam produk seperti furfuryl alkohol, 2-metil furan, tetrahydrofurfuryl alkohol tergantung katalis yang digunakan pada saat reaksi. Pada suhu 170-270°C konversi furfuryl alkohol dan distribusi produk katalis SBA-15Cu menunjukkan seiring meningkatnya suhu reaksi menyebabkan konversi furfuryl alkohol yang dihasilkan menurun. Selain itu, peningkatan suhu reaksi menghasilkan produk samping berupa metil furan (MF) menyebabkan berkurangnya furfuryl alkohol. Penurunan furfuryl alkohol disebabkan karena polimerisasi dan adsorpsi furfuryl alkohol pada permukaan katalis pada suhu tinggi. Sehingga, furfural pertama kali diubah menjadi furfuryl alkohol yang kemudian mengalami hidrogenolisis yang menyebabkan terbentuknya MF. Reaksi tersebut ditunjukkan pada **Gambar 2.4** [7] :



**Gambar 2.4.** Reaksi furfural dengan penambahan suhu

### 2.3. Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ni/SZ)

Katalis adalah suatu senyawa yang dapat mempercepat reaksi tanpa ikut bereaksi dengan menurunkan energi aktivasi yang menyebabkan laju reaksi pembentukan produk meningkat. Preparasi katalis logam yang biasa dilakukan adalah metode impregnasi. Metode impregnasi merupakan metode yang digunakan untuk mengembankan katalis logam ke pengemban yang akan digunakan. Impregnasi dibagi menjadi dua yaitu impregnasi basah dan impregnasi kering. Impregnasi basah digunakan jika material pendukung yang berupa larutan dicampur dengan prekursor dan bila jumlah garam melebihi volume pori penyangga. Sedangkan impregnasi kering dilakukan jika material pendukung dalam keadaan kering dan jumlah larutan garam tidak melebihi volume pori penyangga [17, 21].

Katalis yang digunakan dalam hidrogenasi fasa cair yaitu katalis berbasis logam yaitu Pt, Pd, Co, Cu, dan Ni. Penggunaan katalis logam Cu sering digunakan dalam reaksi hidrogenasi karena selektif untuk menghidrogenasi ikatan C=O. Penambahan pengemban pada katalis logam sering digunakan untuk memperbaiki aktivitas, selektivitas dan meningkatkan luas permukaan serta bertindak sebagai situs asam lewis untuk mempolarisasi ikatan C=O. Promotor seperti Co, Zn, Fe, Cr, Pd, Ni dalam Cu-MgO atau *heteropolyacids* telah menunjukkan selektivitas sebesar 98% dan konversi 100%. Namun, pengemban tersebut memiliki kelemahan yaitu tidak dapat digunakan kembali [7].

Katalis Ni banyak memiliki kegunaan dalam bidang industri yaitu digunakan sebagai proses hidrogenasi, dehidrogenasi, metanasi dan *hydrocracking*. Namun, katalis Ni membutuhkan pengemban untuk aktivitas dan selektivitas yang tinggi. Pengemban katalis Ni biasanya didukung oleh SiO<sub>2</sub> untuk reaksi hidrogenasi dan dinitronaftalena. Katalis Ni dengan pengemban SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dilakukan

penelitian dengan menggunakan variasi mol  $\text{SiO}_2$  terhadap luas permukaan katalis yang dihasilkan.

Hasil penelitian Zhang (2013) menyatakan bahwa meningkatnya rasio mol  $\text{SiO}_2$  menyebabkan penurunan pada volume pori yang dihasilkan. Volume pori optimal berada pada katalis 10%Ni/ $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  dengan perbandingan mol  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ (SZ) 1:3 dengan luas permukaan BET (*Brunauer Emmet Teller*) sebesar 228,8  $\text{m}^2/\text{g}$ . Namun, volume total yang dihasilkan pada perbandingan mol SZ 1:3 dengan 1:1 memiliki volume yang sama yaitu sebesar 0,69 ( $\text{m}^3/\text{g}$ ) [6]. Penelitian Surapas (2011) melakukan penelitian dengan menggunakan katalis 5%Ni/ $\text{SiO}_2$  dalam reaksi hidrogenasi furfural dengan suhu reaksi 210°C pada tekanan 1 atm menghasilkan konversi sebesar 84% dengan furfural alkohol sebesar 31% [23]. Reaksi hidrogenasi menggunakan katalis Ni dengan pengemban tunggal masih menghasilkan konversi furfural alkohol yang sedikit. Sehingga, penggunaan Ni dengan pengemban oksida ganda untuk reaksi hidrogenasi perlu dilakukan penelitian untuk menghasilkan konversi dan selektivitas furfural alkohol yang lebih baik.

Katalis logam Ni dengan pengemban oksida ganda telah dipelajari dalam reaksi hidrodeoksigenasi senyawa guaicol. Penelitian Zhang (2013) melakukan penelitian katalis logam Ni/ $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ (Ni/SZ) pada reaksi hidrodeoksigenasi, penggunaan pengemban oksida ganda  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  menghasilkan luas permukaan BET (*Brunauer Emmet Teller*) sebesar 221,6 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) sedangkan pengemban  $\text{ZrO}_2$  menghasilkan luas permukaan BET sebesar 6.21 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Selain perbedaan hasil luas permukaan BET, katalis logam yang menggunakan pengemban oksida ganda SZ menghasilkan konversi sikloheksana sebesar 92,2% sedangkan penggunaan pengemban  $\text{ZrO}_2$  hanya menghasilkan konversi sikloheksana sebesar 36,7%. Penelitian tersebut menjelaskan bahwa penggunaan oksida ganda merupakan jenis pengemban yang memiliki keunikan sifat kimiawi dan memiliki tekstur yang baik serta fase kristal yang lebih stabil dibandingkan dengan oksida tunggal.

Penggunaan oksida ganda juga memberikan aktivitas yang sangat baik yang menyebabkan luas permukaan dan volume pori yang meningkat. Peningkatan luas permukaan BET menguntungkan dalam proses difusi reaktan, akibatnya produk akan semakin meningkat sehingga menghasilkan konversi yang lebih tinggi [6]. Kemudian,

pengembangan yang berasal dari logam transisi dapat membentuk katalis bimetalik yang dapat memperbaiki aktivitas dan selektivitas serta kestabilan selama reaksi hidrogenasi [24].

#### 2.4. X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi menggunakan (XRD) bertujuan untuk menentukan sifat kristal dari suatu katalis. Katalis oksida logam dan logam berpenyangga memiliki bentuk padatan. Katalis yang dikarakterisasi memantulkan sinar-X dari sumber kristal katalis dan diterima oleh detektor. Pola difraksi diatur berdasarkan intensitas puncak yang menyatakan peta parameter kisi kristal sebagai fungsi  $2\theta$ . Sudut difraksi berdasarkan persamaan Bragg disimbolkan menggunakan  $\theta$  [25].

Difraksi sinar-X terjadi karena penghamburan foton yang disebabkan atom pada kisi-kisi kristal. Penghamburan yang terjadi menyebabkan terjadinya interferensi berdasarkan hukum Bragg (persamaan 2.1). Jarak antar bidang kisi ditunjukkan dari sudut intensitas maksimum [26].

*Hukum Bragg:*

$$n\lambda = 2d\sin\theta; n = 1,2,3 \quad \text{Persamaan} \quad (2.1)$$

Jarak antar lapisan atom disimbolkan  $d$ , panjang gelombang sinar-X disimbolkan  $\lambda$ , dan urutan pantulan disimbolkan  $n$ . Pada penelitian yang dilakukan Zhang (2013) nilai  $2\theta$  yang dihasilkan oleh Ni/SZ yaitu antara  $18 - 37^\circ$  sedangkan nilai  $2\theta$  pada logam Ni yaitu sebesar  $44,5^\circ; 51,9^\circ$  dan  $76,5^\circ$  [16,6].

#### 2.5. X-Ray Fluorescence (XRF)

XRF merupakan alat yang digunakan untuk menganalisis sampel padat dan cairan yang didasarkan pada efek interaksi sinar-X dengan sampel yang menyebabkan elektron tereksitasi. XRF digunakan untuk mengetahui unsur-unsur yang terdapat dalam sampel dengan metode spektrometri. Sinar-X memiliki karakteristik panjang gelombang memancarkan dari sebuah panjang gelombang [27].

