

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Katalis

Katalis menurut definisi yang diusulkan oleh Ostwald (1900) adalah suatu zat yang dapat mengubah kecepatan reaksi dan muncul kembali pada akhir reaksi. Merupakan salah satu sifat yang terpenting pada katalis adalah dengan mempercepat reaksi, dengan menurunkan energi aktivasi. ⁽¹⁵⁾

Empat faktor penting dalam suatu reaksi dengan penggunaan katalis yang perlu diperhatikan yaitu : aktifitas, selektifitas, waktu hidup dan harga. Dari empat faktor tersebut diatas, biasanya dalam penggunaan katalis ada salah satu faktor yang dipentingkan dalam penentuan katalis secara mikro. Aktifitas katalitik pada katalis dalam penentuan tidak dengan satu parameter saja, tetapi meliputi : berapa kecepatan reaksi, temperatur yang diperlukan untuk mencapai derajat konversi yang diinginkan. Selektifitas merupakan ukuran yang nyata dari efisiensi transformasi katalis dalam beberapa reaksi yang mungkin ada. Secara mikro selektifitas biasanya berubah dengan kondisis reaksi, komposisi dari umpan dan derajat konversi. Besarnya angka eksperimen secara relatif penting untuk memberikan gambaran lengkap perlakuan selektifitas dari sistem secara mikro (partikular).

Berdasarkan fasa --fasa dari reaktan dan katalis, katalis dapat digolongkan menjadi :

- a. Katalis homogen yaitu katalis dan reaktan berada dalam fasa yang sama. Katalis semacam ini bekerja masuk kedalam reaksi , tetapi dikembalikan oleh reaksi akhir tanpa mengalami perubahan materi. Kemungkinan sekali terjadi reaksi intermediate yang bereaksi lebih cepat (membutuhkan energi aktivasi yang lebih kecil) dari pada reaktan – reaktan tanpa katalis. Katalis semacam ini kadang-kadang disebut *cyclic catalyst*.
- b. Katalis heterogen yaitu katalis dan reaktan berada dalam fasa yang berbeda, biasanya katalis berada dalam fasa padat.

Adanya pembagian katalis menjadi heterogen dan homogen tergantung dari hubungan fasa antara katalis, reaktan dan produk.

2.2. Katalis Hidrotreating

Hidrotreating adalah proses perlakuan dengan menggunakan gas H_2 dimana terjadi kontak antara umpan dan katalis pada aliran gas hidrogen yang berlebih, reaksi terjadi pada tekanan dan suhu tertentu. Tujuan utama proses hidrotreating adalah menghilangkan senyawa heteroatom (S, N, O) dari umpan minyak bumi guna memenuhi persyaratan yang diinginkan, seperti kandungan sulfur dalam Naphta < 1 ppm wt sehingga tidak terjadi peracunan (poisoning) pada katalis reforming. Katalis yang diperlukan untuk membantu mempercepat proses reaksi pada hidrotreating dinamakan katalis hidrotreating.

Sasaran umum penerapan hidrotreating pada :

1. Naphta (umpan sebelum perlakuan katalis reforming), untuk menghilangkan kandungan sulfur, nitrogen dan oksigen serta logam-logam yang dapat meracuni logam mulia pada katalis reforming.
2. Kerosin , bahan bakar jet, minyak diesel serta minyak pemanas, untuk menghilangkan sulfur dan olefinik jenuh serta molekul aromatik, guna memperbaiki smoke point, angka oktan, indeks diesel dan menjaga kestabilan dalam penyimpanan.
3. Pelumas (lube oil), untuk memperbaiki indeks viskositas, warna dan stabilitas warna dalam penyimpanan serta menghilangkan pembentukan damar dan mengurangi angka netralitas.
4. Minyak gas (fluid catalitic craker /fcc (perlakuan awal pengumpanan pemecah katalitas fluida) untuk meningkatkan hasil dari fcc, mengurangi penggunaan katalis fcc dan emisi Stack (hasil pembuangan melalui cerobong), dan meminimalkan proses korosi dengan mengurangi sulfur, nitrogen dan logam-logam pada umpan dan aromatik polinuclear
5. Residu-residu (sisa minyak mentah yang dikurangi dengan menggunakan proses secara atmosferik dan vacuum)⁽¹⁰⁾

