

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Katalis

Menurut Ostwald (1900), katalis adalah suatu zat yang dapat mengubah kecepatan reaksi kimia tanpa mengalami perubahan dan dapat diperoleh kembali dalam produk-produk akhir. Sifat yang terpenting dari katalis adalah dapat mempercepat reaksi, dengan merendahkan energi aktivasi, secara selektif.<sup>(3)</sup>

Berdasarkan fase-fase dari reaktan dan katalis, katalis dapat digolongkan atas <sup>(3)</sup> :

##### a. Katalis homogen

Suatu katalis homogen berada pada fase yang sama dengan reaktan-reaktan. Katalis semacam ini bekerja masuk ke dalam reaksi, tetapi dikembalikan oleh reaksi akhir tanpa mengalami perubahan.

##### b. Katalis heterogen

Katalis heterogen ini berada pada fase yang berbeda dengan reaktan-reaktannya dan produk-produknya. Biasanya katalis berada pada fase padat.

Keuntungan katalis padat adalah dia dapat dipisahkan dengan mudah dari produk reaksi.<sup>(5)</sup>

#### 2.1.1. Katalis Heterogen

Persyaratan kunci dalam katalisis heterogen ialah bahwa molekul-molekul pereaksi (reaktan) fase gas atau larutan diadsorpsi ke permukaan katalis<sup>(6)</sup>

sedemikian rupa sehingga dengan diadsorpsinya molekul-molekul atau atom-atom itu maka energi aktivasi yang diperlukan oleh reaksi menjadi turun. Dengan demikian katalisator itu mempercepat reaksi.<sup>(3)</sup> Adsorpsi gas pada permukaan zat padat ada 2 tipe, yaitu adsorpsi van der Waals (adsorpsi fisis) dan adsorpsi kimia.<sup>(3)</sup> Dengan demikian katalis harus mempunyai permukaan kontak yang luas sehingga memberi kesempatan pada molekul untuk bersentuhan.<sup>(3)</sup>

Tidak semua atom-atom permukaan sama efektifnya sebagai katalis, bagian yang efektif tersebut disebut situs aktif katalis.<sup>(6)</sup> Penentu aktivitas katalis adalah jumlah situs aktif per satuan luas. Dengan adanya sedikit bahan-bahan kimia lain, yang dikenal dengan nama “racun”, katalis dengan luas permukaan yang besar sekalipun dapat menjadi tidak aktif. Hal ini disebabkan oleh karena racun-racun tersebut bergabung dengan tempat aktif pada permukaan katalis dan merusak aktivitas katalitiknya.<sup>(3)</sup>

Beberapa katalis mengandung komponen lain sebagai “penyangga”.<sup>(3)</sup> Katalis berpenyangga merupakan katalis padat atau katalis heterogen dimana sejumlah kecil spesi dengan daya katalitik, umumnya logam, ditempatkan pada permukaan penyangga (kadang-kadang dirujuk sebagai pengemban) yang sebagian besar inert, strukturnya berpori dengan bentuk tertentu seperti pelet, cincin, *extrude* dan granula.<sup>(5)</sup> Kebanyakan bahan yang digunakan pada katalis berpenyangga terdiri dari satu atau lebih logam oksida seperti alumina, silica, magnesia, titania, zirconia, dan aluminosilikat.<sup>(5)</sup> Tujuan preparasi katalis berpenyangga adalah untuk mendapatkan spesi yang aktif secara katalitik terpisah satu sama lain sehingga meminimalkan penutupan pori pada suhu tinggi akibat

sintering atau aglomerasi yang menyebabkan ketidakaktifan. Penyangga dapat digunakan untuk memperbaiki kekuatan mekanis, stabilitas termal dan umur katalis. Penyangga juga dapat berperan sebagai media untuk meningkatkan luas permukaan spesi aktif.<sup>(7)</sup>

### 2.1.2. Pemilihan Katalis

Penggunaan katalis dalam suatu reaksi dimaksudkan untuk memperoleh hasil reaksi yang diinginkan dengan efisiensi yang tinggi. Untuk mencapai tujuan tersebut perlu dilakukan pemilihan katalis yang sesuai sifat-sifat katalis antara lain aktivitas katalitik, selektivitas, stabilitas dan kekuatan mekaniknya.