## 2.6. Gas Chromatography-Mass Spechtrometry (GC-MS)

GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spechtrometry*) adalah metode analisis yang menggabungkan analisis kromatografi gas-cair dan spektrofotometri massa untuk identifikasi zat yang berbeda dalam sampel. *Gas Chromatography* (GC) dapat memisahkan senyawa volatil dan semi volatil dengan resolusi tinggi tetapi tidak dapat mengidentifikasi, sedangkan *Mass Spechtrometry* (MS) dapat memberikan informasi struktur pada sampel sehingga dapat diidentifikasi secara tepat namun tidak dapat memisahkan [28].

Prinsip GC-MS digunakan untuk menganalisis campuran organik dan campuran biokimia. Instrumen GC-MS terdiri dari dua komponen utama yaitu bagian kromatografi gas yang digunakan untuk memisahkan senyawa yang berbeda dengan volatilitas dalam sampel sehingga diperoleh sampel murni. Senyawa hasil kromatografi gas dikumpulkan dalam spektrofotometer massa yang kemudian mengidentifikasi sampel sesuai dengan rasio muatan massanya ( $m/z$ ) dan dilakukan analisis [28].

## 2.7. Spektrofotometer Fourier Transform-Infrared (FT-IR)

Spektrofotometer FT-IR digunakan untuk analisis berdasarkan sinar inframerah yang melewati sampel akan menyerap sejumlah frekuensi. Transisi yang terjadi didalam serapan inframerah berkaitan dengan perubahan vibrasi dalam molekul. Macam-macam vibrasi dalam ikatan molekul menyebabkan panjang gelombang dari suatu absorbansi berbeda-beda. Tipe ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang yang berbeda. Pada suatu ikatan dalam sebuah molekul dapat mengalami berbagai macam osilasi sehingga suatu ikatan akan menyerap energi pada lebih dari satu panjang gelombang [29].

Absorpsi inframerah umumnya berbentuk spektrum dengan panjang gelombang atau bilangan gelombang sebagai absis (x) dan intensitas absorpsi atau persen transmitan sebagai ordinat (y). pengukuran yang digunakan berada pada panjang gelombang 400-4500  $\text{cm}^{-1}$ . Daerah pada panjang gelombang tersebut merupakan daerah optimum untuk penyerapan sinar inframerah bagi ikatan-ikatan

dalam senyawa organik [29]. Karakterisasi absorpsi ikatan gugus fungsi pada IR ditunjukkan pada **Tabel 2.1** [30]:

**Tabel 2.1.** Karakteristik Bilangan Gelombang gugus fungsi pada IR

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Intensitas
Alkohol (O-H)	3400-3650	Kuat, Lebar
C-O	1050-1150	Kuat
Senyawa Aromatik (C-H)	3030	Lemah
Cincin Aromatik	1660-2000 1450-16000	Lemah sedang
Eter (-C-OR)	1085-1150	
Alkana (C-H sp <sup>3</sup> )	2850-2960	Sedang
Aldehida	1720-1740	Kuat
Senyawa Karbonil (C=O)	1670-1780	Kuat
Alkena (=C-H sp <sup>2</sup> )	3020-3100	Sedang
C=C	1640-1680	Sedang

## 2.8. Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Kromatografi lapis tipis digunakan untuk memisahkan dua atau lebih senyawa berdasarkan pada kelarutan senyawa “*Like Dissolves Like*” non polar dan campuran polar. KLT biasanya terdiri dari fase diam dan fase gerak. Fase gerak yang digunakan yaitu pelarut seperti etil asetat, kloroform, heksana, dan metana. Sedangkan fase diam yang digunakan adalah silika gel. Sampel yang akan dianalisis ditotolkan pada fase diam yang berupa silika gel dan diletakkan dalam bejana pengembang.

Beberapa senyawa dalam campuran akan larut dalam fase gerak dan naik pada silikal tetapi terdapat beberapa campuran akan tetap berada pada fase diem tergantung kelarutan dari masing-masing senyawa. Analisis yang digunakan adalah menghitung jarak spot noda

dengan menghitung nilai  $R_f$ . Nilai  $R_f$  dapat dihitung dengan mengamati spot noda pada pelat KLT dibawah sinar UV. Persamaan (2.3) digunakan untuk menentukan nilai  $R_f$  sebagai berikut [31] :

$$R_f = \frac{\text{Jarak yang ditempuh senyawa}}{\text{Jarak yang ditempuh pelarut}} \quad (\text{Persamaan 2.3})$$

## 2.9. Density Functional Theory (DFT)

DFT merupakan salah satu pendekatan komputasi untuk memperoleh sifat termodinamika dan kinetik dalam pemodelan permukaan yang berupa adsorpsi, desorpsi, difusi dan reaksi kimia. Adsorpsi atom dan molekul sederhana ke permukaan logam transisi. Model ikatan- $d$  berguna dalam memahami ikatan pembentukan dan kecenderungan reaktivitas di antara logam transisi. Selain itu, model ikatan- $d$  digunakan untuk mendeskripsikan pembentukan ikatan pada permukaan logam transisi [32].

Penggunaan model permukaan yang terdefinisi dengan baik sesuai dengan perhitungan periodik DFT. Model permukaan dapat dihasilkan dari kristal logam yang digunakan. Model permukaan pada kubus berpusat muka (FCC) memiliki index Miller sisi seperti (111), (110), dan (100). Kristal dengan index Miller (111) memiliki kerapatan yang tinggi. Selain itu, index Miller tersebut merupakan atom permukaan dengan nomor koordinasi maksimal dan energi permukaan terendah [33].

Penelitian Sittisha (2011) melaporkan bahwa perhitungan adsorpsi furfural pada Cu (111) terlalu kompleks karena terdapat banyak kemungkinan jalur adsorpsi. Furfural mengandung dua atom O yang berikatan pada C=O karbonil dan pada cincin aromatik. Konfigurasi adsorpsi yang mungkin terjadi dari furfural yaitu [8] :

1. Adsorpsi karbonil  
Ikatan C=O berikatan dengan permukaan katalis
2. Adsorpsi cincin parallel  
Molekul furfural kira-kira sejajar dengan permukaan katalis
3. Adsorpsi tegak lurus  
Molekul furfural kira-kira tegak lurus terhadap permukaan katalis Cu(111)

## BAB III METODOLOGI

### 3.1. Tempat dan Waktu

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya Malang. Penelitian dilaksanakan mulai dari bulan Februari 2018 hingga Juni 2018.

### 3.2. Alat dan Bahan

#### 3.2.1. Alat Penelitian

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain seperangkat alat gelas, timbangan analitik (Mettler Toledo AL204), *autoclave oil batch reactor*, kertas pH Universal, kertas saring, *hot plate stirrer* (JlabTech), batang pengaduk magnet, seperangkat alat tanur modifikasi, oven (Memmert), kromatografi lapis tipis (KLT), pipet mikro (Accumax Pro), *rotary evaporator* (IKA<sup>®</sup>HB10 Digital), *syringe* OneMed, termometer 300°C, neraca analitik *Ohaus Precision Advanced*, *X-Ray Diffraction* (XRD), *X-Ray Fluorescence* (XRF) PANalytical Minipal 4, *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) Phenom, Spektrofotometer *Ultraviolet Visible* (UV-Vis) *double beam* Shimadzu 1600 Series, Spektrofotometer *Fourier Transform-Infrared* (FT-IR) Shimadzu 8400S, dan *Gas Chromatography-Mass Spectrometer* (GCMS) Shimadzu QP2010S.

#### 3.2.2. Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain furfural (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) MERCK, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, larutan amoniak (NH<sub>4</sub>OH) teknis, larutan ammonium nitrat (NH<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>) teknis, zirkonium oksida klorida oktahidrat ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O MERCK, akuademineralisasi (HYDROBAT), gas nitrogen HP (N<sub>2</sub>), gas hydrogen UHP (H<sub>2</sub>), diklorometana, n-heksana (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) MERCK, etil asetat (CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) MERCK.

### 3.3. Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian yang dilakukan yaitu:

1. Sintesis Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

2. Karakterisasi katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> menggunakan XRD, XRF, dan SEM-EDX
3. Reaksi Hidrogenasi senyawa furfural dengan menggunakan katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ
4. Karakterisasi produk Hidrogenasi senyawa furfural dengan spektrofotometer UV-Vis, *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR), dan *Gas Chromatography-Mass Spectrometer* (GC-MS).
5. Pemodelan reaksi pada permukaan katalis
6. Analisis data.