Katalis hidrotreating disusun oleh komponen logam aktif, promotor dan penyangga. Logam aktif yang biasa digunakan adalah Mo dan W, promotornya Ni sedang penyangga yang digunakan adalah Alumina (Al_2O_3) dan silika (SiO_2). Katalis hidrotreating yang dipakai biasanya adalah Ni-Mo dan Co-Mo dengan penyangga alumina yang berfungsi untuk hidrodessulfurisasi dan hidrogenitrogenasi.⁽⁷⁾

2.2.1. Katalis Penyangga

Definisi katalis penyangga adalah katalis padatan atau katalis heterogen dengan jumlah spesifik aktif katalitik lebih kecil, biasanya logam-logam, mengendapkan logam prekursor dipermukaan, permukaannya sebagian inert dan berpori. Bentuk bangun penyangga seperti pellet, butiran, serbuk dan batangan yang kadang-kadang diketahui sebagai pembawa. Sebagian besar bahan yang digunakan sebagai penyangga katalis terdiri dari sebuah atau lebih logam oksida, seperti alumina, silika dan lain-lain.⁽¹³⁾

Material penyangga dapat diklasifikasikan dalam beberapa tipe⁽⁴⁾:

1. Support inert : seperti SiO_2 menyediakan luas permukaan yang tinggi untuk dispersi dari komponen aktif
2. Support katalitik aktif : seperti Alumina, silika alumina, Zeolit dan lain-lain
3. Support yang mempengaruhi komponen aktif dengan kekuatan interaksinya : contohnya sebagian Oksida reduksi

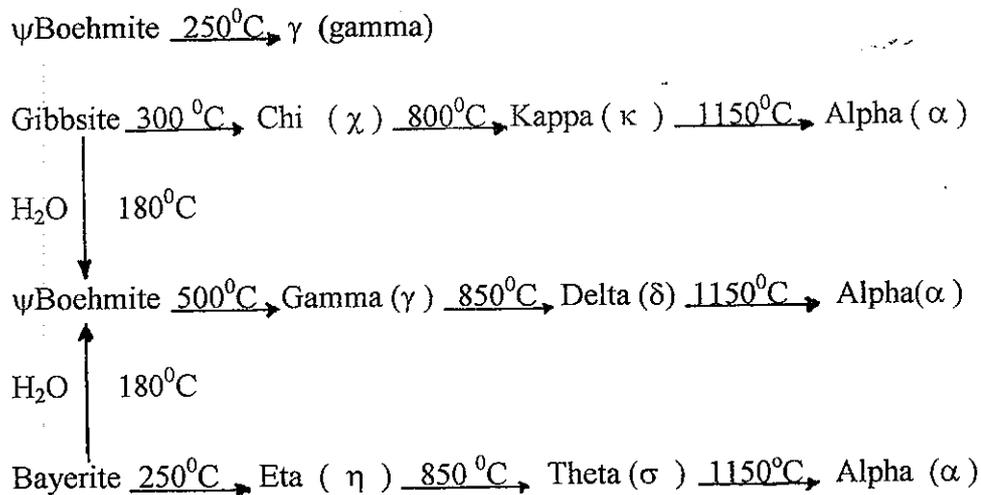
4. Support struktural : penting untuk menambah kemurnian gas buang (monolith)

Penyangga dapat juga digunakan untuk mengadsorpsi material dalam jumlah kecil dari racun pada katalis dan juga mencegah racun berinteraksi dengan permukaan katalitik aktif.⁽²⁾

Alumina digunakan sebagai penyangga dikarenakan alumina dapat memenuhi sifat sifat seperti yang tersebut diatas. Alumina biasanya dipreparasi dengan dekomposisi termal dengan kristalisasi yang baik atau preparasi koloida gell. Alumina mempunyai luas permukaan sekitar 1000 – 600 m²/gram. Proses terakhir dari preparasi alumina adalah mengontrol luas permukaan dan mempertahankan porositas dalam pilihan pada kondisi gelatin.

