

## BAB II

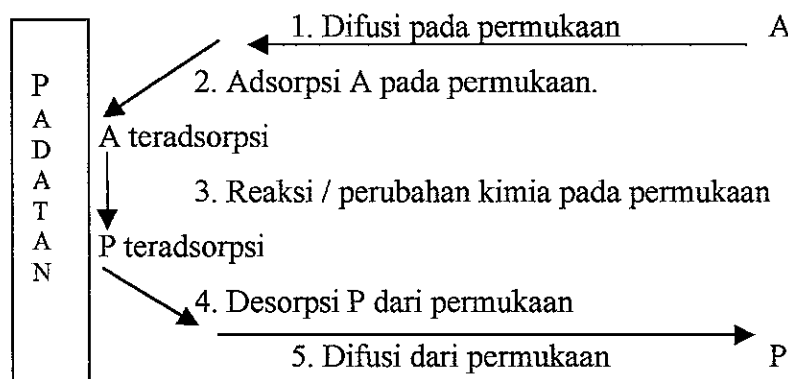
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Katalis

Katalis merupakan zat yang mempercepat reaksi kimia tetapi tidak dikonsumsi dalam reaksi dan tidak mempengaruhi kesetimbangannya. Katalis menyediakan cara baru dan lebih mudah untuk mengubah molekul reaktan menjadi molekul produk. Proses katalitik biasanya melibatkan mekanisme transfer ion  $H^+$ , transfer elektron dan / radikal<sup>[4]</sup>.

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 sama dengan fasa reaktan sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa berbeda dengan fasa reaktan dalam hal ini biasanya katalis berada dalam fasa padat<sup>[5]</sup>.

Pada katalis heterogen, secara umum reaksi kimia berkatalis melibatkan 5 tahap seperti pada gambar 1 untuk mengubah reaktan A menjadi suatu produk P.



Gambar 1. Tahapan reaksi berkatalis pada permukaan<sup>[10]</sup>.

Katalis berpengemban adalah katalis heterogen dimana secara relatif sejumlah kecil spesies aktif secara katalitik, biasanya logam–logam transisi didispersikan pada permukaan pengemban<sup>[6]</sup>. Kelebihan katalis berpengemban dibanding katalis tidak berpengemban yaitu logam dapat terdispersi secara luas pada permukaan pengemban, mudah dipisahkan antara katalis dan hasil produk, meningkatkan stabilitas termal<sup>[6,7,2]</sup>.

Pemilihan pengemban merupakan langkah penting dalam mendesain katalis logam berpengemban dan biasanya pengemban ditentukan oleh parameter seperti luas permukaan, porositas, stabilitas termal, aktivitas dan selektivitas maksimal<sup>[7]</sup>.

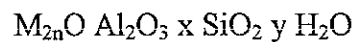
Material yang sering digunakan sebagai pengemban katalis seperti alumina, silika, titania, aluminasilikat, zeolit dan lain-lain. Zeolit dipilih sebagai pengemban katalis karena zeolit mempunyai struktur berongga, mempunyai pori-pori yang besar dengan luas permukaan yang maksimum dan memiliki kation yang mudah dipertukarkan<sup>[3,9]</sup>.

Zeolit merupakan pengemban istimewa, dispersi logam-logam transisi ke dalam zeolit dapat dilakukan dengan metode impregnasi dan metode pertukaran ion<sup>[2]</sup>.

## **2.2. Struktur kristal dan kimia zeolit**

Menurut Smith zeolit merupakan aluminosilikat dengan struktur kerangka, mempunyai rongga ditempati oleh ion-ion besar dan molekul air, keduanya mempunyai gerakan amat bebas memungkinkan proses pertukaran ion dan dehidrasi secara reversibel<sup>[9]</sup>.