Kemampuan suatu katalis untuk merubah reaktan menjadi produk pada kondisi tertentu, tergantung pada ketersediaan permukaan yang aktif per satuan luas katalis<sup>(5)</sup>. Meningkatnya jumlah permukaan yang aktif akan meningkatkan kemampuan katalis merubah reaktan menjadi produk (aktivitas meningkat).

Katalis mempunyai sifat selektif. Jika dalam suatu proses dimungkinkan dapat terjadi lebih dari satu jenis reaksi/produk yang terbentuk, penggunaan katalis jenis yang sesuai akan diperoleh produk yang dituju dan meminimumkan hasil samping yang tidak diinginkan (selektivitas meningkat)<sup>(3,8)</sup>, karena katalis tidak efektif berperan sebagai katalis pada lebih dari satu jenis reaksi. Kemampuan suatu katalis dalam mengkatalisis suatu reaksi (aktivitas dan selektivitas katalis) dipengaruhi oleh struktur dan pori-pori katalis.

Faktor lain yang mempengaruhi kemampuan katalis dalam mengkatalisis suatu reaksi adalah ketahanan katalis terhadap pengaruh panas, adanya zat-zat lain

yang dapat berinteraksi dengan permukaan katalis yang aktif, serta adanya pengaruh gerakan mekanik sebagai akibat berlangsungnya proses reaksi.<sup>(8)</sup> Adanya kerusakan oleh faktor-faktor tersebut akan menyebabkan daya tahan katalis menurun sehingga umur pakainya tidak lama.

## 2.2. Preparasi Katalis

Tujuan utama preparasi katalis adalah untuk mendistribusikan fase aktif (logam) pada materi berpori besar dengan cara paling efisien untuk mendapatkan luas permukaan spesifik yang besar agar diperoleh aktivitas maksimum per satuan berat katalis.<sup>(9)</sup>

Metode preparasi katalis heterogen merupakan suatu proses bertahap, meliputi :<sup>(9)</sup>

- a. Distribusi senyawa prekursor katalis pada permukaan penyangga baik dengan impregnasi, pertukaran ion, presipitasi/kopresipitasi atau deposisi fase uap dari senyawa prekursor.

Impregnasi, secara umum, didefinisikan sebagai cara preparasi katalis dengan cara adsorpsi larutan garam prekursor katalis ke dalam bahan penyangga. Ada dua cara impregnasi yaitu impregnasi basah dan impregnasi kering.<sup>(7)</sup> Proses impregnasi ini mempunyai keuntungan yaitu secara teknis sederhana, biaya murah, muatan logam mudah direproduksi/didapat kembali.<sup>(9)</sup>

- b. Pengeringan dan kalsinasi katalis<sup>(9)</sup>

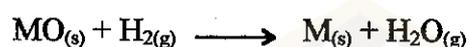
Pengeringan merupakan perlakuan termal pada kisaran temperatur 350 - 500 K (77 - 227<sup>0</sup>C). Tujuannya menghilangkan pelarut yang digunakan pada tahap pendistribusian prekursor.

Kalsinasi adalah perlakuan termal pada temperatur di atas 300°C dengan tujuan mendekomposisi senyawa prekursor dan membentuk spesi oksida.

Kalsinasi biasanya dilakukan dalam lingkungan oksigen.

- c. Transformasi senyawa prekursor menjadi fase logam yang aktif dengan reduksi dalam fase gas atau cair; sebagai tahap aktivasi.<sup>(9)</sup>

Aktivasi tahap final katalis logam berpenyangga adalah transformasi senyawa prekursor logam atau oksidanya menjadi keadaan logam. Reduksi dengan hidrogen adalah yang umum digunakan untuk aktivasi katalis. Proses reduksi oksida ditunjukkan dengan persamaan berikut.<sup>(9)</sup>



### 2.3. Karakterisasi Katalis

Untuk karakterisasi katalis yang sederhana umumnya dilakukan dengan menentukan kemampuan adsorpsinya terhadap suatu gas (meliputi fisisorpsi dan kemisorpsi).<sup>(10)</sup> Adsorpsi gas oleh padatan secara isoterm dapat dilakukan dengan mengalirkan sejumlah tertentu gas ke dalam sampel dan mengukur volume serta tekanan gas pada saat kesetimbangan.<sup>(11)</sup> Prinsip teknik adsorpsi gas adalah penentuan jumlah gas yang dibutuhkan untuk membentuk lapisan tunggal molekul gas pada permukaan padatan.<sup>(4)</sup>

