

KATALISIS

DALAM

INDUSTRI KIMIA



Totok E. Suharto

KATALISIS DALAM INDUSTRI KIMIA

TOTOK E. SUHARTO

UAD
PRESS



**Sanksi Pelanggaran Pasal 113
Undang-Undang Nomor 28 Tahun 2014
Tentang Hak Cipta**

1. Setiap orang yang dengan tanpa hak melakukan pelanggaran hak ekonomi sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf i untuk penggunaan secara komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 1 (satu) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp. 100.000.000 (seratus juta rupiah).
2. Setiap orang yang dengan tanpa hak dan/atau tanpa izin Pencipta atau pemegang Hak Cipta melakukan pelanggaran hak ekonomi Pencipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf c, huruf d, huruf f, dan/atau huruf h untuk penggunaan secara komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 3 (tiga) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp. 500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).
3. Setiap orang yang dengan tanpa hak dan/atau tanpa izin Pencipta atau pemegang Hak Cipta melakukan pelanggaran hak ekonomi Pencipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf a, huruf b, huruf e, dan/atau huruf g untuk penggunaan secara komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 4 (empat) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp. 1.000.000.000,00 (satu miliar rupiah).
4. Setiap orang yang memenuhi unsur sebagaimana dimaksud pada ayat (3) yang dilakukan dalam bentuk pembajakan, dipidana penjara paling lama 10 (sepuluh) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp. 4.000.000.000,00 (empat miliar rupiah).

KATALISIS DALAM INDUSTRI KIMIA

TOTOK E. SUHARTO

UAD
PRESS

Katalisis dalam Industri Kimia

Copyright © 2022 Totok Eka Suharto

e-ISBN: 978-623-5635-56-9

16 x 24 cm, x + 210 hlm

Cetakan Pertama, September 2022

Penulis: Totok Eka Suharto

Editor: Budi Asyhari

Layout: Dyah Intan P.

Desain Cover: Irfana Hafidz

Diterbitkan oleh:

UAD PRESS

(Anggota IKAPI dan APPTI)

Alamat Penerbit:

Kampus II Universitas Ahmad Dahlan

Jl. Pramuka No. 46, Sidikan, Umbulharjo, Yogyakarta.

Telp. (0274) 563515, Phone (+62) 882 3949 9820

All right reserved. Semua hak cipta © dilindungi undang-undang. Tidak diperkenankan memproduksi ulang atau mengubah dalam bentuk apa pun melalui cara elektronik, mekanis, fotocopy, atau rekaman sebagian atau seluruh buku ini tanpa izin tertulis dari pemilik hak cipta.

PRAKATA

Katalisis merupakan sebuah bidang spesial dalam sains dan teknik kimia. Sejak lebih dari seabad yang lalu katalis telah digunakan dalam industri kimia. Lebih dari 80% proses industri kimia berlangsung dengan bantuan katalis. Namun baru sejak tahun 1970 katalis mencuat dalam wacana publik, terutama karena adanya gerakan peduli lingkungan. Saat ini katalis gas buangan kendaraan bermotor dikenal secara luas dan berkembang pesat.

Secara umum, proses katalisis terdiri atas katalisis homogen dan katalisis heterogen; masing-masing mempunyai kelebihan dan kekurangan. Mengingat cakupan yang luas dua jenis katalisis tersebut, isi buku ini sengaja dibatasi pada katalisis heterogen. Sembilan bab dalam buku ini mencakup konsep dasar dan pentingnya katalis, kinetika dan mekanisme katalisis heterogen, aspek energetik, interaksi katalis-pengembangan-aditif, pembuatan katalis, deaktivasi dan regenerasi katalis, katalis heterogen dalam industri, tipe reaktor katalisis, serta pengembangan dan pengujian katalis. Isi buku ini dikumpulkan dari berbagai literatur, pengalaman riset, dan pengampuhan mata kuliah bidang kimia katalisis.

Di dunia akademik kimia katalisis merupakan mata kuliah yang penting dipelajari oleh para mahasiswa. Saat ini telah tersedia beberapa buku referensi dan jurnal internasional berisi topik katalisis. Namun, di samping buku ajar dan jurnal ilmiah katalisis cukup langka diperoleh di Indonesia, kebanyakan mahasiswa juga mengalami kesulitan mempelajari literatur dalam bahasa asing. Buku ini diharapkan dapat ikut memperkaya literatur dalam bidang kimia katalisis.

Para mahasiswa program studi kimia, teknik kimia, dan teknik lingkungan dapat belajar dasar-dasar penting teknologi katalisis industri dari buku ini dengan lebih mandiri dan mudah. Para praktisi industri kimia

juga disarankan membaca buku ini untuk menambah wawasan dalam riset dan pengembangan produk. Buku ini juga layak dibaca oleh siapapun yang peduli terhadap pengembangan industri kimia, perlindungan lingkungan, dan penemuan bahan energi terbarukan.

Penghargaan dan terima kasih disampaikan kepada semua pihak yang telah membantu perwujudan buku ini. Terima kasih kepada kolega dosen dan staf pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Ahmad Dahlan yang menyediakan fasilitas dan suasana kondusif dalam proses penulisan. Secara khusus buku ini saya dedikasikan kepada istri dan anak-anak saya, Tri Suti, Danang, Ika, Dini, dan Dimas, yang dengan penuh pengertian telah rela kehilangan waktu untuk kebersamaan dalam keluarga selama penulisan buku ini. Kepada penerbit UAD Press saya ucapkan terima kasih atas kerja sama yang baik dalam penerbitan buku ini.

Yogyakarta, Juni 2022

Totok E. Suharto

Daftar Isi

Halaman Judul	i
Prakata	v
Daftar Isi	vii
Bab 1. Konsep Dasar Katalisis	
A. Pentingnya katalis.....	1
B. Proses Katalisis.....	4
C. Kinerja Katalis	8
D. Pengelompokan Katalis.....	14
E. Perbandingan Katalisis Homogen dan Heterogen.....	16
Latihan soal Bab 1	21
Bab 2. Mekanisme dan Kinetika Katalisis	
A. Tahapan katalisis heterogen	23
B. Kinetika dan mekanisme reaksi terkatalisis heterogen	27
1. Pentingnya adsorpsi pada katalisis heterogen	27
2. Tinjauan kinetik.....	34
3. Mekanisme reaksi terkatalisis fasa gas.....	37
Latihan soal Bab 2	44
Bab 3. Aspek Energetik, Sterik, dan Elektronik Katalis	
A. Aspek energetik aktivitas katalitik	47
B. Efek sterik.....	59
C. Faktor elektronik	62
Latihan soal Bab 3	78

Bab 4. Interaksi Katalis-Pengembangan-Promotor	
A. Katalis-pengembangan	79
B. Promotor Katalis	90
Latihan soal Bab 4.....	97
Bab 5. Deaktivasi dan Regenerasi Katalis	
A. Deaktivasi katalis.....	99
1. Peracunan katalis.....	102
2. Penumpukan pada permukaan katalis	105
3. Proses termal dan sintering.....	108
4. Model deaktivasi	110
B. Regenerasi katalis bekas	113
Latihan soal Bab 5.....	116
Bab 6. Sintesis Katalis	
A. Proses Pembuatan Katalis	117
B. Imobilisasi Katalis.....	124
Latihan soal Bab 6.....	130
Bab 7. Aplikasi Katalisis dalam Industri	
A. Tinjauan umum	131
B. Contoh Proses Katalisis dalam Industri	138
1. Sintesis amoniak.....	138
2. Hidrogenasi.....	141
3. Pembuatan bahan-bahan kimia murni.....	143
4. Sintesis methanol	146
5. Oksidasi selektif propena.....	150
6. Reduksi katalitik selektif nitrogen oksida.....	155
7. Polimerisasi olefin	157
Latihan soal Bab 7.....	161

Bab 8. Reaktor Katalisis	
A. Reaktor dua fasa	167
B. Reaktor tiga fasa	170
Latihan soal Bab 8	183
Bab 9. Pengembangan dan Pengujian Katalis	
A. Tahapan pengembangan katalis	185
B. Perencanaan katalis konversi olefin menjadi aromatik.....	189
C. Pemilihan (<i>screening</i>) katalis.....	196
Latihan soal Bab 9	201
Daftar Pustaka.....	203
Penulis.....	209





KONSEP DASAR

KATALISIS

BAB 1

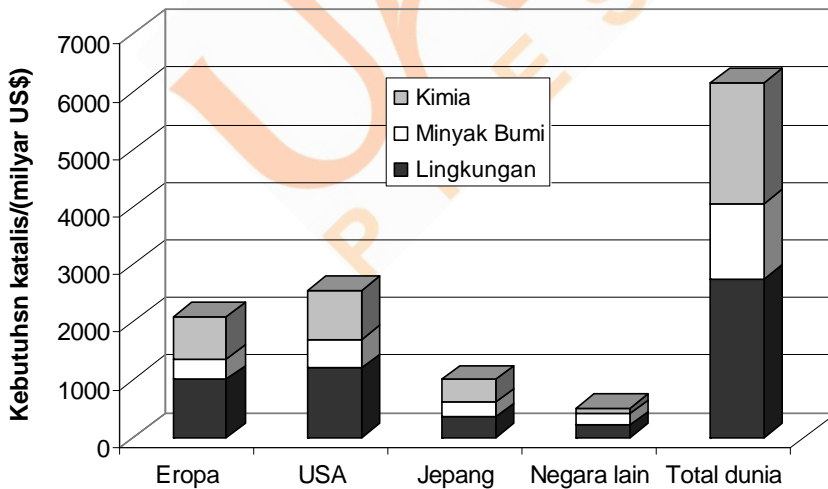
A. Pentingnya Katalis

Mengapa katalis penting? Tanpa katalis, dunia industri kimia dapat dikatakan tidak mungkin berkembang. Sekitar 85% produk bahan kimia dihasilkan dari proses industri dengan bantuan katalis. Pada tahun 1989 saja diperkirakan sekitar 17% produk kebutuhan masyarakat di Amerika Serikat (AS) langsung atau tidak langsung dihasilkan dengan bantuan katalis. Saat ini tentu makin banyak lagi produk kimia yang dihasilkan melalui proses katalitik (Hagen, J., 1996).

Perdagangan katalis di seluruh dunia bernilai lebih dari lima milyar dolar AS. Biaya untuk katalis dalam proses pengilangan minyak bumi hanya sekitar 0,1% dari nilai produk, sedangkan pada industri petrokimia sekitar 0,22%. Oleh karena katalis dengan sifat-sifat khususnya sangat memengaruhi ekonomi suatu proses, maka arti ekonomi katalis lebih tinggi daripada nilai dagangnya. Nilai produk yang dihasilkan dengan bantuan katalis menjadi 10 kali lebih tinggi (Creek, B.F., 1989: 29; Roth, J.F., 1991).

Secara tradisional industri kimia telah menggunakan katalis sejak lebih dari 100 tahun yang lalu. Pada tahun 1880, telah ditemukan proses kontak untuk sintesis asam sulfat. Pada rentang waktu 1920-an sampai dengan 1930-an, telah digunakan beberapa katalis untuk pengolahan minyak bumi. Mula-mula di AS, kemudian setelah Perang Dunia II di Eropa Barat. Menyusul pada dekade 1970-an ditemukan katalis untuk pengelolaan lingkungan. Dari temuan ini, katalis dikelompokkan menjadi katalis untuk pengolahan gas buangan kendaraan bermotor dan katalis untuk industri.

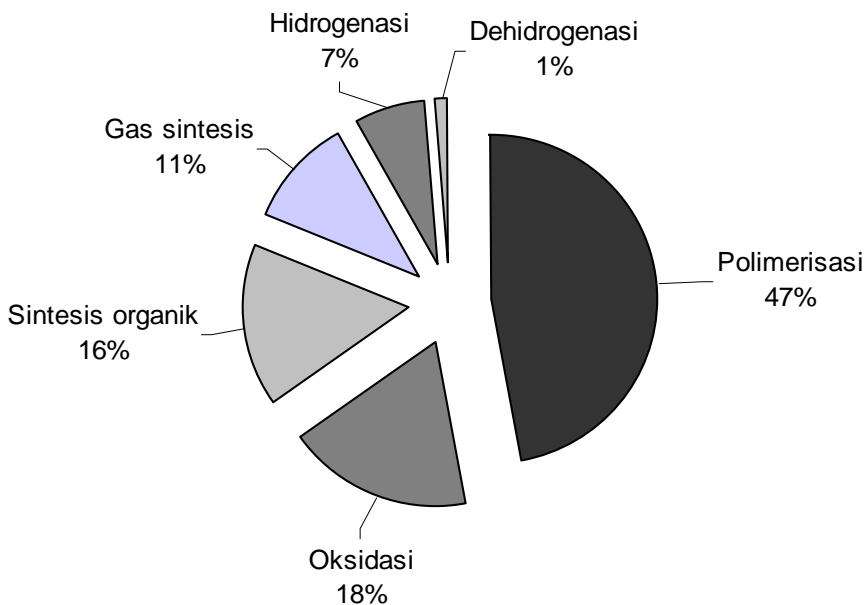
Dua jenis katalis tersebut memang tidak secara langsung menjadi bagian peningkatan nilai ekonomi. Namun, dua katalis itu berfungsi melindungi lingkungan, sehingga meningkatkan kualitas hidup. Pasar katalis dapat dikelompokkan menjadi tiga bidang penggunaan (Deller, K. dan Focke, H., 1990: 21), yaitu: (a) katalis lingkungan, (b) katalis industri kimia, (c) katalis pengolahan minyak bumi. Kebutuhan dunia terhadap katalis disajikan pada Gambar 1.1.



Gambar 1.1.
Kebutuhan Katalis Dunia Pada (Hagen, J., 1996)

Pasar katalis pengolahan gas buangan kendaraan tumbuh dengan cepat. Nilainya saat ini sudah mencapai dua milyar dolar AS. Seiring dengan makin kuatnya aturan pembatasan emisi gas buangan di berbagai negara, pasar katalis lingkungan ini akan terus tumbuh. Hal ini juga berlaku untuk perdagangan katalis industri yang dalam lima tahun terakhir tumbuh dua kali lipat. Biaya katalis dalam pengolahan gas buangan industri hanya sekitar 10% dari nilai keseluruhan peralatan pengolahan gas buangan. Dengan demikian, investasi untuk membangun industri yang sesuai dengan aturan emisi gas dapat menjadi 10% lebih tinggi daripada industri tanpa pengolahan gas buangan.

Katalis industri kimia dan katalis pengolahan minyak bumi merupakan katalis yang sudah lama digunakan. Saat ini diperkirakan terjadi pertumbuhan pasar katalis ini rata-rata 3% per tahun. Di sisi lain, terdapat potensi pengembangan jenis katalis ini di masa yang akan datang (Schmidt, K.H., 1984). Pada Gambar 1.2. ditunjukkan distribusi penggunaan katalis industri kimia menurut produk yang berbeda (Weng, L.T., dan Delmon, B., 1992: 141).



Gambar 1.2.

Penggunaan Katalis Industri Kimia (Weng, L.T., Dan Delmon, B., 1992: 141)

Kita lihat bahwa hampir 50% katalis digunakan dalam proses polimerisasi. Sekitar 25% semua produk kimia dihasilkan dari reaksi katalitik oksidasi dan amonoksidasi. Ini hampir setara dengan 18% perdagangan katalis. Proses lain yang penting meliputi oksidasi selektif alil, proses epoksidasi, dan oksidasi senyawa-senyawa aromatik dan alkana. Pertumbuhan pasar katalis untuk industri sintesis bahan organik sekitar 6% per tahun.

B. Proses Katalisis

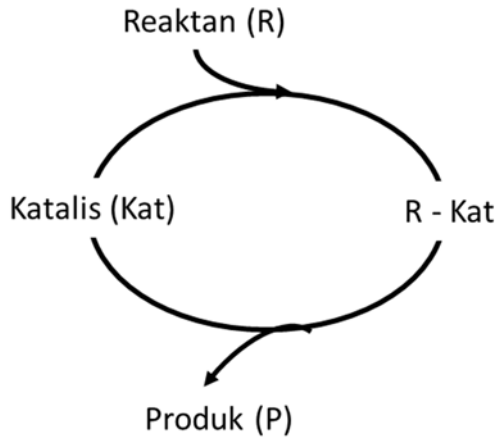
Katalisis adalah kunci perubahan bahan kimia. Sebagian besar proses sintesis dan hampir semua reaksi biologis menggunakan katalis. Katalis juga merupakan teknologi kunci dalam teknik lingkungan, khususnya pencegahan emisi. Saat ini, masyarakat sudah mengenal katalis untuk buangan gas kendaraan bermotor.

Reaksi katalitik sebenarnya sudah diterapkan sejak jaman kuno, tetapi tanpa disertai pengetahuan prinsip dasar katalisis. Fermentasi gula menjadi etanol dan perubahan etanol menjadi asam cuka terjadi dengan bantuan biokatalis enzim. Penelitian bidang katalisis secara ilmiah dan Sistematis baru dimulai sekitar 200 tahun yang lalu (Emig, G., 1987: 128).

Istilah katalis dikenalkan oleh Berzelius pada tahun 1836, yang dengan konsep ini beberapa reaksi peruraian dan perubahan dapat dijelaskan. Definisi katalis yang sampai sekarang masih digunakan berasal dari Ostwald (1895): "Katalis meningkatkan laju reaksi kimia, tanpa mempengaruhi keseimbangan reaksi".

Dahulu orang menganggap bahwa katalis tidak mengalami perubahan selama reaksi berlangsung atau tidak ikut bereaksi. Namun, saat ini diketahui bahwa selama reaksi berlangsung terjadi interaksi antara katalis dan reaktan. Katalis ikut bereaksi dengan reaktan, terpisah dari produk pada akhir reaksi. Proses katalisis berlangsung secara siklik. Reaktan terikat bersama katalis dalam sebuah bentuk *transition state*, produk terpisah dalam

bentuk yang lain, dan reaktan beserta katalis diperoleh kembali. Siklus ini dijelaskan secara skematik pada Gambar 1.3.



Gambar 1.3.
Siklus Proses Katalisis

Zat antara (*intermediate*) berupa kompleks reaktan-katalis (R-Kat) biasanya sangat reaktif dan sulit dibuktikan. Katalis yang ideal semestinya tidak akan rusak, tetapi hal ini bertentangan dengan kenyataan. Setelah digunakan dalam waktu tertentu, katalis sedikit atau banyak mengalami perubahan, sehingga aktivitasnya berkurang atau mengalami deaktivasi. Katalis yang sudah terdeaktivasi harus diregenerasi atau akhirnya diganti dengan katalis baru.

Selain bersifat aktif mempercepat laju reaksi, katalis juga mempunyai sifat lain yang penting, yaitu memengaruhi selektivitas reaksi kimia. Ini berarti bahwa sebuah reaktan dapat menghasilkan beberapa produk yang berbeda, tergantung pada sistem katalis yang dipilih. Penerapannya dalam industri, seringkali selektivitas ini menjadi lebih penting daripada aktivitas katalitik (Hagen, J., 1992).

Katalis dapat berupa gas, cairan, atau padatan. Kebanyakan katalis yang digunakan dalam industri berupa cairan atau padatan, yang memungkinkan reaksi terjadi pada permukaan saja. Pentingnya katalisis dalam teknik industri kimia ditunjukkan dengan fakta bahwa sekitar 75%

bahan-bahan kimia diproduksi dengan menggunakan katalis; bahkan 90% proses industri yang baru menggunakan katalis. Berbagai produk samping organik, yang dibutuhkan untuk membuat plastik dan serat sintetis, bahan obat, bahan pewarna, bahan pelindung tanaman (insektisida, herbisida), kulit dan pigmen sintetis hanya diperoleh melalui proses katalitik. Misalnya, juga terlihat dalam pengolahan minyak bumi dan petrokimia pada sebagian besar prosesnya, seperti tahap pemurnian, pengilangan (rafinasi) atau tahap konversi memerlukan katalis. Proses konservasi lingkungan juga demikian, seperti misalnya dalam pembersihan gas buangan kendaraan bermotor, gas buangan pembangkit listrik dan mesin industri tidak mungkin berhasil baik tanpa bantuan katalis (Godfrey, J.A. dan Searles, R.A., 1981: 1.271).

Sudah sejak 100 tahun lebih katalis digunakan dalam berbagai proses industri, misalnya pada sintesis asam sulfat, konversi amoniak menjadi asam nitrat, hidrogenasi katalitik, sekedar menyebut sedikit contoh. Belakangan ini berkembang bahan-bahan baru, seperti oksida multi komponen dan katalis logam yang sangat selektif, zeolit, dan kompleks logam transisi homogen sebagai katalis dalam industri. Dari sini, diperoleh metode baru yang lebih mampu untuk menguji-coba katalis dan untuk menjelaskan mekanisme katalisis homogen dan heterogen.

Pada Tabel 1.1. ditunjukkan rangkuman historik, betapa eratnya hubungan antara pengembangan katalisis dan sejarah industri kimia.

