

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Katalis

Menurut Berzelius katalis adalah senyawa yang dapat mempercepat reaksi kimia dan akan muncul kembali pada akhir reaksi (Campbell, 1998). Berdasarkan fasa dari reaktan dan katalis maka katalis dapat digolongkan mejadi 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 (Satterfield, 1991).

Hal yang perlu diperhatikan pada katalis adalah aktivitas, selektifitas dan umur katalis (Twiga, 1996). Pada katalis heterogen tahapan proses yang terjadi antara reaktan dengan katalis padatan adalah difusi reaktan ke permukaan katalis, reaksi antara reaktan pada permukaan katalis dan yang terakhir adalah difusi produk keluar dari permukaan katalis (Augustine, 1995).

Katalis merupakan sejumlah kecil materi yang ditambahkan kepada suatu reaksi kimia yang berjalan sangat lambat dengan tujuan agar reaksi tersebut dapat berjalan lebih cepat dan dicapai suatu keadaan setimbang. Untuk meuggambarkan keadaan ini maka dapat dimisalkan suatu reaksi sederhana:



Persamaan laju untuk reaksi tersebut adalah:

$$r = k[M]^n \quad (2.2)$$

$r$  = laju reaksi,  $k$  = tetapan laju reaksi,  $M$  = konsentrasi reaktan dan  $n$  = orde reaksi.

Terlihat dari persamaan di atas bahwa laju reaksi sebanding dengan konsentrasi reaktan, hubungan tetapan laju reaksi  $k$  dan suhu dinyatakan seperti dalam rumusan berikut:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.3)$$

$A$  = tetapan,  $E_a$  = energi aktivasi,  $R$  = tetapan gas dan  $T$  = temperatur. Bentuk eksponensial dari persamaan tersebut menunjukkan bahwa penurunan energi aktivasi dalam jumlah tertentu akan memberikan kenaikan yang berarti terhadap tetapan laju reaksi, dengan demikian laju reaksi juga akan meningkat (Othmer, 1979).

## 2.2 Katalis Nikel

Aktivitas dan selektivitas katalis logam sangat berhubungan dengan struktur dan komposisi logamnya. Katalis logam hampir semuanya adalah unsur transisi (Gates, 1979). Salah satu fungsi penting unsur transisi adalah dalam disosiasi molekul-molekul diatomik seperti  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ , selanjutnya atom-atom tersebut akan didistribusikan ke reaktan atau senyawa lain (Hegedus, 1987).

Logam nikel merupakan salah satu anggota unsur transisi yang memiliki daya adsorpsi yang kuat, hal ini disebabkan adanya karakteristik orbital "3d" yang memiliki elektron belum berpasangan sehingga nikel cenderung berikatan dengan atom lain (King, 1982). Fenomena ini menyebabkan nikel dapat berperan sebagai katalis. Dalam mekanisme yang menggunakan katalis berbentuk padat terjadi proses

adsorpsi molekul reaktan pada permukaan padatan logam yang memiliki elektron tidak berpasangan dalam orbital “3d” (Panchenkov, 1997).

Katalis nikel mempunyai aktivitas dan selektivitas yang baik dalam reaksi hidrogenasi. Fasa aktif nikel tidak memiliki luas permukaan yang besar, sehingga dalam bentuk butiran yang besar tidak seluruh pusat aktifnya dapat mengadakan kontak dengan reaktan. Fasa aktif perlu disebar di permukaan penyangga yang memiliki permukaan luas dengan tujuan memperbesar luas permukaan partikel aktif sehingga kontak antara fasa aktif dengan reaktan meningkat, keaktifan katalis per satuan berat fasa aktif meningkat dan penggunaan jumlah fasa aktif yang mahal harganya dapat dihemat (Cerfeny, 1986).

### **2.3 Preparasi Katalis Secara Konvensional**

Tujuan utama preparasi katalis adalah untuk mendistribusikan fase aktif (logam) pada materi berpori untuk mendapatkan luas permukaan spesifik yang besar agar diperoleh aktivitas maksimal persatuan berat katalis.

Metode preparasi katalis heterogen merupakan suatu proses bertahap, meliputi:

1. Distribusi senyawa prekursor katalis pada permukaan penyangga

Kekuatan interaksi antara penyangga dan katalis garam prekursor adalah faktor dasar dalam penentuan sifat distribusi katalis aktif suatu material pada partikel penyangga. Ada dua tipe impregnasi yaitu impregnasi kering dan basah. Pada impregnasi kering, penyangga dibasahi oleh sejumlah larutan yang mengandung logam disesuaikan dengan volume dari penyangga kemudian dikeringkan.

