

**SINTESIS KATALIS Ru@C-TiO₂ DAN UJI AKTIVITASNYA TERHADAP
HIDROGENASI KATALITIK ASAM LEVULINAT**

ATINA SABILA AZZAHRA

NIM. 2220834320019



**PROGRAM STUDI MAGISTER TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK
UNIVERSITAS LAMBUNG MANGKURAT BANJARBARU**

2024

**SINTESIS KATALIS Ru@C-TiO₂ DAN UJI AKTIVITASNYA TERHADAP
HIDROGENASI KATALITIK ASAM LEVULINAT**

ATINA SABILA AZZAHRA

NIM. 2220834320019

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar

MAGISTER TEKNIK

Program Studi S2 Teknik Kimia

PROGRAM STUDI MAGISTER TEKNIK KIMIA

FAKULTAS TEKNIK

UNIVERSITAS LAMBUNG MANGKURAT BANJARBARU

2024

LEMBAR PENGESAHAN

TESIS PROGRAM STUDI S-2 TEKNIK KIMIA

Sintesis Katalis Ru@C-TiO₂ dan Uji Aktivitasnya terhadap Hidrogenasi Katalitik
Asam Levulinat

oleh

Atina Sabila Azzahra (NIM 2220834320019)

Telah dipertahankan di depan Tim Penguji pada 30 Mei 2024 dan dinyatakan

LULUS

Komite Penguji:

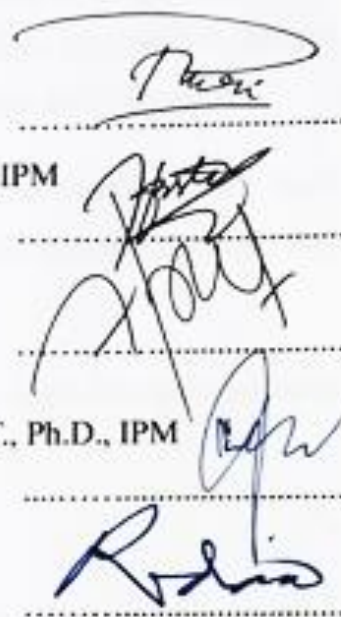
Ketua : Primata Mardina, S.T., M.Eng., Ph.D
NIP 198103242006042002

Anggota 1 : Ir. Hesti Wijayanti, S.T., M.Eng., Ph.D., IPM
NIP 198005292005012003

Anggota 2 : Dr. Abubakar Tuhuloula, S.T., M.T
NIP 197508202005011001

Pembimbing Utama : Prof. Ir. Iryanti Fatyasari Nata, S.T., M.T., Ph.D., IPM
NIP 197501132000032003

Pembimbing Pendamping : Prof. Rodiansono., S.Si., M.Si., Ph.D
NIP 197304112000121001



Banjarbaru, Juni 2024
diketahui dan disahkan oleh:

Wakil Dekan Bidang Akademik
Fakultas Teknik ULM,

Dr. Mahmud, S.T., M.T.
NIP 197401071998021001

Koordinator Program Studi
S-2 Teknik Kimia

Prof. Dr. Ir. Agus Mirwan, S.T., M.T
NIP 197608192003121001

PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Saya yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Atina Sabila Azzahra
NIM : 2220834320019
Program Studi : Magister Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Perguruan Tinggi : Universitas Lambung Mangkurat
Judul Tesis : **“Sintesis Katalis Ru@C-TiO₂ dan Uji Aktivitasnya terhadap Hidrogenasi Katalitik Asam Levulinat”**

Menyatakan dengan sebenarnya bahwa Tesis yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambil alihan tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai tulisan atau pikiran saya sendiri, kecuali dicantumkan sebagai kutipan/acuan dan dicantumkan dalam daftar pustaka.

Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan tesis ini hasil jiplakan, plagiat maupun manipulasi, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Demikian pernyataan ini saya buat dalam keadaan sehat dan tanpa paksaan dari siapapun.