Tabel 1.1. Tonggak Sejarah Pengembangan Katalisis dalam Proses Industri (Hagen, J., 1996)

Reaksi katalitik	Katalis	Penemu/Pabrik / tahun
Asam sulfat menurut proses kamar timbal	NO_x	Désomer, Clement, 1806
Pembuatan chlor dari oksidasi HCl	CuSO_4	Deacon, 1867
Asam sulfat menurut proses kontak	Pt, V_2O_5	Winkler, 1875, Knietsch, 1888 (BASF)
Asam nitrat dari oksidasi NH_3	Pt/Rh-oksida	Ostwald, 1906
Hidrogenasi minyak/lemak	Ni	Normann, 1907
Sintesis amoniak dari N_2 dan H_2	Fe	Mittasch, Haber, Bosch, 1908
		Produksi, 1913 (BASF)
Hidrogenasi batubara menjadi hidrokarbon	Fe, Mo, Sn	Bergius, 1913, Pier, 1927
Oksidasi benzene, naftalena menjadi MSA dan PSA	V_2O_5	Weiss, Downs, 1920
Sintesis methanol dari CO/H_2	$\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	Mittasch, 1923
Hidrokarbon dari CO/H_2 (bahan bakar motor)	Fe, Co, Ni	Fischer, Tropsch, 1925
Oksidasi etilena menjadi etilena oksida	Ag	Lefort, 1930
Alkilasi olefin dengan isobutana menjadi bensin	AlCl_3	Ipatieff, Pines, 1932
Perengkahan (<i>cracking</i>) hidrokarbon	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Houdry, 1937
Polimerisasi etilena (proses tekanan rendah)	Senyawa Ti	Ziegler, Natta, 1954
Oksidasi etilena menjadi asetaldehida	Pd/Cu-klorida	Hafner, Smidt (Wacker)
Amonoksidasi propena menjadi akrilnitril	Bi/Mo	Idol, 1959 (Prose SOHIO)
Metatesis olefin	Re, W, Mo	Banks, Bailey, 1964
Hidrogenasi, isomerisasi, hidroformulasi	Kompleks Rh, Ru	Wilkinson, 1964
Konversi metanol menjadi hidrokarbon	zeolit	Mobil Chemical Co., 1975

C. Kinerja Katalis

Kinerja (*performance*) suatu katalis dalam proses industri ditentukan oleh tiga sifat, yaitu aktivitas, selektivitas, dan stabilitas (deaktivasi). Manakah yang paling penting di antara tiga sifat katalis ini? Hal ini secara umum sulit untuk dijawab karena tuntutan setiap katalis berbeda dalam setiap proses. Lebih dahulu kita perlu mendefinisikan ketiga istilah tersebut (Hagen, J., 1992).

Aktivitas

Aktivitas katalitik adalah suatu ukuran, yang dapat menjelaskan seberapa cepat reaksi berlangsung dengan adanya katalis. Aktivitas dapat didefinisikan berdasarkan tinjauan kinetik atau praktis. Berdasarkan tinjauan kinetik, kecepatan reaksi diukur pada rentangan suhu dan konsentrasi, yang akan digunakan dalam reaktor.

Laju reaksi r dihitung sebagai perubahan jumlah reaktan A (n_A) sesuai perubahan waktu per volume reaksi atau massa katalis:

$$r = \frac{\text{jumlah pereaksi yang berubah}}{\text{volume atau massa katalis} \times \text{waktu}} \quad \text{dengan satuan } \frac{\text{mol}}{\text{L h}} \text{ atau } \frac{\text{mol}}{\text{kg h}}$$

(1.1)

Aktivitas kinetik diperoleh dari persamaan dasar laju reaksi, sebagaimana ditunjukkan untuk reaksi irreversibel $A \rightarrow P$:

$$\frac{dn_A}{dt} = k f(c_A) \quad (1.2)$$

dengan k = tetapan kecepatan reaksi dan $f(c_A)$ adalah fungsi konsentrasi, yang dapat diperoleh dari keseimbangan adsorpsi.

Tetapan laju reaksi k bergantung pada suhu, yang secara umum dinyatakan sebagai persamaan Arrhenius:

$$k = A e^{-(E_a / RT)} \quad (1.3)$$

E_a = energi aktivasi reaksi

A = faktor pra-eksponensial (tetapan Arrhenius)

R = tetapan gas umum

Persamaan (1.2) dan (1.3) menunjukkan bahwa aktivitas katalis dapat dinyatakan dengan tiga kemungkinan, yaitu laju reaksi, tetapan laju reaksi, dan energi aktivasi.

Pengukuran laju reaksi pada konsentrasi dan suhu yang berbeda memberikan persamaan laju reaksi secara empirik. Namun, jika kita ingin membandingkan beberapa katalis yang berbeda untuk sebuah reaksi kimia tertentu, kita akan sulit memilih perbandingan konsentrasi dan suhu karena setiap katalis memerlukan kondisi reaksi yang berbeda. Untuk mengatasi kesulitan itu, biasanya dapat digunakan laju reaksi awal r_0 yang diekstrapolasikan pada awal reaksi.

Ukuran lain yang dikenal untuk menyatakan aktivitas katalis adalah bilangan konversi atau TON (*turnover number*) atau frekuensi konversi. TON berasal dari bidang katalisis enzimatik dan didefinisikan sebagai jumlah molekul reaktan per detik yang dikonversi pada sebuah pusat aktif katalitik.

Pada katalisis homogen, di mana sebagian besar molekul katalis berada dalam larutan, bilangan konversi dapat ditentukan secara langsung. Namun, pada katalisis heterogen hal itu menjadi sulit ditentukan. Pada katalis heterogen, aktivitas katalis tergantung pada besarnya luas permukaan katalis, yang ternyata tidak berstruktur secara seragam. Sebagai contoh, aktivitas katalis pengemban logam tergantung pada atom-atom logam aktif yang terdispersi pada permukaan.

Jumlah pusat aktif per satuan massa atau volume katalis memang dapat ditentukan secara langsung melalui pengukuran kimisorpsi, tetapi pengukuran kimisorpsi ini memerlukan kehati-hatian yang tinggi dan sering kali tidak dapat langsung diterapkan pada kondisi proses reaksi katalisis. Meskipun bilangan konversi dinyatakan dalam satuan molekular,

tetapi besaran itu hendaknya hanya digunakan secara hati-hati dan dalam kasus tertentu.

Dalam praktik, cukup digunakan istilah besaran aktivitas. Untuk eksperimen perbandingan, misalnya pemilihan (*screening*) katalis, penentuan parameter proses, optimalisasi kondisi pembuatan katalis, dan untuk studi deaktivasi, besaran aktivitas praktis berikut dapat digunakan:

- konversi pada kondisi reaksi tetap
- kecepatan ruang pada konversi tetap
- kecepatan ruang-waktu
- suhu untuk sebuah konversi yang ditentukan sebelumnya

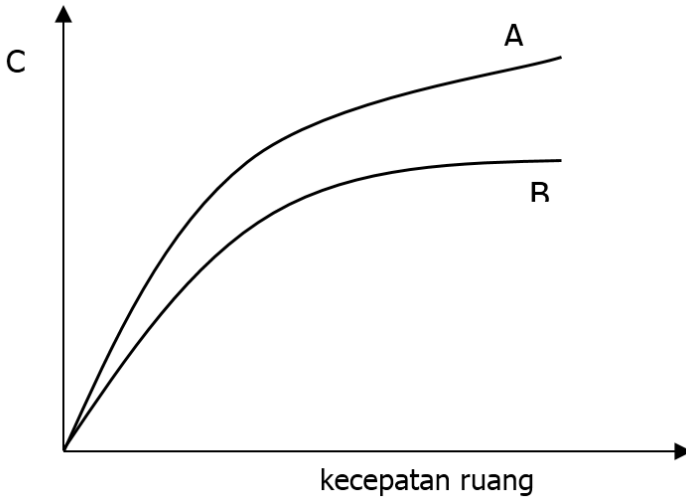
Biasanya katalis diuji coba dalam reaktor kontinyu, yang bertujuan membandingkan konversi yang diinginkan pada kecepatan ruang yang tetap (Hagen, J., 1992). Yang dimaksud dengan kecepatan ruang (*space velocity*) adalah volume aliran fluida reaktan v_0 ke dalam reaktor per satuan massa katalis m_{kat} :

$$\text{Kecepatan ruang} = \frac{v_0}{m_{kat}} \text{ (} m^3 kg^{-1} s^{-1} \text{)} \quad (1.4)$$

Konversi C_i adalah perbandingan antara banyaknya reaktan yang dikonversi ($n_{i,0} - n_i$) dalam sebuah reaktor dan banyaknya reaktan mula-mula yang dimasukkan ke dalam reaktor $n_{i,0}$. Untuk reaktor yang dioperasikan secara diskontinyu berlaku:

$$C_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \text{ (} mol / mol \text{..atau..}\% \text{)} \quad (1.5)$$

Pada Gambar 1.4. ditunjukkan perbandingan dua katalis yang mempunyai aktivitas yang berbeda. Kita lihat, bahwa katalis A pada kondisi yang diberikan lebih baik daripada katalis B.



Gambar 1.4.
Perbandingan Aktivitas Katalis

Pada eksperimen seperti itu tentu saja perbandingan reaktan, suhu, dan tekanan harus dipertahankan tetap.

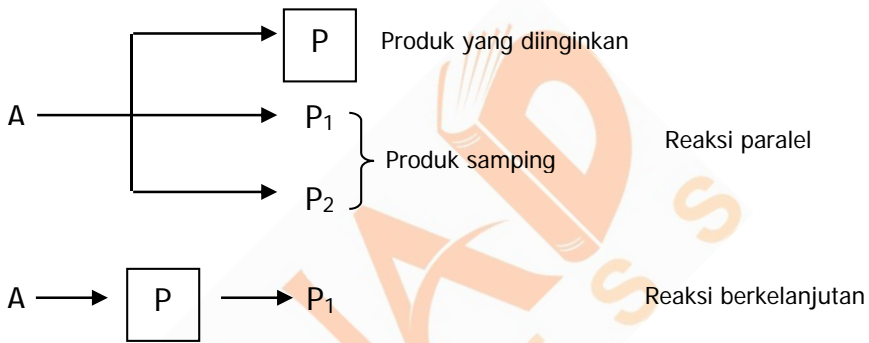
Kinerja reaktor biasanya dinyatakan dalam satuan massa atau volume katalis agar ukuran dan tipe reaktor dapat langsung diperbandingkan. Besaran ini sering disebut sebagai hasil ruang-waktu (*space time yield, STY*):

$$STY = \frac{\text{jumlah hasil yang diinginkan}}{\text{volume katalis} \cdot \text{waktu}} \quad (\text{molL}^{-1}\text{h}^{-1}) \quad (1.6)$$

Metode pengukuran suhu untuk konversi tertentu dapat juga digunakan untuk membandingkan beberapa jenis katalis. Katalis yang dapat menghasilkan konversi yang diinginkan pada suhu terendah adalah katalis yang paling baik. Namun, metoda ini tidak direkomendasikan karena pada suhu tinggi biasanya terjadi pergantian kinetik, sehingga kemungkinan terjadi kesalahan interpretasi. Metoda ini lebih cocok digunakan untuk mengukur proses deaktivasi.

Selektivitas

Selektivitas katalitik suatu reaksi menggambarkan seberapa besar reaktan telah diubah menjadi produk yang diinginkan. Selektivitas didefinisikan sebagai perbandingan jumlah mol produk yang diinginkan terhadap jumlah mol reaktan yang telah diubah (bereaksi). Besaran ini juga dapat memberikan perkiraan mekanisme reaksi yang disarankan. Di samping reaksi yang diinginkan, dapat juga terjadi reaksi paralel atau reaksi berkeseluruhan (Gambar 1.5.).



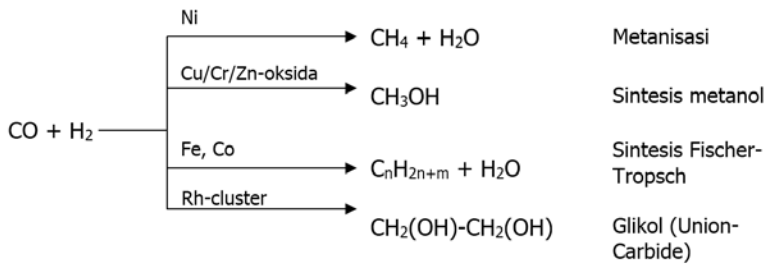
Gambar 1.5.
Skema reaksi paralel dan berkeseluruhan

Karena dalam selektivitas reaktan dan produk diperbandingkan satu dengan lain, maka koefisien stoikiometri reaktan v_A harus diperhatikan, sehingga diperoleh persamaan (1.7) berikut:

$$S_P = \frac{n_P / v_P}{(n_{A,0} - n_A) / v_A} = \frac{n_P \cdot v_A}{(n_{A,0} - n_A) v_P} \text{ (mol/mol. atau \%)} \quad (1.7)$$

Dalam studi selektivitas tentu saja kondisi reaksi seperti suhu, konversi atau kecepatan ruang harus dibuat tetap. Jika hanya ada satu reaksi yang tidak tergantung pada stoikiometri, maka selektivitas $S_P = 1$. Selektivitas

mempunyai arti yang sangat penting pada proses katalisis dalam industri. Hal ini ditunjukkan pada contoh reaksi kimia gas sintesis, yang dapat menghasilkan produk yang berbeda tergantung pada jenis katalis yang digunakan (Gambar 1.6.) (Hagen, J., 1996). Masalah selektivitas menjadi sangat penting khususnya pada reaksi-reaksi oksidasi.



Gambar 1.6.
Selektivitas Katalitik Pada Reaksi Gas Sintesis (CO/H_2)

Stabilitas

Stabilitas katalis terhadap pengaruh kimia, panas atau mekanis menentukan umur (waktu aktif) sebuah katalis dalam reaktor teknis. Stabilitas katalis dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti peruraian, pengarbonan dan peracunan. Deaktivasi katalis dapat dipelajari melalui pengukuran aktivitas atau selektivitas dalam rentang waktu reaksi. Katalis yang aktivitasnya berkurang selama proses reaksi berlangsung dapat diregenerasi secara kontinyu, sebelum pada akhirnya harus diganti dengan katalis yang baru. Lamanya waktu aktif sebuah katalis tentu saja berpengaruh terhadap perhitungan biaya sebuah proses industri kimia.

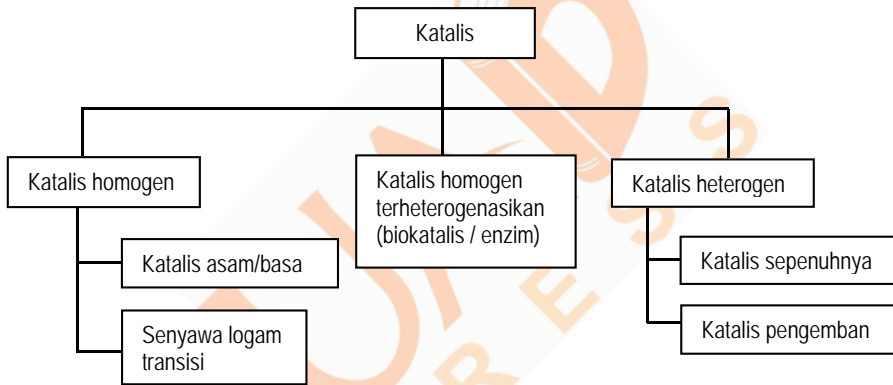
Efisiensi penggunaan bahan mentah dan energi mempunyai arti penting pada dewasa ini. Saat ini lebih penting memperbaiki proses yang telah ada daripada mengembangkan proses yang baru. Banyak alasan menunjukkan bahwa pengembangan proses katalisis perlu ditunjukkan berdasarkan prioritas berikut:

Selektivitas > stabilitas > aktivitas

D. Pengelompokan Katalis

Keanekaragaman katalis yang dikenal saat ini dapat dibagi menurut berbagai kriteria: menurut susunan atau komposisi bahan kimia, menurut penggunaannya atau menurut keadaan agregatnya.

Kita dapat mengelompokkan katalis menurut keadaan agregatnya. Ada dua kelompok: katalis heterogen (katalis padat) dan katalis homogen. Di antara keduanya terdapat bentuk transisi, seperti misalnya katalis homogen yang dicampurkan pada padatan, yang juga disebut sebagai katalis immobil. Biokatalis yang dikenal sampai sekarang, yaitu enzim, juga termasuk dalam kelompok ini. Secara garis besar pengelompokan katalis dapat ditunjukkan pada Gambar 1.7.



Gambar 1.7.
Pengelompokan Katalis

Pada katalis pengemban bagian aktif katalitik diimbangkan pada material berpori (*porous*) yang mempunyai luas permukaan besar. Katalis yang terpenting dalam kelompok ini adalah katalis heterogen. Di pasaran terdapat hanya sekitar 10 – 15% katalis homogen (Hagen, J., 1992; Godfrey, J.A. dan Searles, R.A., 1981: 1.271). Dalam uraian selanjutnya akan dijelaskan secara ringkas masing-masing kelompok katalis.

Proses katalis yang berlangsung dalam satu fasa gas atau cair dikelompokkan sebagai katalisis homogen. Katalis homogen adalah senyawa ki-

mia tertentu atau kompleks koordinasi, yang tercampur bersama medium reaksi secara molekular dengan reaktan. Contoh katalis homogen adalah asam-asam mineral atau senyawa logam transisi, seperti senyawa kompleks rhodium karbonil untuk sintesis senyawa oxo.

Katalisis heterogen terjadi dalam beberapa fasa. Biasanya katalis berupa zat padat, sedangkan reaktan berupa gas atau cairan. Oleh karena dalam proses ini terjadinya reaksi dimulai melalui kontak dengan permukaan katalis, maka proses ini pada jaman dahulu juga disebut sebagai katalisis kontak dan katalis heterogen disebut sebagai kontak. Contoh katalis heterogen adalah jaringan padat Pt/Rh untuk oksidasi amoniak menjadi gas nitrosa (proses Ostwald), katalis pengemban seperti nikel pada silika/kieselgur untuk proses pemadatan lemak (Hagen, J., 1996) atau alumosilikat amorf dan kristalin untuk perengkahan (*cracking*) fraksi-fraksi minyak bumi.

Katalis yang juga menjadi makin penting adalah enzim, biasa disebut biokatalis. Enzim adalah molekul protein dalam ukuran koloid, misalnya asam poli amina. Beberapa enzim bekerja dalam bentuk terlarut di dalam zat inti sel, yang lain terikat secara kimia dengan membrane sel atau terhubung dengan permukaan sel. Enzim secara molekular dikelompokkan dalam katalis homogen dan secara makroskopik sebagai katalis heterogen. Enzim merupakan tenaga penggerak reaksi-reaksi biokimia (Deller, K. dan Focke, H., 1990: 21). Dalam semua proses kehidupan enzim menunjukkan aktivitas dan selektivitas yang luar biasa. Sebagai contoh, enzim katalase dapat menguraikan hidrogen peroksida 10^9 kali lebih cepat daripada katalis anorganik. Enzim adalah molekul organik, yang di dalamnya hampir selalu terdapat sebuah logam sebagai pusat aktif. Biokatalis ini umumnya dibedakan dari katalis yang digunakan dalam industri, yaitu dengan adanya ligan atom atau ion logam pada satu atau beberapa protein, sehingga mempunyai massa mol yang relatif besar.

Selain spesifitas yang tinggi, enzim juga mempunyai kelebihan lain yang penting, yaitu dapat bekerja pada kondisi suhu yang sangat rendah, umumnya malah pada suhu kamar dalam medium pelarut air dan harga

pH sekitar 7. Namun, enzim juga mempunyai kelemahan: enzim adalah molekul yang sensitif dan tidak stabil, yang akan mudah rusak pada kondisi reaksi yang ekstrim. Enzim biasanya hanya bekerja baik pada pH fisiologis dalam larutan substrat yang sangat encer.

Harga enzim sangat mahal, sukar sekali diperoleh dalam keadaan yang murni. Pada penggunaan dengan molekul bukan biologis, enzim terlebih dulu diperbanyak, biasanya dalam bentuk terimobilisasikan. Harus diakui, bahwa enzim menjadi senyawa katalis yang makin penting, seiring dengan perkembangan proses industri kimia melalui bioteknologi yang makin maju. Namun, pokok bahasan enzim tidak akan diuraikan dalam buku ini. Pembaca yang tertarik untuk mempelajari enzim lebih lanjut dapat mencari literatur lain.

E. Perbandingan Katalisis Homogen dan Heterogen

Jika pada katalisis heterogen selalu terdapat batas fasa antara katalis dan reaktan, maka dalam katalisis homogen katalis, reaktan, dan produk berada dalam fasa yang sama. Katalis homogen mempunyai tingkat dispersi yang lebih tinggi daripada katalis heterogen, karena secara teoritik setiap atom katalis homogen dapat aktif secara katalitik. Pada katalis heterogen, bagian yang aktif adalah hanya atom-atom pada permukaan (Falbe, J. dan Bahrmann, H., 1981: 37).

Berdasarkan dispersi yang tinggi, katalis homogen menunjukkan aktivitas yang lebih tinggi daripada katalis heterogen, jika ditinjau dari jumlah atom logam yang digunakan. Melalui gerakan molekul yang lebih leluasa dalam campuran reaksi, jumlah tumbukan dengan molekul substrat menjadi makin tinggi. Reaktan dapat mendekat pada bagian aktif katalitik dari berbagai arah, dan reaksi pada sebuah pusat aktif tidak terhambat oleh atom-atom lain yang berdekatan. Hal ini memungkinkan penggunaan konsentrasi yang rendah dan kondisi reaksi yang lebih nyaman.

Sifat-sifat katalis logam transisi homogen yang khas menyebabkan selektivitas yang lebih tinggi. Reaksi-reaksi yang terkatalisis homogen lebih terkontrol secara kinetik dan transport bahan, karena difusi reaktan ke

dalam katalis terjadi dengan lebih mudah. Mengingat sisi reaksi yang lebih terdefinisi, mekanisme reaksi katalisis homogen relatif mudah dipahami. Penelitian mekanisme reaksi dapat dilakukan dengan metoda spektroskopik pada kondisi reaksi yang telah ditentukan. Berlainan halnya dengan katalisis heterogen, proses yang terjadi agak lebih sulit dipelajari.

Mengingat ketahanan kompleks organologam terhadap suhu, proses katalisis homogen biasanya dilangsungkan pada suhu di bawah 200°C. Pada kondisi ini katalis homogen dapat dengan mudah distabilkan dan dimodifikasi melalui penambahan ligan, tetapi tentu saja terjadi efek bahan pelarut. Kedua jenis katalis akan mengalami penurunan aktivitas dalam penerapan secara teknis, yang disebabkan oleh proses kimia atau fisika. Pada Tabel 1.2. disajikan kelebihan dan kekurangan katalis homogen dan heterogen.

Salah satu kelemahan katalis logam transisi homogen terletak apada masalah pemisahan katalis. Katalis heterogen dapat dipisahkan, baik secara otomatis, seperti dalam reaksi fasa gas dalam *solid bed reactor*, maupun dipisahkan melalui teknik sederhana, seperti filtrasi atau sentrifugasi.

