

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Katalis

Definisi katalis pertama kali dikemukakan oleh Ostwald sebagai suatu substansi yang mengubah laju suatu reaksi kimia dan muncul kembali pada akhir reaksi. Bell (1941) menjelaskan substansi yang dapat disebut sebagai katalis suatu reaksi adalah ketika sejumlah tertentu substansi ditambahkan, maka akan mengakibatkan laju reaksi bertambah dibanding laju pada keadaan stoikiometri biasa.³⁾ 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⁾

2.1.1. Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan fasa reaktannya. Dalam hal ini biasanya katalis berada dalam fasa padat sedangkan reaktannya berada dalam fasa cair atau gas.⁷⁾ Pada katalis heterogen tahapan proses yang terjadi antara reaktan dengan katalis padatan adalah :

- 1). Difusi reaktan ke permukaan katalis.
- 2). Adsorpsi reaktan pada permukaan katalis.
- 3). Reaksi antar reaktan pada permukaan katalis untuk menghasilkan produk.
- 4). Desorpsi produk dari permukaan katalis.
- 5). Difusi produk keluar dari permukaan katalis.³⁾

Langkah 2,3,4 adalah bersifat perubahan kimia, sedangkan langkah 1 dan 5 tanpa disertai perubahan kimia. Langkah 1 adalah proses fisika dimana reaktan bergerak dari fasa gas atau cair sekitar katalis menuju sisi aktif pada permukaan katalis. Fenomena ini disebut sebagai transport massa atau transfer massa. Langkah 5 menghasilkan fasa gas atau cair. Bila salah satu dari langkah ini lebih lambat dibanding laju katalis, laju reaksi ditentukan oleh gerakan reaktan menuju atau menjauh dari katalis, maka laju reaksi disebut difusi limitasi atau transfer massa limitasi.³⁾

Katalis berpenyangga biasanya dibuat dengan mendispersikan logam-logam transisi kepermukaan penyangga berpori yang mempunyai luas permukaan yang besar. Logam-logam golongan VIII adalah sangat aktif untuk katalis, tetapi dalam keadaan murni diperlukan biaya yang sangat tinggi untuk mendapatkan luas permukaan dan volume yang besar. Logam-logam yang aktif secara katalitik aktivitasnya tergantung pada berbagai faktor seperti luas permukaan, porositas, geometri permukaan, resistensi terhadap deaktivasi. Usaha-usaha untuk mengoptimalkan faktor-faktor ini dilakukan dengan cara mendispersikan logam aktif keseluruh pori penyangga dengan baik sehingga permukaan katalis logam bertambah besar dibandingkan dengan katalis tanpa penyangga. Cara ini tidak hanya menghasilkan katalis dengan efisiensi yang tinggi, luas permukaan spesifik logam yang maksimum dan menaikkan stabilitas termal sehingga waktu hidup katalis lebih lama, tapi juga menghasilkan katalis yang mudah diregenerasi.^{3,9)}

Pemilihan penyangga merupakan langkah awal yang sangat penting dalam proses pembuatan katalis logam penyangga. Bahan untuk penyangga dapat diklasifikasikan menjadi:

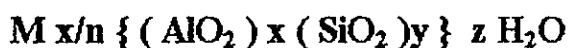
1. Penyangga inert : misalkan SiO_2 berfungsi menyediakan luas permukaan yang besar dimana logam terdispersi.
2. Penyangga aktif : misalnya alumina, silika-alumina, dan zeolit.³⁾

Senyawa yang umum digunakan sebagai penyangga adalah senyawa oksida logam. Bentuk penyangga bermacam-macam yaitu : granula, pelet, *extrude*, tablet dan cincin.³⁾

2.1.2. Struktur Kristal dan kimia Zeolit.

Zeolit merupakan kristal berongga yang terbentuk oleh jaringan alumina silikat tetrahedral tiga dimensi dan mempunyai struktur relatif teratur dengan rongga di dalamnya terisi oleh ion logam alkali atau alkali tanah sebagai penyeimbang muatan.⁸⁾

Kerangka dasar struktur zeolit terdiri dari unit-unit tetrahedral $(\text{AlO}_4)^{5-}$ dan $(\text{SiO}_4)^{4-}$ yang saling berhubungan melalui atom oksigen dan di dalam struktur tersebut Si^{4+} dapat diganti Al^{3+} dengan substitusi isomorfik. Formula umum sel satuan zeolit adalah.^{8,9)}