### 3.4. Prosedur Kerja

#### 3.4.1. Sintesis Katalis Ni 10%/ SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dan Katalis Ni 15%/ SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Sintesis katalis Ni 10%/ SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalis Ni15%/ SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dilakukan dengan metode impregnasi basah didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Zhang (2013) dengan perbandingan massa SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (SZ) yaitu 1:1. Sebanyak 45,76 g ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O dilarutkan dalam 50 mL akuademineralisasi hingga larut sempurna dengan pengadukan. ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O yang telah larut ditambah NH<sub>4</sub>OH (aq) hingga pH larutan menjadi 8, sehingga akan diperoleh *slurry* Zr(OH)<sub>4</sub>. Larutan tersebut ditambahkan 35,58 g Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> yang telah dilarutkan dalam 100 mL akuademineralisasi dan ditambahkan (NH<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>) (aq) hingga pH larutan menjadi 8 dan terbentuk *slurry* Si(OH)<sub>4</sub>. Campuran kemudian diaduk selama 12 jam pada suhu 72 - 76°C. Campuran yang telah diaduk, disaring dan dicuci dengan menggunakan akuademineralisasi untuk menghilangkan ion klorida yang tersisa. Residu yang diperoleh dikeringkan selama sehari pada suhu 120°C. Sehingga, diperoleh bubuk putih yang dikalsinasi pada suhu 500°C selama ±5 jam dan dialiri gas N<sub>2</sub> (laju alir = 20 mL/menit) yang akan menghasilkan SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (SZ).

Selanjutnya dilakukan impregnasi logam Ni terhadap katalis SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Sebanyak 4,46 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dan 9 g SZ untuk 10% Ni dan 6,67 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dan 9 g SZ untuk 15% Ni. Masing-masing dilarutkan dalam 50 mL akuademineralisasi hingga larut sempurna dan ditambahkan SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang telah dibuat terlebih dahulu yang kemudian dilakukan pengadukan selama 24 jam pada suhu 120°C. Padatan yang diperoleh digerus hingga halus dan dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama ±5 jam dengan dialiri gas

N<sub>2</sub> (laju alir = 20 mL/menit. Sampel kemudian direduksi dengan suhu 500°C selama 5 jam dengan laju alir gas H<sub>2</sub> = 20 mL/menit. Sehingga, akan diperoleh katalis 10%Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (10Ni/SZ) dan 15%Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (15Ni/SZ).

### **3.4.2. Karakterisasi Katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ**

#### **A. XRD**

Karakterisasi menggunakan XRD menggunakan metode serbuk. Katalis yang akan dianalisis dimasukkan dalam tempat sampel sebanyak 0,2 g yang telah digerus sebelumnya. Sampel dikenai dengan seberkas sinar-X. Tabung X-Ray dijalankan pada 100 mA dan 40 kV yang akan menghasilkan sinar-X dengan panjang gelombang tertentu. Seberkas sinar yang dibiaskan dari sampel akan ditangkap oleh detektor yang akan diterjemahkan menjadi puncak difraksi.

#### **B. XRF**

Karakterisasi katalis XRF digunakan XRF PAN alytical minimal 4. Sampel yang akan dianalisis diambil sebanyak 0,2 g yang telah digerus sebelumnya dan diletakkan pada *sample holder*. Sampel kemudian ditembakkan dengan sinar-X. Karakterisasi XRF digunakan untuk memperoleh data persen (b/b) logam Ni, Si dan Zr pada katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

### **3.4.3. Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural dengan Menggunakan Katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ**

Reaksi hidrogenasi yang dilakukan pada *autoclave batch reactor* terlebih dahulu dialiri menggunakan gas N<sub>2</sub> dan dikeluarkan. Sebanyak 0,5 g katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ ditambahkan ke dalam 10 mL furfural yang terdapat pada chamber dan dimasukkan gas H<sub>2</sub> dengan tekanan 10 bar. Kemudian, direaksikan pada suhu 170°C dan 200°C dengan lama waktu reaksi selama 2 jam dan 4 jam yang kemudian dilakukan analisis. Analisis pada reaksi hidrogenasi menggunakan KLT, spektrofotometer FT-IR, dan GC-MS.

### 3.4.4. Karakterisasi Produk Hidrogenasi

#### A. Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Karakterisasi hidrogenasi menggunakan KLT dilakukan dengan mengencerkan sampel menggunakan diklorometana. Sampel yang telah diencerkan ditotolkan pada plat silika dan dimasukkan ke dalam ruang pengembang yang telah berisi dengan pelarut n-heksana:etil 9:1. Sehingga terjadi elusi sampai tanda batas dan diamati spot noda yang terbentuk diamati dibawah sinar UV.

#### B. Spektrofotometer Fourier Transform-Infrared (FT-IR)

Karakterisasi produk hidrogenasi menggunakan FT-IR dilakukan dengan cara meneteskan sampel yang berbentuk cairan pada NaCl *window*. Lempengan kemudian diletakkan pada sample holder dan disinari dengan sinar inframerah yang kemudian dilakukan scanning hingga diperoleh spectra IR berupa hubungan persen transmittan (%T) dan bilangan gelombang ( $\nu$ ). Spesifikasi alat FT-IR yang digunakan yaitu :

Tipe Alat	: Shimadzu 8400
Interferometer	: Tipe Michelson
Sistem Optik	: Keramik globular
S/N	: 20000:1
Medium sampel	: Plat NaCl

#### C. Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS)

Analisis produk reaksi hidrogenasi menggunakan GC-MS dilakukan dengan cara menginjeksikan sampel menggunakan syringe sebanyak 0,2  $\mu\text{L}$  pada instrument GC-MS. Pengukuran yang dilakukan akan menghasilkan puncak-puncak yang diinterpretasikan dan dibandingkan dengan *Library* yang telah tersedia sehingga akan diperoleh data berupa kromatogram, spektra massa dan prediksi senyawa produk. Spesifikasi instrument GC-MS yang digunakan sebagai berikut :

Jenis kolom	: Kolom agilent HP 5MS
Panjang kolom	: 30 meter
Temperatur kolom	: 40-250°C
Temperatur injektor	: 250°C
Kecepatan alir gas	: 50 mL/menit
Gas pembawa	: Helium

Kecepatan aliran gas	: 40 mL/menit
Tekanan gas	: 49.5 kPa
Jenis pengion	: EI 70 Ev
Split ratio	: 50.0

#### D. Energi Pemutusan Ikatan

Energi pemutusan ikatan (*bond dissociation energy*) untuk molekul yang terlibat dalam reaksi dihitung dengan metode DFT. Persamaan Kohn-Sham diselesaikan dengan algoritma *self-consistent*. Energi korelasi-pertukaran diperoleh dengan pendekatan fungsional-hibrid BL3YP [34]. Konfigurasi molekul dibangun dengan piranti lunak open-source Avogadro; optimasi geometri molekul dan perhitungan energi dengan metode DFT dilakukan menggunakan piranti lunak open-source ORCA. Energi pemutusan ikatan,  $E_{bde}$ , dihitung melalui,

$$E_{bde} = \sum_i (E_{p,i}) - E_r$$

Dengan  $E_r$  adalah energi elektronik molekul stabil, dan  $E_{p,i}$  adalah energi elektronik komponen radikal yang terbentuk akibat pemutusan ikatan yang menjadi subyek perhitungan. Energi elektronik molekul furfural, furfural alkohol, logam Ni, dan molekul radikal yang terlibat diperoleh dari perhitungan DFT.

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1. Sintesis Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Sintesis katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang digunakan dalam reaksi hidrogenasi dibuat dengan variasi kadar logam Ni sebesar 10% dan 15%. Tahapan awal yang dilakukan yaitu membuat campuran oksida SiO<sub>2</sub> dan ZrO<sub>2</sub>. Oksida SiO<sub>2</sub> dan ZrO<sub>2</sub> ini diperoleh dari garam Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> dan garam ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O melalui proses pelarutan menggunakan akuademineralisasi. Selanjutnya ditambahkan larutan (NH<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>) hingga pH 8 pada Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> yang telah dilarutkan agar terbentuk slury Si(OH)<sub>4</sub>. Sedangkan pada garam ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O yang telah dilarutkan ditambah NH<sub>4</sub>OH hingga pH 8 agar terbentuk slury Zr(OH)<sub>4</sub>. Slury Si(OH)<sub>4</sub> dan Zr(OH)<sub>4</sub> yang diperoleh kemudian dicampurkan dan diaduk hingga 12 jam pada suhu 72-76°C. Endapan yang diperoleh kemudian disaring dan dikeringkan, kemudian dilakukan kalsinasi menggunakan gas N<sub>2</sub> dengan laju alir 20mL/menit selama 5 jam pada suhu 500°C. Massa katalis SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang dihasilkan sebesar 30,21 g.