Sebaliknya, katalis homogen harus dipisahkan melalui proses yang lebih rumit, seperti destilasi, ekstraksi, atau pertukaran ion (Falbe, J. dan Bahrmann, H., 1981: 37). Cara pemisahan katalis homogen kini dapat diperbaiki, misalnya dengan penambahan kompleks organologam yang mudah larut dalam fasa organik maupun air, yang selanjutnya mudah dipisahkan dari keluaran reaktor melalui transfer ke dalam fasa air dalam aliran produk.

Tabel 1.2. Perbandingan Katalis Homogen dan Heterogen

Parameter/Sifat	Katalisis	
	Homogen	Heterogen
Efektivitas		
Pusat aktif	Semua atom logam	Hanya atom permukaan
Konsentrasi	Rendah	Tinggi
Selektivitas	Tinggi	Rendah
Problem difusi	Praktis tidak ada	Ada (reaksi dikendalikan transport bahan)
Kondisi reaksi	Mild (50 – 200°C)	Ekstrim (> 250°C)
Cakupan penggunaan	Terbatas	Luas
Penurunan aktivitas	Melalui reaksi irreversible dengan produk (cluster); peracunan	Sintering logam kristalit; peracunan
Sifat katalis		
Struktur/Stoikiometri	Terdefinisi	Tidak terdefinisi
Kemungkinan modifikasi	Tinggi	Rendah
Ketahanan terhadap suhu	Rendah	Tinggi
Pemisahan katalis	Cara khusus (peruraian kimia, destilasi, ekstraksi)	Bed: otomatis Suspensi: filtrasi
Penggunaan kembali katalis	Mungkin	Tidak diperlukan (bed); Sedikit mungkin (suspensi)
Biaya untuk kehilangan katalis	Tinggi	Rendah

Cara kerja dalam sistem dua fasa ini sudah berhasil diterapkan dalam proses teknik industri. Contohnya adalah:

- proses SHOP dengan katalis kompleks nikel
- proses Ruhrchemie/Rhone-Poulenc (Oxosintesis dengan katalis Rh terlarut)

Tentu saja ada beberapa kesamaan antara katalis logam transisi homogen dan heterogen. Banyak mekanisme reaksi katalis homogen dan heterogen yang mempunyai kemiripan berdasarkan zat antara dan distribusi produk yang teramati. Pada Tabel 1.3. ditunjukkan bahwa reaksi-reaksi kunci katalisis homogen seperti hidridelimitasi dan adisi oksidatif berhubungan dengan kimisorpsi disosiatif pada katalisis heterogen.

Tabel 1.3. Perbandingan Reaksi Katalisis Logam Transisi Homogen dan Heterogen

Fasa Homogen Reaksi Oksidasi-Adisi	Fasa Heterogen Kimisorpsi Disosiatif
$\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{-Ir}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_3$	$\text{H}_2 + \text{Pt} - \text{Pt} - \rightleftharpoons - \text{PtH} - \text{PtH} -$
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2 + \text{HC}=\text{CR} \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{H})(\text{C}=\text{CR})(\text{PPh}_3)_2$	$\text{R-C}=\text{CH} + - \text{M} - \text{M} - \rightleftharpoons - \text{MH} - \text{M}(\text{CCR})-$

Harapan besar untuk mempermudah pemisahan katalis homogen melalui heterogenasi, yaitu melalui pencampuran pada bahan pengemban padat, sejauh ini tidak dapat terpenuhi. Banyak penelitian dilakukan dengan tujuan untuk menggabungkan kelebihan katalis homogen yang sangat selektif dengan kelebihan katalis heterogen yang yang mudah dipisahkan. Namun, masalah utama adalah dengan cara bagaimana katalis dikembangkan menjadi kompleks terheterogenasi dengan komposisi yang sederhana dan sensitivitas terhadap keracunan yang tinggi.

Suatu transisi menarik antara katalis homogen dan heterogen adalah katalis *metalcluster*. Dalam berbagai reaksi, yang memerlukan lebih banyak pusat aktif katalitik, disimpulkan bahwa katalis heterogen lebih aktif, sedangkan katalis homogen tidak menunjukkan konversi. Hal ini dijelaskan, bahwa kristalit logam menunjukkan lebih banyak pusat aktif pada permukaan logam, sedangkan katalis terlarut konvensional umumnya hanya terdiri atas satu ion logam kompleks.

Metalcluster mempunyai lebih banyak pusat aktif atau dapat membentuk sistem redoks banyak elektron. Berbagai *metalcluster* seperti $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rb}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ atau $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dan struktur yang lebih kompleks telah diujicoba dengan berhasil dalam reaksi-reaksi karbonilasi. Dengan senyawa *cluster* rhodium saat ini telah berhasil dilakukan konversi dari gas sintesis menjadi etilen glikol, yang dulu hanya terjadi pada tekanan yang sangat tinggi. Dengan makin besar ukuran *cluster*, kelarutannya berkurang dan menyebabkan pemisahan partikel terkecil dari medium reaksi. Hal itu berkaitan dengan katalis logam transisi heterogen, dan tidak lagi berkaitan dengan katalis homogen, di mana transisi terjadi di antara keduanya. Akhirnya, dapat disimpulkan bahwa katalis homogen dan heterogen harus dimanfaatkan untuk saling melengkapi dan bukan untuk dikompetisikan karena keduanya menunjukkan ciri khas dan keunggulannya masing-masing. Mengingat luasnya bahasan tentang kimia katalisis, buku ini sengaja dikhususkan untuk pembahasan tentang katalisis heterogen.

Latihan Soal Bab 1

1. Kelompokkan reaksi-reaksi berikut, manakah yang termasuk katalisis homogen atau heterogeny dan jelaskan alasan jawaban.
 - a. Reaksi dengan kecepatan tinggi oksidasi SO_2 dengan O_2 menjadi SO_3 dengan adanya NO_2 ;
 - b. Hidrogenasi minyak nabati dengan menggunakan katalis nikel yang terdistribusi penuh
2. Jelaskan empat alasan, mengapa katalisis heterogeny lebih menguntungkan dalam industri kimia.
3. Bedakan katalis homogen dan heterogeny menurut kriteria berikut:

Kriteria	Katalis Homogen	Katalis Heterogen
Pusat aktif		
Konsentrasi		
Masalah difusi		
Modifikasi		
Pemisahan katalis		

4. Jelaskan:
 - a. Perbedaan aktivitas dan selektivitas katalis.
 Tiga kemungkinan cara menentukan aktivitas katalis.



MEKANISME DAN KINETIKA KATALISIS

BAB 2

Pada Bab 1 kita telah membahas konsep dasar katalisis, kinerja katalis, dan penggolongan katalis. Seperti sudah dinyatakan pada akhir bab sebelumnya, selanjutnya bahasan buku ini lebih fokus pada katalisis heterogen.

A. Tahapan Katalisis Heterogen

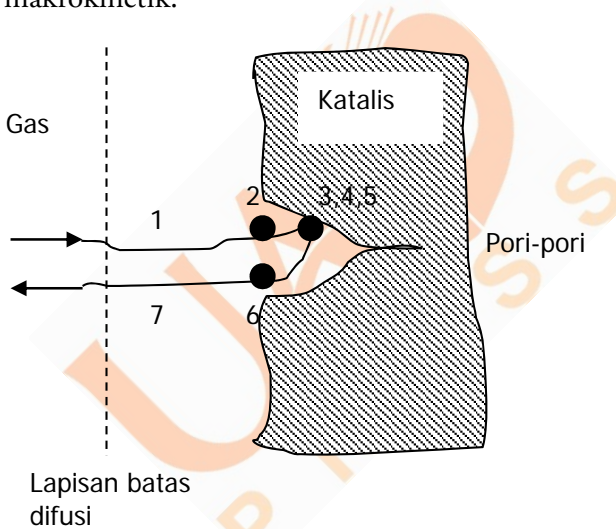
Proses katalisis heterogen terdiri atas tahap-tahap proses fisika dan proses kimia. Agar proses katalisis dapat berlangsung, reaktan harus mengalir dan kontak dengan katalis. Di samping reaksi kimia yang sebenarnya, proses difusi, adsorpsi, dan desorpsi juga penting dalam reaksi secara keseluruhan.

Mari kita perhatikan sebuah proses sederhana reaksi katalisis gas pada sebuah katalis padat porous. Gambar 2.1. menunjukkan skema tahap-tahap yang terjadi dalam proses katalisis heterogen (Bond, G.C., 1987; Hagen, J., 1992), yang meliputi:

1. Difusi reaktan melalui lapisan batas menuju permukaan katalis
2. Difusi reaktan di dalam pori-pori
3. Adsorpsi reaktan pada permukaan internal dalam pori-pori

4. Terjadinya reaksi kimia pada permukaan katalis
5. Desorpsi produk (hasil reaksi) dari permukaan katalis
6. Difusi produk keluar dari bagian dalam pori-pori
7. Difusi produk keluar dari katalis melewati lapisan batas terbawa aliran gas

Pada katalisis heterogen, kimisorpsi reaktan, dan produk pada permukaan katalis merupakan tahap yang utama; reaksi kimia yang sesungguhnya (tahap 4) tidak dapat dipisahkan dari tahap 3 dan 5. Hal ini dapat dijelaskan berdasarkan mikrokinetik reaksi, di samping juga faktor-faktor lain secara makrokinetik.



Gambar 2.1.
Tahap-tahap Reaksi Katalisis Heterogen

Tahap yang menentukan laju reaksi efektif adalah tahap yang paling lambat. Tahap ini juga menentukan orde reaksi. Laju reaksi efektif yang terukur dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti batas antarmuka fasa, ketebalan lapisan katalis, struktur pori-pori, dan kecepatan transport dalam lapisan batas difusi. Jika faktor fisika yang lebih menentukan laju re-

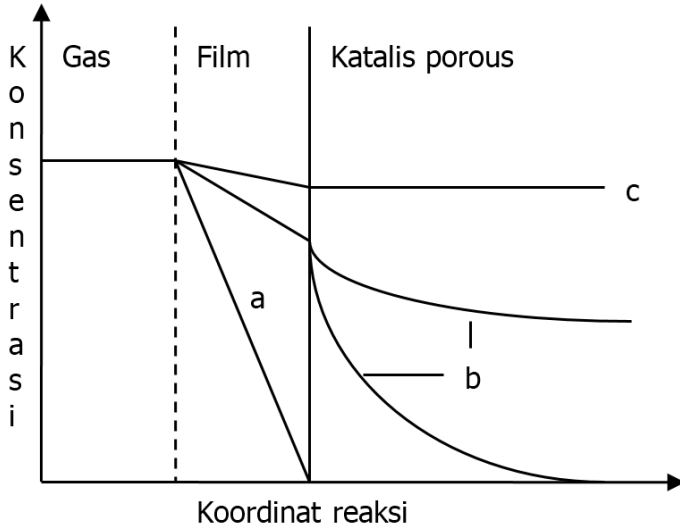
aksi, maka kapasitas katalis tidak digunakan secara memadai. Jika kita ingin menjelaskan mekanisme reaksi dan ini dapat dijelaskan secara eksak berdasarkan persamaan laju reaksi, maka kita harus pastikan dulu bahwa laju reaksi hanya ditentukan oleh tahap 3 – 5.

Sebagai contoh, jarak lapisan batas diperkecil, sehingga laju aliran gas dalam reaktor ditingkatkan. Bila difusi dalam pori-pori berpengaruh, berarti perbandingan luas permukaan eksternal terhadap luas permukaan internal terlalu kecil. Dalam kasus ini terjadi pengecilan diameter pori-pori, sehingga jarak difusi menjadi lebih pendek. Laju reaksi meningkat terus sampai laju reaksi tidak lagi tergantung pada difusi dalam pori-pori.

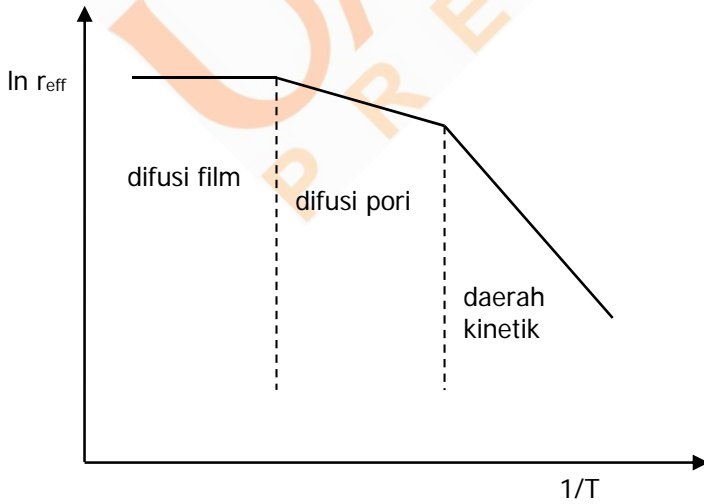
Perubahan konsentrasi/posisi dalam pori-pori dapat diperkirakan melalui perbandingan laju reaksi terhadap laju transport/aliran. Hal ini akan dibahas secara kualitatif terlebih dahulu. Berdasarkan Gambar 2.2. dibedakan beberapa istilah berikut (Krpyno, P., Wendtland, K.P., dan Vogt, P, 1993):

- a) Daerah difusi film: reaksi berlangsung cepat dibandingkan dengan difusi pada lapisan film dan difusi dalam pori-pori,
- b) Daerah difusi pori-pori: reaksi berlangsung cepat dibandingkan terhadap difusi dalam pori-pori, tetapi lambat dibandingkan terhadap difusi lapisan film.
- c) Daerah kinetik: reaksi berlangsung lambat dibandingkan dengan difusi dalam pori-pori atau difusi dalam film gas.

Perubahan suhu menyebabkan perubahan perbandingan antara laju reaksi dan laju transport/aliran sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.3. Di daerah kinetik, laju reaksi meningkat dengan adanya kenaikan suhu sesuai dengan persamaan Arrhenius, seperti halnya dalam katalisis homogen. Di daerah difusi pori-pori laju reaksi kimia meningkat dengan tajam, tetapi profil konsentrasi hanya sedikit naik. Dengan demikian selalu terjadi penurunan aktivitas katalis secara perlahan. Hal ini menyebabkan peningkatan laju reaksi yang lebih rendah dibandingkan dengan yang terjadi di daerah kinetik.



Gambar 2.2.
Perubahan Konsentrasi Di Daerah Difusi Film (A), Daerah Difusi Pori-Pori Dan Daerah Kinetik (C)



Gambar 2.3.
Ketergantuan Laju Reaksi Terhadap Suhu

Di daerah difusi film terdapat hanya sedikit kenaikan r_{eff} jika suhu dinaikkan, karena koefisien difusi hanya sedikit tergantung pada suhu. Praktis tidak ada lagi tolakan reaksi, gas sudah diubah semuanya pada permukaan eksternal katalis.

Penjelasan matematik terhadap keseluruhan proses katalitik dengan menggabungkan proses fisika dan kimia menjadi sangat rumit. Pada reaksi kimia terjadi perubahan panas: terbentuk gradien suhu dan tekanan, yang sangat sulit diselesaikan secara matematik.

B. Kinetika dan Mekanisme Reaksi Terkatalisis Heterogen

Pengetahuan tentang parameter kinetik dalam reaksi terkatalisis yang penting meliputi hal-hal sebagai berikut:

1. Pengetahuan tentang tingkat reaksi terhadap reaktan dan produk adalah pengetahuan prasyarat untuk mempelajari mekanisme reaksi. Mekanisme reaksi yang pasti memungkinkan optimalisasi katalis berbasis pada pengetahuan ilmiah.
2. Penyesuaian reaktor katalisis dengan ukuran dan bentuk katalis tergantung langsung pada tingkat reaksi terhadap reaktan maupun pada kondisi termokimia.
3. Pengaruh suhu terhadap laju reaksi dapat diperoleh dari data-data yang berharga pada tahap reaksi paling lambat dalam keseluruhan siklus katalisis.

Seperti telah diuraikan sebelumnya, bahwa reaksi kimia sebelum dan sesudah tahap adsorpsi adalah bagian dari mikrokinetik. Oleh karena itu, kita perlu membahas tentang gejala adsorpsi.

1. Pentingnya Adsorpsi pada Katalisis Heterogen

Terlebih dahulu perlu dibedakan antara adsorpsi fisika (fisisorpsi, *physisorption*) dan adsorpsi aktif yang lebih penting dalam katalisis heterogen, yang disebut sebagai adsorpsi kimia (kimisorpsi, *chemisorption*). Fisisorpsi terjadi sebagai akibat gaya van der Waals. Nilai panas adsorpsi terletak pada besaran panas penguapan adsorbat. Sebaliknya pada kimisorp-

si terjadi iktan kimia antara katalis dan reaktan. Senyawa/gugus pada permukaan katalis lebih aktif daripada molekul-molekul adsorbat bebas. Nilai panas adsorpsi terletak pada besaran panas reaksi kimia. Hal ini ditunjukkan oleh contoh berikut: Panas adsorpsi oksigen (O_2) pada karbon (C) adalah 330 kJ/mol, sedangkan panas pembakaran karbon sebesar 394 kJ/mol.

Dengan demikian, dapat dipahami bahwa adsorben yang sangat efektif adalah juga katalis yang bagus. Namun, ini bukan berarti sederhana, karena reaksi-reaksi terkatalisis berlangsung secara sangat spesifik. Saat ini, diketahui bahwa adsorpsi memang diperlukan, tetapi bukan prasyarat yang mencukupi atau jaminan pasti akan terjadi reaksi antara molekul reaktan dengan permukaan katalis padat. Penting untuk dibedakan antara jumlah zat yang diadsorpsi dan kecepatan adsorpsi. Karena kedua gejala ini berlangsung secara eksotermik, kenaikan suhu secara umum dapat menyebabkan penurunan jumlah adsorbat dalam kesetimbangan. Adsorpsi fisika berlangsung cepat dan kesetimbangan tercapai dengan cepat pada suhu rendah. Kimisorpsi memerlukan energi aktivasi yang tinggi. Laju kimisorpsi berlangsung lambat pada suhu rendah, tetapi dapat menjadi sangat cepat pada suhu yang lebih tinggi.

Laju dua jenis adsorpsi tersebut sangat tergantung pada tekanan: pada kimisorpsi hanya terbentuk lapisan monomolekular (*monolayer*). Pada Tabel 2.1. disajikan perbandingan kedua jenis adsorpsi berdasarkan kriteria yang penting.

Tabel 2.1. Perbandingan Fisisorpsi dan Kimisorpsi

	Fisisorpsi	Kimisorpsi
Penyebab	Gaya van der Waals, tanpa transfer elektron	Gaya kovalen/elektrostatik, ada transfer electron
Adsorben	Semua zat padat	Beberapa zat padat
Adsorbat	Semua gas di bawah titik kritis, molekul masukan	Beberapa gas reaktif, disosiasi atom, ion, radikal
Rentang suhu	Suhu rendah	Umumnya suhu tinggi
Panas adsorpsi	Rendah, (10 kJ/mol), selalu eksotermik	Tinggi, (80 – 200 kJ/mol), biasanya eksotermik
Laju (kecepatan)	Sangat cepat	Sangat tergantung suhu
Energi aktivasi	Rendah	Umumnya tinggi
Penutupan permukaan	Lapis jamak (multilayer)	Lapis tunggal (monolayer)
Reversibilitas	Sangat reversibel	Biasanya irreversible
Kegunaan	Penentuan luas permukaan dan ukuran pori-pori	Penentuan konsentrasi permukaan dan kinetika permukaan, laju adsorpsi-desorpsi, pengukuran pusat aktif

Luas permukaan padatan katalis juga sangat berpengaruh. Jika pada fisisorpsi hanya ditentukan oleh besarnya luas permukaan, adsorpsi kimia berlangsung lebih spesifik. Sebagai contoh, hidrogen diadsorpsi secara kimia oleh nikel, tetapi tidak oleh Al_2O_3 . Oksigen diadsorpsi secara kimia oleh karbon, tetapi tidak oleh MgO . Pada Tabel 2.2. disajikan contoh data beberapa proses kimisorpsi.

Tabel 2.2. Contoh Data Proses Kimisorpsi

Sistem	Panas kimisorpsi/(kJ/mol)	Energi aktivasi/(kJ/mol)
H ₂ pada grafit	189	25
CO pada Cr ₂ O ₃	38 – 63	0,8 – 3
N ₂ pada Fe (promotor Al ₂ O ₃ , K ₂ O)	147	67
CO pada Pd	72 – 76	9,6 – 38,0
H ₂ pada serbuk W	84 – 315	42 – 105

Tipe permukaan juga mempunyai pengaruh khusus terhadap kimisorpsi, sehingga heterogenitas permukaan seperti sudut, lorong, dan perubahan kisi berperan penting. Bagian permukaan tertentu, biasanya atom-atom dengan valensi bebas, disebut sebagai pusat (situs) aktif (*active site/center*). Ukuran pusat aktif dapat dilihat dari contoh berikut. Dalam perengkahan senyawa kumulon, konsentrasi pusat aktif diperkirakan sebesar $3,6 \cdot 10^{19}/\text{g}$ katalis atau $1,2 \cdot 10^{17}/\text{m}^2$ permukaan katalis.

Berdasarkan uraian di atas, beberapa faktor yang memengaruhi kinetika reaksi dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Adsorpsi adalah tahap awal yang diperlukan untuk terjadinya reaksi kimia yang sesungguhnya pada permukaan katalis padat.
2. Jenis adsorpsi pada katalisis heterogen adalah kimisorpsi. Adsorpsi kimia adalah karakteristik dari reaksi kimia: molekul-molekul reaktan bereaksi dengan atom-atom pada permukaan katalis.
3. Permukaan katalis padat mempunyai struktur heterogen, kimisorpsi cenderung terjadi pada pusat aktif pada permukaan katalis.

