

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Katalis

Menurut Berzelius katalis adalah senyawa yang dapat mempercepat reaksi kimia dan akan muncul kembali pada akhir reaksi. Beberapa katalis menurunkan ΔG° dengan cara membentuk pereaksi mencapai kompleks teraktifkan yang sama seperti bila tanpa ada katalis, namun kebanyakan katalis memberikan mekanisme yang berbeda bila dibandingkan dengan tanpa katalis⁽⁶⁾. Berdasarkan fasa dari reaktan dan katalis maka katalis dapat digolongkan menjadi dua macam yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan fasa reaktannya sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan fasa reaktannya dalam hal ini biasanya katalis berada dalam fasa padat⁽¹⁾.

Hal yang perlu diperhatikan pada katalis adalah aktifitas, selektifitas dan umur katalis⁽⁷⁾. Pada katalis heterogen tahapan proses yang terjadi antara reaktan dengan katalis padatan adalah difusi reaktan ke permukaan katalis, adsorpsi reaktan pada permukaan katalis, reaksi antar reaktan pada permukaan katalis untuk menghasilkan produk, kemudian desorpsi produk dari permukaan katalis dan yang terakhir adalah difusi produk keluar dari permukaan katalis⁽⁸⁾.

II.1.1. Katalis Heterogen

Katalis ini mempunyai fasa yang berbeda dengan reaktannya, biasanya katalis berada dalam fasa padat sedangkan reaktannya berada dalam fasa cair atau gas⁽³⁾. Komponen katalis heterogen terdiri dari logam aktif yang memegang peranan utama dalam proses katalitik, selain itu sering juga ditambahkan komponen lain yaitu promotor katalis. Promotor katalis adalah substansi yang apabila berdiri sendiri tidak mempunyai fungsi katalitik, tetapi bila ditambahkan ke katalis tertentu dapat meningkatkan aktivitas katalitiknya. Promotor dibedakan menjadi dua, yaitu:

1. Promotor elektronik : promotor ini berperan memberikan suplai elektron ke logam aktif sehingga katalis menjadi lebih reaktif.
2. Promotor struktural : promotor ini membantu mendorong terbentuknya struktur katalis yang diharapkan⁽⁴⁾.

Beberapa jenis katalis mengandung komponen lain yang disebut sebagai penyangga dan katalis itu disebut katalis berpenyangga. Katalis ini terdiri dari logam golongan VIII B dan VIB, biasanya dibuat dengan mendispersikan logam ke permukaan penyangga berpori yang mempunyai luas permukaan yang besar. Pemilihan penyangga yang baik adalah yang mempunyai stabilitas termal dan kimia yang tinggi, kekuatan mekanik yang tinggi dan luas permukaan yang besar. Selain itu penyangga sebaiknya juga merupakan senyawa pembawa yang inert⁽⁴⁾. Partikel logam aktif berada pada permukaan penyangga dan terpisah satu dengan yang lainnya sehingga tidak terjadi sintering. Pendistribusian logam aktif ke seluruh pori penyangga dengan baik akan membuat permukaan katalis logam

bertambah besar bila dibandingkan dengan katalis tanpa penyangga. Senyawa yang umumnya dipakai sebagai penyangga adalah senyawa oksida logam contohnya alumina. Bentuk penyangga bermacam-macam yaitu : granul, pellet, extrude, tablet dan cincin⁽⁹⁾.

II.1.2.Katalis Hidrotreating

Hidrotreating adalah suatu perlakuan dimana umpan yang berupa minyak bumi (hidrokarbon) direaksikan dengan hidrogen di bawah kondisi operasi yang tepat sehingga hidrogen bisa mengikat unsur atau senyawa yang tidak dikehendaki yang terdapat pada umpan⁽¹⁰⁾.