Tahapan berikutnya yang dilakukan yaitu impregnasi logam Ni pada katalis SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Garam Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O yang akan digunakan untuk impregnasi dengan kadar logam Ni sebesar 10% dan 15%. Garam Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O akan menjadi logam Ni melalui proses kalsinasi dengan gas N<sub>2</sub> dan reduksi dengan gas H<sub>2</sub> yang akan menghasilkan logam Ni yang terimpregnasi pada katalis SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sehingga diperoleh massa katalis 10%Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (10Ni/SZ) sebesar 8,34 g sedangkan massa katalis 15%Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (15Ni/SZ) sebesar 8,61 g.

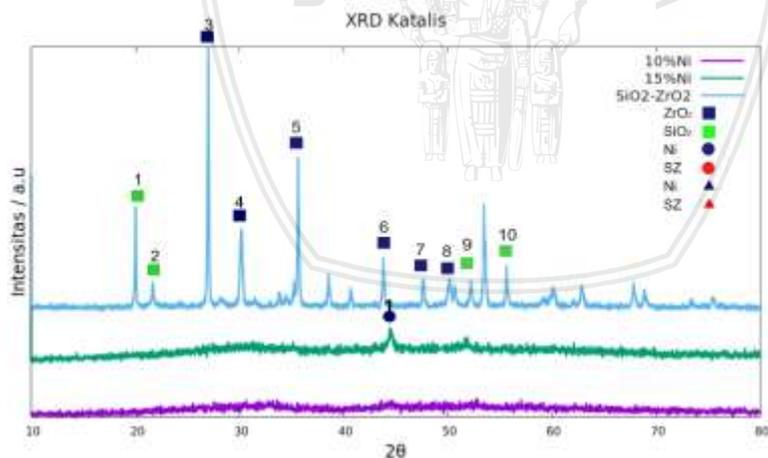
Proses kalsinasi yang dilakukan menyebabkan terjadinya perubahan warna katalis dari putih menjadi abu-abu. Sedangkan pada proses reduksi katalis berubah warna menjadi hitam. Katalis yang diperoleh dari hasil sintesis kemudian dilakukan karakterisasi menggunakan XRF dan XRD.

## 4.2. Karakterisasi Katalis

### 4.2.1. XRD

Karakterisasi katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ dilakukan dengan menggunakan radiasi Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Grafik difraktogram dari katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ dapat dilihat pada **Gambar 4.1** dan **Tabel 4.1**. Difraktogram pada **Gambar 4.1** menunjukkan perbandingan antara katalis SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dan katalis yang telah diimpregnasi dengan logam Ni. Difraktogram pada katalis SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> menunjukkan peak dengan puncak yang tinggi dan sempit sedangkan pada difraktogram katalis yang telah diimpregnasikan dengan logam Ni peak yang dihasilkan rendah dan lebar. Hal ini dikarenakan terjadi perubahan fase dari katalis SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> yang semula kristal menjadi amorf karena diimpregnasikan dengan logam Ni.

Difraktogram pada katalis 10Ni/SZ tidak terdapat puncak dikarenakan fase katalis menjadi amorf. Katalis 15Ni/SZ terdapat nilai  $2\theta = 44,46$  yang menunjukkan bahwa nikel telah tereduksi menjadi logam Ni. Puncak difraktogram yang dihasilkan oleh katalis 15Ni/SZ lebih tinggi daripada katalis 10Ni/SZ. Berdasarkan hal tersebut, katalis 15Ni/SZ memiliki struktur kristal sehingga lebih berpotensi memiliki aktivitas yang baik dalam reaksi hidrogenasi senyawa furfural.



**Gambar 4.1.** Karakterisasi XRD Katalis

**Tabel 4.1.** Data hasil karakterisasi XRD

<b>Katalis</b>	<b>No</b>	<b>Karakterisasi (2θ)</b>	<b>Literatur (2θ)</b>	<b>Ket.</b>
<b>SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	1	20,02	20,85°[35]	SiO <sub>2</sub>
	2	21,64	21,44°[35]	SiO <sub>2</sub>
	3	26,98°	26,65°[35]	ZrO <sub>2</sub>
	4	30,14°	30,42°[35]	ZrO <sub>2</sub>
	5	35,62°	35,53°[35]	ZrO <sub>2</sub>
	6	38,52°	38,66°[35]	ZrO <sub>2</sub>
	7	47,6°	47,17°[35]	ZrO <sub>2</sub>
	8	50,2°	50,14°[35]	SiO <sub>2</sub>
	9	55,64°	55,33°[35]	SiO <sub>2</sub>
<b>15%Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	1	44,46°	44,5°[36]	Ni

**4.2.2. XRF**

Karakterisasi katalis menggunakan XRF bertujuan untuk mengetahui kadar logam yang terkandung dalam katalis yang ditunjukkan pada **Tabel 4.2**. Pada katalis 10Ni/SZ diperoleh kadar logam Ni sebesar 7,13% dan pada katalis 15Ni/SZ diperoleh kadar logam Ni sebesar 12,84%.

**Tabel 4.2.** Data hasil karakterisasi XRF

<b>Katalis</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Zr (%)</b>	<b>Ni (%)</b>
<b>10%Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	5,28	85,8	7,13
<b>15%Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	5,45	79,9	12,84

### 4.3. Uji Aktivitas Katalis pada Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural

#### 4.3.1. Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural

Uji aktivitas katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dilakukan terhadap reaksi hidrogenasi menggunakan *autoclave batch reactor* dengan dialiri gas H<sub>2</sub> dengan tekanan 10 bar, massa furfural yang digunakan yaitu 11,6 g dengan variasi suhu dan waktu yang telah ditentukan. *Autoclave* yang digunakan memiliki dua chamber, chamber 1 digunakan untuk tempat sampel yang akan digunakan untuk reaksi dan chamber 2 merupakan tempat hasil kondensasi dari chamber 1 setelah pemanasan. Reaksi hidrogenasi keseluruhan yang dilakukan diperoleh hasil pada **Tabel 4.3** yang telah dilakukan analisis menggunakan KLT (pelarut n-heksana : etil asetat (8:2)) dan FTIR. Analisis yang dilakukan dengan KLT digunakan untuk mengetahui kepolaran suatu senyawa dan diperoleh nilai R<sub>f</sub> yang sama antara produk dan furfural (**Lampiran C.1.1**). Analisis lebih lanjut dengan FTIR digunakan untuk mengetahui adanya serapan O-H pada senyawa hasil reaksi yang dimungkinkan merupakan senyawa furfural alkohol sehingga dilakukan analisis lebih lanjut dengan GC-MS untuk memperkirakan hasil produk reaksi. Hasil analisis GC-MS diperoleh kromatogram dengan peak yang menunjukkan produk hasil reaksi serta m/z yang merupakan nilai unit massa/muatan dan pola fragmentasi dari masing-masing komponen.

**Tabel 4.3.** Data hasil reaksi hidrogenasi

Kode	Produk	R <sub>f</sub>	FTIR (cm <sup>-1</sup> )	Kode	Produk	R <sub>f</sub>	FTIR (cm <sup>-1</sup> )
A.1.1	3,35 g	0,6	-	B.1.1	7,84 g	0,55	-
A.1.2	0,10 g	0,63	3341,24 (O-H)	B.1.2	1,61 g	0,55	3341,24 (O-H)
A.2.1	4,26 g	0,5	3505,18 (O-H)	B.2.1	4,26 g	0,55	3503,25 (O-H)
A.2.2	2,35 g	0,53	-	B.2.2	2,35 g	0,55	-
A.3.1	0,43 g	0,45	3393,32 (O-H)	B.3.1	2,2 g	0,35	3499,39 (O-H)
A.3.2	6,79 g	0,45	3524,47 (O-H)	B.3.2	2,94 g	0,35	-