Alumina terdiri dari macam --macam spesies dimana masing - masing spesies berbeda pada komposisi kimia dan struktur kristalnya. Diantaranya trihidroksida Al(OH)₃ dengan bentuk kristal gibsit dan bayerirde ,yang jumlahnya paling banyak, jika kehilangan molekul air maka menjadi oksihidroksida AlO(OH) bentuk kristalnya boehmite , pseudo boehmite dan diaspor dengan perbedaan pada susunan kristal . Dehidroksida lebih lanjut untuk transisi aluminanya mempunyai bentuk umum Al₂O₃ .XH₂OH dengan 0 < X < 1. Dehidrasi secara lengkap diberikan pada korondum atau Alfa alumina material ini mempunyai luas permukaan antara 0,1 sampai 400 m²/gram dan volume pori antara 0,1 sampai 1,5 cm³/gram dan ukuran pori rata-rata antara 2 nm sampai 170 nm.

Hubungan perkiraan temperatur pada transisi antara masing – masing spesies ⁽⁴⁾ :



2.2.2. Promotor Katalis

Katalis promotor adalah suatu substansi yang apabila berdiri sendiri tidak mempunyai fungsi katalitik tetapi apabila ditambahkan kedalam sesuatu katalis tertentu maka dapat meningkatkan aktifitas katalitik katalis tersebut. Pengertian promotor disini dibedakan menjadi dua yaitu:

1. Promotor elektronik

Promotor ini berperan untuk memberikan suplai elektron ke logam aktif sehingga katalis menjadi lebih reaktif. Promotor yang telah teradsorpsi pada logam katalis berfungsi menaikkan kerapatan elektron pada permukaan logam yang selanjutnya disumbangkan kembali pada adsorbat tertentu. Akibat interaksi

ini maka akan meningkatkan panas adsorpsi molekuler dan kemungkinan naiknya disosiasi akan bertambah besar.

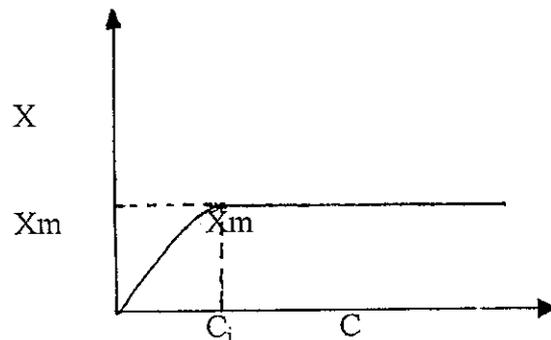
2. Promotor Struktural

Promotor ini akan membantu untuk mendorong terbentuknya struktur katalis seperti yang diharapkan. Restrukturisasi permukaan yang sangat penting bukan hanya untuk promosi struktur tetapi juga memperpanjang umur katalis dan juga stabilitasnya pertumbuhan partikel katalis sering terjadi pada lingkungan yang dipromosikan strukturisasi.⁽¹⁵⁾

2.3. Adsorpsi

Suatu zat berfungsi sebagai adsorben biasanya mempunyai pori atau rongga dengan ukuran tertentu. Ukuran adsorpsi juga mempengaruhi efektifitas adsorben. Semakin luas permukaan adsorben semakin efektif daya adsorbsinya atau dengan kata lain adsorben dengan ukuran kecil lebih baik daripada ukuran yang besar.⁽¹⁾ Banyaknya zat yang teradsorpsi dipermukaan zat lain pada suhu tertentu sebanding dengan luas permukaan adsorben, konsentrasi adsorbat (zat yang diadsorpsi) dan lamanya proses adsorpsi.⁽⁷⁾ Jika sejumlah tertentu adsorben dicampurkan dengan berbagai konsentrasi adsorbat pada temperatur yang sama dan dibiarkan mencapai kesetimbangan adsorpsi, maka pada suatu saat jumlah zat yang teradsorpsi tidak bertambah lagi walaupun konsentrasi adsorbat bertambah. Hal ini menunjukkan