Kerangka dasar struktur zeolit terdiri dari unit tetrahedral  $\text{AlO}_4$  dan  $\text{SiO}_4$  yang saling berhubungan melalui atom O. Substitusi  $\text{Si}^{4+}$  oleh  $\text{Al}^{3+}$  menyebabkan muatan negatif pada kerangka yang dinetralkan oleh kation valensi satu atau kation valensi dua<sup>[3]</sup>. Rumus empiris zeolit adalah sebagai berikut :



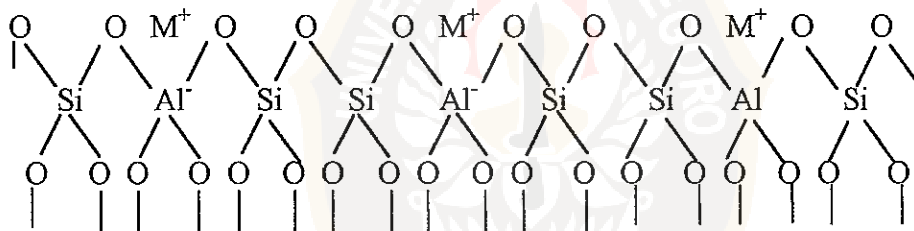
M = kation alkali atau alkali tanah.

n = valensi logam alkali.

x = bilangan tertentu.

y = bilangan tertentu<sup>[3]</sup>.

Rumus struktur zeolit dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 2. Struktur zeolit.

Sifat zeolit tergantung dari jumlah komponen Al dan Si dari zeolit tersebut. Oleh sebab itu, zeolit dapat dikelompokkan berdasarkan perbandingan molar Si/Al yaitu<sup>[11]</sup> :

a. Zeolit silika rendah (Low Silica).

Zeolit silika rendah dapat dikatakan hampir jenuh oleh aluminium dalam komposisi kerangka dengan perbandingan molar Si/Al mendekati satu, karena

memiliki kadar aluminium maksimal dalam kerangka aminosilikat tetrahedral maka zeolit mempunyai banyak kation penyeimbang dan kation dapat ditukar<sup>[11]</sup>.

Contoh zeolit silika rendah adalah zeolit A dan X.

b. Zeolit silika sedang (Intermediate Silica).

Zeolit silika sedang lebih stabil terhadap panas dan asam daripada zeolit silika rendah. Perbandingan molar Si/Al = 5. Permukaan masih heterogen dan sangat selektif untuk air dan molekul polar lainnya<sup>[11]</sup>.

Contoh : mordenit, erionit dan klipnotilolit.

c. Zeolit silika tinggi (High Silica).

Zeolit silika tinggi mempunyai perbandingan molar Si/Al dari 10 sampai 100 atau lebih tinggi. Permukaannya mempunyai karakteristik lebih homogen. Komposisi zeolit silika tinggi mengandung sejumlah aluminium dengan konsentrasi kecil dan secara stoikiometri terdapat kation yang dapat ditukar<sup>[11]</sup>.

Contoh : ZSM-5, ZSM-11 dan ZSM-21.

d. Zeolit Si.

Zeolit silika tidak mengandung aluminium atau kation yang bersifat yang bersifat organofilik dan hidrofobik yang mampu memisahkan molekul-molekul organik dari air. Silikalit memiliki kekurangan gugus hidroksil yang memberi sejumlah situs hidrofilik yang mampu berinteraksi dengan molekul air dan molekul polar<sup>[11]</sup>.

Contoh : TEA silikat.

### 2.3. Preparasi katalis hidrogenasi Ni zeolit

Metode yang sering digunakan untuk preparasi katalis berpengemban meliputi beberapa tahap yaitu : mendispersikan logam aktif ke dalam pengemban, pengeringan, kalsinasi dan aktivasi.

Mendispersikan logam ke dalam pengemban dapat dilakukan dengan beberapa cara antara lain dengan impregnasi (yang terdiri dari impregnasi kering dan impregnasi volume pori), pertukaran ion, pengendapan atau deposisi fasa uap senyawa prekursor. Dalam penelitian akan digunakan proses pertukaran ion senyawa prekursor ke dalam zeolit<sup>[6]</sup>.

Pengeringan dilakukan pada temperatur antara 100 °C dan 120 °C yang bertujuan untuk menghilangkan pelarut yang digunakan pada proses dispersi logam ke dalam pengemban<sup>[8]</sup>.

Kalsinasi adalah perlakuan termal pada temperatur sedang, cukup tinggi sampai temperatur tinggi di atas 300°C. Tujuannya adalah mendekomposisi senyawa prekursor membentuk spesi oksida<sup>[8]</sup>.