Informasi yang bisa didapat dengan metode fisisorpsi gas adalah luas permukaan total, volume pori dan distribusi ukuran pori. Sementara dari metode kemisorpsi gas dapat diperoleh informasi luas permukaan situs aktif dan derajat dispersi dari katalis berpenyangga.<sup>(10)</sup>

### 2.3.1. Adsorpsi Gas

Proses katalitik pasti selalu disertai dengan adsorpsi/penyerapan. Paling tidak salah satu dari reaktan pada proses dengan katalis heterogen harus bersentuhan dengan permukaan katalis padat untuk waktu yang cukup lama.<sup>(10)</sup>

Adsorpsi didefinisikan sebagai terakumulasinya material - disebut adsorbat - pada permukaan. Pada tekanan dan temperatur tertentu banyaknya gas yang terikat pada suatu padatan akan sebanding dengan luas permukaan padatan tersebut.<sup>(10)</sup>

Molekul dan atom gas dapat menempel pada permukaan dengan dua cara tergantung pada kekuatan interaksinya yaitu secara fisisorpsi (adsorpsi fisika) dan kemisorpsi (adsorpsi kimia).<sup>(3, 12)</sup>

Kemisorpsi menyangkut pengaturan kembali elektron meliputi pembentukan dan pemutusan ikatan kimia sebagai akibat interaksi antara gas dan padatan.<sup>(10)</sup> Karena kemisorpsi terjadi melalui ikatan kimia, maka kemisorpsi sering dijumpai terjadi pada temperatur di atas temperatur kritis adsorbat.<sup>(13)</sup> Perubahan entalpi kemisorpsi jauh lebih besar daripada untuk fisisorpsi, dan nilai khasnya adalah sekitar  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>(12)</sup> Sebagai tambahan, kemisorpsi terbatas pada lapisan tunggal adsorbat yang terikat secara kimiawi pada permukaan. Karena pembentukan ikatan kimia antara molekul adsorbat dan situs tertentu pada permukaan, adsorbat kurang bebas untuk bermigrasi pada permukaan (lebih terlokalisasi pada permukaan). Fakta ini seringkali memungkinkan penentuan jumlah situs aktif yang ada pada katalis dengan secara sederhana mengukur kuantitas gas yang terkemisorpsi.<sup>(13)</sup>

Fisisorpsi melibatkan tarikan yang lemah antara adsorbat dan adsorben yaitu antaraksi van der Waals (contohnya dispersi atau antaraksi dipolar). Adsorpsi fisis diiringi oleh panas adsorpsi yang rendah dengan tidak ada kerusakan atau perubahan struktur yang terjadi pada permukaan selama pengukuran adsorpsi.<sup>(13)</sup> Perubahan entalpi fisisorpsi dapat diukur dengan mencatat kenaikan temperatur sampel dengan kapasitas kalor yang diketahui, dan nilai khasnya berada sekitar  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Perubahan entalpi yang kecil ini tidak cukup untuk menghasilkan pemutusan ikatan, sehingga molekul yang terfisisorpsi tetap mempertahankan identitasnya.<sup>(12)</sup> Adsorpsi fisis dapat mengarah pada penutupan permukaan oleh lebih dari 1 (satu) lapisan adsorbat. Pada suhu tinggi adsorpsi fisis tidak terjadi atau sedikit saja terjadi sehingga dengan suhu tinggi permukaan yang bersih dapat disiapkan dimana pengukuran luas permukaan secara akurat dapat dilaksanakan. Adsorpsi fisis sepenuhnya reversibel. Selain itu molekul yang teradsorpsi secara fisis tidak terbatas pada situs tertentu dan bebas untuk menutupi seluruh permukaan. Untuk alasan ini, luas permukaan total dapat dihitung, lebih dari sekedar jumlah situs.<sup>(13)</sup>

### 2.3.2. Luas Permukaan Total

Pengukuran luas permukaan total katalis dilakukan dengan mengaplikasikan adsorpsi gas secara fisisorpsi tanpa diperlukan fisisorpsi yang spesifik. Kondisi yang diinginkan didekati dengan molekul sederhana non-polar seperti gas jarang (*rare gases*) Argon, Krypton atau Nitrogen.<sup>(14)</sup>