M : Kation alkali / alkali tanah

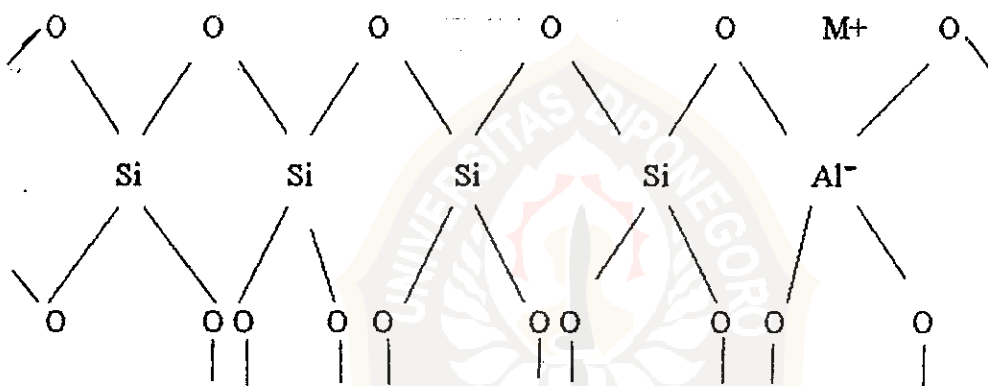
x/n : Valensi logam alkali / alkali tanah

{ } : Kerangka alumina

z : Jumlah molekul air yang terhidrat.

Untuk setiap Si^{4+} yang digantikan oleh Al^{3+} dalam kisi kristal mengakibatkan terbentuknya muatan negatif yang perlu dinetralisasi oleh kation dari golongan alkali atau alkali tanah. Ion logam alkali atau alkali tanah yang diperlukan untuk menetralkan muatan listrik dapat ditukar dengan ion logam lainnya.

Menurut perbandingan $(\text{Al} + \text{Si}) : \text{O} = 1 : 2$, struktur kerangka zeolit dapat digambarkan sebagai berikut:



Ciri yang paling khusus dari zeolit adalah ruang kosong yang akan terbentuk di dalam strukturnya, mempunyai pori-pori yang besar dan permukaan maksimum sehingga dapat dimanfaatkan sebagai penyangga.⁹⁾

Keunggulan sifat katalitik zeolit ditentukan oleh tiga faktor:

1. Struktur kristal yang sangat teratur, ukuran pori yang seragam mengakibatkan hanya reaktan dengan ukuran lebih kecil dari ukuran tertentu dapat bereaksi.

2. Dengan adanya gugus hidroksil yang sangat asam maka dapat memulai reaksi ion karbonium.
3. Dengan adanya medan elektrostatis yang sangat besar di sekitar kation dapat menginduksi reaktivitas molekul reaktan, maka aktivitas katalitiknya sangat ditentukan oleh sifat kation yang dapat juga mempengaruhi keasaman dari gugus hidroksil.³⁾

2.1.3 Preparasi Katalis Cu- Zeolit.

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.²⁾

Metode preparasi tersebut adalah distribusi komponen prekursor pada permukaan penyangga dilakukan dengan impregnasi basah. Impregnasi didefinisikan sebagai cara adsorpsi larutan garam prekursor katalis kedalam bahan penyangga. Impregnasi terbagi menjadi dua yaitu impregnasi kering dan impregnasi basah. Pada metode impregnasi basah, penyangga direndam dalam larutan senyawa logam prekursor pada waktu tertentu kemudian dikeringkan. Kemudian dengan gaya kapiler yang disebabkan oleh perbedaan tekanan antar lapisan permukaan, larutan akan masuk ke dalam pori-pori penyangga dan terdistribusikan. Proses ini relatif cepat, tetapi lambat jika ada udara yang terdapat dalam pori-pori penyangga, umumnya pori-pori terisi dengan larutan setelah kurang lebih 10 detik. Secara teori konsentrasi zat terlarut sama pada semua titik

di dalam pori tetapi pada kasus tertentu rendahnya kekentalan dari pelarut menyebabkan difusi pelarut tersebut lebih cepat daripada zat terlarut sehingga dibutuhkan waktu beberapa jam untuk mencapai keadaan homogen seluruhnya. Teknik ini umumnya dipakai bila prekursor berinteraksi dengan penyangga tapi hanya sebatas interaksi fisik saja.¹⁰⁾ Proses impregnasi mempunyai keuntungan yaitu hasil reaksi mudah dipisahkan, bila digunakan media cair mungkin dapat dipisahkan dengan penyaringan, perbandingan luas permukaan terhadap volume logam besar, partikel logam tidak mudah mengalami sintering.³⁾

