

Studi Reaksi Konversi Katalisis 2-Propanol Menggunakan Katalis dan Pendukung Katalis γ -Al₂O₃

Widajanti Wibowo^{1 *}, Sunardi², Indra Yulia³

*Departemen Kimia Fakultas Matematik dan Pengetahuan Alam
Universitas Indonesia, Kampus Depok, Depok 16424*

Presented at Symposium and Congress of MKICS 2007, 18-19 April 2007, Semarang, Indonesia

Abstract

Katalis padatan basa belum digunakan secara luas bila dibandingkan dengan penggunaan katalis padatan asam, meskipun katalis padatan basa secara efisien juga mampu berperan dalam reaksi-reaksi seperti alkilasi, kondensasi, isomerisasi dan lain-lain. Pada penelitian ini dilakukan studi reaksi konversi katalisis 2-propanol menggunakan katalis padatan basa Mg-Al-Hidrotalsit dan katalis padatan superbasa γ -Al₂O₃-NaOH-Na yang dibandingkan dengan katalis γ -Al₂O₃. Reaksi katalisis dilakukan dalam fase gas dengan variasi suhu dari 175°C sampai suhu 300°C, menggunakan katalis seberat 3 gram. Produk reaksi katalisis dianalisis dengan kromatografi gas, yang dirangkai secara on-line dengan reaktor katalisis. Propilen dan aseton merupakan produk-produk primer reaksi konversi yang mudah bereaksi lebih lanjut menghasilkan produk-produk sekunder yang stabil. Katalis γ -Al₂O₃ hanya mengkonversi 2-propanol menjadi propilen, karena sifat dasarnya tidak cukup kuat untuk mendorong reaksi dehidrogenasi 2-propanol menjadi aseton. Katalis Mg-Al-hidrotalsit mengkonversi hampir 100% 2-propanol menjadi propilen pada suhu 175°C dan menghasilkan aseton paling banyak pada 225°C dengan konversi produk sebesar 53,36 %, sedangkan dengan katalis superbasa γ -Al₂O₃-NaOH-Na diperoleh konversi aseton sebesar 66,0% pada 225°C. Produk-produk sekunder hasil konversi 2-propanol dengan katalis Mg-Al-hidrotalsit secara batch diidentifikasi dengan GC-MS dan diperoleh senyawa yang dominan adalah 4-metil-2-pentanol dan 3,3,5-trimetil sikloheksanol. © 2007 CREC UNDIP. All rights reserved.

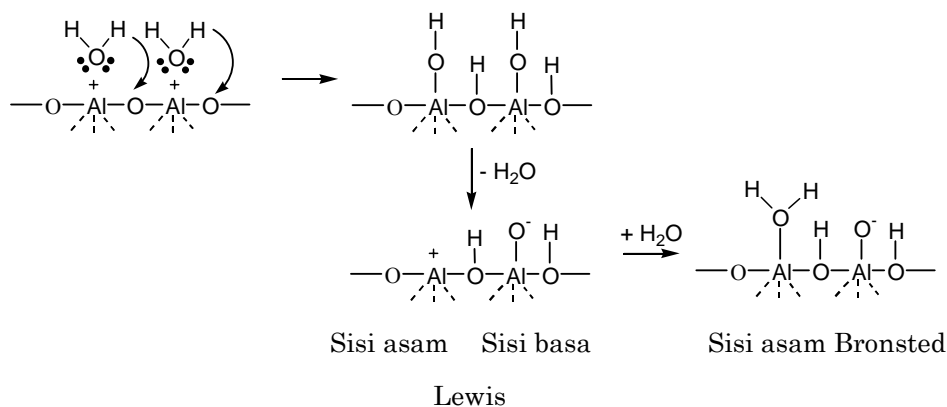
Keywords: : konversi katalisis 2-propanol ; γ -Al₂O₃ ; katalis basa Mg-Al Hidrotalsit; katalis superbasa γ -Al₂O₃-NaOH-Na