Impregnasi basah adalah impregnasi dimana penyangga dicelupkan (direndam) ke dalam larutan senyawa logam.

## 2. Pengeringan dan kalsinasi katalis

Pengeringan merupakan perlakuan termal yang bertujuan menghilangkan pelarut yang digunakan pada tahap pendistribusian prekursor. Kalsinasi adalah perlakuan termal pada temperatur di atas 300 °C dengan tujuan dekomposisi senyawa prekursor dan membentuk spesi oksida. Kalsinasi biasanya dilakukan dalam lingkungan oksigen.

## 3. Transformasi senyawa prekursor menjadi fasa logam yang aktif

Transformasi ini dilakukan dengan reduksi dalam fase gas/cair, sebagai tahap aktivasi. Reduksi dengan hidrogen adalah yang umum dilakukan untuk aktivasi katalis (Anderson, 1984).

### 2.4 Preparasi Katalis Metode Sol Gel

Koloid adalah suatu sistem dimana fasa yang terdispersi sangat kecil (1-100 nm) yang dipengaruhi oleh gaya tarik Van der Waals dan tegangan permukaan. Sol adalah sistem koloid dimana partikel padat terdispersi di dalam cairan. Ketika viskositas dari sol meningkat umumnya fase cair akan berkurang dan berubah menjadi keras/kaku. Material kaku ini yang kemudian disebut sebagai gel. Gel yang dibuat dengan metode sol gel adalah jaringan partikel dari sol yang terbentuk secara polimerisasi (Klein, 1994).

### 1. Pembentukan sol

Sol dihasilkan melalui reaksi hidrolisis dan polikondensasi. Reaksi hidrolisis ini ditandai dengan adanya gejala *cavitasi* yaitu suatu gejala terbentuknya gelembung-gelembung udara yang diakibatkan terperangkapnya uap pelarut di dalam larutan.

### 2. Pembentukan gel

Perubahan dari sol menjadi gel meliputi mekanisme polimerisasi kondensasi dimana ada beberapa tahap yang perlu diperhatikan yaitu polimerisasi monomer membentuk molekul yang lebih besar dan penggabungan bersama partikel-partikel dalam satu rangkaian dan kemudian menjadi jaringan-jaringan tiga dimensi.

### 3. Pengeringan Gel

Pada tahap pengeringan gel terjadi penguapan molekul zat cair yang terbentuk dari hasil polimerisasi, selanjutnya juga terjadi penyusutan dan penguapan jaringan gel secara bertahap yang bersamaan dengan proses pengembangan yang sering menimbulkan keretakan. Pada saat awal pengeringan akan timbul gaya kapiler ketika pori-pori gel mulai kosong yang disebabkan fase cair menguap dan mengakibatkan adanya bidang batas antara cair-padat-udara yang menyebar ke seluruh pori-pori gel. Tekanan gaya kapiler ini menarik dan menekan partikel-partikel yang berdekatan secara bersamaan (Klein, 1994).

Gel kering pada dasarnya adalah gel yang telah mengering dan menggumpal. Gel kering terbagi menjadi dua berdasarkan proses pengeringan gel yaitu xerogel dan aerogel. Xerogel adalah gel yang dikeringkan pada tekanan atmosfer dan temperatur 100 °C. Aerogel adalah padatan berpori tinggi yang dibuat dengan sintesis sol gel dan

pergerakan pelarut cair dari dalam pori gel dengan menggunakan pengeringan superkritik (Klein, 1994).

## 2.5 Karakterisasi Katalis

### 2.5.1 Luas permukaan katalis

Teknik paling umum yang digunakan untuk menentukan luas permukaan total padatan adalah fisisorpsi terhadap gas  $N_2$ . Teknik ini paling umum untuk mengetahui jumlah gas yang diperlukan untuk menutup permukaan padatan dengan membentuk satu lapis molekul adsorbat diketahui (monolayer). Jika luas permukaan yang ditempati oleh suatu molekul adsorbat dapat diketahui maka luas permukaan seluruh padatan dapat diketahui (Imelik dan Vadrine, 1994).

Untuk mengukur luas permukaan total katalis dipakai persamaan BET (Brunnaer, Emmet, Teller). Persamaan BET hanya bisa dipakai untuk adsorpsi isotherm yang mempunyai nilai  $P/P_0$  berkisar antara 0,05-0,35. Gas yang digunakan sebagai bahan terserap adalah gas  $N_2$ . Gas Nitrogen ini terserap secara monolayer pada suhu  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , suhu dimana  $N_2$  dalam keadaan cair yang memberikan  $\sigma$  (penampang lintang) =  $0,162\text{ nm}^2$ .