Banjarbaru, Mei 2024

Yang membuat pernyataan



Atina Sabila Azzahra

NIM 2220834320019

RINGKASAN

Atina Sabila Azzahra. 2024. Sintesis Katalis Ru@C-TiO₂ dan Uji Aktivitasnya terhadap Hidrogenasi Katalitik Asam Levulinat. Pembimbing: Prof. Ir. Iryanti Fatyasari Nata, S.T., M.T., Ph.D; Prof. Rodiansono, S.Si., M.Si., Ph.D.

Meningkatnya kebutuhan energi, pertumbuhan populasi dan industrialisasi, berkurangnya sumber daya energi fosil, dan untuk menekan efek gas rumah kaca, telah mendorong pencarian sumber-sumber energi alternatif seperti biomassa lignoselulosa dan asam lemak. Salah satu turunan biomassa lignoselulosa yang banyak dikaji adalah asam levulinat (LA) yang telah dapat dikonversi menjadi γ -valerolaktona (GVL), 1,4-pentanadiol (1,4-PDO), 2-pentanol (2-PeOH), dan 2-butanol (2-BuOH). 2-BuOH, alkohol sekunder empat karbon (C₄H₁₀O), telah digunakan sebagai aditif untuk bensin dan makanan, bahan baku industri farmasi dan kosmetik, hingga kandidat *biofuel* yang paling menjanjikan. Secara industri, 2-BuOH diproduksi dari bahan minyak bumi propilena melalui reaksi multistap (dehidrogenasi-hidroformulasi-hidrogenasi) menggunakan katalis yang berbeda, pelarut, dan bahan baku. Oleh karena itu, perlu dikembangkan katalis dan metode reaksi yang efektif untuk sintesis 2-BuOH, lebih selektif dan dampak negatif yang paling kecil terhadap lingkungan. Dalam penelitian ini telah disintesis katalis berbasis rutenium terembankan dan aplikasinya untuk reaksi hidrogenasi katalitik senyawa turunan biomassa LA dalam sistem reaktor batch.

Penelitian ini dilakukan di laboratorium, dibagi menjadi dua kegiatan utama; *pertama*, sintesis dan karakterisasi katalis, dan *kedua*, reaksi hidrogenasi katalitik senyawa turunan biomassa LA. Katalis disintesis menggunakan metode kopresipitasi-hidrotermal dari bahan baku TiCl₄, glukosa, dan RuCl₃ dalam reaktor autoklaf teflon-stainless steel pada temperatur 150 °C selama 24 jam, dan dilanjutkan dengan proses aktivasi menggunakan gas H₂ pada temperatur 300-500 °C sehingga dihasilkan katalis rutenium terembankan pada titanium terdoping karbon (disingkat Ru@C-TiO₂). Katalis hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, HR-TEM, adsorpsi N₂ (BET), NH₃-TPD, adsorpsi piridina, dan H₂-TPR. Reaksi hidrogenasi katalitik LA dilakukan dalam reaktor batch TAIATSU menggunakan katalis hasil sintesis pada temperatur 100-200 °C, tekanan awal H₂ 2-4 MPa, dengan waktu reaksi sampai 4 jam.

Hasil karakterisasi XRD katalis Ru@C-TiO₂ menunjukkan bahwa adanya seri puncak yang tajam pada $2\theta = 25,3^\circ, 37,8^\circ, 43,9^\circ, 48,0^\circ, 54,0^\circ, 55,1^\circ, 62,7^\circ$ yang sesuai dengan puncak TiO₂ fase rutil teramati dengan baik. Satu puncak difraksi yang melebar pada $2\theta = 19^\circ-20^\circ$ yang identik dengan karbon amorf, sedangkan logam Ru terlihat pada $2\theta = 44,02^\circ$ yang sesuai dengan Ru (101). Ukuran partikel merata Ru nanopartikel untuk katalis Ru@C-TiO₂ (2%b/b) yang direduksi pada temperatur 400 °C dan 500 °C, berturut-turut 2,4 nm dan 4,1 nm. Katalis Ru@C-TiO₂ (2%b/b) memiliki luas permukaan spesifik BET (S_{BET}) 42.98 m².g⁻¹, total hidrogen terjerap (dari data H₂-TPR) 5.61 mmol.g⁻¹, dan total situs asam (dari data NH₃-TPD) 198.7 μ mol.g⁻¹. Katalis berbasis logam Ru terembankan menghasilkan jumlah produk GVL (>90%) pada 100-140 °C, 3 MPa H₂, 3 jam. Reaksi hidrogenasi