bahwa seluruh permukaan adsorben sudah jenuh (tertutup rapat) oleh molekul yang teradsorpsi. Bila anggapan ini terpenuhi maka aluran banyaknya zat yang teradsorpsi terhadap konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan dapat digambarkan sebagai berikut⁽¹⁷⁾



Gambar 1. Hubungan antara zat yang teradsorpsi dengan konsentrasi adsorbat

Keterangan :

X_i = banyaknya zat yang teradsorpsi

X_m = kapasitas lapis tunggal tiap 1 gram adsorben

C_i = konsentrasi

Teradsorpsinya suatu zat pada adsorben dapat dibedakan menjadi dua yaitu :
adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia.

2.3.1. Adsorpsi fisika

Molekul dan atom untuk menempel pada permukaan dengan dua cara.
Pada Fisisorpsi (adsorpsi fisika) terdapat aksi van der Waals (contohnya

dispersi (atau antaraksi dipolar) antara adsorbat dan substrat. Pengukuran luas permukaan total sampel tidak memerlukan fisisorpsi yang spesifik. Situasi atau kondisi yang diinginkan didekati dengan molekul sederhana nonpolar seperti gas jarang (Ar, Kr) atau N_2 .⁽³⁾

Fenomena adsorpsi ditulis secara empiris sebagai fungsi adsorpsi :

$$n = f (P , T)$$

dimana :

n = sejumlah zat yang teradsorpsi

P = tekanan

T = temperatur

Untuk keperluan percobaan biasanya adsorpsi dilakukan secara isotherm

$$n = f_T (P)$$

Jadi banyaknya zat yang teradsorpsi hanya tergantung pada fungsi tekanan karena fungsi suhu dibuat konstan (isotherm)

2.3.2. Adsorpsi Kimia

Pengukuran luas permukaan logam pada katalis multi komponen (misal katalis berpenyangga) yang mengandung logam memerlukan adsorpsi yang secara khusus terjadi pada permukaan logam. Zat yang biasa dipakai sebagai

pengadsorpsi kimia diantaranya H_2 , CO , O_2 dan N_2 , merupakan metode yang biasa digunakan⁽³⁾

Dalam kemisorpsi partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen) dan cenderung untuk mencari tempat yang memaksimalkan bilangan koordinasinya dengan substrat. Entalpi kemisorpsi jauh lebih besar daripada fisorpsi dan nilai khasnya sekitar -200 kJ mol^{-1} . Molekul yang terkemisorpsi dapat terpisah karena tuntutan valensi atom yang tidak terpenuhi. Adanya fragmen molekul pada permukaan sebagai hasil kemisorpsi, merupakan salah satu alasan mengapa permukaan mengkatalisa reaksi. Kecuali dalam kasus khusus, kemisorpsi bersifat biasanya eksoterm. Proses spontan memerlukan energi Gibbs (ΔG). Karena kebebasan translasi adsorpsi berkurang jika terjadi adsorpsi, maka ΔS negatif. Oleh karena itu agar $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ negatif, ΔH harus negatif (dan proses itu eksoterm). Perkecualian dapat terjadi, jika adsorbat dapat terdisosiasi dan mempunyai mobilitas yang tinggi pada permukaan. Dulu pengujian utama untuk membedakan kemisorpsi dan fisorpsi adalah dengan ukuran entalpi adsorpsinya. Nilai yang kurang negatif dari -25 kJ mol^{-1} dianggap menunjukkan fisorpsi, dan nilai yang lebih negatif dari sekitar -40 kJ mol^{-1} dianggap menunjukkan kemisorpsi. Akan tetapi patokan tersebut tidak aman, dan sekarang sudah ada teknik spektroskopi yang dapat mengenali spesies teradsorpsi.⁽⁵⁾