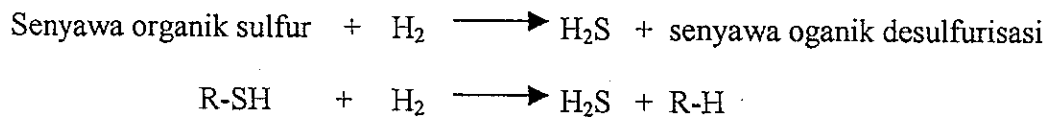
Pada proses hidrotreating umumnya memakai katalis untuk mempercepat proses reaksi, katalis yang dipakai dinamakan katalis hidrotreating. Katalis hidrotreating dapat digambarkan sebagai campuran logam transisi seperti Molibdenum (Mo), Kobalt (Co) dan Nikel (Ni) yang disebarkan pada permukaan penyangga alumina yang mempunyai luas permukaan yang besar⁽²⁾.

Alumina berfungsi sebagai penyangga, Mo sebagai logam aktif sedangkan Co dan Ni sebagai promotor⁽¹¹⁾. Logam dalam bentuk oksida diaktivasi ke bentuk sulfida dengan cara mensulfidasi katalis tersebut. Hal ini sering dilakukan dengan cara menambahkan senyawa hidrokarbon yang mengandung sulfur ke dalam umpan untuk beberapa jam pertama dari operasi alat⁽²⁾. Senyawa sulfur yang biasa digunakan adalah dimetildisulfida (DMDS)⁽¹¹⁾.

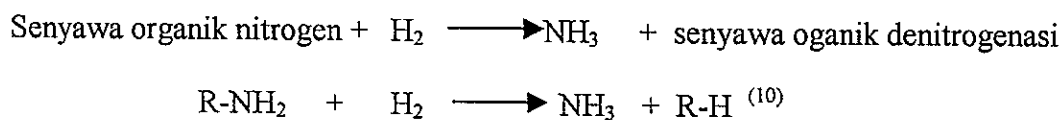
Umumnya katalis Co-Mo berpenyangga alumina dipakai untuk mengurangi kandungan sulfur dalam umpan melalui proses hidrodessulfurisasi

(HDS), sedangkan untuk umpan yang mengandung kadar nitrogen tinggi biasanya memakai katalis Ni-Mo berpenyangga alumina untuk proses hidrogenitrogenasi (HDN)⁽¹¹⁾.

Contoh reaksi HDS :



Contoh reaksi HDN :



II.1.3. Preparasi Katalis Hidrotreating Ni-Mo/ γ -Al₂O₃

Tujuan utama dari metode preparasi katalis adalah mendistribusikan logam aktif pada permukaan penyangga dengan cara yang paling efisien. Dalam hal ini diharapkan terbentuk dispersi yang tinggi untuk mendapatkan luas permukaan spesifik yang besar dan aktivitas yang maksimal. Metode preparasi tersebut terdiri dari :

1. Distribusi komponen prekursor pada permukaan penyangga.

Pada preparasi ini cara yang dilakukan adalah dengan impregnasi basah.

Impregnasi merupakan metode preparasi katalis dengan cara adsorpsi larutan garam prekursor ke dalam penyangga. Impregnasi terbagi menjadi dua, yaitu :

- a. Impregnasi kering. Pada metode ini penyangga dibasahi oleh sejumlah larutan yang berisi senyawa logam yang jumlahnya sesuai dengan volume pori penyangga hasilnya kemudian dikeringkan. Kelebihan proses ini

adalah teknik sederhana, harga murah dan muatan logam bisa didapatkan kembali. Sedangkan kelemahannya adalah muatan logam dibatasi oleh kelarutan senyawa logam dan dispersi logam kecil, hal ini karena distribusi logam yang tidak merata pada permukaan penyangga.

- b. Impregnasi basah. Pada metode ini penyangga direndam dalam larutan senyawa logam prekursor pada waktu tertentu kemudian produknya dikeringkan. Teknik ini umumnya dipakai bila prekursor berinteraksi dengan penyangga tapi hanya sebatas interaksi fisik saja. Pada impregnasi beberapa faktor penting yang harus diperhatikan adalah konsentrasi dan pH larutan prekursor⁽³⁾.