katalitik LA pada temperatur 160-200 °C menghasilkan produk 2-BuOH dan 2-PeOH, sedangkan GVL berkurang sejalan dengan kenaikan temperatur. Produk 2-BuOH tertinggi (87%) diperoleh pada temperatur reaksi 200 °C, 3 MPa H₂, 3 jam menggunakan katalis Ru@C-TiO₂(2%b/b). Pembentukan produk target 2-BuOH dari LA menggunakan katalis Ru@C-TiO₂ diduga lebih dominan dipengaruhi oleh aspek termodinamika (temperatur reaksi) dibanding aspek kinetika sebagaimana ditunjukkan oleh profil reaksi secara keseluruhan. Menariknya, katalis Ru@C-TiO₂ dapat diambil dan digunakan ulang tanpa proses reaktivasi dengan konversi LA 100% dan produk 2-BuOH turun menjadi 52% setelah reaksi pengulangan empat kali.

SUMMARY

Atina Sabila Azzahra. 2024. Synthesis of Ru@C-TiO₂ Catalyst and Its Activity Test for The Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid. Supervisor: Prof. Ir. Iryanti Fatyasari Nata, S.T., M.T., Ph.D; Prof. Rodiansono, S.Si., M.Si., Ph.D.

The increasing of energy demand, the growth of population and industrialization, the depletion of fossil-based energy sources, and in order to the diminishing of greenhouse effect, have encouraged the exploration of alternative energy sources such as lignocellulosic biomasses and fatty acids. One of the widely studied lignocellulosic biomass derivatives is levulinic acids (LA), which can be converted to γ -valerolactone (GVL), 1,4-pentanediol (1,4-PDO), 2-pentanol (2-PeOH), and 2-butanol (2-BuOH). 2-BuOH, a four-carbon secondary alcohol (C₄H₁₀O), has been used as an additive for gasoline and food, a raw material for the pharmaceutical and cosmetic industries, and the most promising biofuel candidate. Industrially, 2-BuOH has been produced from petroleum-based propylene through a multi-stage reaction (dehydrogenation-hydroformulation-hydrogenation) using different catalysts, solvents, and reagents. Therefore, it is necessary to develop the effective catalysts and reaction methods for the synthesis of 2-BuOH that more selective and less negative impact on the environment. In this research work, the supported ruthenium-based catalysts have been synthesized and applied to the catalytic hydrogenation of biomass-derived LA in a batch reactor system.

This research was conducted in the laboratory, deviding into two main activities; *first*, the synthesis and characterization of catalysts, and *second* catalytic hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. The catalyst was synthesized using the hydrothermal coprecipitation method from the raw materials TiCl₄, glucose, and RuCl₃.xH₂O in a Teflon-stainless steel autoclave reactor at 150 °C for 24 hours, followed by the activation with H₂ gas at 300-500 °C to produce ruthenium supported on carbon-doped titanium (denoted as Ru@C-TiO₂). The synthesized catalysts were characterized by means of XRD, HR-TEM, N₂-adsorption (BET), NH₃-TPD, pyridine adsorption, and H₂-TPR. The catalytic hydrogenation reaction of LA was conducted in a TAIATSU batch reactor system at temperature of 130-200 °C, initial H₂ pressure of 2-4 MPa, and for 3-5 h.