Proses kemisorpsi dapat dilihat pengaruhnya pada redistribusi densitas elektron atau beberapa kejadian transfer yang efektif untuk molekul, yang

diperhatikan biasanya pada proton (H^+). Proses kemisorpsi pada permukaan katalis logam mempunyai dua pendekatan yang berbeda secara teori untuk logam-logam. Sifat-sifat permukaan logam tidak dapat dipisahkan dari bentuk secara keseluruhan (bulk) padatnya : delokalisasi valensi elektron dan tidak dapat dianggap untuk penggabungan dengan beberapa sistem atom logam, pada permukaan atom dengan keseluruhan bentuk. Sebagian besar permukaan logam murni disusun hanya oleh satu tipe atom. Selanjutnya perubahan kimia secara alami pada permukaan dapat berubah tanpa efek perpindahan bentuk keseluruhan material. Jadi pendekatan untuk oksida reduksi dan keasaman pada padatan dengan tujuan pada isolasi dan lokalisasi alami situs kemisorpsi pada permukaan. Kemisorpsi pada permukaan sangat penting pada katalis, dimana terdiri dari :

1. Permukaan logam transisi , merupakan gambaran nyata sebagian besar dari aktifitas katalitik logam – logam termasuk urutan transisi dari group – group pada tabel periodik . Aktifitas katalitik permukaan logam didasarkan pada valensi elektron d. Kemisorpsi pada logam meliputi pembentukan ikatan kovalen. Jika proses tersebut dianggap sebagai dasar pada pemberian densitas elektron pada spesies yang diadsorpsi
2. Permukaan oksida logam, diutamakan untuk mengetahui fenomena kemisorpsi pada penempatannya dipermukaan padatan dengan perlakuan

pokok katalis untuk proses oksidasi. Pada reduksi dan oksidasi bergerak menempati bersama dinamakan redoks. Gambaran sederhana dari oksida logam dibedakan dalam dua tipe dari batas – batas kisi, yaitu : serangan pada site positif yang berhubungan dengan kation logam dan serangan site negatif yang berhubungan dengan anion oksigen.

3. Keasaman permukaan padatan, pada alumina hanya memiliki keasaman yang sangat lemah pada bentuk murninya.

2.4. Impregnasi

Impregnasi didefinisikan sebagai cara preparasi katalis dengan adsorpsi dari katalis garam prekursor kedalam material penyangga. Kandungan logam dari material penyangga dipengaruhi oleh : konsentrasi garam prekursor, jenis garam dan keadaan penyangga, pelarut, waktu kontak penyangga, temperatur dan ada tidaknya material lain. ⁽²⁾

Kekuatan interaksi antara penyangga dan katalis garam prekursor adalah faktor dasar dalam penentuan sifat distribusi katalis aktif suatu material pada partikel penyangga. Jadi ada beberapa faktor yang dapat mempengaruhi garam prekursor pada penyangga yang memberikan efek distribusi logam pada katalis akhir. ⁽¹³⁾

Tipe impregnasi ada dua yaitu :

1. Impregnasi Kering

Pada impregnasi ini penyangga dibasahi oleh sejumlah larutan yang mengandung logam disesuaikan dengan volume dari pori penyangga dan produk yang diperoleh kemudian dikeringkan. Proses ini menguntungkan karena teknik sederhana, dan kandungan logam dapat diperbarui. Untuk mengatasi kelarutan senyawa yang membatasi kandungan logam dapat dilakukan dengan impregnasi berkali-kali.⁽³⁾

Impregnasi kering biasa dipakai pada industri karena pengontrolannya lebih tepat.⁽¹⁴⁾

