

Aktivitas Dan Selektivitas Katalis FeCl_3 , Al_2O_3 Dan $\text{FeCl}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ Pada Reaksi Asilasi Fenol[†]

Nuraningsih¹ dan Irmira Kris Murwani^{1,*}

¹Laboratorium Kimia Anorganik
Jurusan Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
Kampus ITS Keputih, Surabaya 60111

ABSTRAK

Dalam penelitian ini dipelajari asilasi fenol dengan asam asetat menggunakan katalis FeCl_3 , Al_2O_3 , dan $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Masing-masing katalis dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X, FT-IR dan luas permukaan spesifik katalis ditentukan dengan metode metilen biru. Reaksi asilasi dilakukan pada temperatur 70 °C selama 120 menit dengan perbandingan fenol : asam asetat = 1 : 10. Berdasarkan analisis HPLC diperoleh konversi fenol paling banyak menggunakan katalis FeCl_3 disusul Al_2O_3 dan $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Asilasi fenol dengan asam asetat menghasilkan asetofenon, fenil asetat dan produk lain.

Kata kunci : - selektivitas, konversi fenol, asilasi fenol, asam Lewis.

ABSTRACT

This research studied phenol asilation with acetic acid using FeCl_3 , Al_2O_3 , dan $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Each catalyst was characterized using X-ray diffractometer and FTIR. Specific surface area of the catalyst was determined by methylene blue method. Asilation reaction was conducted at temperature 70°C for 120 minutes and phenol:acetic acid ratio = 1:10. HPLC analysis showed that the highest phenol conversion was found using FeCl_3 catalyst followed by Al_2O_3 and $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Phenol asilation with acetic acid produced acetophenone, phenyl acetate and other products.

Keywords :- Selectivity, phenol convertion, phenol asilation, Lewis acid

PENDAHULUAN

Reaksi asilasi fenol secara luas banyak digunakan dalam industri kimia, parfum dan obat-obatan. Asilasi aromatik secara umum berlangsung dengan bantuan katalis asam Lewis. Hidroksiasetofenon merupakan produk aromatik yang paling menonjol.

Senyawa *para* hidroksiasetofenon (*p*-HAP) secara luas digunakan untuk sintesis aspirin dan parasetamol (4-asetoaminofenol), sedangkan *o*-HAP merupakan senyawa *intermediet* untuk menghasilkan 4-hidroksikumarin dan warfarin yang keduanya digunakan sebagai antikoagulan dalam terapi penyakit trombotik (Subba Rao, 1995).

Uji katalisis diawali dengan penentuan kondisi-kondisi optimum reaksi asilasi fenol dengan asam asetat sebagai agen asilasi. Pada penelitian ini diperoleh temperatur optimum dimana jumlah fenol yang terkonversi paling banyak terjadi pada temperatur 70 °C selama 120 menit reaksi berjalan. Kondisi ini kemudian digunakan untuk melakukan asilasi dengan menggunakan berbagai katalis hasil preparasi yaitu FeCl_3 , Alumina, $\text{FeCl}_3/\text{Alumina}$.

Perbandingan aktivitas katalis-katalis tersebut dapat diketahui berdasarkan analisis fenol dengan menggunakan HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), dimana besarnya fenol yang terkonversi dihitung dari jumlah fenol yang tersisa berdasarkan luas areanya. Penentuan selektivitas katalis dilakukan dengan KG-SM.

[†] Makalah ini disajikan pada Seminar Nasional Kimia IX, di Surabaya 24 Juli 2007

* Corresponding author, Cellphone : 08563116179,
e-mail : irmina@chem.its.ac.id

ALAT DAN BAHAN

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya beker gelas, labu ukur, gelas ukur, labu leher tiga, batang pengaduk, corong, kaca arloji, termometer, erlenmeyer, magnetik stirrer dan peralatan gelas lainnya. Adapun instrumen yang digunakan yaitu neraca analitik, oven, Spektrofotometer Difraksi Sinar-X, Spectronic UV-Vis Genesys 20, HPLC (High Performance Liquid Chromatography) SER No 37983, DTA-TGA Setsys - 1750, Spektroskopi FT-IR Shimadzu 8210 PC, dan Spektrometer GC-MS.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan pro analisis yaitu FeCl_3 , fenol, asam asetat, NaOH , metilen biru, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dan aquades.