Salah satu pendekatan model teori yang umum digunakan sebagai dasar di dalam penentuan luas permukaan suatu bahan adalah isothermal adsorpsi BET.

Asumsi teori BET adalah:

1. Terbentuknya 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)

Persamaan yang dipakai adalah:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (2.4)$$

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

$$\text{Slope (S)} = \frac{C-1}{V_m C} \quad (2.5)$$

$$\text{intersep (I)} = \frac{1}{V_m C} \quad (2.6)$$

$$V_m = \frac{1}{S+I} \quad (2.7)$$

dimana:

$P$  = tekanan gas adsorbat (atm)

$V_{ads}$  = Volume gas yang diadsorbsi pada tekanan  $P$  (mL)

$P_o$  = tekanan uap jenuh adsorbat (atm)

$V_m$  = Volume gas yang diadsorbsi untuk membentuk lapisan monolayer (mL)

$C$  = Konstanta BET yang berhubungan dengan entalpi kondensasi dan entalpi adsorpsi

Setelah nilai  $V_m$  diketahui maka luas permukaan total bisa dihitung dengan memakai persamaan dibawah ini

$$S_a = \frac{V_m}{22,4W_s} \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-20} \quad (2.8)$$

dimana

$S_a$  = luas permukaan total katalis ( $m^2/g$ )

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

$W_s$  = berat sampel (g)

$A_m$  = bagian permukaan yang ditempati oleh suatu molekul adsorpsi (untuk nitrogen nilainya =  $16,2 \text{ \AA}$ ) (Campbell, 1998)

### 2.5.2 Difraksi Sinar X

Sinar X mempunyai panjang gelombang yang hampir sama dengan panjang ikatan dalam molekul dan dengan jarak antara atom dalam kristal (sekitar 100 pm) sehingga bila sinar X dijatuhkan pada suatu bahan maka akan didifraksikan oleh molekul atau atom yang menyusun bahan tersebut. Pola sinar X yang datang dianalisa dengan difraksi molekul dan atom ini dapat dibuat gambaran rinci mengenai lokasi atom di dalam suatu bahan (Atkins, 1996).

Menurut hukum Bragg, sinar tumbukan secara normal akan dipantulkan terhadap bidang dan sudut sinar yang didifraksikan sebesar  $\theta$  seperti yang diperlihatkan dalam Gambar 2.1. Dari hukum Bragg tersebut dapat diturunkan rumus sebagai berikut :

$$xy = yz = d \sin \theta$$

$$xyz = 2 d \sin \theta$$

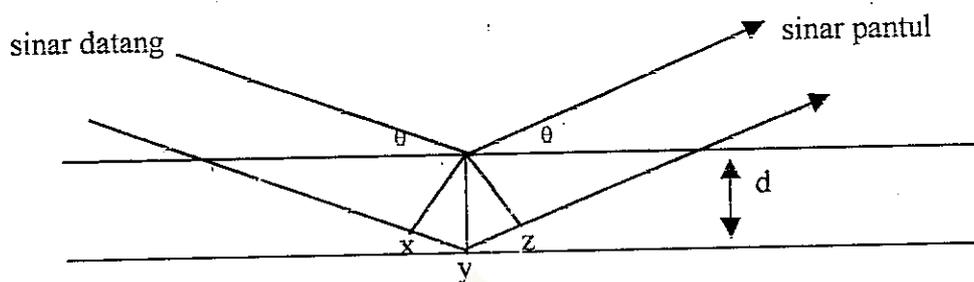
$$xyz = n\lambda$$

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

(2.9)

dengan diketahuinya panjang gelombang sinar X ( $\lambda$ ) dan sudut datang pada bidang kisi ( $\theta$ ), sehingga jarak antara dua bidang planar kristal (ruang  $d$ ) akan dapat diketahui.

Pengukuran melalui metode XRD bertujuan untuk menunjukkan bentuk kristal yang menyusun partikel-partikel katalis yang dihasilkan dengan membandingkan dengan daftar standar yang ada serta memperlihatkan komponen aktif dalam katalis tersebut (West, 1989).



Gambar 2.1 Turunan hukum Brag untuk difraksi sinar-X

### 2.5.3 Analisa Termal

Analisa termal diartikan sebagai pengukuran sifat-sifat fisika dan kimia suatu bahan sebagai fungsi temperatur. Hasil analisa termal ini dapat memberikan informasi sifat-sifat spesifik tertentu seperti entalpi, kapasitas panas, dan massa. Ada dua macam teknik analisa termal yaitu analisa termografimetrik (*Thermogravimetric Analysis, TGA*) dan analisa differensial termal (*Differential Thermal Analysis, DTA*).