Pada impregnasi terjadi proses sebagai berikut :

- a. Transfer garam logam dari pelarut ke permukaan eksternal penyangga.
 - b. Difusi garam logam melalui pori yang terisi cairan.
 - c. Pengendapan garam logam pada permukaan pori⁽¹²⁾.
2. Pengeringan dan kalsinasi

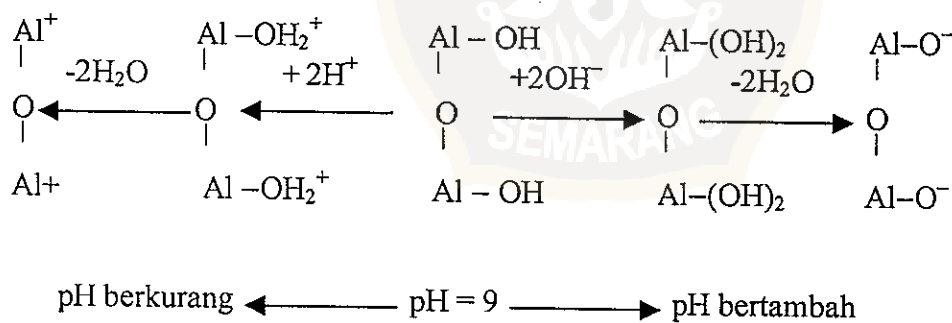
Pengeringan dilakukan pada temperatur berkisar antara 77 °C sampai 227 °C yang bertujuan untuk menghilangkan pelarut yang digunakan pada tahap impregnasi. Dalam memilih kondisi pengeringan yang sesuai harus memperhatikan pengaruh pengeringan terhadap dispersi dan distribusi spasial logam pada katalis akhir. Kalsinasi dilakukan pada temperatur tinggi dengan tujuan untuk mendekomposisi komponen prekursor, kalsinasi umumnya dilakukan dalam lingkungan oksigen. Transformasi yang terjadi pada proses kalsinasi adalah :

- a. Dekomposisi komponen prekursor dan pembentukan spesi oksida.
 - b. Reaksi antara oksida yang terbentuk dengan penyangga.
 - c. Sintering komponen prekursor⁽³⁾.
3. Proses aktivasi

Untuk katalis hidrotreating bentuk oksida harus dirubah menjadi bentuk sulfida untuk mendapatkan aktivitas dan selektifitas yang diinginkan, proses ini disebut proses sulfidasi. Senyawa yang dipakai dalam proses sulfidasi ini adalah dimetil disulfida (DMDS) ⁽¹¹⁾.

II.2. Pengaruh pH

Pada proses impregnasi pH akan berpengaruh terhadap penyangga alumina dan larutan garam prekursor. Pada alumina mekanisme adsorpsi di permukaan diawali dengan pembentukan potensial permukaan yang terjadi karena adanya reaksi protolisis permukaan.



Gambar 1. Reaksi Protolisis Permukaan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Alumina mempunyai nilai zero net pada $\text{pH} = 9$, pada kondisi ini alumina bersifat sebagai zwitter ion. Alumina yang mengalami protolisis permukaan dapat menghasilkan pusat asam bila gugus OH^- lepas dari permukaan alumina dan

terbentuk permukaan Al^+ yang mudah menarik ion negatif. Sedangkan pusat basa terbentuk bila ikatan antara O-H terputus sehingga terbentuk O^- yang mudah menarik kation. Permukaan alumina yang terprotolisis memiliki muatan yang berbeda tergantung dari kondisi pH larutan di sekitarnya⁽⁴⁾.

Dalam penelitian ini pengaruh pH larutan garam prekursor hanya dilakukan untuk prekursor Nikel. Larutan garam Ni(II) dalam air tanpa ligan kuat mempunyai ion hijau nikel(II) heksaakuo $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ yang terbentuk dalam sejumlah larutan nikel terhidrat seperti $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dan $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Kompleks akuo ini mempunyai bilangan koordinasi maksimum 6 dengan struktur oktahedral⁽¹³⁾.

Molekul air dalam lingkungan akuo dapat dengan mudah digantikan oleh ligan NH_3 membentuk pH basa dan akan menghasilkan kompleks amonia seperti $trans-[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$, kompleks ini berwarna biru karena pergeseran pita serapan akibat penggantian ligan H_2O oleh NH_3 yang mempunyai medan ligan yang lebih kuat⁽¹⁴⁾. Bilangan koordinasi kompleks ini sama dengan kompleks nikel akuo karena yang terjadi hanya reaksi substitusi ligannya⁽⁵⁾.