- Ket :
- A.1.1 = 10%Ni/SZ-170°C-Chamber 1
  - B.1.1 = 15%Ni/SZ-170°C-Chamber 1
  - A.1.2 = 10%Ni/SZ-170°C-Chamber 2
  - B.1.2 = 15%Ni/SZ-170°C-Chamber 2
  - A.2.1 = 10%Ni/SZ-200°C-Chamber 1
  - B.2.1 = 15%Ni/SZ-200°C-Chamber 1
  - A.2.2 = 10%Ni/SZ-200°C-Chamber 2
  - B.2.2 = 15%Ni/SZ-200°C-Chamber 2
  - A.3.1 = 10%Ni/SZ-170°C-4 Jam-Chamber 1
  - B.3.1 = 15%Ni/SZ-170°C-4 Jam-Chamber 1
  - A.3.2 = 10%Ni/SZ-170°C-4 Jam-Chamber 2
  - B.3.2 = 15%Ni/SZ-170°C-4 Jam-Chamber 2

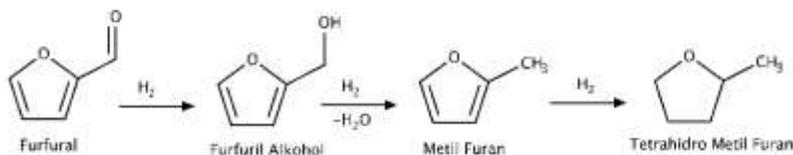
### 4.3.2. Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural dengan Variasi Suhu

#### A. Katalis 10%Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Hasil analisis GC-MS menunjukkan senyawa-senyawa yang telah ditabulasi pada **Tabel 4.4.** yang disajikan pada **Lampiran D.3.1** untuk produk A.1.2 dan **Lampiran D.3.2** untuk produk A.2.1. Perkiraan jalur reaksi senyawa-senyawa pada **Tabel 4.4** ditampilkan pada **Gambar 4.3.**

**Tabel 4.4.** Data analisis GC-MS produk hidrogenasi pada suhu 170°C dan 200°C menggunakan katalis 10Ni/SZ

Puncak	Kode Produk	Waktu Retensi (menit)	Pola Fragmentasi (m/z)	% Area	Perkiraan Senyawa
1	A.1.2	5,213	96, 95, 39	98,295	
	A.2.1	5,358		92,765	Furfural
2	A.1.2	5,589	98, 81, 53, 41	0,416	
	A.2.1	5,662		0,525	Furfuryl Alkohol
3	A.1.2	-	86, 71, 43, 27	-	
	A.2.1	6,127		0,674	Tetrahydro Metil Furan
4	A.1.2	-	82, 81, 53, 27	-	
	A.2.1	14,430		0,136	Metil Furan



**Gambar 4. 2.** Perkiraan jalur reaksi produk A.1.2 dan A.2.1

Produk A.2.1 memiliki produk yang lebih bervariasi daripada produk A.1.2. Pola fragmentasi dari setiap komponen yang dihasilkan pada produk A.1.2 dan A.2.1 dapat dilihat pada **Lampiran D.3.1** dan **Lampiran D.3.2**. Puncak 1 dengan  $m/z$  96 berkorelasi dengan massa relatif senyawa furfural (96 g/mol) dan pola fragmentasi yang dihasilkan memiliki kemiripan dengan spektra massa senyawa furfural pada pustaka NIST. Puncak 2 yang memiliki nilai  $m/z$  98 berkorelasi dengan massa relatif senyawa furfuryl alkohol (98 g/mol) dan pola fragmentasi yang dihasilkan memiliki kemiripan dengan furfuryl alkohol pada pustaka NIST.

Reaksi dengan menggunakan suhu 200°C (A.2.1) menghasilkan puncak baru pada waktu retensi 6,127 menit (puncak 3) dan waktu retensi 14,430 menit (puncak 4). Puncak 3 dengan  $m/z$  86 berkorelasi dengan senyawa tetrahidro metil furan (86 g/mol). Puncak no 4 dengan nilai  $m/z$  82 berkorelasi dengan senyawa metil furan (82 g/mol). Pola fragmentasi puncak 3 dan 4 tersebut sesuai dengan pustaka pada NIST. Mekanisme fragmentasi dari puncak 1 dan 4 pada produk A.2.1 dapat dilihat di **Lampiran D.3.2**.

Berdasarkan hasil analisis GC-MS produk reaksi hidrogenasi A.1.2 dan A.2.1 menghasilkan konversi furfural pada produk A.1.2 sebesar 1,705% dengan selektivitas terhadap furfuryl alkohol sebesar 38,697% sedangkan pada produk A.2.1 konversi furfural sebesar 7,235% dengan selektivitas terhadap furfuryl alkohol sebesar 7,256%. Hasil tersebut menunjukkan reaksi hidrogenasi produk A.2.1 lebih selektif daripada produk A.1.2.

Produk reaksi hidrogenasi berupa furfuryl alkohol pada kedua produk diperoleh dari pemutusan ikatan C=O pada senyawa furfural menjadi C-OH, sedangkan produk reaksi hidrogenasi dari senyawa

furfuril alkohol hanya terjadi pada produk A.2.1 yang ditunjukkan dengan terbentuknya senyawa metil furan yang terbentuk dari pemutusan ikatan C-OH dan tetrahidro metil furan terbentuk dari pemutusan ikatan C=C alkena pada metil furan. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu yang digunakan maka semakin banyak furfuril alkohol yang terbentuk tetapi senyawa samping yang dihasilkan mulai terbentuk. Penelitian Merat (1989) melaporkan katalis dengan logam Ni pada suhu 120C dan 130C diperoleh selektivitas furfuril alkohol 99% dan 98%. Suhu reaksi yang terlalu tinggi mendukung pembentukan produk hidrogenasi lebih lanjut seperti hidrogenolisis. Penggunaan suhu yang tinggi maka waktu reaksi yang digunakan harus lebih singkat [37].

### B. Katalis 15%Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Hasil analisis GC-MS menunjukkan senyawa-senyawa yang telah ditabulasi pada **Tabel 4.5.** yang disajikan pada **Lampiran D.3.3** untuk produk B.1.2 dan **Lampiran D.3.4** untuk produk B.2.1.

**Tabel 4.5.** Data hasil GC-MS produk hidrogenasi pada suhu 170°C dan 200°C menggunakan katalis 15Ni/SZ

Puncak	Kode Produk	Waktu Retensi (menit)	Pola Fragmentasi (m/z)	% Area	Perkiraan Senyawa
1	B.1.2	5,175	96, 95, 39	99,166	
	B.2.1	5,192		92,301	Furfural
2	B.1.2	5,627	98, 81, 53, 41	0,444	
	B.2.1	5,595		1,669	Furfuril Alkohol
3	B.1.2	-	86, 71, 43, 27	-	
	B.2.1	6,088		0,649	Tetrahidro Metil Furan
4	B.1.2	-	82, 81, 53, 27	-	
	B.2.1	14,263		0,191	Metil Furan

Karakterisasi GC-MS yang dilakukan diperoleh kromatogram dengan puncak pada produk B.2.1 lebih banyak daripada produk B.1.2. Puncak 1 dan 2 dengan nilai  $m/z$  96 pada puncak 1 memiliki kemiripan dengan massa relatif dan pola fragmentasi furfural (96 g/mol) sedangkan pada puncak 2 dengan nilai  $m/z$  98 memiliki kemiripan dengan massa relatif dan pola fragmentasi furfural alkohol (98 g/mol) yang dapat dilihat pada **Lampiran D.3.3**. Puncak 3 dan 4 pada kromatogram merupakan produk dari B.2.1 memiliki  $m/z$  86 (puncak 3) dengan kemiripan pada senyawa tetrahidro metil furan sedangkan pada puncak 4 dengan  $m/z$  82 memiliki kemiripan dengan senyawa metil furan (82 g/mol) yang dapat dilihat di **Lampiran D.3.4**. Pola fragmentasi dari puncak 1-4 memiliki kemiripan dengan pustaka data dari NIST. Mekanisme pola fragmentasi tersebut dapat dilihat pada **Lampiran C**.

Hasil analisis GC-MS pada reaksi hidrogenasi senyawa furfural pada suhu 170°C dan 200°C dengan menggunakan katalis 15Ni/SZ diperoleh konversi furfural pada produk B.1.2 sebesar 0,834% dengan selektivitas terhadap furfural alkohol sebesar 50,226% sedangkan pada produk B.2.1 diperoleh konversi furfural sebesar 7,699% dengan selektivitas terhadap furfural alkohol sebesar 21,678%.