Pendahuluan

γ -Alumina banyak dipakai sebagai katalis maupun pendukung katalis dalam reaksi dehidrasi dan dehidrogenasi alkohol. Keaktifan dan kereaktifan katalis heterogen ditentukan oleh beberapa faktor, antara lain adalah luas permukaan katalis padatan, volum dan besarnya pori serta distribusi sisi aktif. Alumina dan terutama γ -Alumina banyak digunakan sebagai

katalis dan pendukung katalis, karena selain memiliki luas permukaan yang besar (150-300 m²/g) juga memiliki sisi aktif yang bersifat asam dan basa. Sisi aktif ini dihasilkan dari pelepasan molekul air dari permukaan alumina sebagai berikut :

**) Corresponding Author. Telp/Fax : (021)7270027/7863432
E-mail address: wyanti@ui.edu (Widajanti Wibowo)*



Reaksi dehidrasi katalisis alkohol primer menggunakan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat menghasilkan senyawa eter dan alkena^(1,2). Pencampuran 3% berat TiO_2 pada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ meningkatkan keasaman katalis, sehingga mampu meningkatkan kereaktifan dan selektivitas katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pada konversi metanol menjadi dimetil eter sampai 100% dan pada konversi etanol menjadi dietil eter hanya 42,85%⁽³⁾. Penelitian ini mempelajari reaksi konversi katalisis alkohol sekunder, yaitu 2-propanol dengan menggunakan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan dibandingkan dengan katalis Mg-Al-hidrotalsit dan katalis superbasa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH-Na}$, karena reaksi dehidrogenasi alkohol sekunder menjadi keton terjadi dengan katalis yang bersifat basa⁽⁴⁾.

Hidrotalsit tergolong pada senyawa hidroksida dua lapisan yang bermuatan positif. Muatan positif ini merupakan hasil pertukaran sebagian kation M^{2+} dengan kation M^{3+} dan diseimbangkan oleh anion penyeimbang dalam lapisan antara, seperti CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- . Pemanasan pada suhu tinggi (kalsinasi) menyebabkan hidrotalsit kehilangan molekul air dan terbentuk oksida MO dan M_2O_3 dengan sisi basa lemah (gugus OH^-), sisi basa sedang (pasangan M-O) dan sisi basa kuat (O^{2-}). Kebasaan katalis hidrotalsit, seperti Mg-Al-hidrotalsit tergantung pada perbandingan molar $\text{Al}/\text{Al}+\text{Mg}$ dan makin banyak kandungan MgO , maka makin bersifat basa.

Katalis padatan superbasa memiliki kekuatan kebasaan yang lebih besar dari $\text{H} = 26$ ($\text{H} = \text{Hammett}$). Beberapa oksida alkali dan alkali tanah menunjukkan sifat sebagai superbasa dan penambahan logam alkali akan menghasilkan sisi basa yang lebih kuat. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang ditambah dengan padatan NaOH dan dilanjutkan dengan padatan logam Na akan menghasilkan katalis padatan superbasa dengan $\text{H} > 37$ ⁽⁵⁾.

Bahan dan Metode Penelitian

A. Pembuatan Katalis

Penelitian ini menggunakan kawat Al murni (kemurnian $> 99\%$) sebagai sumber aluminium, yang dilarutkan dalam larutan asam sulfat untuk memperoleh $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dan dilarutkan dalam larutan asam nitrat untuk memperoleh $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dibuat dari larutan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1,6 M dengan menambahkan larutan NH_4OH 6,4 M tetes demi tetes sambil diaduk untuk memperoleh gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ pada pH 9-10. Gel yang terbentuk kemudian didiamkan (*aging*) dalam botol polipropilen pada suhu 40°C selama 96 jam dan dilanjutkan pada suhu 80°C selama 96 jam. Padatan kemudian disaring, dicuci sampai bebas dari ion SO_4^{2-} . Padatan dibentuk menjadi pellet, dikeringkan pada suhu 120°C selama 24 jam untuk memperoleh boehmite. Boehmite dikalsinasi pada suhu 550°C selama 18 jam untuk memperoleh $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Katalis Mg-Al-hidrotalsit dengan perbandingan mol $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 0,25$ dibuat dengan mencampurkan larutan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1,5 M dan larutan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1,5 M dalam perbandingan mol 3:1, kemudian ditambahkan secara perlahan dengan buret sambil diaduk ke dalam campuran larutan Na_2CO_3 1 M dengan larutan NaOH dalam perbandingan mol 3:1 sampai terbentuk gel yang homogen. pH larutan dipertahankan pada pH = 13. Gel yang terbentuk kemudian didiamkan (*aging*) pada suhu 65°C selama 18 jam, disaring dan dicuci dengan aquades sampai netral. Padatan dibuat menjadi bentuk pellet, dikeringkan pada suhu 80°C selama 12 jam dan kemudian dikalsinasi pada suhu 450°C selama 18 jam.