PROSEDUR PENELITIAN

Pemurnian FeCl_3

FeCl_3 dimurnikan dengan rekristalisasi $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bubuk FeCl_3 dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X dengan sumber sinar $\text{Cu-K}\alpha$ pada daerah 2θ antara $10-100^\circ$ dan ditentukan luas permukaan spesifiknya dengan metode metilen biru. Selanjutnya bubuk FeCl_3 diaplikasikan sebagai katalis pada reaksi asilasi fenol.

Sintesis $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Sintesis Al_2O_3

Sebanyak 100 mL larutan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 2 M ditambahkan dengan 20 mL NaOH 3,125 M sehingga didapatkan larutan dengan pH 9 (Cotton, 1989). Residu koloid yang diperoleh dikeringkan dalam oven dengan suhu 125°C selama 24 jam. Padatan yang telah kering dianalisis dengan DTA-TGA untuk menentukan suhu kalsinasi pembentukan alumina. Berdasarkan hasil analisis, padatan dikalsinasi pada suhu 450°C untuk membentuk alumina. Luas permukaan spesifik alumina ditentukan dengan metode metilen biru.

Impregnasi FeCl_3 pada Al_2O_3

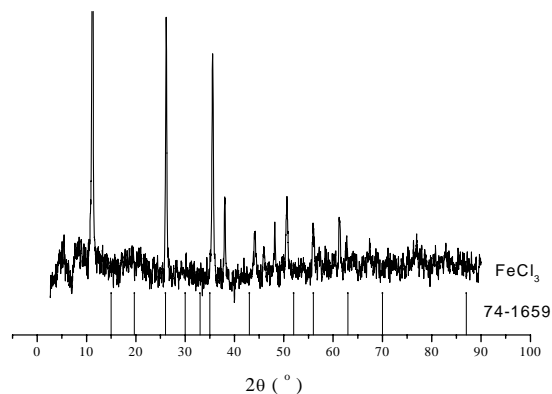
Larutan FeCl_3 0,3 M ditambahkan 0,2 g alumina sehingga terbentuk bubuk. Campuran diaduk dan dikeringkan dalam oven pada suhu 125°C selama 24 jam. Setelah kering, bubuk yang terbentuk dikalsinasi pada suhu 450°C selama 12 jam. Kemudian bubuk $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ tersebut dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X. Luas permukaannya ditentukan dengan metode metilen biru. Selanjutnya, katalis diaplikasikan pada reaksi asilasi fenol.

Uji Katalisis

Fenol direaksikan dengan asam asetat dan katalis pada kondisi optimum dengan perbandingan mol 1 : 10 : 0,01. Hasil asilasi kemudian dianalisis dengan menggunakan HPLC. Katalis yang digunakan FeCl_3 , Al_2O_3 , $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dilakukan pula reaksi asilasi fenol tanpa menggunakan katalis. Aktivitas katalis dapat dilihat dari konsentrasi fenol sisa hasil analisis HPLC (Subbarayan, 2005).

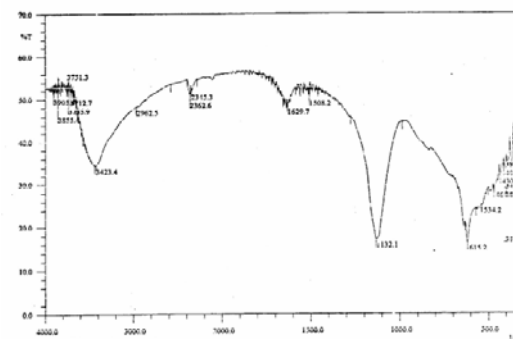
HASIL DAN PEMBAHASAN

Difraktogram FeCl_3 hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 1.



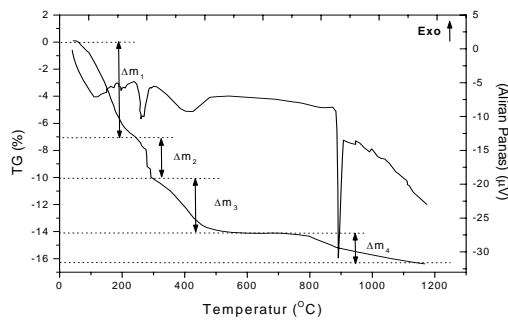
Gambar 1 : Difraktogram FeCl_3

Pada difraktogram Gambar 1 terlihat adanya puncak-puncak yang sesuai dengan database PCPDFWIN tahun 2001 JCPDS-International Centre For Diffraction Data dengan nomor PDF 74-1659 yang merupakan senyawa FeCl_3 yang memiliki struktur rhombohedral.