Reaksi dengan menggunakan suhu tinggi pada reaksi hidrogenasi senyawa furfural menghasilkan senyawa selain furfural alkohol yaitu senyawa yang dihasilkan dengan reaksi hidrogenasi senyawa furfural alkohol dengan pelepasan ikatan C-OH pada furfural alkohol sehingga terbentuk metil furan dan pemutusan ikatan C=C alkena pada metil furan menghasilkan senyawa tetrahidro metil furan. Berdasarkan hasil tersebut suhu reaksi yang baik pada katalis 15 Ni/SZ yaitu 200°C dengan konversi furfural dan selektivitas furfural alkohol yang tinggi.

Reaksi hidrogenasi senyawa furfural dengan menggunakan katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ dengan suhu 170°C dan 200°C dihasilkan selektivitas furfural alkohol pada suhu 200°C lebih tinggi akan tetapi mulai terbentuk senyawa baru yaitu metil furan dan tetrahidro metil furan. Hasil tersebut didukung oleh Penelitian Hernandez (2014) melakukan reaksi hidrogenasi furfural dengan menggunakan katalis SBA-15Cu dengan lama waktu reaksi 5 jam. Penelitian tersebut melaporkan bahwa pada suhu diatas 170°C menghasilkan selektivitas furfural alkohol semakin menurun akan

tetapi metil furan yang dihasilkan semakin banyak yang dikarenakan terjadi polimerisasi dan adsorpsi furfural alkohol pada permukaan katalis. Furfural alkohol yang dihasilkan mengalami hidrogenolisis pada suhu tinggi sehingga terjadi pembentukan metil furan [7]. Penelitian Merat (1989) melaporkan bahwa suhu yang terlalu tinggi mendukung pembentukan produk hidrogenolisis. Oleh karena itu, jika suhu reaksi ditingkatkan maka waktu reaksi yang digunakan lebih pendek [37]. Hasil tersebut kemudian dilakukan penelitian terkait pengaruh kadar logam pada reaksi hidrogenasi dengan suhu reaksi 200°C dan lama waktu reaksi dengan suhu 170°C.

#### 4.4. Pengaruh Kadar Logam pada Reaksi Hidrogenasi Senyawa Furfural

Hasil analisis GC-MS menunjukkan senyawa-senyawa yang telah ditabulasi pada **Tabel 4.6.** yang disajikan pada **Lampiran D.3.1** untuk produk A.1.2 dan **Lampiran D.3.3** untuk produk B.1.2.

**Tabel 4.6.** Data hasil GC-MS produk hidrogenasi dengan katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ

Peak	Kode Produk	Waktu Retensi (menit) B.2.1	Pola Fragmentasi (m/z)	% Area B.1.2	Perkiraan Senyawa
1	A.1.2	5,213	96, 95, 39	98,295	 Furfural
	B.1.2	5,175		99,166	
2	A.1.2	5,589	98, 81, 53, 41	0,416	 Furfural Alkohol
	B.1.2	5,627		0,444	

Karakterisasi produk hasil reaksi hidrogenasi pada senyawa furfural dengan menggunakan katalis 10Ni/SZ dan 15Ni/SZ pada suhu 170°C menghasilkan kromatogram dengan 4 puncak. Puncak 1-4 pada kedua produk memiliki m/z yang sama yaitu 96, 98, 86 dan 82 yang diperkirakan sama dengan massa relatif dan pola fragmentasi dari masing-masing senyawa yang ada pada **Tabel 4.6.** Pola fragmentasi

repository.ub.ac.id

dari ke 2 senyawa tersebut dapat dilihat pada **Lampiran D.3.1** untuk produk A.1.2 dan **Lampiran D.3.3.** untuk produk B.1.2. Pola fragmentasi yang dihasilkan sesuai dengan pustaka data NIST dan mekanisme yang diperkirakan pada pola fragmentasi dapat dilihat pada **Lampiran C.**

Hasil analisis GC-MS yang diperoleh menunjukkan bahwa produk reaksi A.1.2. konversi furfural sebesar 1,075% sedangkan produk B.1.2 konversi furfural sebesar 0,834%. Selektivitas furfural alkohol yang dihasilkan pada produk A.1.2 sebesar 38,697% sedangkan pada produk B.1.2 sebesar 50,226%. Selektivitas furfural alkohol pada produk A.1.2 lebih kecil dibandingkan produk B.1.2 Hal ini dikarenakan pada kadar lebih banyak logam Ni yang digunakan sehingga reaksi hidrogenasi pada senyawa furfural lebih optimal untuk memutus ikatan C=O aldehid pada furfural menjadi C-OH.

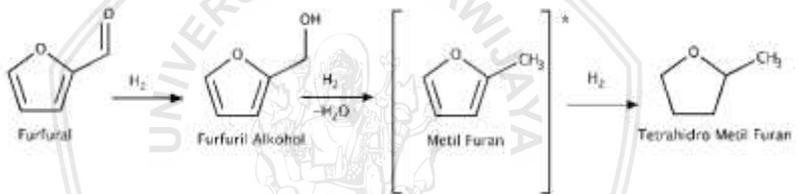
Berdasarkan penelitian Rifani (2017) menggunakan katalis CuAZ melaporkan bahwa pada kadar logam 10CuSZ memiliki luas permukaan 80,401 m<sup>2</sup>/g sedangkan pada 15CuSZ luas permukaan menjadi 31,058 m<sup>2</sup>/g. Penurunan permukaan katalis disebabkan oleh partikel logam berhasil tersebar di katalis pengemban AZ di permukaan katalis dan masuk ke dalam pori AZ sehingga menyumbat area mesopori dan memblok area mikropori pada AZ [38]. Penurunan permukaan katalis diharapkan efektifitas dari katalis akan bertambah karena logam yang ditambahkan mempengaruhi laju reaksi di dalam katalis [39].

#### 4.5. Pengaruh lama waktu reaksi

Hasil analisis GC-MS menunjukkan senyawa-senyawa yang telah ditabulasi pada **Tabel 4.7.** yang disajikan pada **Lampiran D.3.3** untuk produk B.1.2 dan **Lampiran D.3.5** untuk produk B.3.1. Perkiraan jalur reaksi produk B.1.2 dan B.3.1 ditampilkan pada **Gambar 4.4.**

**Tabel 4.7.** Data hasil GC-MS produk hidrogenasi dengan waktu reaksi 2 Jam dan 4 jam pada suhu 170°C

Puncak	Kode Produk	Waktu Retensi (menit)	Pola Fragmentasi (m/z)	% Area	Perkiraan Senyawa
1	B.1.2	5,175	96, 95, 39	99,166	
	B.3.1	5,358		88,386	<b>Furfural</b>
2	B.1.2	5,627	98, 81, 53, 41	0,444	
	B.3.1	5,689		2,193	<b>Furfuryl Alkohol</b>
3	B.1.2	-	86, 71, 43, 27	-	
	B.3.1	6,138		0,554	<b>Tetrahidro Metil Furan</b>



**Gambar 4. 3.** Jalur reaksi produk B.1.2 dan B.3.1

Karakterisasi GC-MS yang dilakukan pada produk B.1.2 dengan lama waktu reaksi 2 jam dan B.3.1 dengan lama waktu reaksi 4 jam diperoleh puncak baru pada kromatogram produk B.3.1. Puncak 1 dan 2 pada produk B.1.2 dan B.3.1 dengan m/z 96 dan 98 memiliki kemiripan massa relatif dan pola fragmentasi dengan senyawa yang tertera pada **Tabel 4.7** yang dapat dilihat pada **Lampiran D.3.3** untuk produk B.1.2 dan **Lampiran D.3.5** untuk produk B.3.1. Pada puncak 3 hanya terdapat pada produk B.3.1 dengan m/z 86 memiliki kemiripan massa relatif dan pola fragemntasi dengan tetrahidro metil furan (86 g/mol) yang dapat dilihat pada **Lampiran D.3.5**. Mekanisme pola fragmentasi dari puncak 1-4 dapat dilihat pada **Lampiran C**.

repository.ub.ac.id

Hasil analisis GC-MS diperoleh konversi furfural pada produk B.1.2 sebesar 0,834% sedangkan pada produk B.3.1 sebesar 11,614%. Selektivitas terhadap furfural alkohol yang dihasilkan sebesar 50,226% (B.1.2) dan sebesar 18,882% (B.3.1). Pada lama waktu reaksi 4 jam (B.3.1) menghasilkan senyawa baru yaitu tetrahidro metil furan. Semakin lama waktu reaksi yang digunakan maka reaksi hidrogenasi berlangsung bertahap dengan hidrogenasi furfural menjadi furfural alkohol dengan pemutusan ikatan C=O sehingga furfural alkohol yang dihasilkan semakin sedikit.