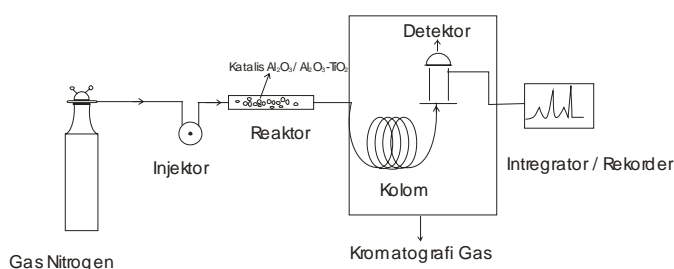
Katalis superbasa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH-Na}$ disiapkan dari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dimana 8 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ direaksikan dengan 1,2 g padatan NaOH pada 300°C dalam labu bulat leher dua dengan dialiri gas N_2 dan diaduk selama 3 jam, setelah itu ditambahkan 0,32 g logam Na sambil diaduk

selama 1 jam.

Katalis yang diperoleh dikarakterisasi dengan metode XRD dan ditentukan keasamannya berdasarkan banyaknya amonia yang teradsorpsi.

Uji reaksi katalisis

Uji reaksi katalisis dilakukan dengan menghubungkan reaktor katalitik secara on-line dengan peralatan kromatografi gas (Gambar 1). Untuk mengetahui produk lain yang terbentuk, dilakukan juga reaksi katalisis dalam reaktor gelas secara batch dan produk cairan yang ditampung dianalisis dengan GC-MS.



Gambar 1 : Diagram alir kromatografi gas on-line dengan reaktor reaksi katalisis.

Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi katalis

Analisis XRD boehmite (Gambar 2) menunjukkan terbentuknya struktur kristal yang cukup baik, bila dibandingkan dengan difraktogram hasil kalsinasi boehmite menjadi γ - Al_2O_3 (Gambar 3). γ - Al_2O_3 termasuk dalam kelompok alumina transisi yang memiliki butiran kristal yang sangat halus, sehingga seringkali menghasilkan difraksi seperti struktur kristal amorf.

Difraktogram Mg-Al-hidrotalsit (Gambar 4) menunjukkan keberadaan MgO yang tidak terkristalisasi dengan baik, seperti terlihat pada $2\theta = 35,020$; $43,130$ dan $63,81$, sedangkan difraksi Mg-Al-hidrotalsit masih terlihat pada $2\theta = 11,46$; $22,97$; $60,62$.

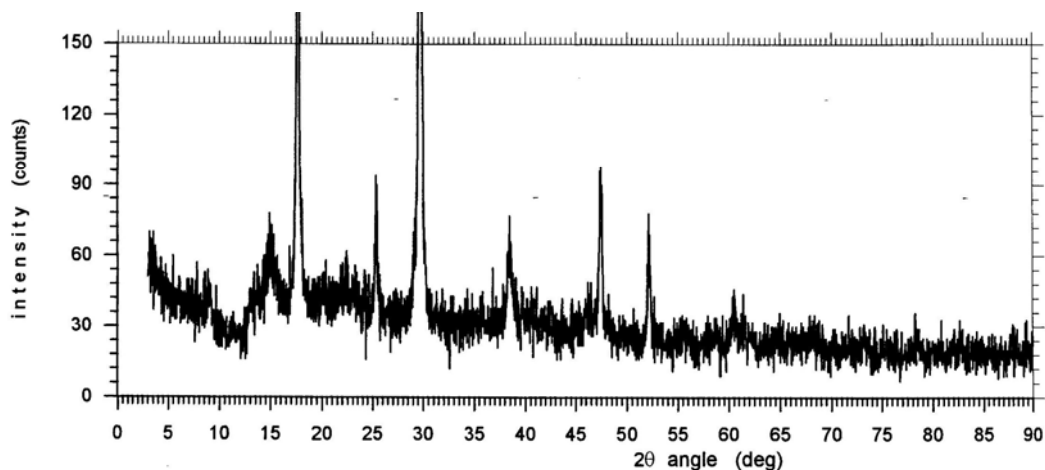
Uji keasaman katalis γ - Al_2O_3 dan Mg-Al-hidrotalsit menghasilkan banyaknya amonia yang diadsorpsi oleh masing-masing katalis sebesar $0,0914$ g/g alumina dan $0,0381$ g/g hidrotalsit, yang menunjukkan bahwa katalis padatan basa Mg-Al-hidrotalsit masih memiliki sifat asam.