The results of XRD characterization of Ru@C-TiO₂ catalysts showed that a series sharp diffraction peaks at $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 43.9^\circ, 48.0^\circ, 54.0^\circ, 55.1^\circ, 62.7^\circ$, which can be attributed to TiO₂ rutile phases were clearly observed. A broad diffraction peak at $2\theta = 19-20^\circ$ are recognized as amorphous carbon, meanwhile metallic Ru species was observed at $2\theta = 44.02^\circ$ which can be designed as Ru (101) phase. The average particle sizes of the Ru@C-TiO₂ (2%wt) catalysts reduced with H₂ at 400 °C and 500 °C were 2.4 nm and 4.1 nm, respectively. The Ru@C-TiO₂ (2%wt) exhibited a BET specific surface area (S_{BET}) of 42.98 m².g⁻¹, a total hydrogen uptake (derived from H₂-TPR) of 5.61 mmol.g⁻¹, and a total acid sites (derived from NH₃-TPD) of 198.7 μ mol NH₃.g⁻¹. The supported Ru-based catalysts afforded high yield of GVL (>90%) at 100-140 °C, 3.0 MPa H₂ after 3 h. The catalytic hydrogenation of LA at 160-200 °C produced 2-BuOH and 2-PeOH,

meanwhile the GVL decreased as the reaction temperature was increased. The highest yield of 2-BuOH (87%) was achieved over Ru@C-TiO₂ (2%wt) catalysts at 200 °C, 3.0 MPa H₂, 3 h. The formation of targeted product 2-BuOH from LA using the Ru@C-TiO₂ catalyst may be dominantly affected by the thermodynamic rather than the kinetics, as indicated by the overall reaction profiles. Interestingly, the Ru@C-TiO₂ catalyst was reusable and 100% conversion of LA was maintained with significant decrease of 2-BuOH yield (52%) after the fourth reaction runs.

RIWAYAT HIDUP PENULIS



Penulis lahir di Banjarmasin, tanggal 6 Juni 1998. Anak pertama dari bapak Akhmad Bayhaqie, S.T., M.T dan ibu Almh. Syarifah Milyannoor, S.Pd. Penulis mulai menempuh pendidikan sekolah dasar di Madrasah Diniyah Islamiyah Muhammadiyah Banjarmasin pada tahun 2004 dan menyelesaikan sekolah dasar pada tahun 2010 dari SD Muhammadiyah Muara Teweh. Melanjutkan pendidikan di MTs Sahid Islamic Boarding School Bogor hingga tahun 2013 dan melanjutkan pendidikan ke SMKN 1 Martapura hingga tahun 2016. Penulis menempuh pendidikan Sarjana di Program Studi Kimia FMIPA ULM Banjarbaru pada tahun 2016-2021 sebelum melanjutkan pendidikan di Program Studi Magister Teknik Kimia FT ULM pada tahun 2022.

Selama masa kuliah S-2 Teknik Kimia penulis bekerja sebagai Asisten Riset di Laboratorium Material Anorganik dan Katalisis FMIPA ULM, selain itu penulis juga aktif sebagai Fasilitator Beasiswa Etos ID untuk wilayah Banjarmasin yang saat itu masih berada dibawah naungan Lembaga Pendidikan Insani Dompot Dhuafa. Penulis dapat dihubungi melalui email: atinazza.aa@gmail.com.