Pada uraian selanjutnya, kita akan membahas hukum-hukum adsorpsi dasar, yang membentuk persamaan laju reaksi terkatalisis heterogen. Keseimbangan adsorpsi umumnya dijelaskan secara empirik. Persamaan Freundlich (2.1) secara umum dapat berlaku pada semua kasus adsorpsi.

$$c_A = ap_A^n \quad (2.1)$$

c_A = konsentrasi gas adsorbat

p_A = tekanan parsial gas adsorbat dalam kesetimbangan

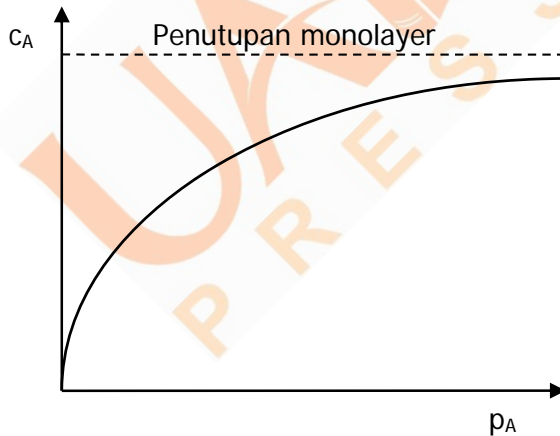
n = bilangan antara 0 dan 1

a = tetapan empirik

Eksperimen menunjukkan, bahwa semakin banyak gas teradsorpsi pada padatan, semakin besar tekanan total P . Persamaan Langmuir (2.2) menyatakan konsentrasi gas teradsorpsi sebagai fungsi tekanan P dan dua tetapan lain sebagai berikut:

$$c_A = \frac{abp_A}{(1 + bp_A)} \quad a, b = \text{tetapan empirik} \quad (2.2)$$

Isoterm adsorpsi naik terus hingga pada jumlah teradsorpsi tertentu, di mana keadaan monolayer tercapai (Gambar 2.4.).



Gambar 2.4.
Isoterm Langmuir

Jika b atau p_A mempunyai harga besar, maka $c_A = a$. Pernyataan ini identik dengan persamaan Freundlich (untuk $n = 0$).

Pada tekanan parsial p_A sangat rendah atau jika harga b sangat kecil, maka persamaan 2.2 menjadi

$$c_A = a b p_A \quad (2.3)$$

Dalam persamaan 2.3, harga eksponen pada persamaan Freundlich adalah $n = 1$. Daerah tekanan antara dapat dijelaskan melalui persamaan Freundlich dengan $n = 0$ sampai dengan 1.

Untuk memahami katalisis dengan lebih baik, kita akan jabarkan persamaan Langmuir berdasarkan kimisorpsi pada pusat aktif katalis. Langmuir berangkat dari anggapan permukaan katalis adalah homogen secara energetik, kemudian entalpi adsorpsi dianggap tidak tergantung pada derajat penutupan permukaan θ_A .

Kita ambil contoh umum, misalnya molekul A dalam fasa gas berreaksi dengan sebuah tempat bebas F di permukaan katalis:



Hukum yang berlaku untuk kesetimbangan adsorpsi (2.4) adalah

$$K_A = \frac{c_{AF}}{c_F p_A} \quad (2.5)$$

c_{AF} = konsentrasi efektif adsorbat A per satuan massa katalis

c_F = konsentrasi efektif pusat aktif pada permukaan adsorben per satuan massa adsorben

Dengan memasukkan derajat penutupan permukaan θ_A akan diperoleh persamaan

$$c_{AF} = \theta_A \quad \theta_A = \text{derajat penutupan reaktan A}$$

$$c_F = (1 - \theta_A)$$

Dari persamaan 2.5 dapat diperoleh

$$K_A = \frac{\theta_A}{(1 - \theta_A)p_A} \quad (2.6)$$

Penataan kembali persamaan 2.6 dapat memberikan derajat penutupan

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (2.7)$$

Isoterm Langmuir yang telah dijabarkan tersebut merupakan dasar untuk merumuskan persamaan laju adsorpsi.

Kita ambil contoh misalnya reaksi fasa gas monomolecular $A \rightarrow C$. Dalam reaksi ini A harus teradsorpsi tanpa disosiasi, dan produk C harus tidak teradsorpsi. Laju reaksi berdasarkan reaktan A hanya tergantung pada konsentrasi reaktan teradsorpsi A, yaitu derajat penutupan permukaan:

$$-\frac{dp_A}{dt} = k\theta_A = \frac{kK_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (2.8)$$

Penjelasan dengan batas tertentu menunjukkan bahwa:

1. Jika K_A atau p_A menjadi sangat kecil, bahwa hasil kali $K_A p_A \ll 1$, maka dianggap $\theta_A \approx K_A p_A$ dan reaksi adalah tingkat kesatu terhadap A: dalam kondisi ini derajat penutupan rendah.
2. Jika K_A atau p_A menjadi sangat besar, bahwa hasil kali $K_A p_A \gg 1$, maka θ_A tidak tergantung pada p_A dan reaksi adalah tingkat ke-nol terhadap A. Ini terjadi bila derajat penutupan adalah sekitar 1.

Jika tidak dilakukan pendekatan tersebut, maka tingkat reaksi terhadap A harus terletak antara 0 dan 1. Jika tingkat reaksi seperti ini dapat diikuti pada tekanan yang tinggi, maka tingkat reaksi pada tekanan rendah seakan-akan 1, sedangkan pada tekanan tinggi tingkat reaksi berubah menjadi 0.

Selanjutnya, kita perhatikan kasus adsorpsi campuran yang sering terjadi. Dalam kasus ini dua gas A dan B bersaing untuk diadsorpsi oleh sebuah tempat bebas pada permukaan katalis. Jumlah tempat bebas sekarang menjadi $(1 - \theta_A - \theta_B)$ dan diperoleh derajat penutupan oleh kedua reaktan seperti dinyatakan dengan

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (2.9)$$

dan

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (2.10)$$

Sebagian besar molekul terkemisorpsi secara disosiatif pada permukaan padatan, sebagaimana akan kita pelajari lebih lanjut. Dari persamaan



dapat diperoleh hubungan

$$\theta_A = \frac{K_A \sqrt{p_A}}{1 + K_A \sqrt{p_A}} \quad (2.12)$$

Dengan cara analog kemungkinan lain adsorpsi molekul gas dapat dibahas lebih lanjut. Hubungan matematik yang dijabarkan merupakan dasar untuk menyatakan persamaan laju adsorpsi dan untuk memahami mekanisme reaksi-reaksi terkatalisis heterogen (Hagen, J., 1992).

2. Tinjauan Kinetik

Prasyarat untuk pemasangan dan penerapan operasional reaktor kimia adalah pengetahuan tentang ketergantungan laju reaksi r pada parameter proses. Pertimbangan perlu didasarkan pada tinjauan kinetik secara mikro dan makro. Secara mikrokinetik laju reaksi sebenarnya hanya tergantung pada faktor-faktor konsentrasi reaktan, suhu, dan katalis. Secara makrokinetik dalam sistem teknik, laju reaksi juga dipengaruhi oleh proses pertukaran bahan dan panas dalam reaktor.

Laju reaksi dapat tergantung pada konsentrasi semua reaktan berdasarkan persamaan 1.2, tetapi juga tergantung pada konsentrasi katalis yang digunakan. Dengan demikian, perlu dibuktikan bahwa persamaan

laju reaksi yang dirumuskan adalah persamaan yang tergantung pada waktu, yang disebut sebagai kinetik formal, bukan dinyatakan sebagai mekanisme reaksi saja. Perlu dibedakan antara molekularitas (jumlah molekul yang terlibat dalam reaksi sederhana) dan tingkat reaksi.

Seperti telah dijelaskan sebelumnya, ada reaksi yang tidak memiliki tingkat reaksi tetap, sehingga laju reaksi tidak dapat dinyatakan sebagai hasil kali konsentrasi. Hal ini berlaku terutama untuk reaksi katalisis heterogen. Pada katalisis heterogen terdapat kemungkinan untuk mengganti volume reaksi pada persamaan 1.2 dengan luas permukaan spesifik S (m^2/kg) padatan katalis sebagai besaran pembagi untuk laju reaksi:

$$r_{A,S} = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = kf(c_A) \text{ kmol kg}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2.13)$$

Selain itu, cara yang paling praktis adalah dengan menyatakan laju reaksi terhadap massa katalis m_{kat} , seperti dituliskan sebagai berikut:

$$r_{A,\text{eff}} = -\frac{1}{m_{\text{kat}}} \frac{dn_A}{dt} = kf(c_A) \text{ kmol kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2.14)$$

Perlu sekali lagi ditekankan bahwa laju reaksi efektif pada katalisis heterogen tidak hanya tergantung pada suhu dan konsentrasi zat-zat yang terlibat dalam reaksi, tetapi juga tergantung pada faktor-faktor makrokinetik (misalnya luas antar muka, ketebalan lapisan dan ukuran butir katalis, struktur pori-pori, kecepatan difusi).

Uraian berikut akan diarahkan untuk menjelaskan dasar-dasar perumusan persamaan laju reaksi pada reaksi katalisis heterogen sederhana dalam fasa gas. Kita perhatikan contoh reaksi fasa gas $A + B \rightarrow C$.

Ketergantungan laju reaksi terhadap tekanan parsial masing-masing komponen reaksi dapat dinyatakan secara umum dengan persamaan

$$r = kp_A^a p_B^b p_C^c \quad (2.15)$$

dengan r adalah laju reaksi efektif per massa katalis dan k adalah koefisien laju reaksi, yang dimensinya tergantung pada eksponen (pangkat) a , b , dan c . Harga eksponen ini tidak sama dengan satu. Perlu dipahami, bahwa hasil reaksi pada katalisis homogen biasanya tidak muncul dalam persamaan laju reaksi (yang berarti $c = 0$). Hasil reaksi pada sistem heterogen dapat tetap teradsorpsi pada permukaan katalis, sehingga memengaruhi laju reaksi.

Batas persamaan formal seperti itu terletak pada fakta, bahwa eksponen tersebut tidak selalu konstan dan tergantung pada parameter suhu dan tekanan. Persamaan ini biasanya terbatas pada rentang tekanan yang sempit dan karena itu sering kali tidak dapat diperkirakan semuanya.

Penjelasan yang lebih baik bagi persamaan laju reaksi adalah model adsorpsi dan desorpsi komponen reaksi pada pusat aktif. Laju reaksi efektif pada katalis dapat dinyatakan sebagai perbandingan hasil kali term kinetik dan gaya dorong (atau perbedaan terhadap kesetimbangan) terhadap term tolakan.

$$r_{eff} = \frac{(termkinetik).(gayadorong)}{(termtolakan)^n} \quad (2.16)$$

Pangkat n biasanya mempunyai nilai 1 atau 2, tergantung pada jumlah pusat aktif katalitik pada permukaan katalis yang terlibat pada tahap sederhana penentu laju reaksi. Term tolakan juga dapat disebut sebagai term kimisorpsi. Term pada persamaan 2.16 mengandung adsorptivitas relatif katalis terhadap masing-masing komponen dalam campuran reaksi. Untuk penjabaran secara lengkap kinetika reaksi terkatalisis, yaitu keterkaitan antara r dan parameter percobaan (konsentrasi, suhu, dan tekanan), mekanisme reaksi harus diketahui. Namun, biasanya cukup memadai, jika kita dapat merumuskan persamaan kinetika berdasarkan pengetahuan tentang tahap paling lambat yang menentukan laju reaksi (Boudart, M., dan Djega-Mariadassou, G., 1984).

Persamaan dengan banyak parameter biasanya dapat diganti dengan pernyataan laju reaksi ekuivalen, yang menjelaskan dengan tepat pe-

ngaruh variabel percobaan yang penting. Untuk reaksi irreversibel, yang di dalamnya telah ditentukan laju transport bahan, cukup dinyatakan persamaan sederhana, seperti misalnya

$$r_{eff} = kp_A^n \quad (2.17)$$

atau untuk reaksi $A + B \rightarrow R + S$

$$r_{eff} = \frac{kp_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_R p_R)^n} \quad (2.18)$$

Pernyataan laju reaksi seperti persamaan 2.17 dan 2.18 didasarkan pada teori pusat aktif. Sampai di sini dulu, dengan adanya metoda yang jelas untuk memperoleh persamaan laju reaksi, yang dapat menjelaskan mekanisme reaksi katalisis heterogen, kita tidak ingin melangkah lebih lanjut.

3. Mekanisme Reaksi Terkatalisis Fasa Gas

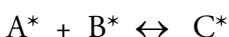
Pada bagian ini kita akan membahas reaksi gas bimolekular, reaksi yang sering terjadi pada katalisis heterogen. Untuk reaksi jenis



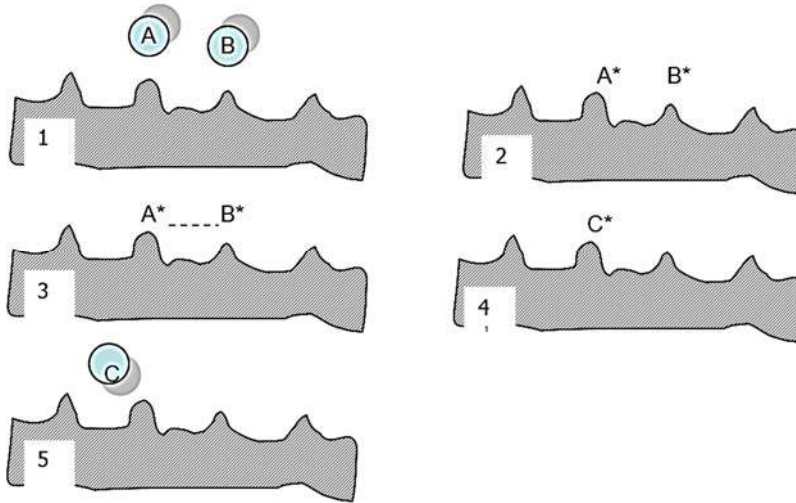
digunakan dua mekanisme reaksi yang terkenal.

Mekanisme Langmuir-Hinshelwood (1921)

Mekanisme ini didasarkan pada anggapan berikut: kedua reaktan diadsorpsi pada pusat aktif bebas yang berbeda pada permukaan katalis secara tidak disosiatif. Selanjutnya terjadi reaksi yang sesungguhnya antara dua molekul berdekatan yang teradsorpsi kimia pada permukaan. Produk C terbentuk, juga teradsorpsi pada permukaan. Pada tahap akhir produk C terdesorpsi. Proses ini mengikuti urutan reaksi berikut:



Secara skematik, mekanisme Langmuir-Hinshelwood dapat ditunjukkan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5.

Skema mekanisme Langmuir-Hinshelwood

Setiap tahap dapat menjadi tahap penentu laju reaksi. Kita akan membahas satu tahap, di mana reaksi dua molekul teradsorpsi pada permukaan menentukan laju reaksi. Berdasarkan hubungan yang disusun untuk adsorpsi campuran, laju reaksi dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$r_{eff} = \frac{dp_C}{dt} = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (2.20)$$

Dari beberapa kondisi batas yang mungkin, hanya dua kasus yang akan dibahas:

1. Jika kedua reaktan A dan B teradsorpsi lemah, maka harga K_A maupun $K_B \ll 1$ dan persamaan laju reaksi menjadi $r_{eff} = k' p_A p_B$ dan $k' = k K_A K_B$. Reaksi merupakan tingkat kesatu terhadap setiap reaktan dan tingkat kedua secara total.
2. Jika A diadsorpsi lemah dan B diadsorpsi kuat, berlaku $K_A \ll 1 \ll K_B$ dan persamaan laju reaksi menjadi

$$r_{\text{eff}} = \frac{k'' p_A}{p_B} \text{ dengan } k'' = k \frac{K_A}{K_B}$$

Reaksi merupakan tingkat kesatu terhadap A dan tingkat minus kesatu terhadap B.

Selanjutnya akan dibahas ketergantungan laju reaksi terhadap tekanan parsial komponen A, dengan membuat tekanan parsial B tetap:

1. Tekanan parsial p_A rendah:

Hasil kali $K_A p_A$ pada persamaan 2.20 dapat diabaikan terhadap $(1 + K_B p_B)$ dan diperoleh:

$$r_{\text{eff}} \approx k K_A p_A \frac{K_B p_B}{(1 + K_B p_B)} \approx k' p_A$$

Dalam kasus ini laju reaksi sebanding dengan p_A .

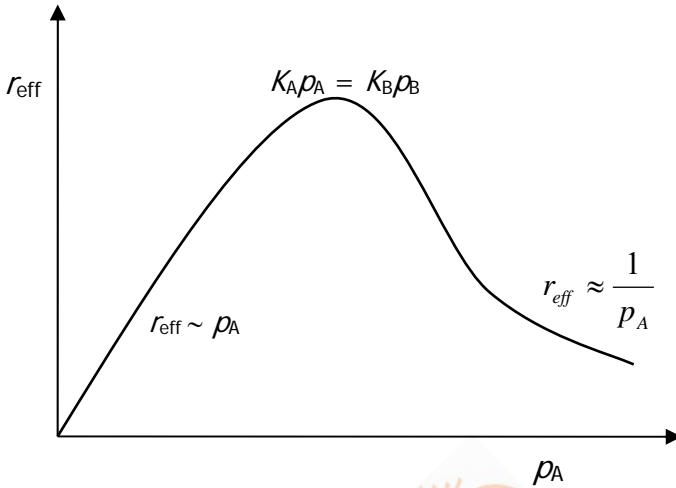
2. Laju reaksi mencapai maksimum, jika $\theta_A = \theta_B$ atau jika $K_A p_A = K_B p_B$.
3. Tekanan parsial p_A tinggi:

Dalam kasus ini harga $(1 + K_B p_B)$ dalam persamaan 2.20 dapat diabaikan terhadap $K_A p_A$ dan diperoleh:

$$r_{\text{eff}} \approx \frac{k''}{K_A p_A} \approx \frac{1}{p_A}$$

Tingkat reaksi merupakan tingkat kesatu terhadap A.

Pada Gambar 2.6. disajikan profil kasus yang telah dibahas tersebut. Pada tekanan parsial komponen A rendah, derajat penutupan θ_A masih rendah dan semua molekul terkisorpsi dapat bereaksi dengan komponen B. Laju reaksi meningkat mencapai maksimum, pada saat permukaan secara merata diduduki oleh A dan B, yang berarti $\theta_A = \theta_B = 0,5$. Dengan kenaikan tekanan parsial A lebih lanjut, permukaan semakin banyak dipenuhi oleh A dan laju reaksi terhadap B terkisorpsi menurun, sehingga dapat dikatakan bahwa permukaan diblokir oleh A.



Gambar 2.6.

Tahap Reaksi Gas Bimolecular Menurut Mekanisme Langmuir-Hinshelwood

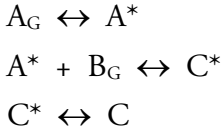
Mekanisme Langmuir-Hinshelwood berlaku untuk banyak reaksi, seperti pada contoh-contoh reaksi berikut:

1. Oksidasi CO pada katalis Pt
 $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$
2. Sintesis methanol pada katalis ZnO
 $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
3. Hidrogenasi etilena pada katalis Cu
 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
4. Reduksi N_2O dengan H_2 pada katalis Pt atau Au
 $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5. Oksidasi etilena menjadi asetaldehida pada katalis Pd
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$

Mekanisme Eley-Rideal (1943)

Menurut mekanisme ini hanya satu dari dua gas reaktan, misalnya A yang teradsorpsi kimia. Dalam keadaan teraktivasi A bereaksi dengan reaktan B dalam fasa gas menjadi produk C, yang juga mengalami kimi-

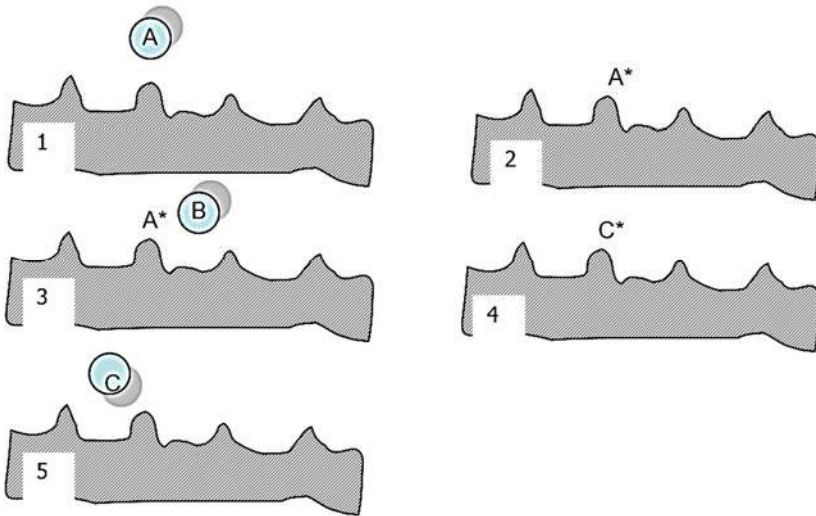
sorpsi. Pada tahap akhir produk terdesorpsi dari permukaan katalis. Proses reaksi mengikuti tahapan berikut:



Secara kinetik hanya tingkat penutupan gas A yang menentukan dan persamaan laju reaksi dapat diberikan menurut konsep isotherm Langmuir (persmaan 2.7):

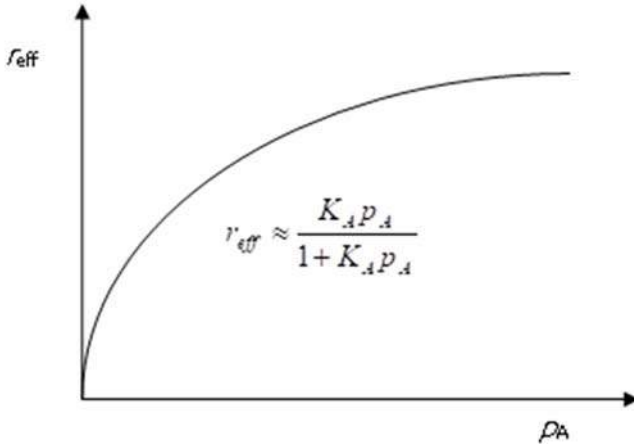
$$r_{eff} = k\theta_A p_B = k \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)} p_B \tag{2.21}$$

Pada Gambar 2.7. disajikan mekanisme Eley-Rideal secara skematik.



Gambar 2.7.
Skema Mekanisme Eley-Rideal

Jika kita kembali membahas laju reaksi sebagai fungsi tekanan parsial komponen A pada tekanan parsial p_B konstan, maka dapat diperoleh isotherm untuk p_A dan akhirnya dicapai harga akhir yang konstan. Hal ini diilustrasikan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8.