B. Hasil uji reaksi katalisis 2-propanol

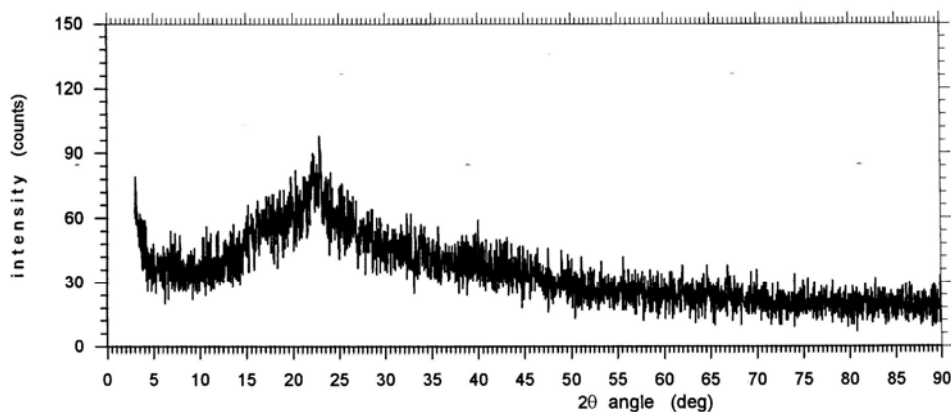
Reaksi katalisis 2-propanol dengan katalis asam menghasilkan propilen melalui reaksi dehidrasi, sedangkan dengan katalis basa menghasilkan aseton melalui reaksi dehidrogenasi dengan mekanisme seperti terlihat pada Gambar 5 dan 6.

Reaksi katalisis 2-propanol menggunakan katalis γ - Al_2O_3 , Mg-Al-hidrotalsit dan superbasa γ - Al_2O_3 -NaOH-Na dilakukan dengan variasi suhu dari 175°C sampai 300°C dan gas N_2 sebagai pembawa uap 2-propanol. Produk reaksi dianalisis menggunakan kromatografi gas on-line dengan hasil seperti terlihat pada Tabel 1.

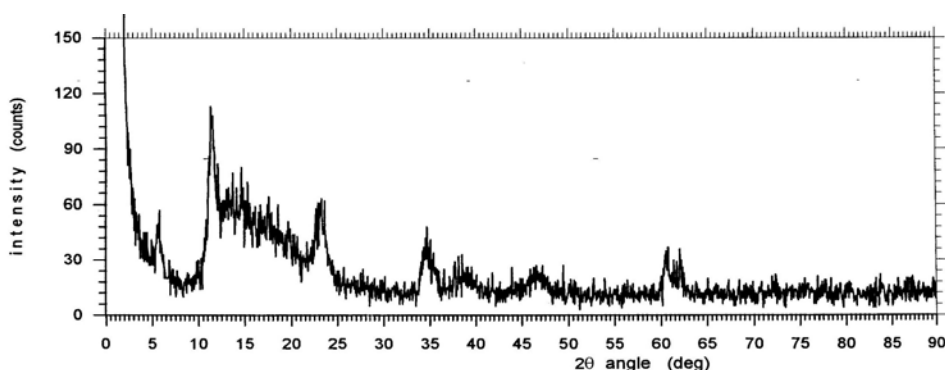
Sifat basa katalis γ - Al_2O_3 tidak cukup kuat untuk mendorong terjadinya reaksi dehidrogenasi 2-propanol menjadi aseton. Sisi asam γ - Al_2O_3 cenderung memacu reaksi dehidrasi, sehingga pada suhu 275°C - 300°C hampir 100% 2-propanol terkonversi menjadi propilen. Katalis Mg-Al-hidrotalsit dengan rasio mol $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 0,25$ masih memiliki sifat asam dan mengkonversi 2-propanol pada suhu rendah, yaitu pada 175°C hampir 100% menjadi propilen dan konversi 2-propanol menjadi aseton terbesar dihasilkan pada 225°C sebanyak 53,36%.