Reaksi selanjutnya yaitu hidrogenolisis senyawa furfural alkohol menjadi metil furan dan mengalami hidrogenasi kembali dengan terbentuknya senyawa tetrahidro metil furan dengan pemutusan ikatan C=C alkena. Hasil yang diperoleh tidak terbentuk metil furan, hal ini dimungkinkan senyawa metil furan mengalami hidrogenasi menjadi tetrahidro metil furan sehingga senyawa yang dihasilkan hanya furfural alkohol dan tetrahidro metil furan. Berdasarkan penelitian Fulajatrova (2015) melakukan reaksi hidrogenasi menggunakan katalis Pd-Cu/MgO melaporkan pada suhu 80°C dengan variasi waktu reaksi 100 menit, 110 menit dan 140 menit menghasilkan selektivitas terhadap produk alkohol semakin menurun dengan bertambahnya waktu reaksi [40].

#### 4.6. Energi Pemutusan Ikatan

Reaksi hidrogenasi furfural menjadi furfural alkohol dapat dipandang salah satunya sebagai reaksi adisi yang melibatkan pemutusan ikatan rangkap gugus karbonil dan pemutusan ikatan tunggal dalam senyawa hidrogen. Kinetika reaksi tersebut dapat dikaitkan dengan variabel termodinamika seperti energi aktivasi melalui persamaan Arrhenius. Energi tersebut sebanding dengan energi pemutusan ikatan (*bond dissociation energy, BDE*) gugus fungsi yang terlibat dalam reaksi. Metode DFT dapat digunakan untuk mendeskripsikan perubahan energi pemutusan ikatan pada suatu senyawa secara kuantitatif akibat kehadiran logam katalis.

Konfigurasi molekul yang diperoleh dari piranti lunak *open-source* Avogadro memiliki panjang ikatan dan sudut antar molekul

yang berasal dari nilai rata-rata yang diperoleh dari eksperimen. Nilai tersebut bersifat umum dan tidak spesifik untuk tiap molekul. Di sisi lain, molekul menghabiskan sebagian besar waktunya dengan konfigurasi yang memiliki energi elektronik paling rendah (stabil) sehingga optimasi geometri merupakan langkah awal dalam proses perhitungan energi.

Untuk kompleks furfural dengan logam Ni, jarak optimum antara kedua spesies diperoleh melalui perhitungan energi sebagai fungsi jarak antara atom O pada gugus karbonil furfural dengan atom Ni. Hasil perhitungan ditunjukkan pada **Gambar 4.5**.

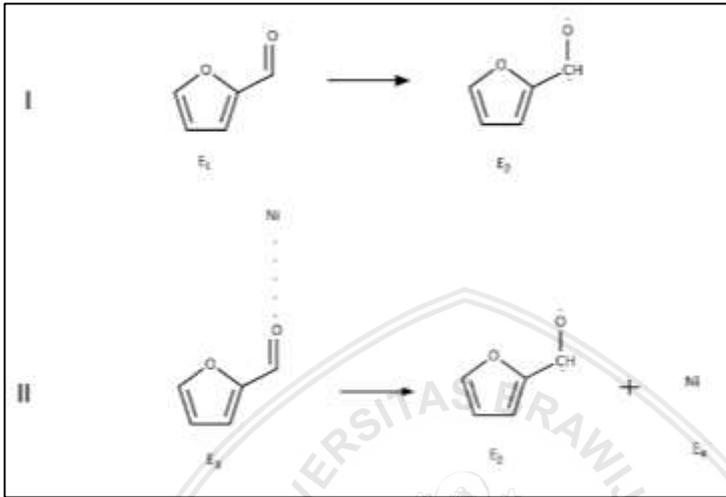


**Gambar 4. 4** Energi elektronik kompleks furfural-Ni sebagai fungsi dari jarak  $r$ , antara atom O dan Ni

Grafik energi pada gambar di atas menunjukkan bahwa kurva “ikatan” memiliki lembah minimum pada jarak 1.75 Å. Jarak ini kemudian digunakan untuk proses optimasi geometri kompleks furfural-Ni.

Energi elektronik molekul dihitung dengan metode DFT dengan basis B3LYP. Basis ini umum digunakan untuk menyelidiki sifat sistem yang melibatkan reaksi katalitik [34]. Skema reaksi untuk

mendeskripsikan energi pemutusan ikatan ditunjukkan pada **Gambar 4.6**. Energi elektronik yang diperoleh untuk masing-masing molekul dan radikal yang terlibat dirangkum pada **Lampiran G**.



**Gambar 4. 5** Skema reaksi pemutusan ikatan

Pengaruh katalis Ni terhadap energi pemutusan ikatan pada gugus karbonil furfural ditunjukkan pada **Tabel 4.8**.

**Tabel 4. 8.** Energi pemutusan ikatan menggunakan DFT

Skema	BDE (hatree)
I	114,526
II	72,930

Hasil perhitungan DFT menunjukkan bahwa pemutusan ikatan C=O pada furfural menjadi C-O radikal memerlukan energi sebesar 114,526 hatree. Kehadiran katalis Ni mengakibatkan energi pemutusan ikatan C=O...Ni menjadi C-O radikal dan atom Ni turun menjadi 72,930 hatree. Hal ini menunjukkan bahwa pemutusan ikatan rangkap pada gugus karbonil furfural lebih mudah terjadi dengan kehadiran katalis Ni, sehingga mempermudah berlangsungnya reaksi hidrogenasi. Penelitian Sithisa (2011) melaporkan perhitungan DFT

menggunakan permukaan logam Cu bahwa atom oksigen pada karbonil dengan jarak 2.0-2.1 Å merupakan interaksi yang kuat antara atom oksigen dengan permukaan logam Cu. Hasil interaksi tersebut diperoleh bahwa meningkatnya energi total dari molekul yang diserap akan melemahkan ikatan aromatik [8]. Penelitian Li (2014) melaporkan bahwa disosiasi teradsorpsi pada Raney Ni mudah untuk menjenuhkan ikatan C=C alkena, ikatan C=C furan dan C=O aldehyd [41]. Hasil perhitungan yang diperoleh dari penelitian dengan katalis Ni ini sejalan dengan kedua laporan mengenai katalis Cu tersebut.



## BAB V

### KESIMPULAN

#### 5.1. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

1. Semakin tinggi suhu reaksi yang digunakan, konversi furfural semakin meningkat, sedangkan selektivitas furfural alkohol yang dihasilkan semakin menurun karena adanya pembentukan produk samping. Kemudian, semakin lama waktu reaksi yang digunakan, konversi furfural yang dihasilkan semakin meningkat, sedangkan selektivitas terhadap furfural alkohol semakin menurun. Suhu reaksi hidrogenasi 170°C dan 200°C diperoleh konversi furfural sebesar 0,834% dan 7,699% dengan selektivitas terhadap furfural alkohol sebesar 50,226% dan 21,678%. Penggunaan variabel waktu reaksi 2 jam dan 4 jam diperoleh konversi furfural 0,834% dan 11,614% dengan selektivitas terhadap furfural alkohol sebesar 50,226% dan 18,882%.
2. Semakin banyak kadar logam Ni yang digunakan dapat menyebabkan konversi furfural menurun sedangkan selektivitas furfural alkohol akan semakin meningkat. Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dengan variasi kadar logam Ni 10% dan 15% diperoleh konversi furfural sebesar 1,075% dan 0,834% dengan selektivitas furfural alkohol yang di dapatkan sebesar 38,697% dan 50,226%.
3. Perhitungan DFT menunjukkan bahwa katalis Ni memerlukan energi yang lebih rendah dalam proses pemutusan ikatan rangkap gugus karbonil pada furfural daripada tanpa katalis Ni, sehingga dengan adanya katalis Ni pemutusan ikatan rangkap gugus karbonil lebih mudah.