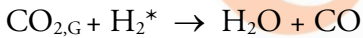
Reaksi gas bimolecular menurut mekanisme Eley-Rideal

Untuk mekanisme Eley-Rideal dapat diberikan beberapa contoh reaksi berikut:

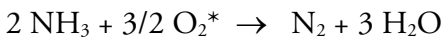
1. Oksidasi etilena menjadi etilena oksida



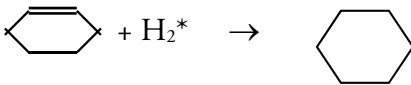
2. Reduksi CO₂ dengan H₂



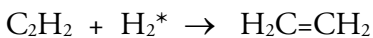
3. Oksidasi amoniak pada katalis Pt



4. Hidrogenasi sikloheksena



5. Hidrogenasi selektif asetilena pada katalis Ni atau Fe



Kedua mekanisme reaksi yang telah dijelaskan itu relatif masih mudah dipahami. Dalam berbagai literatur masih terdapat ratusan mekanisme yang berbeda dengan dilengkapi pernyataan laju reaksinya. Pengetahuan tentang mekanisme reaksi katalisis heterogen merupakan prasyarat untuk menurunkan keterkaitan antara laju reaksi dan variabel-variabel yang memengaruhinya.

Untuk keperluan penghitungan reaktor dalam praktik, perumusan kinetik berdasarkan tahap reaksi sederhana yang menentukan laju reaksi dianggap sudah mencukupi. Seringkali juga digunakan persamaan laju reaksi empirik yang dapat menjelaskan secara cukup tepat pengaruh variabel-variabel penting terhadap proses reaksi. Pemodelan matematik kinetika reaksi berdasarkan metoda statistik dapat juga digunakan untuk memperoleh berbagai model alternatif dan memberikan persamaan laju reaksi yang sejauh mungkin paling baik. Namun, mengingat kerumitannya, hal itu tidak perlu diuraikan di sini.

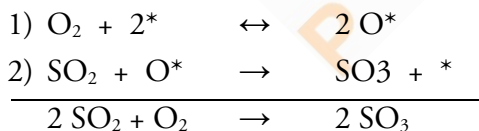
Latihan Soal Bab 2

1. Adsorpsi CO pada karbon aktif diukur pada 0°C. Volume (V) gas CO yang teradsorpsi diukur pada berbagai tekanan (p) sebagaimana disajikan sebagai berikut:

p/(mbar)	133	267	400	533	667	800
	933					
V _{CO} (cm ³)	10,3	19,3	27,3	34,1	40,0	45,5
	48,0					

Buktikan apakah data tersebut memenuhi isotherm Langmuir dan tentukan:

- Tetapan K_A
 - Volume CO yang setara dengan pelapisan penuh
2. Reduksi CO₂ dengan H₂ pada katalis Pt berlangsung mengikuti persamaan reaksi berikut
- $$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$$
- Jelaskan mekanisme manakah yang mungkin terjadi
 - Bagaimana kinetika reaksi secara umum menurut teori adsorpsi
3. Oksidasi SO₂ pada katalis Pt berlangsung melalui dua tahap:



Jelaskan orde reaksi, manakah mekanisme yang mungkin sesuai dengan reaksi tersebut?

4. Jelaskan perbedaan adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia menurut kriteria berikut:

Kriteria	Adsorpsi kimia	Adsorpsi fisika
Penyebab		
Panas adsorpsi		

Rentang suhu		
Jumlah lapisan adsorpsi		

Pada operasi reaksi katalitik heterogeny secara teknis biasanya perlu memperhatikan kinetika mikro dan kinetika makro. Apa saja tahapan dalam kinetika mikro yang perlu diperhatikan?





ASPEK ENERGETIK, STERIK, DAN ELEKTRONIK KATALIS

BAB 3

Pada Bab 2 telah dibahas dasar-dasar mekanisme katalisis heterogen dan tinjauan kinetika secara umum. Pada bab ini diuraikan aspek energetik, sterik, dan elektronik katalisis heterogen beserta contoh-contoh reaksi agar proses katalisis dapat dipahami dengan lebih baik.

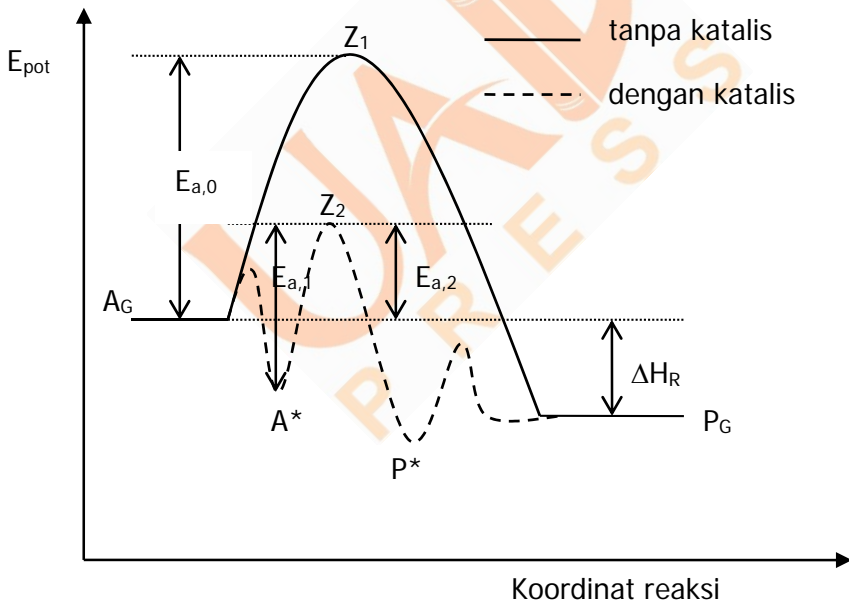
A. Aspek Energetik Aktivitas Katalitik

Sebagaimana telah dibahas sebelumnya bahwa adsorpsi merupakan tahap penting dalam katalisis heterogen. Prasyarat agar sebuah molekul dalam keadaan siap bereaksi adalah terjadinya adsorpsi kompleks teraktivasi pada permukaan katalis. Katalis harus mengadsorpsi secara kimia minimal satu reaktan sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya. Penentu efektivitas katalis adalah kekuatan adsorpsi molekul.

Untuk memahami katalisis heterogen perlu diperhatikan kimisorpsi dan aspek energetik yang berkaitan (Ertl, G., 1990: 1.258). Pusat aktif pada permukaan katalis diduga berasal dari pasangan elektron bebas atau situs kekurangan elektron, di mana ikatan antar molekul teradsorpsi ter-

kunci dengan kuat, sehingga memungkinkan terjadinya reaksi berantai. Diagram energetik proses reaksi terkatalisis heterogen dibandingkan dengan reaksi tanpa katalis disajikan pada Gambar 3.1.

Pada Gambar 3.1. ditunjukkan tiga tahap reaksi pada permukaan katalis dengan energi yang berkaitan secara kualitatif. Perlu dibedakan antara energi aktivasi yang sesungguhnya, yang berasal dari keadaan dasar molekul gas, dan energi aktivasi yang tampak, yang berasal dari keadaan terkimisorpsi. Yang kedua lebih menarik dan biasanya disebut juga sebagai energi aktivasi katalitik. Dalam batas tertentu, produk yang terbentuk atau keadaan transisi yang terjadi terikat kuat pada permukaan katalis, sehingga menghambat desorpsi maupun reaksi selanjutnya. Pada keadaan demikian katalis diracuni oleh produk yang terbentuk dan menjadi tidak aktif.



Gambar 3.1.

Diagram reaksi katalisis heterogen fasa gas $A_G \rightarrow P_G$

Keterangan:

$E_{a,0}$ = Energi aktivasi reaksi tanpa katalis

$E_{a,1}$ = Energi aktivasi sebenarnya

$E_{a,2}$ = Energi aktivasi yang tampak dari reaksi terkatalisis

Z_1 = Keadaan transisi reaksi fasa gas

Z_2 = Keadaan transisi reaksi permukaan

ΔH_R = Entalpi reaksi

Untuk memahami mekanisme reaksi katalisis secara lebih mendalam diperlukan pengetahuan tentang struktur dan stabilitas zat transisi yang terikat secara adsorptif. Untuk kebanyakan kasus, hasil pengamatan kimisorpsi dianggap cukup memadai untuk dasar penjelasan. Adsorpsi kimia gas pada logam-logam tertentu telah banyak diteliti secara intensif. Dari data yang diperoleh sifat-sifat katalitik dapat dijelaskan dengan baik. Data-data hasil eksperimen dalam berbagai literatur memberikan urutan kinerja katalitik. Sebagai contoh, kekuatan adsorpsi untuk hidrokarbon mengikuti urutan berikut:

asetilena > diena > alkena > alkana

senyawa polar > senyawa non-polar

Kekuatan kimisorpsi beberapa gas pada logam mengikuti urutan berikut:

$O_2 > C_2H_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2$

Penjelasan dapat diberikan sebagai berikut: Reaktivitas permukaan logam terhadap molekul gas adsorbat sangat bervariasi, tergantung pada struktur kimia logam. Sejak tahun 1950-an sudah ada klasifikasi logam menurut kekuatan kimisorpsi.

Pada Tabel 3.1. logam-logam diklasifikasikan dalam kelompok A sampai dengan E berdasarkan aktivitas adsorpsi yang makin menurun. Logam-logam transisi mempunyai aktivitas paling tinggi, dengan beberapa pengecualian. Aktivitas adsorpsi logam transisi meningkat dalam satu periode sistem periodik unsur (SPU) dan kembali menurun di akhir periode. Logam-logam dalam kelompok A sangat reaktif, mengadsorpsi semua gas, termasuk oksigen, yang biasanya sangat sulit untuk diaktivasi.

Tabel 3.1. Klasifikasi Logam Menurut Kekuatan Kimisorpsi

Kelompok logam	Gas						
	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
(A) Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os	+	+	+	+	+	+	+
(B ₁) Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
(B ₂) Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
(B ₃) Mn, Cu	+	+	+	+	±	-	-
(C) Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
(D) Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
(E) Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

+ kimisorpsi kuat; ±: kimisorpsi lemah; - tidak ada kimisorpsi

Unsur-unsur dengan aktivitas yang paling rendah yang hanya mengadsorpsi oksigen merupakan unsur-unsur yang paling mudah diaktivasi. Di antara kelompok itu terdapat logam-logam dengan aktivitas menengah, yang hanya mengadsorpsi molekul-molekul gas mulai dari O₂ sampai dengan CO atau H₂. Untuk logam-logam yang dapat mengadsorpsi lebih banyak gas seperti ini dapat dipilih kriteria pengelompokan sebagai berikut: (a) koefisien adsorpsi, yang menunjukkan kekuatan adsorpsi, (b) reaksi pertukaran gas yang terikat dengan gas lainnya, dan (c) panas adsorpsi.

Kriteria adsorpsi dapat berlaku bila kriteria tersebut dapat diukur secara volumetrik pada tekanan sekitar 10⁻³ bar dan suhu kamar. Dalam beberapa hal, kriteria pengelompokan logam juga tergantung pada kemurnian atau keadaan fisik logam. Sebagai contoh, logam tembaga teknis dapat mengadsorpsi lemah H₂, tetapi logam tembaga murni sama sekali tidak mengadsorpsi.

Klasifikasi logam juga dapat dijelaskan berdasarkan susunan atom. Logam-logam kelompok A termasuk dalam golongan IV, V, VI, VII, dan

VIII₁ pada SPU. Dalam kelompok B₁ terdapat logam-logam tidak mulia dari golongan VIII₂ dan VIII₃, dan kelompok B₂ berisi logam-logam mulia. Kelompok B₃ berisi Mn dan Cu, anomali golongan logam pada periode pertama logam transisi. Semua logam lain dalam kelompok C, D dan E terletak sebelum atau sesudah logam transisi.

Sifat-sifat katalitik logam juga dapat didekati dari struktur elektronnya. Logam transisi dengan orbital *d* yang terisi sebagian (tidak penuh) biasanya merupakan katalis yang baik. Struktur elektron pada orbital *d* ini memungkinkan pembentukan ikatan kovalen molekul gas pada permukaan logam dalam proses kimisorpsi dan katalisis. Ciri khas logam transisi adalah adanya satu atau beberapa elektron *d* yang tidak berpasangan dalam kulit terluar, sedangkan logam-logam golongan utama yang kekuatan adsorpsinya lemah hanya mempunyai valensi elektron *s* atau *p*. Adanya elektron *d* yang tak berpasangan ini diduga menjadi prasyarat agar molekul-molekul yang teradsorpsi lemah dipertahankan pada tahap awal ikatan, yang selanjutnya dapat diubah menjadi keadaan yang terikat lebih kuat. Kemungkinan terjadinya keadaan transisi seperti itu secara umum dapat menurunkan energi aktivasi. Untuk molekul-molekul gas yang reaktif seperti CO dan O₂, keadaan transisi seperti ini tidak harus dilalui karena molekul-molekul tersebut diadsorpsi juga oleh hampir semua logam.

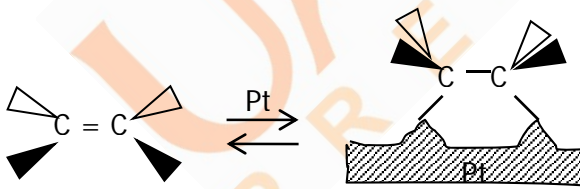
Dalam uraian selanjutnya, kita akan lebih memperhatikan jenis ikatan kimia pada permukaan katalis. Lebih dahulu kita bahas aspek termodinamik secara sederhana. Adsorpsi merupakan proses eksotermik, yang berkaitan dengan gaya ikatan yang kuat antara molekul-molekul teradsorpsi dan atom-atom permukaan katalis. Pada saat yang sama, derajat kebebasan molekul menurun ketika terikat pada katalis, sehingga entropi juga menjadi negatif. Menurut Gibbs, entalpi reaksi untuk proses adsorpsi secara termodinamik harus negatif sesuai dengan persamaan:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.1)$$

Pada dasarnya, dapat diperkirakan bahwa harga entropi reaksi reaktan satu dan reaktan lain tidak berbeda jauh. Oleh karena itu, entalpi adsorpsi ΔH akan mendekati kekuatan ikatan kimia antara molekul gas dan katalis. Dalam hal ini ada dua kemungkinan mendasar proses adsorpsi kimia yang perlu diperhatikan, yaitu:

- (a) **kimisorpsi molekular atau asosiatif**, semua ikatan atom terletak pada molekul adsorbat dan
- (b) **kimisorpsi disosiatif**, ikatan dalam molekul adsorbat terpecah dan masing-masing pecahan molekul terikat pada permukaan katalis.

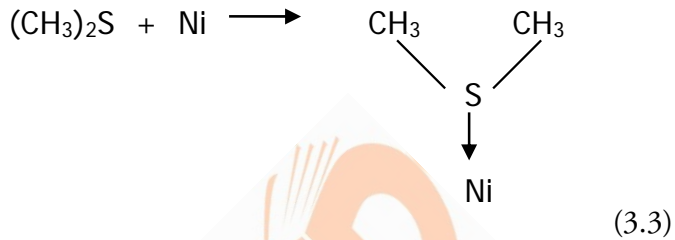
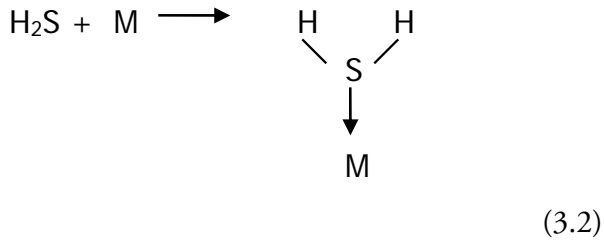
Kimisorpsi molekular/asosiatif terjadi pada molekul-molekul yang mempunyai banyak ikatan dan pasangan elektron bebas. Sebagai contoh, etena bereaksi pada permukaan platina pada suhu kamar dengan cara memberikan dua elektron π dari ikatan rangkapnya dan membentuk dua ikatan σ dengan atom-atom Pt. Sebagai hasil hibridisasi sp^3 terbentuk ikatan dalam bentuk tetraedrik, seperti ditunjukkan pada Gambar 3.2.



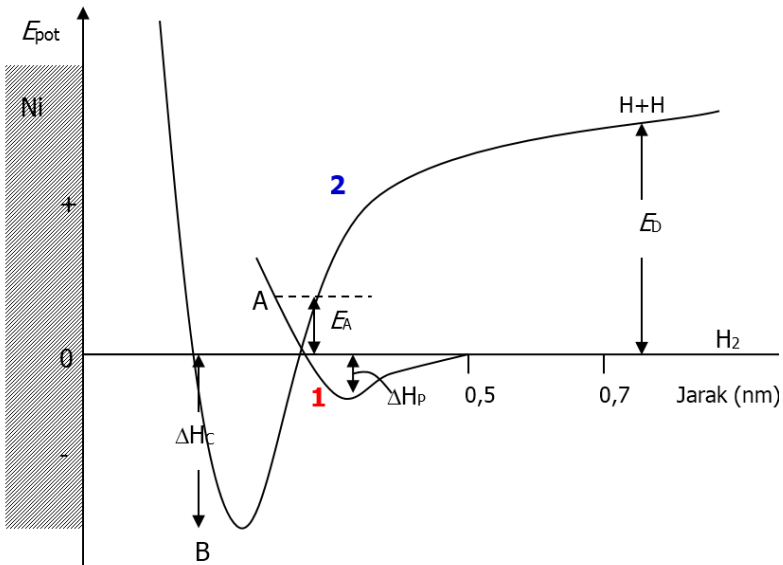
Gambar 3.2.

Kimisorpsi molekular etena pada permukaan Pt.

Contoh lain kimisorpsi molekular sebagai berikut:



Kimisorpsi disosiatif terjadi pada molekul-molekul dengan ikatan tunggal. Sebagai contoh adalah adsorpsi H_2 pada permukaan logam Ni. Hidrogen terikat secara atomik pada permukaan atom-atom nikel. Hal ini ditunjukkan secara termodinamik pada Gambar 3.3.



Gambar 3.3.

Energi potensial dan jarak antaratom adsorpsi H_2 pada Ni

Keterangan:

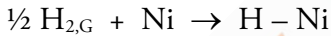
Kurva 1: fisisorpsi (0,32 nm, $\Delta H_p = -4$ kJ/mol)

Kurva 2: kimisorpsi (0,16 nm, $\Delta H_C = -46$ kJ/mol)

E_D = energi disosiasi H_2 (218 kJ/mol)

E_A = energi aktivasi adsorpsi

Diagram energi potensial (Gambar 3.3.) terdiri atas dua kurva terpisah. Kurva 1 yang lebih datar menggambarkan fisisorpsi molekular hidrogen. Molekul hidrogen melewati fisisorpsi hanya dengan panas adsorpsi yang rendah dengan titik potong A pada kurva potensial 2 atom hidrogen. Pada titik ini, mulai terjadi disosiasi: terbentuk keadaan transisi, terjadi pelemahan ikatan H – H dan terbentuk ikatan baru Ni – H. Hidrogen yang terkimisorpsi mempunyai energi potensial terendah dan jarak terpendek terhadap permukaan katalis (titik B). Berdasarkan persamaan reaksi



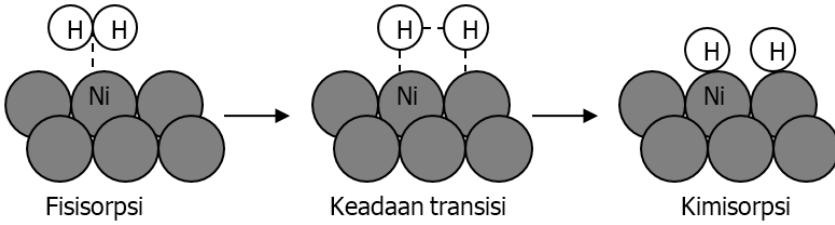
kekuatan ikatan dapat dinyatakan melalui entalpi reaksi sebesar -46 kJ/mol H. Perlu diingat, bahwa dari sebuah ikatan dalam molekul H_2 setelah kimisorpsi dapat terbentuk dua ikatan Ni – H pada permukaan katalis. Kimisorpsi disosiatif selalu meningkatkan jumlah keseluruhan ikatan kimia, yang menyebabkan seluruh proses berlangsung secara eksotermik.

Perubahan entropi pada kimisorpsi H_2 pada Ni adalah sekitar -68 J $(mol\ H)^{-1}\ K^{-1}$. Dengan menggunakan persamaan 3.1, energi bebas pada suhu 300 K dapat dihitung:

$$\Delta G = -46\ kJ/mol\ H + (300\ K \cdot 0,068\ kJ/mol\ H) = -25,6\ kJ/mol\ H$$

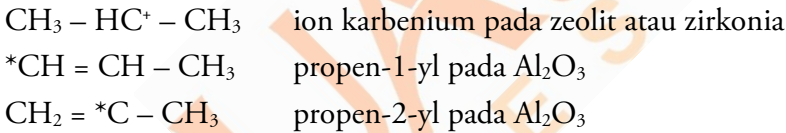
Jadi kemungkinan terjadinya reaksi adalah sangat besar. Diagram tersebut juga menunjukkan, bahwa secara hipotesis murni, molekul H_2 terlebih dahulu terdisosiasi, kemudian teradsorpsi pada permukaan Ni. Fisisorpsi terjadi dulu sebelum kimisorpsi. Proses secara keseluruhan dapat dijelaskan sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3.4. Banyak contoh kimisorpsi, baik asosiatif maupun disosiatif, dapat diperoleh dan dipelaja-

ri dalam literatur tentang adsorpsi dan katalisis. Pembaca yang ingin mengetahui lebih banyak tentang hal ini disarankan untuk belajar secara mandiri lebih lanjut.