Pada proses impregnasi terjadi proses sebagai berikut:

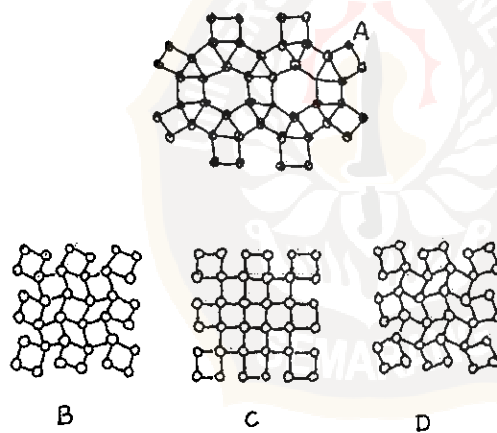
1. Transfer garam logam dari pelarut ke permukaan eksternal penyangga.
2. Difusi garam logam melalui pori yang terisicairan.
3. Pengendapan garam logam pada permukaan pori.¹¹⁾

2.1.4. Pengeringan Dan Kalsinasi.

Pengeringan merupakan perlakuan termal pada temperatur berkisar antara 350 K sampai 500 K yang bertujuan menghilangkan pelarut yang digunakan pada tahap impregnasi. Dalam memilih kondisi pengeringan yang sesuai harus memperhatikan pengaruh pengeringan terhadap dispersi dan distribusi logam pada katalis akhir. Kalsinasi adalah suatu perlakuan panas pada suhu tinggi di dalam tanur. Pada padatan pemberian panas yang tinggi dapat menimbulkan transisi fasa. Transisi fasa pada padatan terjadi apabila suatu materi memiliki dua atau lebih bentuk polimorf, maka proses transformasi dari satu bentuk ke bentuk lain itulah

yang disebut transisi fasa. Transisi hanya dikaitkan dengan perubahan struktur saja.¹²⁾

Buerger membagi transisi fasa menjadi dua golongan yaitu transisi fasa penyusunan ulang dan pergantian. Transisi penyusunan ulang melibatkan perubahan struktur kristal, dimana terjadi pemutusan ikatan dan pembentukan ikatan baru. Transisi pergantian melibatkan distorsi ikatan dan perubahan struktural umumnya kecil. Transisi ini terjadi dengan cepat dan tidak dapat dicegah. Perbedaan antara transisi fasa penyusunan ulang dan pergantian dapat dilihat pada gambar dibawah ini¹²⁾:



Gambar. 1. Transisi fasa

Untuk mengubah struktur A menjadi struktur B, C dan D diperlukan pemutusan ikatan dan transisi yang terjadi adalah transisi penyusunan ulang. Pada

sisi lain, perubahan B, C dan D tidak melibatkan pemutusan ikatan tetapi hanya sedikit gerakan rotasi oleh karena itu transisinya adalah pergantian.¹²⁾

Pada pemanasan dengan suhu tinggi, suatu partikel akan mengalami perubahan ukuran menjadi bertambah besar. Partikel-partikel berukuran kecil akan berkurang atau mungkin akan lenyap sama sekali dan sebagai gantinya akan muncul partikel-partikel berukuran besar. Peristiwa ini diakibatkan oleh adanya suatu proses yang dikenal dengan sintering.¹²⁾ 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.⁷⁾

2.1.5. Proses Aktivasi.

Aktivasi katalis Cu-zeolit meliputi:

- a). Autoreduksi, dimana katalis dipanaskan pada temperatur tinggi dengan dialiri gas inert / nitrogen selama beberapa jam.¹³⁾
- b). Oksidasi, dimana katalis dipanaskan pada temperatur tinggi dengan dialiri gas oksigen selama beberapa jam.

2.2. Adsorpsi

Adsorpsi adalah merupakan hasil dari interaksi molekul dengan valensi-valensi bebas, yang menyangkut perubahan susunan elektron dalam molekul.