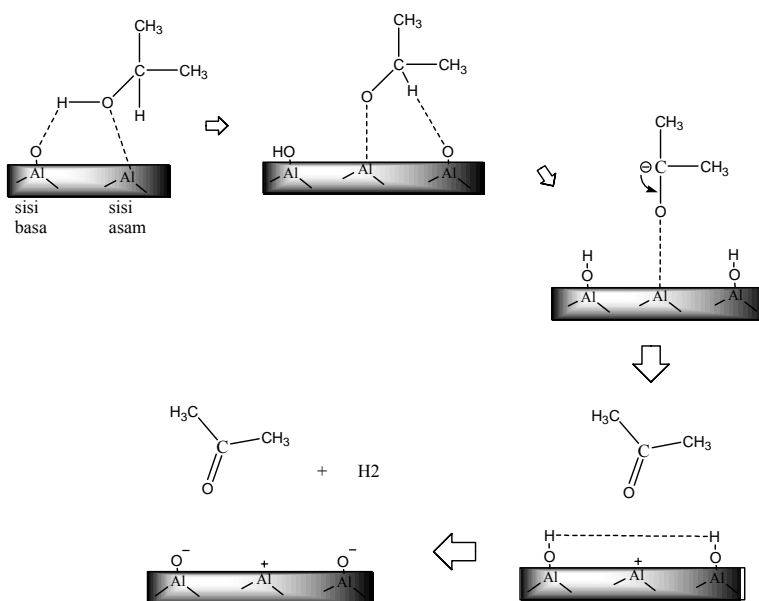
Gambar 2 : Difraktogram boehmite



Gambar 3 : Difraktogram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



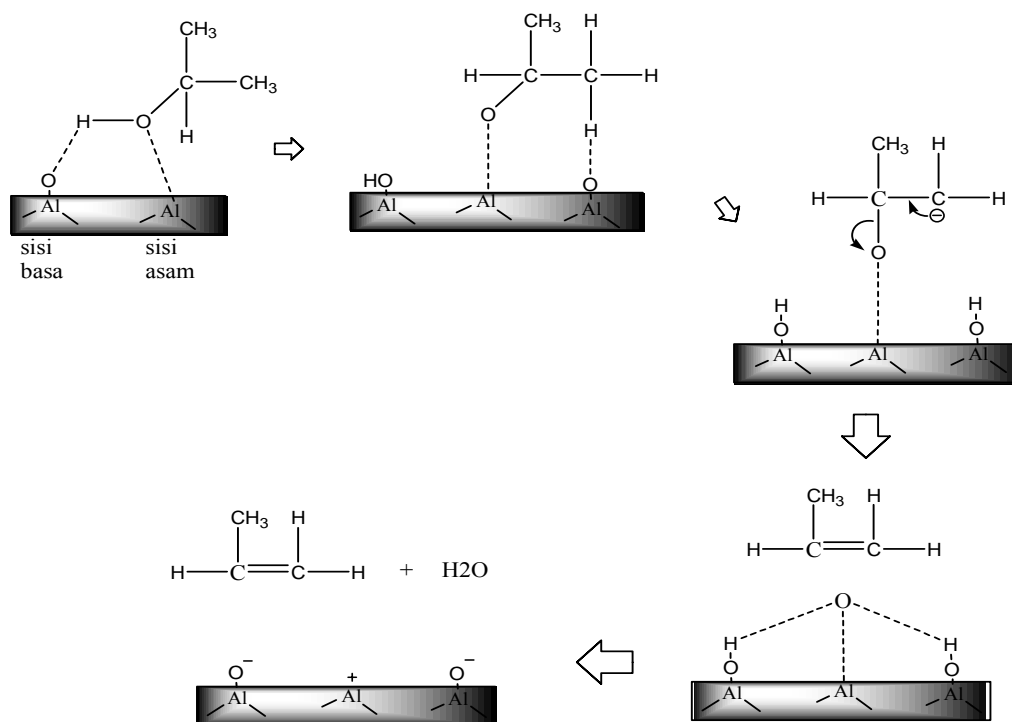
Gambar 4 : Difraktogram Mg-Al-hidrotalsit