#### 5.2. Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya yaitu melakukan reaksi hidrogenasi senyawa furfural pada suhu lebih rendah dengan waktu reaksi yang lebih lama agar menghasilkan selektivitas furfural alkohol yang lebih tinggi.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] M. Audemar dkk., "Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol in the Presence of a Recyclable Cobalt/SBA-15 Catalyst," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 11, hlm. 1885–1891, Jun 2015.
- [2] M. Qian, J. Xue, S. Xia, Z. Ni, J. Jiang, dan Y. Cao, "Decarbonylation And Hydrogenation Reaction Of Furfural On Pd/Cu (111) Surface," *J. Fuel Chem. Technol.*, Vol. 45, No. 1, Hlm. 34–42, 2017.
- [3] M. Möller dan U. Schröder, "Hydrothermal Production Of Furfural From Xylose And Xylan As Model Compounds For Hemicelluloses," *Rsc Adv.*, Vol. 3, No. 44, Hlm. 22253, 2013.
- [4] Á. O'driscoll, J. J. Leahy, dan T. Curtin, "The Influence Of Metal Selection On Catalyst Activity For The Liquid Phase Hydrogenation Of Furfural To Furfuryl Alcohol," *Catal. Today*, Vol. 279, Hlm. 194–201, Jan 2017.
- [5] M. Manikandan, A. K. Venugopal, K. Prabu, R. K. Jha, dan R. Thirumalaiswamy, "Role of surface synergistic effect on the performance of Ni-based hydrotalcite catalyst for highly efficient hydrogenation of furfural," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 417, hlm. 153–162, Jun 2016.
- [6] X. Zhang, T. Wang, L. Ma, Q. Zhang, X. Huang, dan Y. Yu, "Production of cyclohexane from lignin degradation compounds over Ni/ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> catalysts," *Appl. Energy*, vol. 112, hlm. 533–538, Des 2013.
- [7] D. V. Hernandez dkk., "Furfuryl Alcohol from Furfural Hydrogenation Over Copper Supported on SBA-15 Silica Catalyst," *J. Mol. Catal. Chem.*, hlm. 106–113, 2014.
- [8] S. Sitthisa, Tawan Sooknoi, Yaguang Ma, Perla B. Balbuena, dan Daniel E. Resasco, "Kinetics and Mechanis of Hydrogenation on Furfural on Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts," *Elsevier*, vol. 277, hlm. 1–13, 2011.
- [9] T. Middleton, "Central District Of California, Western Division."
- [10] C. Wyman, R. D. Stephen, W. B. John, V. Liisa, dan E. Michael, "Hydrolysis of Cellulose and Hemicellulose," Jan 2005.
- [11] Kristopher R. Enslow dan Alexis T. Bell, "The Kinetics of Brønsted Acid-Catalyzed Hydrolysis of Hemicellulose Dissolved

- in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride,” *R. Soc. Chem.*, hlm. 10028–10036, 2012.
- [12] M. S. Kim, F. S. H. Simanjuntak, S. Lim, J. Jae, J.-M. Ha, dan H. Lee, “Synthesis of alumina–carbon composite material for the catalytic conversion of furfural to furfuryl alcohol,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 52, hlm. 59–65, Agu 2017.
- [13] S. Mariyah Ulfa dan I. Nur Pramesti, “Katalis Bifungsional Ni/MgO untuk Reaksi Kondensasi dan Hidrogenasi Furfural dalam Satu Tahap Menghasilkan Senyawa Turunan Alkana C8–C13,” *Nat.-B*, vol. 3, no. 2, hlm. 135–142, Okt 2015.
- [14] A. Maki, Hajek J., Salmi T., dan Murzin D. Y., “Chemoselective Hydrogenation of Carbonyl Compounds over Heterogenous Catalyst,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 292, hlm. 1–49, 2005.
- [15] P. Sangeetha, Nagaraja B. M., Shanthi K., Rao K., dan Narayanan S., “Vapour Phase Hydrogenation of Furfural over Palladium Supported Catalysts,” *Catal. Soc. India*, vol. 8, hlm. 52–63, 2009.
- [16] W. Gong dkk., “Highly Selective Liquid-Phase Hydrogenation of Furfural over N-doped carbon Supported Metallic Nickel Catalyst Under Mild Conditions,” *J. Mol. Catal.*, 2016.
- [17] G. J. P. Carmen dkk., “Gas-Phase Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Cu/ZnO Catalysts,” *J. Mol. Catal.*, hlm. 107–115, 2016.
- [18] A. Mandalika, L. Qin, T. K. Sato, dan T. Runge, “Integrated biorefinery model based on production of furans using open-ended high yield processes,” *Green Chem.*, vol. 16, no. 5, hlm. 2480–2489, 2014.
- [19] S. P. Pratama, S. M. Ulfa, dan E. D. Iftitah, “Studi Reaksi Hidrogenasi Terhadap Furfural Menggunakan Katalis Ni/T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *J. Ilmu Kim. Univ. Brawijaya*, vol. 2, no. 1, hlm. pp–358, 2014.
- [20] A. B. Merlo, V. Virginia, Jose F. R., dan Monica L. Cassela, “Bimetallic PtSn Catalyst for the Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol in Liquid-Phase,” *Catal. Commun.*, hlm. 1665–1669, 2009.
- [21] Deruane dan et al, “Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing,” *Kluwer Acad. Publ.*, hlm. 13–69, 2002.

- [22] F. J.L., "Metal Oxide: Chemistry And Applications Chemical Industries," CRC Press, 2010.
- [23] S. Surapas dan Daniel E. Resasco, "Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni," Springer, hlm. 784–791, 2011.
- [24] H. Li, H. Luo, L. Zhuang, W. Dai, dan M. Qiao, "Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalysts," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 203, no. 1–2, hlm. 267–275, Sep 2003.
- [25] R. Margayu, "Produksi Furfural dari Bonggol Jagung," Institut Teknologi Bandung, Bandung, 2008.
- [26] I. Chorkendorff dan J. W. Niemantsverdriet, "Concepts of Modern Catalyst and Kinetics," WILEY-VCH Verl. GmbH Co KgaA, 2003.
- [27] Z. . Chen, M. Walter, Gibson, dan H. Huapeng, "High Definition X-Ray Fluorescence: Principles and Techniques," Hindawi Publ. Corp., 2008.
- [28] S. Z. Hussain dan M. Khushnuma, "GC-MS: Principle, Technique and its Application in Food Science," *Univ. Agric. Sci. Technol. Kashmir*, hlm. 116–126, 2014.
- [29] Fessenden, *Kimia Organik*. Jakarta: Erlangga, 2006.
- [30] R. M. Silverstein, Webster F.X, dan Kiemle D.J., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, vol. 7th Edition. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- [31] B. D. Lade, S. P. Anita, M. P. Hariprasad, S. K. Ankit, dan K. H. Kushal, "A Comprehensive Working, Principles and Applications of Thin Layer Chromatography," *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, 2014.
- [32] Jens K. Norskov, Frank Abild-Pedersen, Felix Studt, dan Thomas Bligaard, "Density Function Theory in SurFACE Chemistry and Catalysis," *PNAS*, vol. 108, hlm. 937–943, Jan 2011.
- [33] Arnadottir L., Stuve EM, dan Jonsson H., "Adsorption of Water Monomer and Cluster on Platinum(111) Terrace and Related Steps and Kinks," *Surf Sci*, vol. 604, hlm. 1978–1986, 2010.
- [34] L. Piela, "Chasing Correlation Dragon: Density Functional Theory (DFT)," *Ideas Quantum Chem. Second Ed.*, hlm. 663–717, 2014.

- [35] Marlene C. Morris dkk., *Standart X-Ray Diffraction Powder Patterns*. Washington, DC: National Measurement Laboratory, 1981.
- [36] X. Zhang, Tiejun Wang, Longlong Ma, Qi zhang, Xiaoming Huang, dan Yuxiao Yu, "Production of cyclohexane from lignin degradation compounds over Ni/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts," Elsevier, hlm. 533-538, 2013.
- [37] N. Merat, C. Godawa, dan A. Gaset, "High selective production of tetrahydrofurfuryl alcohol: Catalytic hydrogenation of furfural and furfuryl alcohol," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 48, no. 2, hlm. 145-159, Apr 2007.
- [38] A. Rifani, *Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO) Senyawa Fenol Menggunakan Katalis Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>*. Universitas Brawijaya, 2017.
- [39] H. . Fogler, *Element of Chemcial Reaction Engineering*. Ann Arbor: The University of Michigan, 1992.
- [40] katarina Fulajtarova, Tomas Sotak, Milan Hronec, Ivo Vavra, dan Edmund Dobrocka, "Aqueous Phase Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol Over Pd-Cu Catalyst," *Appl. Catal. A*, hlm. 78-85, 2015.
- [41] Y. Li, H. Xiaoming, Tiejun Wang, Longlong Ma, dan Qing Zhang, "Application of Raney Ni and Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Two-setp Hydrogenation of Difurfurylidene Acetone to Long-chain Alkanes," *Energy Procedia*, hlm. 2412-2415, 2014.