Adsorpsi semacam ini disebut adsorpsi kimia atau kemisorpsi.³⁾ Adsorpsi jenis ini melibatkan gaya-gaya yang jauh lebih besar dari pada adsorpsi fisik. Menurut Langmuir, molekul-molekul yang teradsorpsi ditarik ke permukaan oleh gaya-gaya valensi seperti halnya yang sering terjadi antara atom-atom di dalam molekul. Adsorpsi ini membentuk molekul baru dan prosesnya ireversibel. Proses adsorpsi ini dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu sifat fisik dan kimia dari adsorben dan adsorbat, sifat fasa cair, konsentrasi dari adsorbat untuk fasa cair dan waktu kontak antara adsorbat dengan adsorben³⁾

Bentuk adsorpsi yang lain adalah sebagai konsekuensi dari gaya van der Waals, yang menyangkut gaya tarik menarik elektrostatik antar molekul. Bila gaya ini terjadi antara atom atau molekul dengan permukaan yang ada maka merupakan gaya tarik menarik secara fisika tanpa disertai perubahan kimia. Adsorpsi seperti ini disebut adsorpsi fisika atau fisorpsi.³⁾ Kesetimbangan antara molekul-molekul gas biasanya cepat tercapai dan bersifat reversibel karena kebutuhan energinya kecil.

Adsorpsi biasanya eksotermis karena merupakan reaksi spontan. Panas adsorpsi molar adalah panas yang dibebaskan bila 1 mol zat dipindahkan dari fasa gas ke keadaan teradsorpsi. Untuk adsorpsi kimia besarnya panas adsorpsi molar adalah sama dengan panas reaksi kimia yang biasanya berkisar antara -40 sampai -800 KJ/mol. Sedangkan adsorpsi fisika sama dengan panas pencairan atau penguapan yang biasanya kurang dari -20 KJ/mol.^{3,14)}

Bila sejumlah gas dimasukkan kedalam ruangan yang berisikan katalis yang telah dihampakan, maka sebagian gas akan terserap pada permukaan, sedangkan

bagian yang lain akan tinggal sebagai fasa gas. Kecepatan adsorpsi biasanya sangat cepat dan hampir selalu lebih cepat dibanding reaksi kimia yang menyertainya. Hubungan antara jumlah gas yang teradsorpsi dengan tekanan pada keadaan kesetimbangan pada suhu tertentu disebut sebagai isotherm adsorpsi.³⁾

2.3. Karakterisasi Katalis.

Pada penelitian ini karakterisasi yang ditinjau adalah kadar logam Cu pada katalis dengan AAS, struktur rangka katalis dengan spektroskopi IR yang memberikan informasi tentang sifat adsorpsi katalis Cu-zeolit terhadap hidrokarbon ringan.^{4,13)}

2.3.1 Kadar Logam Katalis.

Analisa kadar logam katalis dilakukan dengan AAS (Atomic Adsorption Spektrofotometri). Metode AAS merupakan analisa kimia secara instrumental berdasarkan pengukuran berkurangnya intensitas suatu spektrum sinar karena diserap oleh suatu medium yang terdiri dari unsur yang dianalisa. Hukum Beer menyatakan bahwa absorpsi energi radiasi oleh suatu sampel sebanding terhadap konsentrasi zat pengadsorpsi. Jika suatu sinar dengan daya P_0 dilewatkan melalui lapisan tipis elementer sel serapan dengan ketebalan dx , maka penurunan daya sinar dP sebanding terhadap sinar yang masuk, konsentrasi atom-atom pengadsorpsi c , dan terhadap ketebalan sel serapan. Hubungan ini dinyatakan pada persamaan :

$$dP = - \beta P c dx$$

dengan β adalah konstanta. Dengan mengintegrasikan persamaan tersebut dari $x = 0$ sampai dengan b dan $P = P_0$ sampai dengan P , maka diperoleh persamaan Lambert-Beer, yaitu:¹⁵⁾

$$T = I / I_0$$

$$\text{Log } 1/T = abc$$

$$A = a.b.c$$

Keterangan:

A = Absorbansi.

I_0 = intensitas cahaya sebelum diserap atom.

I = intensitas cahaya sesudah diserap atom.

a = Faktor ekstingsi.