Aktivasi adalah transformasi bentuk oksida menjadi bentuk yang sesuai dengan bentuk katalis yang diharapkan biasanya dilakukan pada saat katalis akan digunakan dalam reaksi<sup>[8]</sup>.

### 2.4. Adsorpsi pada permukaan padatan

Adsorpsi merupakan suatu fenomena permukaan padatan yang kontak dengan suatu molekul gas, ion-ion, atau molekul-molekul dalam larutan sehingga terjadi pemusatan atau peningkatan konsentrasi di atas permukaan padatan.

Molekul gas, ion-ion atau molekul dalam larutan disebut adsorbat yaitu bahan yang diadsorpsi sedangkan padatan pegadsorpsi disebut adsorben. Proses kontak antara adsorbat dan adsorben dapat berlangsung secara fisika atau fisisorpsi dan secara kimia atau kimisorpsi.

Adsorpsi fisika atau Fisisorpsi melibatkan antaraksi Van der Waals antara adsorbat dan adsorben. Fisisorpsi memiliki karakteristik secara umum yaitu: tidak bersifat spesifik artinya pada kondisi yang cocok suatu gas akan teradsorpsi pada suatu padatan, energi yang dilepaskan jika partikel terfisisorpsi sama dengan entalpi kondensasi sekitar  $-20$  kJ/mol. Fisisorpsi terjadi pada temperatur rendah<sup>[12,13]</sup>. Kesetimbangan antara molekul-molekul gas biasanya cepat tercapai dan bersifat reversibel karena kebutuhan energinya kecil.

Adsorpsi kimia melibatkan gaya-gaya yang jauh lebih besar daripada adsorpsi fisika. Menurut Langmuir, molekul-molekul yang teradsorpsi ditarik ke permukaan oleh gaya-gaya valensi seperti halnya yang terjadi antara atom-atom di dalam molekul. Entalpi kimisorpsi jauh lebih besar daripada fisisorpsi yaitu sekitar  $-200$  kJ/mol. Adanya pemutusan molekul pada permukaan sebagai hasil kimisorpsi merupakan sebagai alasan mengapa permukaan mengkatalisa reaksi<sup>[13]</sup>.

## 2.5. Karakterisasi katalis

Karakterisasi suatu katalis terdiri dari sifat-sifat fisika dan sifat-sifat kimia. Sifat-sifat fisika meliputi luas permukaan, ukuran dan volume pori, distribusi ukuran partikel, kekuatan mekanik, densitas, morfologi dan lokasi situs aktif, sedangkan sifat-sifat kimia meliputi komposisi kimia, struktur kristal, dispersi

situs aktif, keasaman permukaan dan komposisi permukaan kimia<sup>[6]</sup>. Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi kimia yang dilakukan adalah keasaman katalis dan kadar logam katalis.

### 2.5.1. Keasaman katalis

Kekuatan keasaman merupakan parameter yang penting di bidang katalis. Pada tahun 1920, Bronsted dan Pederson kemudian Hammet dan Deyrup mengukur hubungan antara kekuatan keasaman suatu asam dalam larutan dan laju reaksi yang dikatalisa oleh asam tersebut. Keasaman paling kuat lebih mudah untuk mengaktifkan ikatan membentuk kompleks transisi. Setelah padatan asam digunakan sebagai katalis heterogen maka dilakukan percobaan yang serupa, tetapi ada dua masalah yaitu tidak ada penerapan skala kekuatan keasaman seperti  $pK_a$  dalam larutan dan mekanisme reaksi berbeda dari reaksi yang terjadi pada larutan<sup>[14]</sup>.

Definisi asam basa yang sering digunakan dalam bidang katalis adalah definisi menurut Bronsted dan Lewis, padatan asam menunjukkan kecenderungan untuk menyumbang proton atau menerima pasangan elektron sedangkan padatan basa mempunyai kecenderungan untuk menerima proton atau menyumbang pasangan elektron<sup>[15]</sup>. Proton disebut asam keras karena berinteraksi dengan adsorbat melalui proses kontrol muatan sedangkan ion logam transisi disebut asam lunak karena berinteraksi dengan adsorbat melalui proses kontrol orbital<sup>[14]</sup>.