ATINA SABILA AZZAHRA

PRAKATA

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, karena dengan rahmat dan karunia-Nya penulisan laporan tesis yang berjudul **“Sintesis Katalis Ru@C-TiO₂ dan Uji Aktivitasnya Terhadap Hidrogenasi Katalitik Asam Levulinat”** ini dapat diselesaikan dengan baik. Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Prof. Ir. Iryanti Fatyasari Nata, S.T., M.T., Ph.D selaku pembimbing utama yang telah memberikan dukungan moral, membimbing dan meluangkan banyak waktu selama proses penelitian hingga penyusunan naskah laporan ini dapat diselesaikan.
2. Prof. Rodiansono, S.Si., M.Si. Ph.D selaku pembimbing pendamping yang telah memberikan dukungan dana, bahan-bahan, fasilitas penelitian, membimbing, penyusunan laporan dan meluangkan waktu serta memberikan pemahaman yang banyak selama ini.
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Agus Mirwan, S.T., M.T selaku Ketua Program Studi Magister Teknik Kimia dan Ibu Ir. Hesti Wijayanti, S.T., M.Eng., Ph.D selaku Sekretaris Program Studi Magister Teknik Kimia yang telah memberikan banyak bantuan selama masa perkuliahan.
4. Ibu Primata Mardina, S.T., M.Eng., Ph.D, Ibu Ir. Hesti Wijayanti, S.T., M.Eng., Ph.D, dan Bapak Dr. Abubakar Tuhuloula, S.T., M.T. selaku dosen penguji atas saran dan masukannya untuk perbaikan dalam penyusunan laporan tesis.
5. Seluruh dosen Program Studi Magister Teknik Kimia yang telah memberikan banyak ilmu yang bermanfaat bagi penulis selama masa perkuliahan.
6. Teman – teman grup riset *“Inorganic Material and Catalysis”* yang telah banyak memberikan dukungan dan saran dalam banyak kesempatan diskusi.
7. Keluarga, rekan mahasiswa PSMTK 2022, adik-adik Etos ID Banjarmasin, dan sahabat yang telah banyak membantu dan memberikan dukungan, doa serta semangat kepada penulis.

Penulis menyadari bahwa penulisan laporan ini masih belum sempurna, sehingga kritik dan saran yang bersifat membangun sangat diharapkan. Akhir kata, penulis berharap semoga laporan ini dapat bermanfaat bagi pembaca.

Banjarbaru, Mei 2024

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN	iii
RINGKASAN	iv
SUMMARY	vi
RIWAYAT HIDUP PENULIS	viii
PRAKATA	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR GAMBAR	xiv
I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	5
1.5 Hipotesis	6
1.6 Luaran Penelitian	7
II. TINJAUAN PUSTAKA	9
2.1 Dasar Teori	9
2.1.1 Katalis Heterogen Logam Transisi.....	9
2.1.2 Pengemban Katalis	12
2.1.3 Reaksi Hidrogenasi Asam Levulinat	15
2.1.4 Senyawa Turunan Biomassa: 2-Butanol	18
2.1.5 Deaktivasi dan Regenerasi Katalis	20
III. METODE PENELITIAN	22
3.1 Waktu, Tempat dan Objek Penelitian	22
3.1.1 Waktu Penelitian	22
3.1.2 Tempat Penelitian	22
3.1.3 Objek Penelitian	22
3.2 Peralatan dan Bahan Penelitian	22