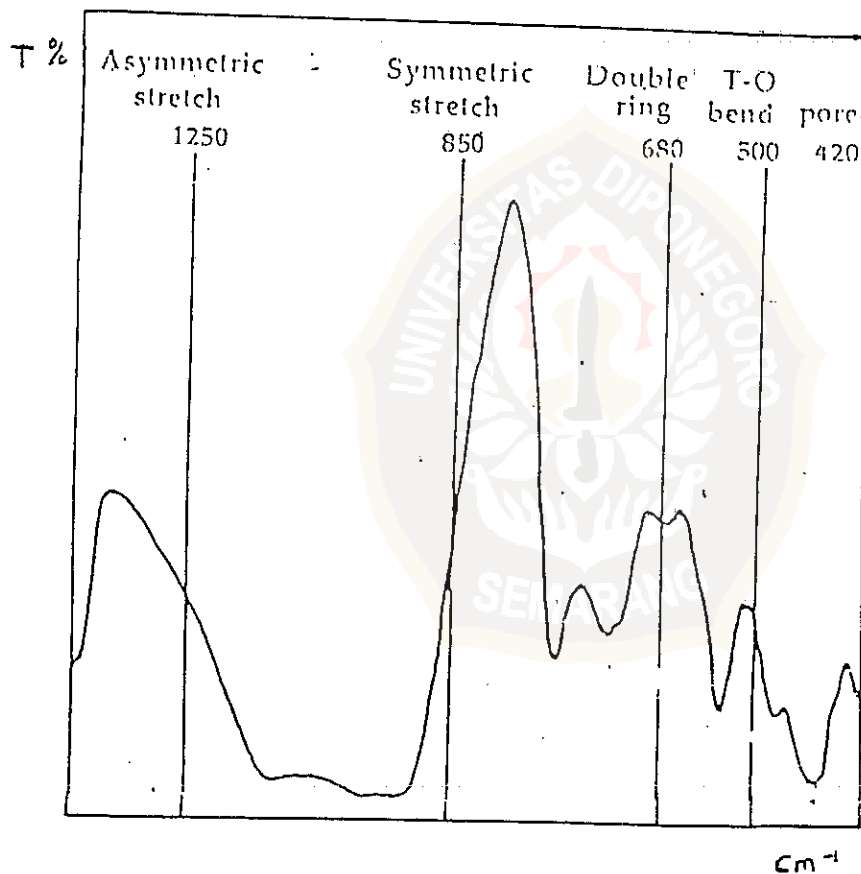
b = tebal sel.

c = konsentrasi.

2.3.2. Spektrum IR Struktur Rangka Zeolit.

Menurut Flaningan, Szymanski dan Khatam spektrum vibrasi infra merah zeolit diklasifikasikan menjadi dua jenis. Yaitu vibrasi internal dan vibrasi eksternal. Vibrasi internal berhubungan dengan komposisi rangka Si/Al O₄ atau sering disebut tetrahedral TO₄. Vibrasi eksternal tergantung pada struktur dan posisi tetrahedral TO₄ dalam polihedral. Jenis gugus ini adalah cincin tunggal dan

cincin ganda, yang menyebabkan variasi zeolit dan variasi unit polihedral. Spektra khusus zeolit pada daerah infra merah sedang $400 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Secara umum zeolit memiliki model seperti berikut:



Gambar.2. Spektra Zeolit umum

Dari beberapa pita serapan yang terdapat pada gambar, terdapat dua pita yang berlaku untuk semua kelompok zeolit, yaitu pada daerah $950 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ dan $420-500 \text{ cm}^{-1}$. Kedua daerah tersebut menunjukkan adanya rentangan asimetri ikatan T-O. Semua daerah yang dipengaruhi oleh vibrasi internal akan sensitif terhadap struktur dan kerangka. Dengan bertambahnya kandungan atom Si, maka intensitas pada frekuensi 585 cm^{-1} akan turun dan bergeser ke arah frekuensi yang lebih tinggi. Pita eksternal cukup kuat dekat $500-650 \text{ cm}^{-1}$ merupakan semua struktur zeolit yang mempunyai cincin ganda, contohnya pada sistem zeolit A, faujasit, chabasit dan eronite. Zeolit tanpa cincin ganda menunjukkan pita lemah pada daerah ini.¹⁰⁾

Pita utama yang terlihat dalam spektra infra merah alkana disebabkan oleh uluran C-H di daerah $2850 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, "scissoring" CH_2 dan CH_3 di daerah $1450 - 1470 \text{ cm}^{-1}$, "rocking" CH pada kurang lebih $1370 - 1380 \text{ cm}^{-1}$, dan pita "rocking" pada $720 - 725 \text{ cm}^{-1}$.¹¹⁾