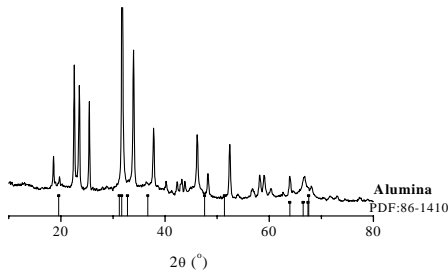
Gambar 2 : Spektra FT-IR FeCl_3

Pada spektra FT-IR FeCl_3 (Gambar 2) terdapat puncak pada $1/\lambda$ 1132 cm^{-1} , 462 dan 347 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi Fe-Cl. Dari hasil analisis inframerah tersebut dapat dikatakan bahwa dalam sampel terdapat ikatan Fe-Cl dan O-H.



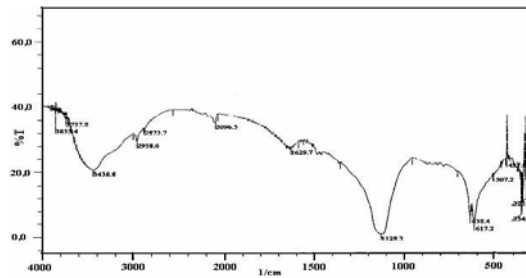
Gambar 3 : Termogram TGA dan DTA serbuk $\text{Al}(\text{OH})_3$

Empat buah puncak endotermik teramati pada kurva DTA ; pada sekitar suhu 100°C berkaitan dengan pelepasan air yang terikat secara fisis. Hal ini didukung dengan kurva TGA yang memperlihatkan pengurangan berat sampel sebesar 7,225 % (Δm_1), pada suhu $\pm 250^\circ\text{C}$ berkaitan dengan pelepasan gugus hidroksil dari $\text{Al}(\text{OH})_3$, yang didukung dengan pengurangan berat pada kurva TGA sebesar 2,782 % (Δm_2). Pada suhu $\pm 450^\circ\text{C}$ terjadi kehilangan berat sebesar 4,035 % (Δm_3), yang dimungkinkan oleh pelepasan air kristal, dan struktur alumina mulai terbentuk. Pada suhu $\pm 900^\circ\text{C}$ terjadi kehilangan berat sebesar 2,172 % (Δm_4), berkaitan dengan proses penataan ulang struktur alumina. Difraktogram alumina yang terbentuk diperlihatkan pada Gambar 4.



Gambar 4 : Difraktogram Alumina

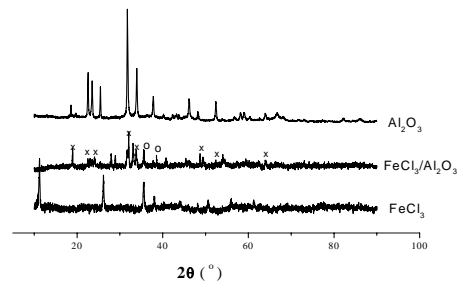
Dari difraktogram alumina nampak adanya puncak-puncak cukup tinggi pada 2θ : 31, 33 dan 52. Puncak-puncak pada 2θ ini cocok dengan puncak yang dimiliki oleh alumina pada database JCPDS-International Centre For Diffraction Data tahun 2001 dengan nomor PDF(Powder Diffraction File) 86-1410 yang mempunyai struktur monoklin.



Gambar 5 : Spektra FT-IR alumina

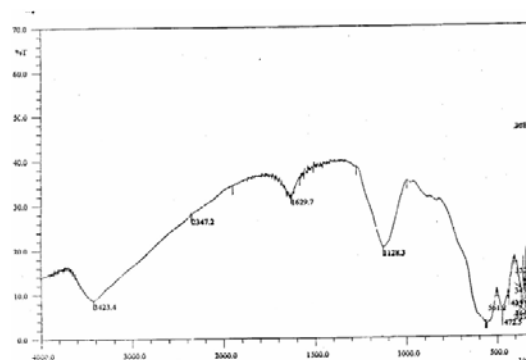
Ikatan O-H ditunjukkan pada bilangan gelombang 3423 dan 1629 cm^{-1} . Adanya vibrasi Al - O ditunjukkan oleh pita serapan pada $617,2\text{ cm}^{-1}$ dan pada $325,9\text{ cm}^{-1}$.