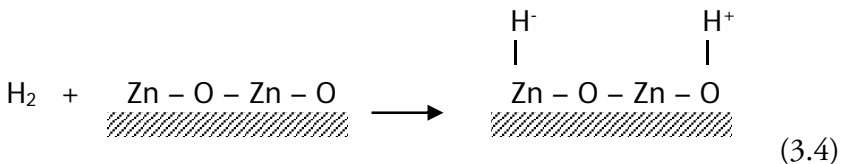


Gambar 3.4.
Adsorpsi Disosiatif Hidrogen Pada Permukaan Nikel

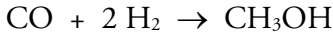
Beberapa di antara contoh-contoh kimisorpsi diuraikan dalam uraian berikut. Pada logam oksida tertentu dapat teradsorpsi beberapa spesies seperti misalnya:



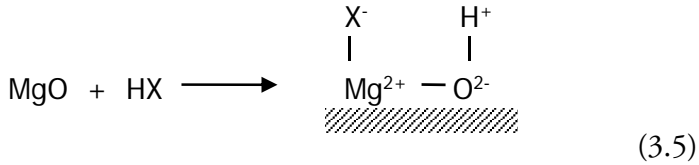
Contoh lain kimisorpsi disosiatif adalah pemecahan heterolitik hidrogen pada permukaan logam oksida. Misalnya, pada reaksi hidrogen pada permukaan ZnO dapat dibuktikan terjadinya ikatan seng hidrida dan ikatan oksigen dan proton (Shriver, D.F., Atkins, P.W., dan Langford, C.H., 1992):



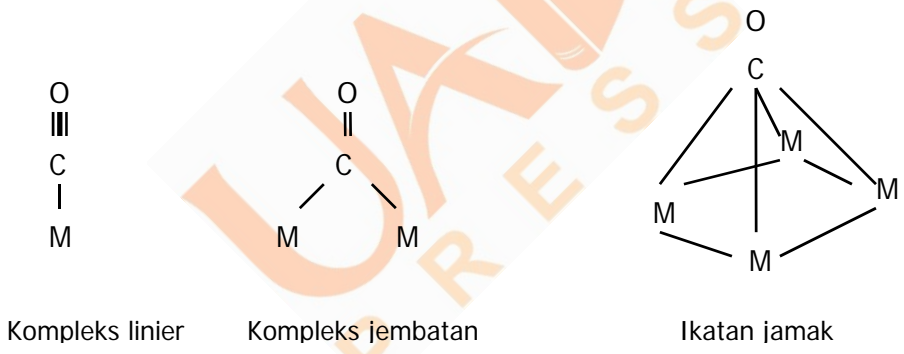
Reaksi pada persamaan 3.4. itu dianggap sebagai tahap penting pada reaksi hidrogenasi katalitik CO menjadi metanol:



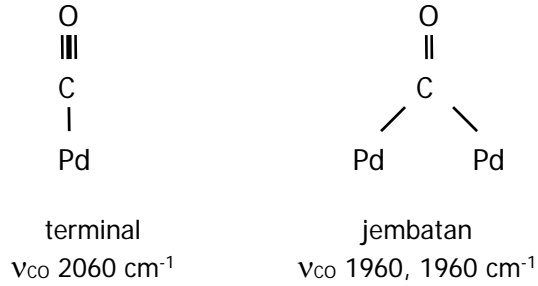
Asam Brönsted juga dapat mengalami kimisorpsi heterolitik, seperti misalnya ditunjukkan pada MgO (Dirksen, F., 1983: 36):



Sangat banyak kompleks kimisorpsi diamati dengan menggunakan CO. Molekul CO dapat terikat dengan logam dalam bentuk ikatan linier, bentuk jembatan, dan ikatan berpusat jamak (*multicentered bonding*).



Sifat ligan pada permukaan logam dapat dijelaskan melalui perbandingan spektra IR kompleks anorganik atau organo logam yang sesuai (Niemantsverdriet, J.W., 1993). Kompleks CO pada permukaan logam, baik yang berbentuk linier (terminal) maupun jembatan dapat diidentifikasi dengan spektroskopi IR. Dalam hal khusus, bahan pengemban juga dapat mempengaruhi spektra CO yang teradsorpsi. Pada adsorpsi CO pada permukaan logam Pd ditemukan banyak pita serapan, yang dapat dikelompokkan menjadi:

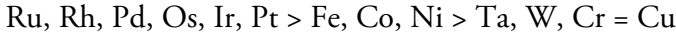


Pada katalis logam Pt diketahui bahwa perbandingan antara konsentrasi ligan jembatan dan linier pada bahan pengemban SiO_2 lebih besar daripada pada Al_2O_3 . Dengan demikian, kekuatan adsorpsi juga dipengaruhi oleh sifat bahan pengemban. Pengemban SiO_2 pada katalis Ni hanya mempunyai pengaruh kecil, tetapi pengemban Al_2O_3 dan TiO_2 menunjukkan pengaruh yang lebih berarti. Contoh-contoh lain dapat pembaca cari lebih lanjut pada literatur.

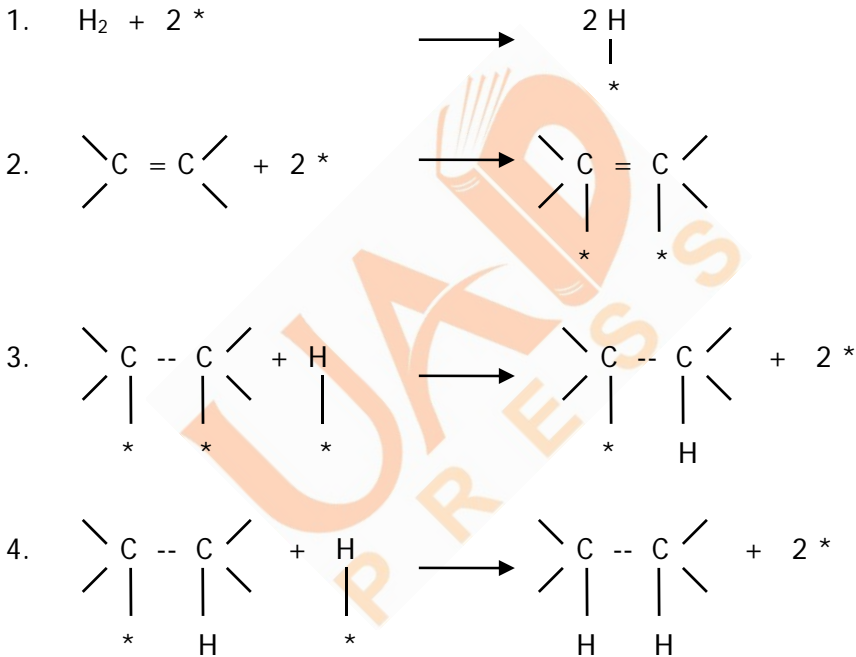
Untuk menjelaskan kinerja katalitik, umumnya digunakan persamaan termodinamika, umumnya digunakan panas adsorpsi reaktan atau molekul-molekul sederhana. Kadang-kadang panas adsorpsi tidak diketahui, sehingga dapat dialihkan pada panas desorpsi, panas pembentukan zat antara, frekuensi IR ikatan logam-adsorbat dan lain-lain. Namun, kesesuaian antara kimia permukaan dan data kimia-fisika padatan kadang-kadang tidak selalu terjadi. Keadaan permukaan padatan juga berhubungan dengan bagian internal padatan, sebagaimana telah pernah dibahas sebelumnya.

Akhirnya, kita akan membahas beberapa reaksi kimia dalam industri dengan bantuan konsep yang telah diketahui sebelumnya. Salah satu reaksi katalitik terpenting dalam kimia organik adalah hidrogenasi hidrokarbon tidak jenuh. Secara khusus, hidrogenasi etena sudah sejak lama digunakan sebagai model reaksi untuk menguji aktivitas katalis logam (Maier, W.F., 1989: 135). Penyusunan model terkini tentang hidrogenasi katalitik senyawa tidak jenuh didasarkan pada teori umum yang dikembangkan oleh Balandin maupun oleh Horiuti dan Polanyi (Polanyi, M.,

dan Horiuti, J, 1934: 1.164). Dalam hidrogenasi senyawa tak jenuh tersebut umumnya digunakan katalis logam transisi dengan aktivitas katalitik menurut urutan berikut:



Pada hidrogenasi ikatan rangkap olefinik, tahap aktivasi hidrogen dan alkena menjadi prasyarat yang penting. Beberapa mekanisme reaksi hidrogenasi alkena telah disarankan, salah satu di antaranya disajikan pada Gambar 3.5. (Shäfer, H., 1977: 325).



Gambar 3.5.
Mekanisme Hidrogenasi Alkena

Sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3.5., alkena yang terkimi-sorpsi bereaksi secara bertahap dengan atom hidrogen yang teradsorpsi. Pada tahap ke-3 terbentuk hasil antara, untuk etena berupa radikal etil. Pada tahap akhir zat antara ini kemudian terhidrogenasi menjadi alkana.

Melalui desorpsi produk dari permukaan, pusat aktif katalitik kembali menjadi bebas, sehingga siklus reaksi katalisis berlangsung kembali.

B. Efek Sterik

Selain efek energetik dan elektronik, kriteria sterik (geometrik) juga penting dalam kimisorpsi dan katalisis heterogen (Shäfer, H., 1977: 325). Porositas dan dengan sendirinya juga permukaan padatan perlu diperhatikan. Faktor sterik memberi arti bahwa sebuah molekul akan teradsorpsi dengan posisi tertentu yang sesuai, sehingga cocok dengan posisi atom-atom di permukaan katalis. Dengan demikian molekul akan lebih mudah teraktivasi.

Pada tahun 1929, Balandin mengenalkan teori *multiplet* pada bidang katalisis, yang didasarkan pada konsep struktural dan geometrik. Cobalah dibayangkan, sebuah molekul yang cukup besar tidak hanya dapat teradsorpsi pada satu pusat aktif (*one point adsorption*), tetapi juga dapat terhubung dengan dua atau beberapa pusat aktif (*multi points adsorption*). Dengan demikian dapat dimengerti, bahwa sifat-sifat sterik dan topologi permukaan katalis menjadi sangat penting bagi aktivasi reaktan. Balandin telah menyatakan adanya prinsip hubungan geometrik molekul reaktan terhadap atom-atom permukaan katalis. Metoda untuk karakterisasi permukaan padatan katalis menjadi begitu penting, akan menjadi kunci penentu dalam memahami katalisis.

Pada katalisis enzimatik prinsip ini lebih dikenal dengan *key-lock mechanism* bahwa bila katalis benar-benar pas dengan struktur geometri molekul-molekul reaktan, barulah terjadi reaksi perubahan reaktan. Reaksi seperti ini dengan selektivitas 100% tentu saja tidak ada dalam katalisis heterogen.

Salah satu dari konsep efek sterik adalah anggapan, bahwa kemudahan kimisorpsi molekul diatomik sangat tergantung pada panjang kisi katalis logam. Ini yang mendasari, mengapa molekul diatomik dengan jarak atom yang besar harus terdisosiasi agar terjadi kimisorpsi sempurna. Se-

baliknya kisi yang sangat rapat menghambat kimisorpsi sebagai akibat dari efek tumbukan (tolak-menolak).

Tidak semua faktor sterik penting pada katalisis heterogen. Oleh karena itu, perlu dibedakan antara:

- a) reaksi yang sensitif terhadap struktur (dipengaruhi oleh perubahan struktur permukaan) dan
- b) reaksi yang tidak sensitif terhadap struktur.

Banyak contoh untuk dua jenis reaksi tersebut, seperti ditunjukkan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Efek Sterik pada Reaksi Kimia

Reaksi yang sensitif terhadap struktur	Reaksi yang tidak sensitif terhadap struktur
<p><i>Hidrogenolisis:</i> Etana (Ni) Metil siklo pentana (Pt) Siklo heksana (Pt)</p> <p><i>Hidrogenasi:</i> Benzena (Ni) Etilena (Ni)</p> <p><i>Isomerisasi:</i> Isobutana, heksana (Pt)</p> <p><i>Siklisasi:</i> Heksana, heptana (Pt) Sintesis amoniak (Fe)</p> <p><i>Metanisasi</i></p>	<p>Pembukaan cincin: siklo propana (Pt) Hidrogenasi: Benzena (Pt) Keton Dehidrogenasi: Siklo heksana (Pt) Oksidasi CO Oksidasi etilena menjadi etilena oksida (Ag)</p>

Seperti sudah diuraikan sedikit sebelumnya, struktur atom-atom permukaan katalis mempunyai pengaruh yang tak dapat diabaikan pada aktivitas dan selektivitas reaksi-reaksi terkatalisis heterogen. Struktur per-

mukaan partikel katalis logam dapat dikarakterisasi melalui jenis bidang muka, perbandingan atom-atom bidang, tingkatan, dan sudut. Karakterisasi masing-masing partikel relatif mudah, tetapi karakterisasi terhadap katalis nyata atau katalis pengembangan hampir tidak mungkin mengingat distribusi ukuran dan bentuk partikel yang sangat bervariasi (Lintz, H.G., 1992: 266).

Penentuan dispersi logam (rasio luas permukaan logam dan total kandungan logam) dapat dilakukan, paling tidak secara kualitatif. Dispersi logam-logam mulia biasanya ditentukan melalui pengukuran kimisorpsi H_2 atau CO . Sistem partikel logam kecil dengan dispersi yang tinggi didominasi oleh atom-atom sudut, pada dispersi menengah terdapat lebih banyak diisi oleh atom-atom tangga dan pada dispersi rendah terdapat lebih banyak atom bidang muka. Contoh data untuk katalis pengembangan Pd dengan dispersi yang lebih baik dan merata:

Ukuran partikel Pd	4 – 10 nm
Luas permukaan Pd	9,5 m ² /g
Dispersi	21%
Luas permukaan BET	500 m ² /g

Secara umum, aktivitas katalis meningkat dengan peningkatan luas permukaan katalis. Karena kebanyakan laju reaksi tergantung pada sifat dan struktur permukaan, maka tidak ada korelasi linier antara aktivitas katalis dan luas permukaan. Jika luas permukaan katalis meningkat, ternyata untuk banyak reaksi selektivitasnya berkurang.

Pada beberapa reaksi luas permukaan material pengembangan berperan penting. Beberapa reaksi seperti hidrogenasi, hidrodeshidrogenasi, dan hidrogenasi memerlukan permukaan pengembangan yang besar, sedangkan oksidasi selektif, misalnya epoksidasi olefin, membutuhkan permukaan kecil untuk mengurangi masalah hasil samping reaksi.

Dengan menggunakan metoda karakterisasi permukaan yang mutakhir, saat ini sangat mungkin untuk menemukan keterkaitan antara struktur dan kinerja katalis, juga untuk katalis yang kompleks dan teknis

sekalipun. Salah satu tujuan penelitian katalisis adalah untuk mengoptimalkan pembuatan katalis dengan menggunakan data-data hasil metoda karakterisasi.

C. Faktor Elektronik

Faktor elektronik dalam katalisis menjelaskan hubungan antara struktur elektron padatan, yang ditentukan melalui sifat-sifat fisiknya, dan reaktivitas zat antara yang teradsorpsi. Pertanyaan besar adalah: Bagaimana aktivitas padatan tergantung pada sifat-sifat geometrik dan elektronik?

Pada tahun 1960-an, pencarian terhadap faktor-faktor elektronik telah diperdalam. Meskipun banyak data dan pengetahuan telah diperoleh, tetapi sejauh ini belum diperoleh sebuah konsep katalis yang berlaku umum. Meskipun demikian, konsep yang dihasilkan berguna untuk menjelaskan banyak temuan ekperimental, misalnya membantu untuk mengelompokkan katalis. Katalis padat dapat dibedakan menjadi dua kelompok, yaitu katalis redoks dan katalis asam-basa (katalis ion).

Katalis Redoks

Dalam kelompok katalis ini termasuk padatan yang menunjukkan daya hantar listrik, yang berarti mempunyai elektron-elektron yang bergerak: termasuk di dalamnya adalah logam dan semikonduktor. Banyak reaksi mengikuti mekanisme reaksi redoks, sebagai contoh:

- Hidrogenasi alkena, senyawa aromatik dan senyawa lain dengan ikatan rangkap
- Hidrogenasi CO dan CO₂ menjadi metana
- Sintesis NH₃
- Sintesis hidrokarbon dan alkohol dari gas sintesis
- Oksidasi hidrokarbon, SO₂, NH₃ dll.
- Dehidrogenasi senyawa organik
- Penguraian asam amaisa

- Polimerisasi hidrokarbon

Semua proses tersebut bersifat homolitik, artinya ikatan kimia diputus dengan bantuan katalis (persamaan 3.6). Pada reaksi ini terbentuk radikal dan diikuti dengan perpindahan elektron di antara reaktan.



Katalis tipikal redoks adalah logam dan semikonduktor, yaitu logam oksida dan kompleks logam spesifik. Perlu diingat bahwa logam-logam dalam bentuk teroksidasi dapat menarik lapisan oksida pada permukaan dan dapat dianggap sebagai semikonduktor.

Katalis Asam-Basa (Katalis Ion)

Katalis jenis ini tidak memiliki pengembalian muatan yang bergerak, tetapi bersifat seperti isolator. Dengan kenaikan suhu, sifat isolator berangsur hilang. Katalis ion tidak memutus pasangan elektron pada molekul yang bereaksi. Muatan dibawa melalui ion-ion, terutama proton. Reaksi heterolitik dengan katalis Kat seperti ini dapat dinyatakan sebagai berikut:



Secara energetik pemutusan ikatan heterolitik lebih sulit dibandingkan dengan pemutusan homolitik. Untuk proses katalisis ini dapat diberikan contoh:

- Hidrolisis
- Hidrasi dan dehidrasi
- Polimerisasi dan polikondensasi
- Reaksi perengkahan (cracking)
- Alkilasi

- Isomerisasi
- Disproporsionasi

Reaksi-reaksi tersebut membutuhkan zat transisi ionik dan dikatalisis oleh padatan asam atau basa seperti Al_2O_3 atau CaO dan campuran oksida seperti $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ atau MgO/SiO_2 . Efek elektronik juga cukup baik digunakan untuk menjelaskan fenomena promosi dan peracunan katalis. Berdasarkan daya hantar listrik dan sifat-sifatnya, katalis padat dibagi sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 3.3.

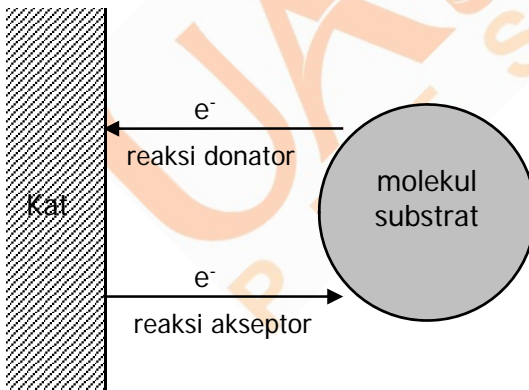
Tabel 3.3. Pembagian Katalis Padat

	Konduktor	Semikonduktor	Isolator
Daya hantar ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$10^6 - 10^4$	$10^3 - 10^{-9}$ Daya hantar naik seiring kenaikan suhu	$10^{-9} - 10^{-20}$
Perpindahan elektron	Pertukaran elektron logam – adsorbat	Transfer elektron pada suhu tinggi	-
Contoh	Berbagai logam, logam transisi, Pt, Pd, Ni, Cu dll	Semi logam: Si, Ge dll; Oksida dan sulfida tak stoikiometrik seperti ZnO, Cu_2O , NiO, ZnS, Ni_2S_3	Oksida stoikiometrik seperti Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , MgO, SiO_2/MgO , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, padatan asam

Setelah kita membicarakan sifat-sifat elektronik katalis, selanjutnya kita akan membahas transisi elektron dari substrat (reaktan) ke katalis atau sebaliknya. Dalam hal ini perlu dibedakan:

Reaksi akseptor: Contoh:	Elektron mengalir dari katalis ke substrat, adsorbat berfungsi sebagai akseptor Reaktan yang mempunyai afinitas elektron kuat; terutama reaksi-reaksi yang memobilisasi oksigen
Reaksi donator: Contoh:	Elektron mengalir dari substrat ke katalis, adsorbat berfungsi sebagai donator. Substrat yang mudah melepaskan elektron, yaitu zat pereduksi dan zat yang mempunyai energi ionisasi rendah; reaksi-reaksi yang memobilisasi H ₂ dan CO.

Pembagian tersebut diperjelas pada Gambar 3.6. Katalis asam/basa yang paling terkenal adalah Al₂O₃, alumosilikat, SiO₂/MgO, silika gel, forfat seperti AlPO₄, dan lempung khusus, yang diaktivasi melalui perlakuan panas.



Gambar 3.6.
Transisi Elektron Antara Katalis Dan Substrat

Semua katalis tersebut menunjukkan sifat asam pada permukaan. Di antara kelompok katalis ini dikenal sebuah kelompok kristal alumosilikat, yaitu zeolit, yang mempunyai sifat istimewa dengan aktivitas dan selektivitas katalitik tinggi, dan banyak digunakan dalam industri petrokimia.

Pembaca yang tertarik pada zeolit dapat mencari referensi yang banyak tersedia secara *online*.

Sebaliknya, katalis basa tidak begitu banyak digunakan dalam proses industri kimia. Pada Tabel 3.4. disajikan contoh-contoh katalis asam/basa yang paling dikenal saat ini.

Keasaman Permukaan

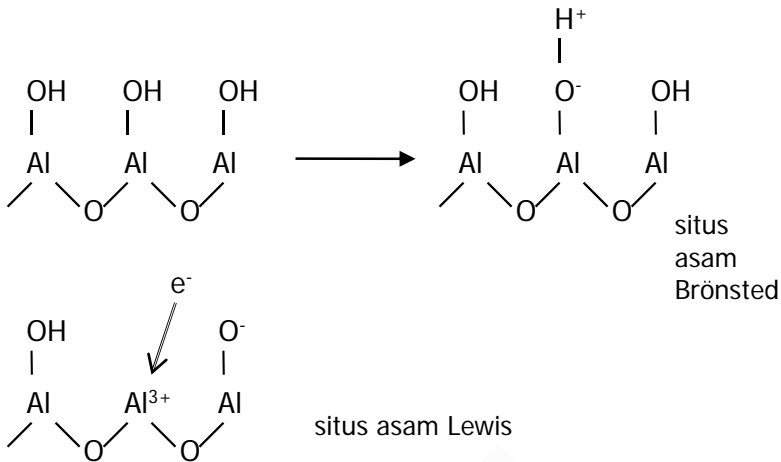
Katalis oksida dengan sifat-sifat asam mengkatalisis banyak reaksi dalam industri, seperti dehidrasi alkohol, hidrasi olefin, proses perengkahan, dan polimerisasi olefin. Berikut akan dijelaskan bagaimana sifat asam padatan terbentuk.