Gambar 5 : Reaksi dehidrogenasi 2-propanol menjadi aseton

Propilen dan aseton adalah produk-produk primer yang tidak stabil dari hasil konversi katalisis 2-propanol secara dehidrasi dengan katalis asam dan secara dehidrogenasi dengan katalis basa, sedangkan 3,3,5-trimetil sikloheksanol dan 4-metil-2-pentanol merupakan produk-produk sekunder yang stabil ⁽⁴⁾. Produk primer aseton akan saling bereaksi melalui reaksi kondensasi aldol membentuk senyawa-senyawa

intermediet mesitil oksida (4-metil-3-penten-2-on), phoron dan isophoron, yang kemudian bereaksi dengan 2-propanol menjadi 3,3,5-trimetil sikloheksanol, sedangkan 4-metil-2-pentanol dihasilkan dari reaksi mesitil oksida dengan 2-propanol menurut mekanisme reaksi seperti pada Gambar 7.



Gambar 6 : Reaksi dehidrasi 2-propanol menjadi propilen.

Tabel 1 : Persentasi produk hasil konversi 2-propanol menggunakan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Mg-Al-hidrotalsit dan

Suhu (°C)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				Mg-Al-hidrotalsit				$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH-Na}$		
	aseton	propilen	2-propanol sisa	Lain-lain	aseton	propilen	2-propanol Sisa	Lain-lain	aseton	2-propanol sisa	Lain-lain
175	0	7,69	14,07	78,24	0	99,00	0	1,00	0	56,96	43,04
200	0	2,74	28,51	68,75	12,59	12,05	7,57	79,84	17,40	43,01	39,50
225	0	7,48	17,94	74,58	53,36	5,65	18,80	27,84	66,00	3,67	30,33
250	0	15,62	2,85	81,53	14,31	2,75	10,58	75,11	0	13,33	66,67
275	0	97,05	1,01	1,94	5,04	3,33	0	94,96	0	0	100
300	0	98,95	0,99	0,06	0	5,58	4,73	95,27	0	0	100