Ni(II) membentuk sejumlah besar kompleks dengan bilangan koordinasi 6, 5, 4 yang memiliki jenis struktur yang utama yaitu oktahedral, trigonal bipiramidal, segiempat planar dan tetrahedral⁽¹³⁾.

II.3. Adsorpsi

Dalam badan fasa gaya tarik menarik antar molekul selalu dalam keadaan setimbang. Bila badan fasa ini berbatasan dengan suatu bidang batas fasa lain

maka gaya-gaya kohesi ini menjadi tidak setimbang lagi sehingga terjadi perbedaan distribusi molekul/atom/ion yang berada pada antar fasa dibanding dalam badan fasa.

Konsentrasi molekul dalam fasa gas atau cair meningkat makin dekat pada permukaan fasa pengadsorpsi karena adanya gaya tarik menarik. Terakumulasinya molekul-molekul ini pada suatu permukaan disebut proses adsorpsi, zat yang diserap disebut adsorbat sedangkan zat yang menyerap disebut adsorben^(15, 16).

Berdasarkan pada kekuatan interaksinya maka proses adsorpsi dibedakan menjadi dua, yaitu adsorpsi fisika (fisisorpsi) dan adsorpsi kimia (kemisorpsi)⁽¹⁵⁾.

II.3.1. Fisisorpsi

Fisisorpsi melibatkan antaraksi Van der Waals (contohnya dispersi atau antaraksi dipolar) antara adsorbat dan adsorben. Antaraksi Van der Waals mempunyai jarak yang jauh tetapi lemah dan energi yang dilepaskan jika partikel terfisisorpsi adalah sama dengan entalpi kondensasi yaitu sekitar 20 kJ/mol. Perubahan entalpi yang kecil ini tidak cukup untuk memutuskan ikatan, sehingga molekul yang terfisisorpsi tetap mempertahankan identitasnya⁽¹⁵⁾.

II.3.2. Kemisorpsi

Kemisorpsi melibatkan penyusunan elektron dari interaksi gas dan padat sehingga menyebabkan pembentukan ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen)⁽¹⁷⁾. Entalpi kemisorpsi jauh lebih besar daripada fisisorpsi yaitu sekitar 200 kJ/mol. Pemutusan molekul merupakan alasan katalis dapat mempercepat reaksi⁽¹⁵⁾.

II.4. Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis meliputi sifat fisik dan sifat kimia. Karakterisasi fisik antara lain luas permukaan, volume pori, diameter pori, kekerasan dan distribusi logam, sedangkan karakterisasi kimia antara lain kandungan logam, keasaman, kristalinitas, ikatan kimia⁽³⁾. Pada penelitian ini karakterisasi kimia yang akan ditinjau adalah kandungan logam katalis, sedangkan karakterisasi fisik adalah luas permukaan total katalis. Tujuan dari karakterisasi ini adalah untuk mengontrol kualitas katalis setelah preparasi dan untuk pemeriksaan adanya kegagalan katalis⁽³⁾.

II.4.1. Kandungan Logam Katalis

Karakterisasi kandungan logam katalis dilakukan untuk mengetahui keberhasilan proses preparasi sehingga kualitas katalis dapat dikontrol⁽³⁾. Analisis kandungan logam dalam katalis dilakukan dengan AAS (Atomic Adsorption Spectrofotometry).

Metode AAS merupakan analisa kimia secara instrumental berdasarkan pengukuran berkurangnya intensitas suatu spektrum sinar karena diserap (diadsorpsi) oleh suatu medium yang terdiri dari atom-atom dari unsur yang dianalisa. Hukum yang dipakai dalam metode ini adalah hukum Lambert-Beer, yaitu :

$$\text{Transmittan } T = \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

$$\text{Absorbansi } A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = a \cdot b \cdot c \quad (2.2)$$

dimana:

I_0 = intensitas sinar sebelum diserap atom

I = intensitas sinar sesudah diserap atom

a = absorptivitas molar

b = tebal wadah medium

c = konsentrasi

Peralatan AAS terdiri dari 4 bagian pokok, yaitu :

1. Sumber cahaya (Hollow Cathode Lamp) untuk menghasilkan sinar yang diperlukan
2. Peralatan atomisasi yang berisi gas bakar untuk menghasilkan atom bebas.
3. Monokromator untuk menyeleksi atau memisahkan spektra yang dikehendaki.
4. Detektor untuk mengukur intensitas sinar sebelum dan sesudah diserap oleh atom⁽¹⁸⁾.