Ada dua jenis keasaman permukaan, yaitu pusat keasaman proton (situs Brönsted) dan pusat keasaman bukan proton (situs Lewis). Situs Brönsted dapat melepaskan proton atau ion H^+ dari permukaan, sedangkan situs Lewis menyediakan tempat pada permukaan untuk menerima pasangan elektron, sehingga dapat mengikat reaktan nukleofil.

Tabel 3.4. Katalis Asam/Basa

Katalis Padat Asam	Katalis Padat Basa
1. Logam oksida seperti Al_2O_3 , SiO_2 , TeO_2	1. Oksida, hidroksida dan amida dari logam alkali dan alkali tanah, juga dengan pengemban
2. Campuran oksida seperti $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, MgO-SiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, heteroacids	2. Penukar kation
3. Asam mineral (H_3PO_4 , H_2SO_4) pada pengemban porous	3. Garam logam alkali dan alkali tanah dari asam lemah (karbonat, karbida, nitrida, silikat dll.)
4. Penukar kation	4. Super base: MgO disisipi Na
5. Garam dari asam mineral yang mengandung O, khususnya dari logam berat (sulfat, fosfat, wolframat)	
6. Halogenida logam bervalensi tiga pada pengemban porous (AlCl_3)	
7. Zeolit (<i>H-form</i>)	
8. Super acids: ZrO_2 atau TiO_2 diperlakukan dengan H_2SO_4	

Kita ambil contoh aluminium oksida untuk menjelaskan kinerja situs asam Brönsted dan situs asam Lewis dalam katalisis. Tergantung pada suhu, dalam Al_2O_3 terkandung air yang terikat secara kimia. Pada suhu pemanasan di bawah 100°C , permukaan Al_2O_3 yang mengandung air akan terhidroksilasi secara penuh, artinya dipenuhi oleh gugus OH. Gugus OH ini berfungsi sebagai asam Brönsted lemah. Pada suhu di atas 150°C semua gugus OH dilepaskan dari air. Dehidroksilasi yang terjadi menyebabkan sebagian atom-atom Al pada lapisan kedua menjadi bebas, inilah yang berfungsi sebagai situs asam Lewis. Pada suhu 400°C pada permukaan Al_2O_3 yang terdehidroksilasi terdapat situs asam Lewis dengan defek koordinasi (ion Al^{3+}), situs basa Lewis (ion O^{2-}), dan situs asam Brönsted yang saling berdekatan. Perhatikan Gambar 3.7.



Gambar 3.7.
Situs Asam pada Al_2O_3

Di atas suhu $900^\circ C$ terdapat Al_2O_3 yang terdehidroksilasi sempurna, yang hanya menunjukkan adanya situs asam dan basa Lewis.

Eksperimen telah membuktikan bahwa situs asam Brønsted berperan dalam polimerisasi olefin, perengkahan kumol, dan disproporsionasi toluena menjadi benzen dan xylene. Di sisi lain, asam Lewis berpengaruh kuat dalam peruraian iso-butana (Shäfer, H., 1977: 325).

Fungsi katalitik padatan asam dan basa pada dasarnya dapat dibandingkan dengan sistem asam dan basa dalam fasa homogen cair. Dengan demikian persamaan Brønsted juga dapat digunakan dalam sistem katalisis heterogen. Karena pada senyawa asam permukaan tidak terjadi disosiasi seperti dalam fasa cair, persamaan Brønsted berlaku dalam bentuk khusus untuk asam yang pekat:

$$\log k = \log a + \alpha H_0 \quad (3-8)$$

k = tetapan laju reaksi terkatalisis

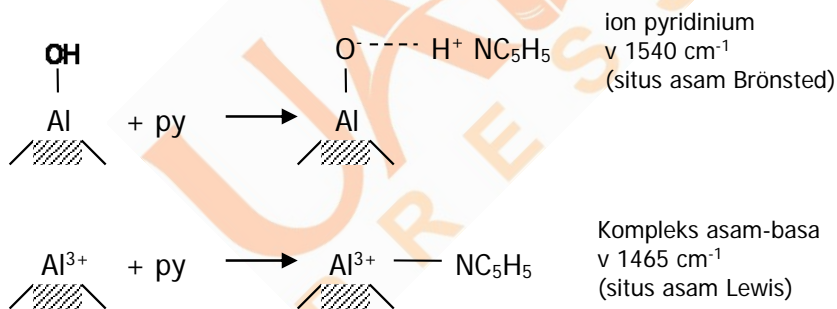
$\alpha < 1$, ukuran transfer proton

a = tetapan untuk kelompok reaksi tertentu

H_0 = fungsi logaritma keasaman Hammet, ukuran protonasi asam

Fungsi keasaman H_0 dapat memperkirakan pusat asam katalis, dan dapat ditentukan dengan menggunakan sederetan indikator basa dalam larutan nir-air. Sebagai perbandingan dapat digunakan larutan asam sulfat dengan konsentrasi tertentu.

Masih ada metoda lain untuk menentukan keasaman permukaan katalis. Sebagai contoh, jumlah situs asam Brönsted dan Lewis dapat ditentukan melalui kimisorpsi basa tertentu seperti NH_3 , chinolin dan pyridin. Salah satu metoda yang sangat berhasil adalah spektroskopi IR. Dengan metoda ini situs asam Brönsted dapat ditentukan secara langsung. Penentuan kedua jenis situs asam secara bersamaan juga dimungkinkan, jika pyridin diadsorpsikan pada katalis. Pyridin (py) terikat pada situs Brönsted sebagai ion pyridinium dengan ion H^+ , sedangkan pada situs Lewis terjadi adsorpsi melalui interaksi koordinasi asam-basa. Hal ini misalnya ditunjukkan untuk Al_2O_3 pada Gambar 3.8 berikut:

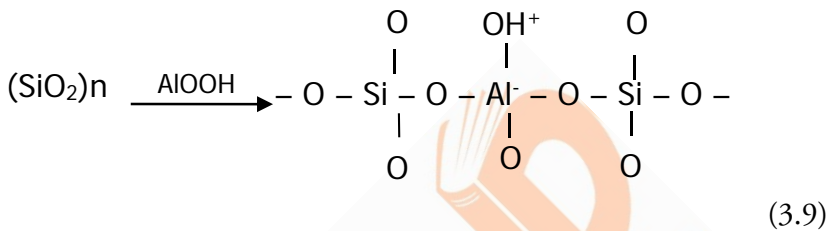


Gambar 3.8.

Adsorpsi pyridin pada situs asam Brönsted dan Lewis Al_2O_3

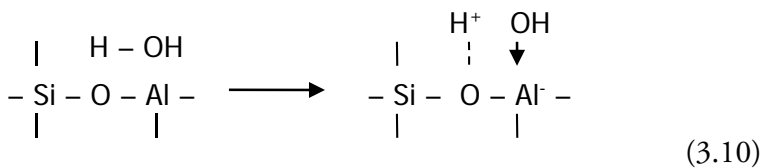
Dibandingkan dengan Al_2O_3 permukaan silisium oksida tidak begitu mudah membentuk situs asam Lewis, karena gugus OH terikat sangat kuat pada permukaan derivat SiO_2 , sehingga pusat asam Brönsted lebih banyak berada pada permukaan SiO_2 . Namun, kekuatan asamnya hanya setara dengan asam asetat.

Jenis katalis yang sangat penting dalam proses perengkahan (*cracking*) adalah kelompok senyawa alumosilikat. Senyawa ini tersusun dari silikat, di mana satu bagian atom Si dalam kerangka anion diganti dengan atom Al (Shäfer, H., 1977: 325). Meskipun Al mempunyai muatan inti lebih kecil daripada Si, tetapi setiap atom Al menerima satu muatan negatif. Untuk menetralkan molekul diperlukan tambahan kation. Jika tambahan kation ini adalah proton, maka terbentuklah sebuah polimer asam yang sangat kuat (persamaan 3.9).



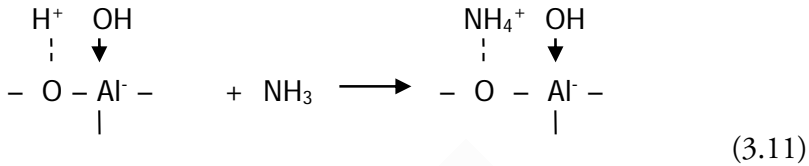
Karakter katalis asam itu dapat diidentifikasi baik melalui titrasi dengan basa maupun peracunan dengan basa nitrogen seperti NH_3 dan chinolin. Di samping itu dapat juga digunakan metoda rosonansi spin elektron (ESR), yang sangat bagus untuk menentukan pusat aktif dan spesies teradsorpsi pada permukaan katalis.

Berbeda dengan Al_2O_3 , alumosilikat menunjukkan aktivitas Brönsted yang kuat. Hal ini dapat dijelaskan dengan bantuan model kimisorpsi disosiatif air pada permukaan katalis:

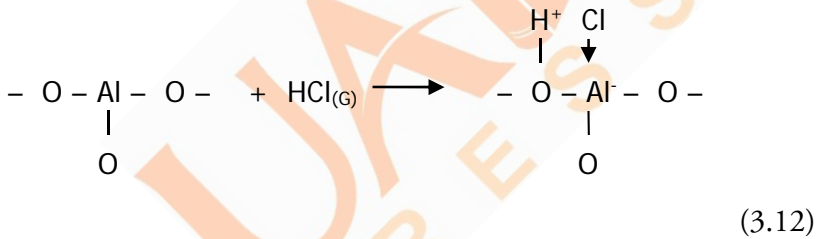


Pada persamaan 3.10 Al dapat membentuk ikatan keempat dengan sebuah pasangan elektron bebas dari ion hidroksida, pada saat yang sama proton bereaksi dengan pasangan elektron bebas dari atom O yang berdekatan.

an, sehingga ikatan parsial memberikan pusat asam Brönsted. Situs Si^{4+} yang lebih elektropositif daripada Al^{3+} memperlemah ikatan OH dan meningkatkan keasaman. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa harga maksimum keasaman alumosilikat sekitar 30% lebih kuat dibandingkan dengan Al_2O_3 . Dengan model tersebut juga dapat dijelaskan kimiasorpsi molekul NH_3 pada situs asam Brönsted:



Adsorpsi HCl pada alumosilikat dapat meningkatkan dengan tajam aktivitas asam Brönsted, sebagaimana ditunjukkan pada persamaan 3.12 berikut:



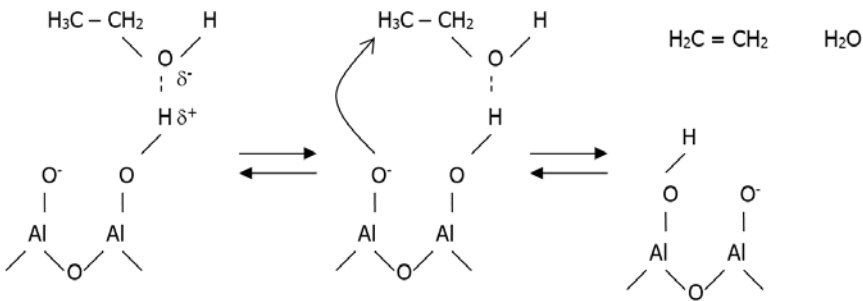
Pada permukaan padatan asam dapat terjadi dehidrasi molekul-molekul organik, misalnya perubahan alkohol menjadi eter dan keton. Contoh yang sangat informatif adalah konversi etanol pada katalis Al_2O_3 termodifikasi dengan keasaman yang bervariasi. Data yang diperoleh disajikan pada Tabel 3.5.

Tabel 3.5. Aktivitas Katalitik Al₂O₃ pada Dehidrasi Etanol [8]

Keasaman reaktif pada 175°C*	SiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	Konversi (%)	Selektivitas		Coke (%)
				Etena	Eter	
0,021	0,02	0,25	66,1	25,3	70,1	0,10
0,046	0,01	0,06	98,8	99,2	0,20	0,20
0,060	0,13	0,03	85,7	89,2	0,10	0,50

* mmol NH₃/g Al₂O₃

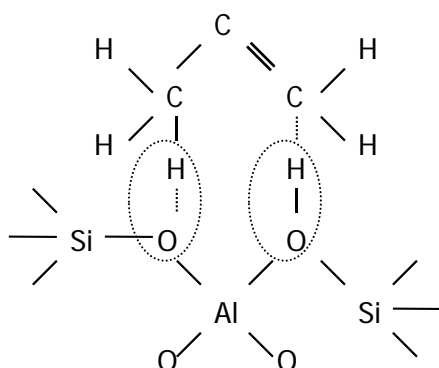
Aluminiumoksida yang digunakan mengandung zat tambahan SiO₂ dan Na₂O. SiO₂ meningkatkan kandungan asam pada permukaan, sedangkan Na₂O mempengaruhi kebasaaan. Tidak diragukan bahwa dua komponen tersebut ikut mempengaruhi konversi dan selektivitas ke arah produk etena. Dehidrasi berlangsung melalui mekanisme siklis, yang melibatkan pusat asam dan basa (Gambar 3.9.).



Gambar 3.9.

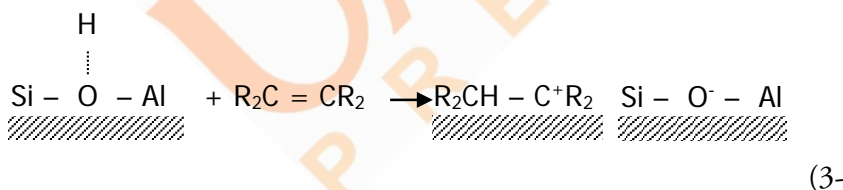
Mekanisme Dehidrasi Etanol Pada Katalis Al₂O₃

Proses kimisorpsi olefin pada katalis alumosilikat juga berlangsung dengan mekanisme yang mirip dengan mekanisme seperti Gambar 3.9. Olefin terikat secara kopel dengan pasangan asam-basa, yaitu dengan gugus hidroksil dan oksigen kisi pada permukaan katalis, yang kira-kira dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 3.10.
Model Kimisorpsi Olefin pada Alumosilikat

Katalis asam berbasis alumosilikat sangat penting dalam proses industri dan proses pengolahan dan perengkahan katalitik minyak bumi. Mekanisme reaksi secara sederhana dinyatakan pada persamaan 3.13. Pusat asam Brönsted membentuk ion karbenium pada alkena dengan cara adisi proton pada ikatan rangkap C=C.



13)

Selain pemecahan rantai hidrokarbon panjang, secara bersamaan terjadi juga isomerisasi, polimerisasi dan alkilasi produk utama dan pembentukan hidrokarbon aromatik.

Kekuatan asam katalis yang mempunyai komposisi serupa secara umum dapat dihubungkan dengan aktivitas katalis. Polimerisasi olefin dan pembentukan kokas tergantung pada keasaman, yang dapat disusun menurut urutan berikut (Trimm, D.L., 1980):

SiO₂/Al₂O₃ > SiO₂/MgO > SiO₂ >> γ-Al₂O₃ > TiO₂ > ZrO₂ > MgAl₂O₄ > UO₂ > CaO ~ MgO

Tabel 3.5. Katalis Asam untuk Berbagai Reaksi, Disusun menurut Keasaman (Klabunde, K.J., et al, 1987)

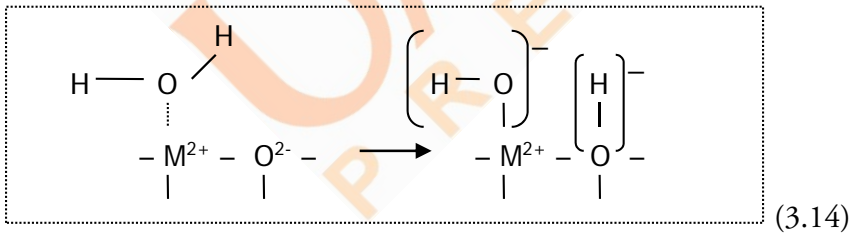
Katalis asam	Isomerisasi n-pentana (Pt+pengemban); Suhu reaksi	Polimerisasi propena pada 300°C; Konversi (%)	Cracking n-heptana Suhu (°C) pada konversi 10%
α-Al ₂ O ₃	tidak aktif	0	tidak aktif
SiO ₂	tidak aktif	0	tidak aktif
ZrO ₂	tidak aktif	0	tidak aktif
TiO ₂	tidak aktif	0	tidak aktif
Al ₂ O ₃ luas permukaan kecil	500	< 1	tidak aktif
Al ₂ O ₃ luas permukaan besar	450	0 – 5	490
Al ₂ O ₃ diklorinasi	430	10 – 20	475
SiO ₂ -MgO	400	20 – 30	460
Heteroacids	tidak stabil	70 – 80	tidak stabil
Al ₂ O ₃ difluorinasi	380	> 80	420
Alumosilikat	360	> 90	410
Zeolit, modifikasi	260	> 95	350
Asam fosfat padat	-	90 – 95	tidak stabil
AlCl ₃ , HCl/Al ₂ O ₃	120	100	100

Pengalaman menunjukkan bahwa keasaman semakin terbentuk, jika dua oksida yang kationnya mempunyai bilangan koordinasi atau bilangan oksidasi berbeda dikombinasikan. Kekuatan asam dan juga aktivitas katalitik katalis kombinasi oksida ini dapat dikatakan setara dengan asam-asam mineral. Kelebihan utama asam padatan dibandingkan dengan asam mineral tentu saja adalah stabilitas termal, sehingga katalis padat dapat digunakan pada suhu yang jauh lebih tinggi.

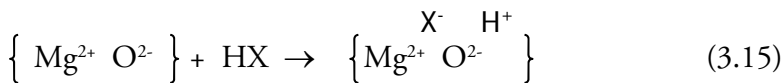
Hasil yang sangat menarik dari reaksi-reaksi yang dibantu dengan katalis asam, seperti isomerisasi, polimerisasi, dan reaksi perengkahan dipengaruhi oleh keasaman katalis yang digunakan (Tabel 3.6.).

Katalis Basa (Klabunde, K.J., et.al, 1987)

Katalis basa padat lebih sedikit digunakan dalam proses industri. Kelompok katalis ini terdiri atas senyawa logam alkali dan alkali tanah. Salah satu yang banyak diteliti adalah MgO (Stone, F.S., 1990: 147). Pada permukaan alkali oksida molekul air terdisosiasi heterolitik sangat cepat dan seperti halnya pada Al₂O₃ berubah menjadi gugus hidroksil:



Pada pasangan ion di permukaan MgO dapat terjadi kimisorpsi heterolitik asam Brönsted HX, asetilena, asam asetat dan alkohol. Misalnya untuk adsorpsi HX:

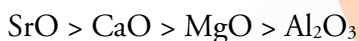


Semakin banyak terjadi dehidroksilasi sebagai akibat aktivasi pada suhu tinggi, kekuatan basa MgO juga semakin besar pada permukaan. De-

ngan demikian, MgO yang yang terdehidroksilasi merupakan padatan basa yang sangat kuat, yang dapat melakukan deprotonisasi asam-asam lemah seperti NH_3 ($pK_a = 36$) dan propena ($pK_a = 35$). Bahkan disosiasi H_2 dapat terjadi pada MgO.

MgO merupakan pendispersi yang baik untuk ion-ion transisi *3d*. Ion-ion seperti Co^{2+} dan Ni^{2+} sangat mudah terdispersi dalam MgO. Hasil percobaan menunjukkan bahwa katalis pengemban Co/MgO dan Ni/MgO dalam reaksi hidrogenasi CO lebih banyak menghasilkan produk C_2 dan C_3 daripada jika digunakan pengemban Al_2O_3 .

Katalis Co^{2+} dapat meningkatkan selektivitas reaksi dehidrogenasi alkohol. Oksida logam alkali adalah katalis yang baik untuk dehidrohalogenasi alkil halida pada suhu 100 – 250°C. Eliminasi hidrogen halida terjadi sangat selektif untuk reaksi E_2 . Selektivitas untuk reaksi trans-eliminasi mengikuti urutan:



Urutan tersebut sesuai dengan urutan penurunan kekuatan basa. MgO, CaO dan BaO yang telah diaktivasi secara termal dapat digunakan sebagai katalis pada reaksi hidrogenasi alkena dan diena. Benzaldehida bereaksi dengan bantuan oksida teraktivasi menjadi benzil benzoat. Berdasarkan hasil eksperimen, urutan aktivitas katalis basa untuk reaksi ini sebagai berikut:



Katalis basa yang paling aktif adalah logam alkali yang didispersikan pada bahan pengemban aluminium oksida teraktivasi. Sebagai contoh, dengan katalis 5% Na/ Al_2O_3 pada 20°C ternyata 1-butena dapat diisomerisasi menjadi 2-butena. Bahkan katalis yang sangat aktif ini juga dengan mudah mengisomerisasi α -olefin.

Namun, dari banyak contoh reaksi, hanya sedikit reaksi terkatalisis biasa yang dilakukan dalam industri. Beberapa contoh sebagai berikut:

- Kondensasi aseton menjadi diaseton alkohol dengan katalis pengemban $\text{Ba}(\text{OH})_2$ atau $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Disproporsionasi metil siklo pentena menjadi metil siklo pentadiena dan metil siklo pentana dengan katalis Na
- Dimerisasi propena menjadi 2-metil pentena dengan katalis katalis pengemban logam alkali
- Alkilasi toluena dengan katalis $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Polimerisasi butadiena dengan katalis Na.



Latihan Soal Bab 3

1. Jelaskan dengan teori energetika umum, bagaimana katalis dapat mempercepat laju reaksi kimia.
2. Energi aktivasi suatu reaksi diketahui sebesar 110 kJ/mol. Dengan penggunaan katalis berbentuk pellet energi aktivasi hanya sebesar 50 kJ/mol. Jelaskan apa penyebab terjadinya fenomena tersebut?
3. Mengapa katalis konversi gas buang mobil (Platina/Rhodium) terdispersi sempurna pada permukaan keramik, tetapi tidak dalam bentuk lembaran tipis?
4. Oksidasi selektif n-butana menjadi asam maleat anhidrat merupakan proses yang terjadi dalam industri besar. Butana mempunyai sifat basa dibandingkan dengan logam oksida. Sifat apa yang harus dimiliki katalis logam oksida untuk reaksi ini?
5. Permukaan aluminosilika bersifat sebagai asam Bronsted kuat, sebaliknya silika gel bersifat asam sangat lemah. Jelaskan kenaikan keasaman jaringan silikon dioksida dengan adanya Al^{3+} .