Untuk pengukuran luas permukaan total dari suatu padatan umumnya digunakan metode isoterm BET.<sup>(4)</sup> BET mempelajari adsorpsi multilayer dimana diamati bahwa monolapisan awal dapat berlaku sebagai substrat untuk adsorpsi (fisika) selanjutnya. Brunauer, Emmett dan Teller menunjukkan bagaimana memperluas pendekatan Langmuir untuk adsorpsi multilayer dimana isoterm Langmuir telah menurunkan persamaan untuk adsorpsi monolayer sempurna. Dasar asumsinya adalah persamaan Langmuir diaplikasikan ke tiap lapisan dengan tambahan (postulat) bahwa untuk lapisan pertama panas adsorpsi  $H_1$  memiliki harga tertentu dimana untuk lapisan selanjutnya panas adsorpsi setara dengan  $H_L$ , panas penguapan laten adsorbat.<sup>(10, 15)</sup>

Persamaan BET (Brunauer-Emmett-Teller) :<sup>(13)</sup>

$$\frac{P}{W(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2.1)$$

$W$  = berat gas yang teradsorpsi pada tekanan  $P$

$P$  = tekanan gas adsorbat

$P_0$  = tekanan uap jenuh adsorbat keadaan terkondensasi pada temperatur adsorpsi

$W_m$  = berat gas yang teradsorpsi pada cakupan lapisan tunggal

= berat yang ekuivalen dengan berat lapisan tunggal

$C$  = konstanta BET yang berhubungan dengan entalpi adsorpsi

Dengan membuat grafik  $\frac{1}{W \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)}$  vs  $\frac{P}{P_0}$  akan didapatkan garis lurus

(biasanya linier pada kisaran  $p/p_0$  antara 0,05 - 0,35) dan menghasilkan

$$\text{slope} = S = \frac{(C-1)}{W_m C}$$

$$\text{intersep} = I = \frac{1}{W_m C}$$

$$W_m = \frac{1}{S + I}$$

Bila  $W_m$  (berat cakupan lapisan tunggal adsorbat) sudah didapat selanjutnya akan mudah untuk menghitung luas permukaan total spesifik dari adsorben dengan persamaan :<sup>(13)</sup>

$$S_{\text{BET}} = \frac{W_m \cdot N \cdot A}{\text{BM}} \times \frac{1}{W_{\text{sampel}}} \quad (2.2)$$

$S_{\text{BET}}$  = luas permukaan total spesifik (=m<sup>2</sup>/g)

$W_m$  = berat lapisan tunggal spesifik (=m<sup>3</sup>/g, pada T dan P standar)

BM = berat molekul relatif gas adsorbat

N = bilangan Avogadro (=6,023.10<sup>23</sup> molekul/mol)

A = luas efektif per molekul adsorbat pada monolayer

Untuk N<sub>2</sub> = 16,2 Å<sup>2</sup> <sup>(14)</sup>

### 2.3.3. Luas Permukaan Logam (Situs Aktif)

Pengukuran luas permukaan logam (situs aktif) pada katalis multi komponen (misal katalis berpenyangga) yang mengandung logam memerlukan adsorpsi secara eksklusif pada permukaan logam.<sup>(14)</sup>, yaitu dengan metode adsorpsi kimia gas pada permukaan padatan dimana luas permukaan logam/situs aktif yang

besar akan sebanding dengan aktivitasnya. Gas-gas adsorbat yang biasa/umum digunakan untuk kemisorpsi ini adalah  $H_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$  dan  $N_2O$ .<sup>(4, 14)</sup>

Jika  $n_s$  adalah jumlah atom logam per satuan luas permukaan,  $n_m$  adalah jumlah adsorbat pada lapisan tunggal dan  $X_m$  adalah stoikiometri kemisorpsi, maka total luas permukaan logam,  $S_M$ , adalah

$$S_M = n_m \cdot X_m \cdot n_s^{-1} \quad (2.3)$$

Stoikiometri kemisorpsi pada ketertutupan monolayer,  $X_m$ , didefinisikan sebagai jumlah rata-rata permukaan atom logam yang berasosiasi dengan tiap molekul adsorbat yang teradsorpsi.<sup>(14)</sup>

Dispersi logam pada katalis dihitung sebagai rasio antara jumlah atom logam permukaan terhadap jumlah total atom logam (kandungan logam total).

$$D_M = \frac{n_M}{n_{tot.}} \quad (2.4)$$