TGA mencatat secara otomatis perubahan berat sebagai fungsi temperatur atau waktu. Sampel beberapa miligram dipanaskan pada kecepatan konstan antara 1-20°C/ menit. Pada temperatur tertentu, sampel akan terdekomposisi dan terjadi pengurangan berat akibat adanya penguapan. Selisih berat pada temperatur tertentu ini adalah sifat dasar sampel dan dapat digunakan perhitungan secara kuantitatif.

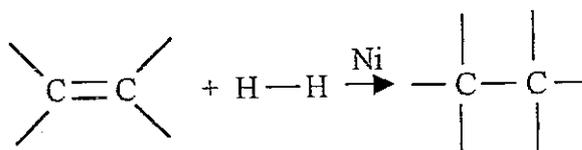
DTA mengukur perbedaan temperatur antara suatu sampel dengan bahan referensi sebagai fungsi temperatur, sampel diperlakukan pada kondisi termal yang sama dengan referensi.

Pada temperatur tertentu sampel mengalami peristiwa pelelehan, dekomposisi atau perubahan struktur kristal. Pada saat ini temperatur sampel akan mengalami perubahan. Jika temperatur sampel mengalami perlambatan dari temperatur referensi, perubahan ini disebut endotermis sedangkan jika temperatur sampel lebih tinggi dari temperatur referensi, perubahan ini disebut dengan eksotermis.

Penggabungan analisa TGA dan DTA sangat menguntungkan karena dapat mengetahui apakah perubahan kimia atau fisika yang terjadi pada sampel diikuti dengan perubahan berat atau tidak (West, 1989).

## 2.6 Reaksi Hidrogenasi Katalitik

Alkena dihidrogenasi dengan adanya katalis untuk menghasilkan produk yang teradisi. Reaksi ini dihantarkan oleh adanya logam pada permukaan katalis yang berguna untuk mengaktifkan molekul  $H_2$  (Bond, 1968).



Gambar 2.2 Reaksi Hidrogenasi

Hidrogenasi katalitik merupakan proses heterogen, yang terjadi bukan dalam larutan tapi terjadi pada permukaan partikel katalis. Reaksi hidrogenasi yang telah umum dipakai biasanya melibatkan logam Ni, Pt atau Pd pada permukaan

pendukung. Penggunaan logam lain dapat dilakukan dengan syarat logam-logam tersebut mampu mengaktifkan molekul hidrogen sebagai modal utama dalam reaksi hidrogenasi (Parker, 1984).

Secara termodinamik reaksi ini berlangsung reversibel dan eksotermis. Selama proses berlangsung suhu dan tekanan sangat berperan, biasanya reaksi ini bekerja pada suhu yang tidak terlalu tinggi karena hasil reaksi akan berkurang atau dapat menyebabkan reaksi balik atau dehidrogenasi.

Senyawa organik tak jenuh dapat terkemisorpsi pada permukaan logam dengan menyumbangkan elektron  $\pi$  nya ke permukaan logam tersebut, sehingga terjadi pemutusan ikatan dan pembentukan ikatan baru (Diazreal, 1993).

## 2.7 Lemak

Lemak adalah trigliserida yang mempunyai bentuk padat dan minyak mempunyai bentuk cair pada suhu kamar. Sebagian besar gliserida pada hewan adalah berupa lemak sedangkan gliserida dalam tumbuhan cenderung berupa minyak.

Asam karboksilat yang diperoleh dari hidrolisis suatu lemak atau minyak adalah asam lemak yang mempunyai rantai karbon panjang dan tak bercabang. Hampir semua asam lemak yang terdapat dalam alam mempunyai jumlah atom karbon yang genap. Lemak dan minyak seringkali diberi nama sebagai derivat asam lemak ini (Fessenden, 1999).

Konfigurasi di sekitar ikatan rangkap apa saja dalam asam lemak alamiah adalah cis, suatu konfigurasi yang menyebabkan titik leleh minyak itu rendah. Asam

lemak jenuh membentuk rantai “zig-zag” yang dapat cocok satu sama lain secara mampat, sehingga gaya tarik van der Waals tinggi, oleh karena itu lemak-lemak jenuh itu bersifat padat. Jika beberapa ikatan rangkap cis terdapat dalam rantai, molekul itu tak dapat membentuk kisi yang rapi dan mampat, tetapi cenderung untuk melingkar (Fessenden, 1999).