Evaluasi keasaman pada permukaan padatan melibatkan penentuan kekuatan asam yaitu kemampuan untuk mengubah basa netral yang teradsorp

pada permukaan menjadi asam konjugasi dan jumlah asam pada permukaan yaitu jumlah mmol asam per satuan berat atau per satuan luas permukaan padatan<sup>[15]</sup>.

Pengukuran jumlah dan kekuatan asam pada permukaan padatan dapat dilakukan dengan metode adsorpsi gas. Basa gas yang sering digunakan meliputi kuinolin, piridin, metilamin, butilamin dan amonia. Gravimetri sering digunakan, padatan asam dijenuhkan dengan uap basa, kemudian dievakuasi atau menghilangkan basa yang tidak teradsorpsi dan padatan ditimbang untuk mengetahui basa yang telah teradsorpsi. Jumlah basa gas yang tertahan pada padatan katalis merupakan gabungan basa gas yang terfisisorpsi dan terkimisorpsi dan jumlah tersebut setara dengan jumlah situs asam yang ada pada permukaan padatan<sup>[15]</sup>.

Analisis termogravimetri (TGA) biasa dipakai untuk menentukan jumlah situs asam sekaligus kekuatan situs asam yang ada pada permukaan katalis. Pada TGA, yang diukur adalah jumlah basa yang terdesorpsi dari situs asam padatan katalis baik oleh fisisorpsi maupun kimisorpsi sebagai fungsi suhu pada kenaikan suhu yang tetap. Dibandingkan dengan gravimetri, hasil pengukuran dengan termogravimetri lebih dapat menunjukkan jumlah basa yang terkimisorpsi, karena basa-basa yang terfisisorpsi telah lebih dahulu lepas pada suhu sedikit di atas suhu dididahnya<sup>[15]</sup>.

### **2.5.2. Kadar logam katalis**

Karakterisasi kadar logam katalis dilakukan untuk mengetahui keberhasilan proses preparasi sehingga kualitas katalis dapat dikontrol. Analisa



kadar 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 oleh suatu medium yang terdiri dari atom-atom dari unsur yang dianalisa. Hukum yang dipakai dalam metode ini adalah hukum Lambert-Beer, yaitu:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-abc}$$

atau dapat juga ditulis  $T = \frac{I}{I_0} = 10^{-abc}$

hubungan antara  $a$  dan  $\epsilon$  sebagai berikut :  $a = \epsilon \ln 10 = 2,303\epsilon$

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon bc$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

$$A = \epsilon bc$$

Keterangan :  $T$  = transmittan

$A$  = Absorbansi

$a$  = faktor ekstingsi

$\epsilon$  = faktor ekstingsi molar

$b$  = tebal wadah atau tebal nyala

$c$  = konsentrasi<sup>[12]</sup>

## 2.6. Aktivitas dan selektivitas katalis

Kinerja suatu katalis ditentukan berdasarkan parameter aktivitas katalis dan selektivitas katalis terhadap suatu sistem reaksi. Aktivitas katalis adalah ukuran yang menyatakan prosentase kemampuan katalis untuk mengubah reaktan menjadi produk yang diinginkan per berat katalis di bawah kondisi khusus seperti temperatur, tekanan dan waktu kontak, sedangkan selektivitas adalah ukuran yang menyatakan prosentase senyawa utama yang diharapkan dari hasil reaksi per berat katalis di bawah kondisi khusus. Untuk sejumlah reaksi, semakin besar aktivitas katalis maka selektivitas katalis menurun<sup>[6]</sup>.

Reaksi hidrogenasi adalah reaksi addisi atom hidrogen pada ikatan rangkap suatu molekul organik. Reaksi hidrogenasi sering diterapkan pada industri makanan, seperti hidrogenasi minyak sayur. Tujuan proses hidrogenasi untuk mendapatkan produk stabil melawan proses oksidasi. Sedangkan di bidang proses pengolahan minyak bumi, reaksi hidrogenasi merupakan salah satu tahap reaksi pada proses reaksi *reforming* dalam usaha meningkatkan angka oktan bahan bakar mesin automobil<sup>[10]</sup>.

Mekanisme reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana meliputi perubahan secara berurutan dari benzena menjadi sikloheksadiena, sikloheksena kemudian menjadi sikloheksana<sup>[8]</sup>.