3.2.1	Peralatan Penelitian	22
3.2.2	Bahan Penelitian	23
3.3	Variabel dan Batasan Penelitian	23
3.3.1	Variabel Penelitian	23
3.3.2	Batasan Penelitian	23
3.4	Prosedur Penelitian	24
3.4.1	Sintesis Pengemban	24
3.4.2	Sintesis Katalis	25
3.4.3	Reaksi Hidrogenasi Asam Levulinat	27
3.4.4	Analisis Reaktan dan Produk Reaksi	28
3.4.5	Pembuatan Kurva Standar dan Perhitungan	29
3.4.6	Regenerasi Katalis	30
3.4.7	Investigasi Rute Reaksi	31
3.5	Karakterisasi Katalis Ru@C-TiO ₂	32
3.5.1	Difraksi Sinar-X (XRD)	32
3.5.2	Mikroskopi Transmisi Elektron (TEM)	32
3.5.3	Adsorpsi dan Desorpsi Gas N ₂ Metode <i>Brunauer-Emmet-Teller</i> (BET)	32
3.5.4	Desorpsi Amonia pada Temperatur Terprogram (NH ₃ -TPD)	33
3.5.5	Adsorpsi Piridina	33
3.5.6	Reduksi pada Temperatur Terprogram dengan H ₂ (H ₂ -TPR)	34
IV.	HASIL DAN PEMBAHASAN	35
4.1	Hasil Karakterisasi Katalis Ru@C-TiO ₂	35
4.2	Reaksi Hidrogenasi Asam Levulinat	41
4.2.1	Skrining Katalis	41
4.2.2	Pengaruh Temperatur Reduksi Katalis	44
4.2.3	Pengaruh Temperatur Reaksi	45
4.2.4	Pengaruh Tekanan Awal Gas H ₂	47
4.2.5	Pengaruh Waktu Reaksi	48
4.3	Pengujian Kemampuan Penggunaan Kembali (<i>Reusability Test</i>) Katalis Ru@C-TiO ₂	51
V.	PENUTUP	54
5.1	Kesimpulan	54

5.2 Saran	55
DAFTAR PUSTAKA	56
LAMPIRAN	

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.1 Logam transisi sebagai katalis pada reaksi katalitik hidrogenasi - hidrogenolisis	10
4.1 Karakteristik permukaan katalis Ru@C-TiO ₂ hasil sintesis	38
4.2 Data H ₂ -TPR sampel katalis Ru@C-TiO ₂ (2%b/b)	38
4.3 Data NH ₃ -TPD dan ATR-IR piridina teradsorpsi pada katalis Ru@C-TiO ₂	40
4.4 Hasil reaksi hidrogenasi LA menggunakan katalis yang bervariasi	41
4.3 Pengaruh temperatur reduksi katalis Ru@C-TiO ₂	44
4.6 Reaksi katalitik variasi reaktan pada katalis Ru@C-TiO ₂	49

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Skema kemungkinan rute reaksi konversi LA menjadi 2-BuOH	16
3.1 Skematik Diagram Sintesis Pengemban C-TiO ₂	25
3.2 Skematik Diagram Sintesis Katalis Ru@C-TiO ₂	26
3.3 Skematik Reduksi Katalis Ru@C-TiO ₂	26
3.4 Reaktor batch TAIATSU Techno JAPAN with glass-fitted inside (Spesifikasi: 30 mL, 35 MPa, 300 °C) yang akan digunakan dalam reaksi hidrogenasi asam levulinat	27
3.5 Skematik Reaksi Hidrogenasi Asam Levulinat	28
3.6 Kromatogram GC hasil hidrogenasi asam levulinat	29
3.7 Skematik Proses Regenerasi Katalis Ru@C-TiO ₂	31
4.1 Pola XRD Ru@C-TiO ₂ dengan jumlah C yang berbeda terhadap TiO ₂	35
4.2 Analisis TEM katalis Ru@C-TiO ₂ dengan temperatur reduksi 400 °C dan 500 °C dengan perbesaran 50.000 kali	36
4.3 Profil adsorpsi-desorpsi N ₂ dan distribusi pori katalis Ru@C-TiO ₂	37
4.4 Profil H ₂ – TPR dan puncak dekonvolusinya	38
4.5 Profil NH ₃ – TPD dan puncak dekonvolusinya.....	39
4.6 Spektra ATR-IR piridina teradsorpsi pada sampel katalis Ru@C-TiO ₂	40
4.7 Pengaruh temperatur reaksi	45
4.8 Pengaruh tekanan awal gas H ₂	47
4.9 Pengaruh waktu reaksi	48
4.10 Skema kemungkinan alur reaksi hidrogenasi LA menjadi 2-BuOH	50
4.11 Uji kemampuan penggunaan berulang katalis Ru@C-TiO ₂	51
4.12 Pola XRD katalis Ru@C-TiO ₂ setelah uji ulang.....	35