Pemeriksaan Ni dengan AAS memakai gas bakar udara-asetilen pada panjang gelombang $\lambda = 232$ nm, sedangkan Mo memakai gas bakar nitrogen oksida-asetilen pada panjang gelombang $\lambda = 313$ nm.

II.4.2. Luas Permukaan Total Katalis

Teknik paling umum yang digunakan untuk menentukan luas permukaan total padatan (dalam hal ini katalis padat) adalah fisisorpsi terhadap gas nitrogen. Teknik ini menentukan jumlah gas yang diperlukan untuk menutup permukaan padatan dengan membentuk satu lapis molekul adsorbat (monolayer). Jika luas permukaan yang ditempati oleh satu molekul adsorbat diketahui maka luas

permukaan seluruh padatan dapat diketahui⁽¹⁹⁾. Untuk mengukur luas permukaan total katalis dipakai persamaan BET (Brunneur, Emmet, Teller). Persamaan BET hanya bisa dipakai untuk adsorpsi isoterm yang mempunyai nilai P/P_0 berkisar antara 0,05 sampai 0,35. Asumsi utama dari teori BET adalah :

1. Terbentuk adsorpsi multilayer bahkan pada tekanan yang sangat rendah.
2. Tidak ada interaksi antara molekul yang teradsorpsi.
3. Kecepatan adsorpsi sama dengan kecepatan desorpsi.
4. Permukaan katalis homogen (semua tempat mempunyai energi yang sama)⁽²⁰⁾.

Dalam hal ini lapisan pertama adsorbat yang diambil sama dengan panas adsorpsi (H_1), sedangkan lapisan kedua dan lapisan selanjutnya mempunyai panas adsorpsi yang sama dengan panas penguapan laten (H_L)⁽¹⁷⁾.

Persamaan yang dipakai adalah :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \times \frac{P}{P_0} \quad (2.3)$$

Dengan memplotkan P/P_0 versus $P/V_{ads}(P_0-P)$ maka akan didapatkan :

$$\text{Slope (S)} = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad \text{dan intersep (I)} = \frac{1}{V_m \cdot C} \quad \text{sehingga nilai } V_m = \frac{1}{S+I}$$

dimana :

P = tekanan gas adsorbat

V_{ads} = volume gas yang diadsorpsi pada tekanan P

P_0 = tekanan uap jenuh adsorbat

V_m = volume gas yang diadsorpsi untuk membentuk lapisan monolayer

C = konstanta BET yang berhubungan dengan entalpi kondensasi dan entalpi adsorpsi

Setelah nilai V_m diketahui maka luas permukaan total bisa dihitung dengan memakai persamaan di bawah :

$$S_A = \frac{V_m}{22,4 \times W_s} \times N \times A_m \times 10^{-20} \quad (2.4)$$

dimana :

S_A = luas permukaan total katalis ($m^2/gram$)

N = bilangan Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ molekul/mol)

W_s = berat sampel (gram)

A_m = bagian permukaan yang ditempati oleh satu molekul adsorbat (untuk nitrogen nilainya = $16,2 \text{ \AA}^2$)⁽⁸⁾

II.5. Aktivitas Katalitik

Aktivitas katalis adalah kemampuan katalis untuk merubah reaktan menjadi produk persatuan waktu⁽⁷⁾, biasanya dinyatakan dengan *Turnover frequency* (TOF) atau *Turnover number* (TON)⁽¹⁷⁾. Pada proses hidrogenitrogenasi aktivitas katalitik dilihat dari % HDN yaitu seberapa besar katalis tersebut bisa menurunkan kandungan nitrogen yang terdapat dalam umpan.

Nilai tersebut didapatkan dari persamaan di bawah ini :

$$\% \text{ HDN} = \frac{N_o - N}{N_o} \times 100\% \quad (2.5)$$

dimana :

N_0 = kandungan nitrogen awal dalam umpan

N = kandungan nitrogen akhir dalam umpan