2. Impregnasi Basah

Impregnasi basah adalah impregnasi dimana penyangga dicelupkan (direndam) kedalam larutan senyawa logam. Teknik ini diterapkan jika garam prekursor berinteraksi dengan penyangga. Tempat kandungan logam ditentukan dengan site adsorpsi dari permukaan penyangga.⁽³⁾

Berdasarkan teori yang dikemukakan oleh Weisz dalam Bonneviot⁽⁶⁾, pada saat perendaman terjadi proses sebagai berikut :

1. Perpindahan garam logam dari pelarut ke permukaan penyangga.

2. Difusi garam logam melalui pori-pori penyangga, dalam hal ini jika padatan kering maka larutan akan terpenetrasi kedalam pori penyangga dengan gaya kapileritas.
3. Terdeposisinya garam logam diatas permukaan pori penyangga yang secara simultan terjadi pada kedua langkah diatas.

Dengan dasar asumsi dari pernyataan Weisz diatas maka pada penelitian ini telah dimodifikasi suatu impregnasi basah bertahap dengan berdasar volume pori dan berat jenis penyangga. Pada impregnasi basah berdasar volume pori diasumsikan hanya terjadi peristiwa difusi saat perendaman sedang impregnasi basah berdasar berat jenis diasumsikan hanya terjadi peristiwa adsorpsi melalui perpindahan garam logam kepermukaan penyangga.

2.5. Spektrofotometri Serapan Atom

Spektrofotometri serapan atom (SSA) adalah suatu metode untuk menentukan konsentrasi suatu unsur dalam suatu cuplikan dengan panjang gelombang yang spesifik dan karakteristik dari masing -- masing unsur. Metode SSA didasarkan pada terjadinya energi penyerapan cahaya oleh atom --atom netral suatu unsur yang berada dalam keadaan gas. Setiap atom dapat mengadsorpsi energi cahaya pada panjang gelombang tertentu . Jika suatu atom menyerap energi maka atom tersebut dapat tereksitasi, baik dari tingkat elektronik dasar ke tingkat elektronik yang lebih tinggi, ataupun dari tingkat elektronik yang tinggi ke tingkat elektronik yang lebih tinggi. Hal ini tergantung pada energi cahaya yang diterima, karena

energi cahaya tergantung pada panjang gelombang, maka transisi elektronik suatu atom ditentukan oleh panjang gelombang yang dipakai. Analisa pengukuran spektrofotometri serapan atom dengan didasarkan pada serapan energi cahaya atom-atom bebas dan unsur-unsur yang akan ditentukan. Derajat penyerapan energi cahaya berbanding lurus dengan konsentrasi unsur dalam cuplikan. Dalam pengukuran serapan sinar cahaya berlaku hukum Lambert Beer, dimana secara matematik dapat dinyatakan dengan perumusan sebagai berikut :

$$\text{Log } P_0/P = f(c) b \quad \text{persamaan Lambert} \quad \dots(1)$$

$$\text{Log } P_0/P = f(b) c \quad \text{persamaan Beer} \quad \dots(2)$$

$$\text{Dimana : } f(c) b = f(b) c \quad \dots(3)$$

$$f(c)/c = f(b)/b \quad \dots(4)$$

$$\text{atau } f(c) = ac \quad \text{dan } f(b) = ab \quad \dots(5)$$

$$\text{jadi } A = \log P_0/P = f(c) b = abc \quad \dots(6)$$

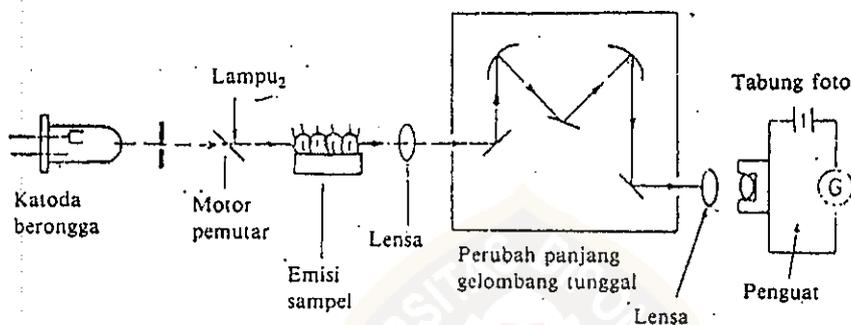
$$A = \log P_0/P = f(b) c = abc \quad \dots(7)$$