Karakterisasi katalis berpendukung ($\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) hasil sintesis dengan XRD menghasilkan difraktogram seperti yang disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6 : Difraktogram berbagai sampel

Puncak Al_2O_3 pada katalis berpendukung ditandai dengan (x) sedangkan puncak FeCl_3 ditandai dengan (o). Hasil karakterisasi ini menunjukkan bahwa hasil impregnasi katalis pada pendukung tidak mengubah puncak masing-masing sampel baik FeCl_3 maupun Al_2O_3 .



Gambar 7 : Spektra FT-IR $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

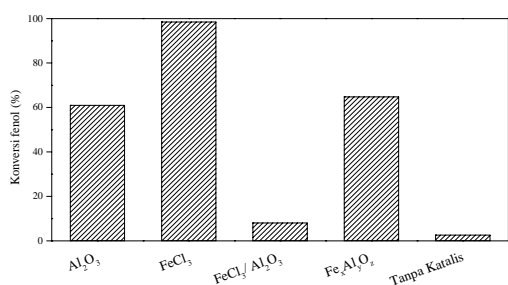
Keberadaan puncak-puncak dasar dari Al_2O_3 dan $FeCl_3$ dalam sampel $FeCl_3/Al_2O_3$ memperkuat dugaan bahwa tidak ada reaksi antara $FeCl_3$ dan Al_2O_3 .

Uji katalisis pada reaksi asilasi fenol

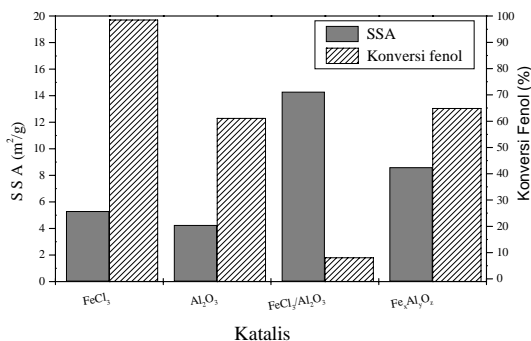
Penentuan temperatur optimum pada reaksi asilasi fenol dengan asam asetat sebagai agen asilasi dilakukan pada berbagai variasi temperatur diantaranya 50, 70, 90, 110 dan 130 °C. Hasil asilasi pada berbagai temperatur ini dianalisis dengan menggunakan HPLC untuk mengetahui kadar fenol yang masih tersisa dalam larutan.

Dari hasil analisis dengan HPLC diperoleh konversi fenol paling besar terdapat pada temperatur 70 °C. Tahap berikutnya dengan menggunakan temperatur optimum ini, dilakukan menggunakan temperatur optimum ini, dilakukan asilasi untuk menentukan waktu optimum reaksi. Pada tahap ini variasi waktu dilakukan pada 30, 60, 90 dan 120 menit.

Diperoleh waktu optimum dimana konversi fenol paling banyak terjadi pada waktu reaksi 120 menit. Selanjutnya kondisi optimum ini (70 °C dan waktu reaksi 120 menit) digunakan untuk asilasi dengan menggunakan berbagai katalis hasil preparasi. Konversi fenol yang diperoleh pada kondisi optimum dengan variasi katalis disajikan pada Gambar 8.



Gambar 8 : Konversi fenol pada 70 °C, 120 menit dengan berbagai katalis



Gambar 9 : Perbandingan antara luas permukaan dan konversi fenol dari katalis $FeCl_3$, Al_2O_3 , $FeCl_3/Al_2O_3$

Bila dibandingkan aktivitas katalis $FeCl_3$ dengan katalis $FeCl_3/Al_2O_3$, maka katalis tanpa pendukung menghasilkan prosentase konversi fenol yang lebih besar daripada katalis yang berpendukung. Penurunan aktivitas katalis ini dapat disebabkan karena tertutupnya sisi aktif katalis $FeCl_3$ oleh alumina. Hal ini dapat dimungkinkan karena luas permukaan alumina yang lebih kecil dibandingkan dengan katalis. Penutupan sisi aktif katalis ini dapat terjadi pada waktu pendispersian katalis dalam proses impregnasi. Karena sisi aktif katalis yang tertutup inilah maka hasil reaksi akan berkurang.

Tabel 1 : Jumlah mmol Fenol Terkonversi, Produk Asetofenon, Fenil Asetat dan Produk Lain.