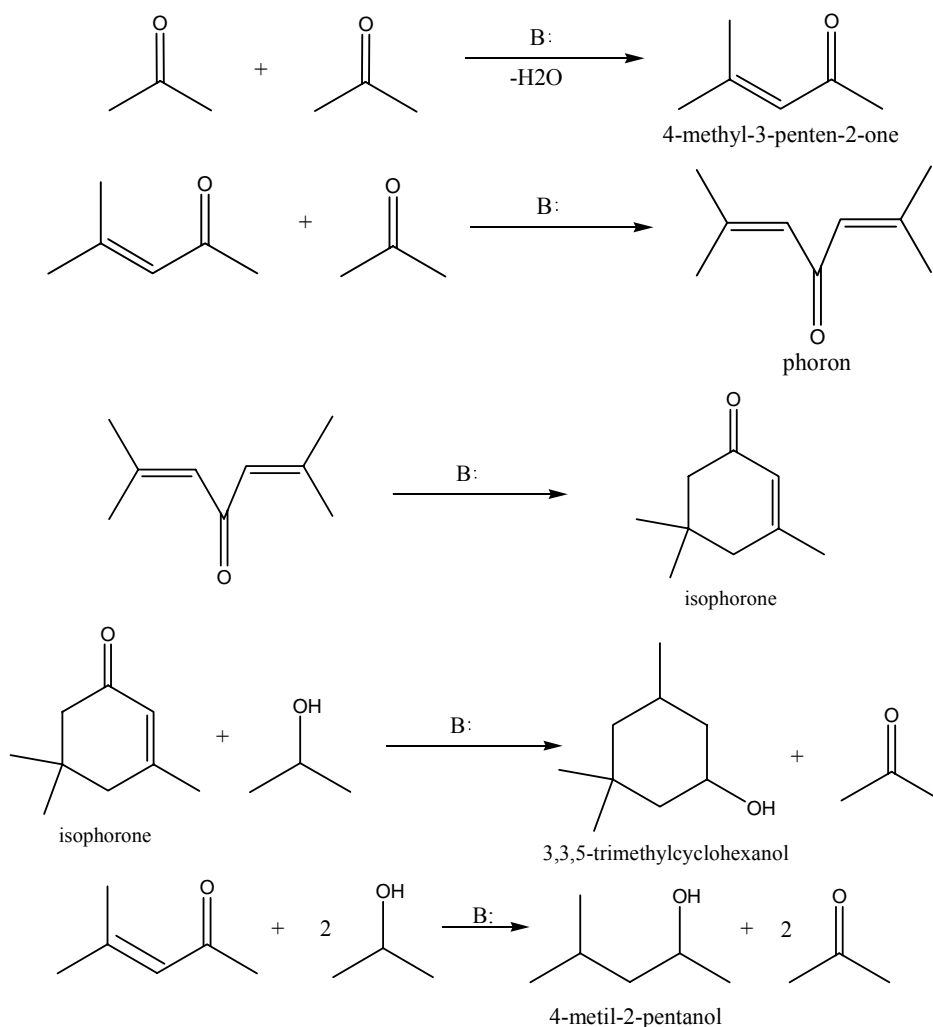
Kedua produk yang stabil ini teridentifikasi pada analisis GC-MS hasil reaksi konversi 2-propanol menggunakan *batch reactor* dengan katalis Mg-Al-hidrotalsit, dimana diperoleh produk terbanyak adalah 4-metil-2-pentanol dan 3,3,5-trimetil sikloheksanol.

Katalis superbasa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH-Na}$ memiliki kerapatan elektron yang lebih tinggi pada sisi basanya dibandingkan kerapatan elektron pada sisi basa katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan Mg-Al-hidrotalsit. Menurut G. Suzukamo (1987), penambahan logam Na menyebabkan kerapatan elektron oksigen permukaan yang lebih besar pada sisi basa O^{2-} (Al-O-Na) dibandingkan pada sisi basa OH^- (Al-O-H). Sisi basa kuat ini

meningkatkan kereaktifan katalis untuk reaksi dehidrogenasi 2-propanol menjadi aseton dengan hasil konversi 66,0% pada 225°C dan konversi 100% menjadi produk-produk sekunder yang stabil pada 275°C.

Kesimpulan

Reaksi konversi katalisis 2-propanol tergantung pada derajat keasaman/kebasahan katalis yang digunakan. Produk-produk primer yang bereaksi lebih lanjut adalah propilen dan aseton, masing-masing dihasilkan dari reaksi dehidrasi menggunakan katalis asam dan reaksi dehidrogenasi menggunakan katalis basa. Produk-produk reaksi sekunder yang stabil hanya



Gambar 7: Mekanisme reaksi mesitil oksida dengan 2-propanol

diidentifikasi dari hasil reaksi secara batch menggunakan katalis Mg-Al-hidrotalsit dan ditemukan produk yang dominan adalah 4-metil-2-pentanol dan 3,3,5-trimetil sikloheksanol.

Daftar Pustaka

1. Shi, Buchang, B.H. Davis (1995), "Alcohol Dehydration : Mechanism of Ether Formation Using an Alumina Catalyst", *J. of Catalysis*, 157, 359-367.
2. Di Cosimo, J.I. et al. (1998), "Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides", *J. of Catalysis*, 178, 499-510.
3. Eka Putri, D. (2006), "Studi Perbandingan Reaksi Katalitik Dehidrasi Alkohol dengan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ yang Diuji Menggunakan Kromatografi Gas ON-Line", Karya Utama Sarjana Kimia, Depok, FMIPA-UI.
4. Corma, A., V. Fornes, F. Rey, (1994), "Hydrotalcites as Base Catalysts : Influence of the Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol", *J. of Catalysis*, 148, 205-212.
5. Suzukamo, G., M. Fukao, T. Hibi, K. Tanaka, K. Chikaishi, (1987), *Preparation and Application of Solid Superbase Catalyst*.