Dimana :

- a = absorptivitas
- b = medium sinar dalam populasi
- c = konsentrasi
- P₀ = tenaga radiasi mula- mula
- P = tenaga radiasi yang diteruskan

Komponen utama dari alat spektrofotometer serapan atom adalah :

1. Sumber cahaya
2. Nyala pengatoman
3. Monokromator
4. Detektor



Gambar 2. Diagram alat spektrofotometer serapan atom ⁽⁷⁾

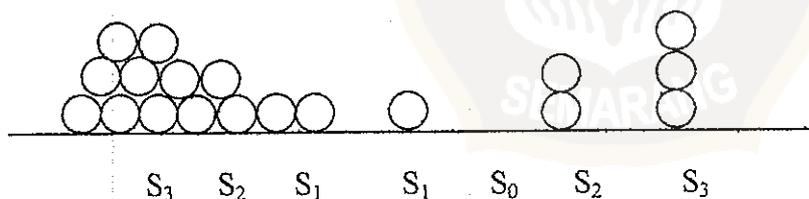
2.6. Metode Penentuan Luas Permukaan

Luas permukaan adalah sifat yang terpenting untuk penampilan katalis, karena pada umumnya aktifitas katalis akan bertambah sebanding dengan pertambahan luas permukaan katalis. Bagaimanapun penyebab beberapa kecepatan reaksi tergantung oleh struktur alami dari permukaan katalis. Metode yang terpenting untuk analisis luas permukaan dari padatan, semuanya didasari pada penyerapan. Dengan asumsi yang dibuat :

1. Penentuan kuantitatif yang dimungkinkan dari penyerapan dibutuhkan untuk permukaan kompleks dari permukaan substrat pada monolayer.
2. Luas penampang lintang dari suatu molekul yang teradsorpsi oleh adsorben harus diketahui dan tidak tergantung dengan substrat (adsorben).⁽¹⁾

Metode yang sering digunakan untuk menganalisa luas permukaan adalah metode BET yang dapat menganalisa data fisisorpsi multilayer, dengan asumsi persamaan langmuir yang diaplikasikan kesetiap lapisan pertama, panas adsorpsi X memiliki harga tertentu dimana untuk lapisan selanjutnya panas adsorpsi setara dengan Q_v . Panas dari kondensasi cairan adsorbat, asumsi selanjutnya bahwa evaporasi dan kondensasi hanya dapat terjadi dari atau pada permukaan yang kena terpaan (permukaan yang terbuka).⁽¹⁾

Gambar 3. Model persamaan BET



S_0 = permukaan yang tidak tertutup

S_1 = permukaan yang tertutup oleh lapisan tunggal

S_2 = permukaan yang tertutup oleh lapisan ganda

S_3 = permukaan yang tertutup oleh tiga lapisan

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 bisa diketahui. Untuk mengukur luas permukaan total katalis dipakai persamaan BET, yaitu⁽¹⁴⁾ :

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

Memplotkan $\frac{P}{P_0}$ vs $\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$ maka didapat slope (S) = $\frac{C-1}{V_m C}$ dan intersep (I) = $\frac{1}{V_m C}$ sehingga nilai $V_m = \frac{1}{S+I}$

Setelah nilai V_m diketahui maka luas permukaan total katalis bisa diketahui dengan memakai persamaan dibawah ini :

$$SA = \frac{V_m}{0,024 \times W_s} \times N \times A_m \times 10^{-20}$$

dimana SA = luas permukaan total katalis (m²/g)

N = bilangan Avogadro

Ws = berat sam pel

Am = bagian permukaan yang ditempati 1 molekul adsorbat (m²)