No	Katalis	Fenol terkonversi	Selektivitas produk		
			Asetofenon	Fenil asetat	Produk lain
1	$FeCl_3$	19,71	-	3,15	16,56
2	Al_2O_3	12,22	10,17	0,78	1,27
3	$FeCl_3/Al_2O_3$	1,62	1,28	0,10	0,24
4	Tanpa katalis	0,55	-	0,10	0,44

KESIMPULAN

Dari penelitian, yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan :

1. Aktivitas katalis semakin besar dengan urutan $FeCl_3/Al_2O_3 < Al_2O_3 < FeCl_3$, yang ditunjukkan dengan meningkatnya konversi fenol.
2. Selektivitas asetofenon secara berurutan akan meningkat dengan bantuan katalis $FeCl_3/Al_2O_3$ dan Al_2O_3 . Sedangkan selektivitas katalis untuk produk fenil asetat dengan urutan $FeCl_3 > Al_2O_3 > FeCl_3/Al_2O_3$.
3. Diasumsikan peningkatan keasaman katalis sebanding dengan meningkatnya produk asetofenon dari hasil asilasi, urutan keasaman katalis adalah $FeCl_3/Al_2O_3 < Al_2O_3 < FeCl_3$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada :

1. Ibu Ratna Edianti, Ph.D sebagai Koordinator Laboratorium Kimia Anorganik FMIPA-ITS yang telah memberikan kesempatan bagi penulis untuk bekerja di laboratorium.
2. Seluruh rekan-rekan atas bantuan dan kebersamaannya.

DAFTAR PUSTAKA

- Adamson, 1994, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
- Beers, A.E.W, Nijhuis T.A., F. Kapteijn, A.Moulijn, 2001, Zeolite coated structures for the acylation of aromatics, *Catalysis Today*, vol. 48, hal. 279-284.
- Choudhary, V.R., Mantri, K., 2002, AlCl₃ - Grafted Si-MCM-41 Prepared by Reacting Anhydrous AlCl₃ with Terminal Si-OH Groups :An Active Solid Catalyst Benzilation and Acylation Reaction *Microporous and Mesoporous Material*, vol. 56, hal. 317-320.
- Cotton, F.A., 1989, *Kimia Anorganik Dasar*, Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta.
- Fortuny, A., Miro, C., Font, J., Fabregat, A., 1999, Three Phase Reactors for Environmental Remediation: Catalytic Wet Oxidation of Phenol Using Active Carbon, *Catalysis Today*, vol. 48, hal. 323 - 328.
- Kadgaonkar M.D., Laha S.C., Pandey R.K, 2004, Cerium-containing MCM-41 Materials as Selective Acylation and Alkylation Catalysts, *Catalysis Today*, vol. 97, hal. 225-231.
- Nakamoto, K., 1997, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons, U.S.A.
- Padro, C.L., Asperstequia, C.R., 2004, Gas phase synthesis of hidroksiacetophenones by acylation of phenol with acetis acid, *Journal of Catalysis*, vol. 226, hal. 308-320.
- Padro, C.L., Sad, M.E., Asperstequia, C.R., 2006, Acid site requirements for the synthesis of o-hidroksiacetophenone by acylation of phenol with acetic acid, *Catalysis Today*, vol. 116, hal. 184-190.
- Paglia, G., Craig, E. Buckley, Terrence, J.U., Andrew, L. R., Franca, J., Clinton, F. M., Joan, C., 2004, Bohemite-Derived γ -Alumina System 2. Consideration of Hydrogen and Surfaces Effects, *Chem. Matter*, vol. 16, hal. 1914 - 1923.
- Perego, C., Villa, P., 1997, Catalyst Preparation Methods, *Catalysis Today*, vol. 34, hal. 281-305.
- Reed, J.S., 1988, *Introduction to the principle of ceramic processing*, John Wiley and Sons, New York.
- Sastrohamidjojo, H., 1992, *Spektroskopi Inframerah*, Edisi 1, Liberty Yogyakarta, hal. 1-4, 135-136.
- Shanmugapriya, K., Saravanamurugan, S., Palanichamy, M., Banumathi A., Murugesan, V., 2004, Alkylation and acylation of phenol with methyl acetate, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, vol. 223, hal. 177-183.
- Sheemol, V.N., Beena, T., Raksh, V. J., 2004, Acylation of toluena using rare earth cation exchanged zelite β as slid acid catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 215, hal. 201-208.
- Subba Rao, Y.V., Kulkarni, S.J., Subrahmanyam, M., Rama Rao, A.V., 1995, An Improved Acylation of phenol Over Modified ZSM - 5 Catalysis, *Applied Catalysis A: General*, vol. 133, hal. 11 - 16.