Pada konversi metana dan etena digunakan katalis MnO . Pada tahap antara dapat diamati penarikan H dari metana. Impregnasi katalis dengan Li_2O dapat menaikkan selektivitas reaksi. Jelaskan reaksi yang mungkin terjadi.

INTERAKSI KATALIS- PENGEMBAN- PROMOTOR

BAB 4

Pada bab ini kita mempelajari tiga komponen penting dalam penerapan katalis heterogeny secara teknis di industri, yaitu komponen utama katalis, material pengemban (*supporting material*), dan bahan aditif (promotor). Kinerja katalis heterogen dapat ditingkatkan dengan pemilihan material pengemban dan bahan promotor yang tepat. Bagaimana interaksi tiga komponen tersebut, mari kita bahas lebih lanjut.

A. Katalis-Pengemban

Katalis dengan pengemban merupakan bagian terbesar dari berbagai katalis heterogen. Katalis mempunyai nilai ekonomi yang tinggi, terutama dalam teknik pengilangan minyak bumi dan industri kimia. Katalis teremban adalah katalis heterogen, yaitu bahan aktif katalitik, biasanya adalah logam, dalam jumlah sedikit, yang “ditempelkan” pada permukaan padatan *porous* dan *inert*, yang disebut pengemban. Pengemban dapat dibentuk dengan geometri khusus, seperti pellet, cincin, granula, dan lain-lain.

Material yang dapat dijadikan sebagai pengemban katalis adalah padatan *porous* seperti aluminium oksida, silica gel, MgO, TiO, ZrO₂, aluminosilikat, zeolit, karbon aktif dan keramik. Pada Tabel 4.1. disajikan material pengemban katalis yang banyak digunakan.

Tabel 4.1. Pengemban Katalis yang Penting (Trimm, D.L., 1980)

Pengemban	Luas Permukaan Spesifik (M ² /G)	Penggunaan
γ -Al ₂ O ₃	160 – 250	Reaksi perengkahan (cracking)
α - Al ₂ O ₃	5 – 10	Hidrogenasi selektif etuna, oksidasi selektif (etilen oksida)
Alumosilikat	180 – 1600	Cracking, dehidrasi, isomerisasi
Silica gel	200 – 800	Reduksi NO _x (Proses SCR)
TiO ₂	40 – 200	TiO ₂ /SiO ₂ : oksidasi xylena menjadi PSA
Karbon aktif	600 – 800	Vinilasi etuna, hidrogenasi selektif
Keramik	0,5 – 1	Oksidasi selektif (EO, benzene menjadi MSA, o-xylena menjadi PSA)

Apa dasar dan alasan katalis teremban lebih banyak digunakan dalam industri?

- **Biaya.** Komponen aktif dalam katalis teremban umumnya adalah logam yang mahal. Dengan mendispersikan atau menyebarkan komponen logam aktif ini pada pengemban, maka massa katalis logam yang diperlukan menjadi cukup kecil. Contohnya adalah logam-logam Rh, Re atau Ru yang sangat efektif sebagai katalis hidrogenasi untuk hidrokarbon aromatik. Katalis ini cukup digunakan dalam jumlah yang sangat kecil, hanya sekitar 0,5% diembankan pada Al₂O₃ atau karbon aktif.

- **Aktivitas** dapat meningkatkan laju atau kecepatan reaksi dan memperpendek waktu reaksi untuk memaksimalkan hasil.
- **Selektivitas** memberikan hasil maksimum produk yang diinginkan, menghindari produk sampingan dan memperkecil biaya pemurnian.
- **Regenerasi** katalis dapat meminimalkan biaya proses.

Faktor-faktor apa saja yang mempengaruhi sifat-sifat tersebut? Faktor utama adalah pemilihan bahan pengemban yang paling cocok dan pengaturan logam aktif dalam struktur pori-pori pengemban. Pemilihan material pengemban katalis perlu memperhatikan aspek fisika dan kimia bahan (Tabel 4.2.) serta pengaruhnya terhadap proses katalitik.

Fungsi utama material pengemban adalah memperbesar luas permukaan komponen aktif. Pada umumnya aktivitas katalis meningkat dengan makin besarnya luas permukaan katalis. Namun, hubungan yang linier tidak dapat dipastikan, karena laju reaksi kadang-kadang tergantung juga pada tipe dan struktur permukaan katalis. Jika luas permukaan katalis makin besar, selektivitas beberapa reaksi justru berkurang. Ada kaidah yang berlaku bahwa katalis untuk aktivasi hidrogen (hidrogenasi, hidrodesulfurisasi, hidrogenitrogenasi) memerlukan luas permukaan pengemban yang besar, sedangkan oksidasi selektif seperti (epoksidasi olefin) membutuhkan luas permukaan pengemban yang lebih kecil untuk menekan masalah reaksi sampingan.

Tabel 4.2. Pemilihan Pengembangan Katalis (Trimm, D.L., 1980)

Aspek Fisika	Aspek Kimia
<ul style="list-style-type: none"> • Luas permukaan spesifik (→ aktivitas, distribusi komponen aktif) • Porositas (→ perpindahan bahan dan panas) • Bentuk dan ukuran partikel (→ difusi pori-pori, penurunan tekanan) • Kepadatan mekanik (→ rapuh, tidak mudah terberai) 	<ul style="list-style-type: none"> • Aktivitas spesifik (→ penyesuaian dengan peningkatan panas) • Interaksi dengan komponen aktif (→ selektivitas, katalis bifungsional)
<ul style="list-style-type: none"> • Stabilitas termal (→ waktu aktif katalis, regenerasi) • Bobot lapisan (→ kandungan komponen aktif per volume reaktor) • Pengenceran fasa sangat aktif (peningkatan panas, menghindari “hot spots”) • Tingkat pemisahan (tingkat penyaringan untuk serbuk katalis) 	<ul style="list-style-type: none"> • Deaktivasi katalis (→ stabilisasi melalui sintering dan peracunan) • Tidak ada interaksi dengan reaktan atau pelarut

Oleh karena itu, pemilihan material pengembangan katalis yang sesuai dengan komponen aktif menjadi penting, karena pengembangan juga memengaruhi laju dan jalannya reaksi untuk banyak reaksi. Jenis reaksi juga menentukan jenis pengembangan yang akan dipilih. Sebagai contoh, jika bahan pengembangan dengan luas permukaan besar seperti arang aktif digunakan, maka logam aktif akan berada pada bentuk kristalit diskret, tebal, dengan jumlah atom lebih sedikit, dan mempunyai luas permukaan yang sangat besar. Pada reaksi diskontinyu dalam fasa cair harus digunakan pengembangan berbentuk serbuk, sedangkan pada sistem reaksi kontinyu

fasa gas atau fasa cair digunakan pengemban berbentuk pellet atau granular.

Struktur pori-pori pengemban juga mempengaruhi komponen aktif, karena proses reaksi seringkali juga sangat dipengaruhi oleh laju difusi reaktan. Selain itu, ukuran luas permukaan pengemban dapat juga membatasi penggunaan komponen aktif. Banyak bahan pengemban komersial seperti karbon aktif dan Al_2O_3 dijual dalam berbagai ukuran partikel, tetapi masing-masing mempunyai luas permukaan spesifik dan distribusi ukuran partikel yang berbeda-beda.

Pemilihan pengemban juga dapat dibatasi dengan kondisi reaksi. Pengemban katalis yang baik harus tahan terhadap kondisi proses dan tidak boleh berinteraksi dengan pelarut dan reaktan. Pengemban katalis logam dapat mempunyai kadar logam aktif rendah (misalnya 0,3% Pt/ Al_2O_3 , 15% Ni/ Al_2O_3) atau dengan kadar yang tinggi (misalnya 70% Ni/ Al_2O_3 , Fe/ Al_2O_3), masing-masing tergantung pada proses katalisis.

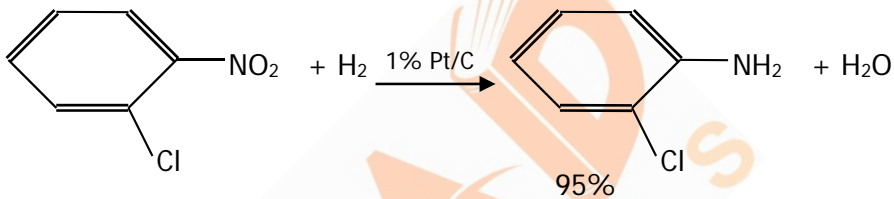
Pada katalis pengemban-logam, bahan pengemban tidak hanya berpengaruh terhadap dispersi logam, tetapi juga menyebabkan terjadinya interaksi antara berbagai jenis logam dan pengemban. Hal ini disebabkan oleh berbagai efek fisika dan kimia sebagai berikut:

- Efek elektronik: perpindahan muatan sampai terbentuk ikatan kimia
- Gaya adhesi (interaksi van der Waals)
- Pembentukan spesies pengemban tereduksi pada permukaan logam
- Pembentukan fasa baru pada bidang batas.

Pada saat ini, dikenal istilah yang cukup penting, yaitu interaksi kuat logam–pengemban (*strong metal-support interaction, SMSI*) (Stone, F.S., 1990: 147). Efek ini dikenalkan untuk menjelaskan keistimewaan kimisorpsi H_2 dan CO pada golongan logam platina yang diimbangkan pada pengemban TiO_2 . Kimisorpsi ini dilakukan dengan mengalirkan gas H_2 pada suhu reduksi yang tinggi (400°C) pada katalis. Setelah perlakuan ditemukan penurunan kapasitas adsorpsi yang tajam untuk H_2 , CO dan NO. Efek ini juga dimanfaatkan pada sintesis kimia. Logam platina pada

TiO₂ secara jelas memengaruhi aktivitas dan selektivitas produk hidrogenasi CO.

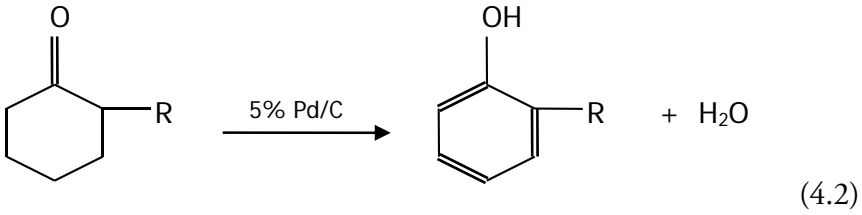
Pada bahasan selanjutnya kita akan menguraikan beberapa contoh penggunaan katalis teremban dalam industri dan interaksi logam-pengemban. Reaksi hidrogenasi adalah reaksi yang tertua dan paling sering digunakan untuk menguji katalis teremban. Logam yang diperlukan adalah Co, Cu, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, dan Ag. Ada berbagai katalis untuk penggunaan khusus. Kebanyakan katalis hidrogenasi terdiri dari dispersi sangat murni logam aktif dalam karbon aktif, Al₂O₃, alumosilikat, zeolit, kieselsgur atau garam inert seperti BaSO₄ (Maier, W.F., 1989: 243).



(4.1)

Umumnya, katalis paladium digunakan untuk hidrogenasi senyawa nitro aromatik dalam industri. Pd juga mengkatalisis dengan baik reaksi dehidroklorinasi dan menghasilkan anilin. Oleh karena itu, dikembangkan katalis baru dari Pt yang lebih selektif, yang dapat menghasilkan produk yang diinginkan orto-klor anilin, tanpa memengaruhi laju hidrogenasi.

Pada dehidrogenasi senyawa turunan siklo heksanon disarankan untuk menggunakan karbon aktif dengan mengembangkan logam Pt secara merata dalam struktur pengemban (persamaan 4.2). Kenaikan distribusi logam aktif secara lebih merata pada pengemban dapat menghambat terjadinya *sintering* (penggumpalan) katalis. Proses *sintering* akan menyebabkan pertumbuhan kristal dan deaktivasi katalis.



Hidrogenolisis etana pada katalis Ni teremban adalah sebuah contoh pengaruh dispersi logam. Kita sudah paham bahwa Ni terdispersi lebih baik dalam SiO_2 daripada dalam Al_2O_3 , yang berarti bahwa bentuk kristal juga berpengaruh (Tabel 4.3.). Pengaruh lain juga ditunjukkan oleh pusat asam aluminium oksida yang menyebabkan deaktivasi katalis Ni karena pembentukan *coke* (arang kokas).

Tabel 4.3. Hidrogenolisis Etana Pada Katalis Ni Teremban (10%Ni) (Richardson, J.T., 1989)

Pengemban	Laju Reaksi ($\text{mol m}^{-2} \text{logam h}^{-1} \cdot 10^6$)
SiO_2	151
Al_2O_3	57
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	7

Dehidrogenasi sikloheksana menjadi benzen pada katalis Pt teremban dapat dijelaskan dengan baik dengan efek elektronik (Tabel 4.4.).

Tabel 4.4. Dehidrogenasi Sikloheksana menjadi Benzen pada Katalis Pt Teremban pada 773K

Katalis/Pengemban	Benzena (%)
Pt/ZnO	-
Pt/TiO ₂	76,1
Pt/Al ₂ O ₃	59,8
Pt/MgO	32,3
Pt/SiO ₂	23,1

Selektivitas benzena menurun dari TiO_2 ke SiO_2 . Temuan ini sesuai dengan penurunan sifat bahan pengemban. Katalis yang paling aktif untuk reaksi ini adalah katalis dengan pengemban oksida semikonduktor lemah. Semi konduktor kuat ZnO dengan konsentrasi elektron tinggi ternyata tidak aktif.

Banyak penelitian telah dilakukan pada hidrogenasi CO, yang memang penting dalam industri. Pada uraian berikut akan dibahas sebagian temuan yang menarik (Hegedus, L. (ed.), 1987). Pada satu sisi telah diamati adanya aktivitas dan selektivitas yang tinggi untuk metanol pada katalis Pd teremban pada La_2O_3 , MgO dan ZnO , tetapi di sisi lain, ditemukan aktivitas dan selektivitas yang tinggi untuk pembentukan metana dengan katalis Pd teremban pada TiO_2 dan ZrO_2 (Tabel 4.5.). Juga tidak mengejutkan adanya fakta bahwa diperoleh hasil dimetil eter yang tinggi dengan pengemban padat asam Al_2O_3 .

Tabel 4.5. Hidrogenasi CO pada Katalis Pd Teremban

Katalis	Selektivitas (%)			
	CH_3OH	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	CH_4	C_2^+
Pd-serbuk	75,0	0	8,8	16,2
Pd/MgO	98,4	1,2	0,3	0,2
Pd/ZnO	99,8	0	0,1	0,2
Pd/ Al_2O_3	33,2	62,7	3,3	0,8
Pd/ La_2O_3	99,0	0	0,5	0,5
Pd/ SiO_2	91,6	0	1,5	0,2
Pd/ TiO_2	44,1	8,6	42,1	5,2
Pd/ ZrO_2	74,7	0,5	22,3	2,5

Hidrogenasi CO dapat dipengaruhi baik oleh komposisi kimia pengemban maupun oleh pengaturan dispersi logam yang tepat. Pada pengamatan ini tidak diperhatikan dispersi logam dalam pengemban.

Hidrogenasi CO pada katalis Rh dengan variasi material pengemban memberikan data aktivitas relatif, sebagaimana disajikan pada Tabel 4.6. Temuan eksperimental ini didukung dengan pengukuran pusat aktif dan kimisorpsi H_2 .

Tabel 4.6. Aktivitas Realtif Hidrogenasi CO pada Katalis Rh Teremban (Hegedus, L. (ed.), 1987)

Pengemban	Aktivitas relatif
TiO ₂	100
MgO	10
Al ₂ O ₃	5
CeO ₂	3
SiO ₂	1

Dari hasil eksperimen dengan katalis Rh teremban dapat disimpulkan bahwa bilangan oksidasi Rh mempengaruhi jenis kimisorpsi CO dan distribusi produk sesuai persamaan:

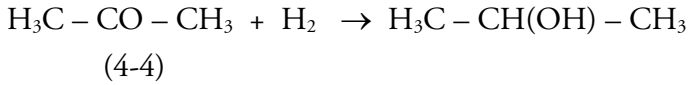


Kimisorpsi disosiatif CO menyebabkan terjadinya hidrokarbon, sedangkan kimisorpsi asosiatif menghasilkan alkohol sebagai produk akhir (Tabel 4.7.).

Tabel 4.7. Pengaruh Pengemban pada Hidrogenasi CO Dengan Katalis Rh

Katalis Teremban	Katalis Aktif	Kimisorpsi CO	Produk
Rh/SiO ₂	Rh(0)	disosiatif	CH _x
Rh/ZrO ₂	Rh(0)	disosiatif/	42% etanol
	Rh(I)	asosiatif	12% metanol 32% CH ₄
Rh/ZnO	Rh(I)	asosiatif	94% metanol
Rh/La ₂ O ₃	-	-	-

Contoh selanjutnya adalah model reaksi hidrogenasi aseton menjadi isopropanol dengan katalis Pt teremban (persamaan 4.4):



$$\Delta G_{R,0} = - 20 \text{ kJ/mol}$$

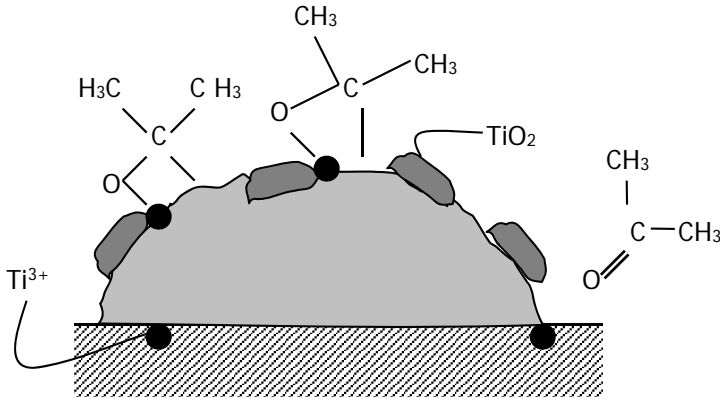
Hasil pengukuran kinetik menunjukkan bahwa tidak ada pengaruh ukuran kristal pada katalis Pt. Pada rentang ukuran kristal pengemban SiO_2 2 - 1000 nm bilangan konversi katalis mendekati sama. Hal ini berkaitan dengan reaksi yang sensitif dengan struktur. Dengan pengemban TiO_2 pada suhu reduksi tinggi terjadi kenaikan *TON* sekitar 500 kali, seperti ditunjukkan pada Tabel 4.8.

Tabel 4.8. Efek SMSI pada Hidrogenasi Aseton menjadi Isopropanol dengan Katalis Pt Teremban (Vannice, M.A., 1990: 165)

Katalis	TON.10 ⁻² (s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)
Pt/SiO ₂	sekitar 1	67 ± 2,5
Pt/-Al ₂ O ₃	2,4	78
Pt/TiO ₂ (suhu rendah)	sekitar 2,8	59 ± 2,9
Pt/TiO ₂ (suhu tinggi)	sekitar 565	68 ± 8,3

Kondisi reaksi: 303 K, 0,1 Mpa, H₂/aseton = 3,06

Pada reaksi ini dapat digunakan model kinetik Langmuir-Hinshelwood, yang menunjukkan adanya kompetisi antara molekul-molekul aseton dan atom-atom hidrogen, dengan cenderung lebih banyak aseton yang teradsorpsi. Dengan efek *SMSI* dapat dijelaskan bahwa oksigen pada ikatan karbonil lebih teraktivasi daripada katalis Pt lainnya. Oksigen terikat pada pusat Ti³⁺ dalam pulau TiO_x dan pada Pt pada bidang batas logam/pengemban (Gambar 4.1.).



Gambar 4.1.

Model hidrogenasi aseton (efek SMSI) (Vannice, M.A., 1990: 165)

Efek SMSI juga dapat diamati pada hidrogenasi krotonaldehida yang diikuti dengan perubahan besar selektivitas reaksi. Sementara dengan katalis Pt/SiO₂ dan Pt/Al₂O₃ hanya diperoleh hasil butiraldehida dan butanol, ternyata dengan katalis Pt/TiO₂ diperoleh hasil krotilaldehida tak jenuh dengan selektivitas sebesar 37%.

Interaksi kimia logam-pengemban juga telah diamati pada oksida logam golongan utama, seperti misalnya SiO₂, Al₂O₃ dan MgO, yang biasanya secara kimia dianggap *inert*. Logam-logam lain dalam golongan VIII transisi juga dapat menunjukkan interaksi yang kuat dengan pengemban karbon. Pd dan Ni membentuk fasa karbida; perubahan C menjadi grafit atau dapat terjadi pembentukan kapsul kristalit logam (Delmon, B., Froment, G., 1980).

Sampai di sini dapat disimpulkan bahwa berbagai faktor seperti interaksi elektronik, dekorasi permukaan logam melalui difusi bahan pengemban yang tereduksi sebagian, pembentukan ikatan kation-atom logam, dan terjadinya ikatan antar logam dapat berperan dalam terjadinya efek SMSI. Penelitian di bidang ini masih terbuka luas.

B. Promotor Katalis

Bahan aditif katalis biasanya disebut sebagai promotor, yaitu senyawa itu sendiri tidak aktif secara katalitik, tetapi dapat meningkatkan aktivitas katalis. Pengaruh senyawa ini, yang ditambahkan hanya dalam jumlah kecil pada katalis, belum dapat dijelaskan secara memuaskan. Ada empat jenis promotor yang dapat berpengaruh, yaitu:

- **Promotor struktur** meningkatkan selektivitas melalui pengaruh permukaan katalis aktif sedemikian rupa, sehingga mengurangi jumlah kemungkinan reaksi dan mendominasi jalan reaksi tertentu. Promotor jenis ini sangat penting, karena bahan ini bekerja secara langsung pada permukaan logam aktif katalitik.
- **Promotor elektronik** tersebar dalam fasa aktif dan mempengaruhi karakter elektronik dan ikatan kimia dengan adsorbat.
- **Promotor tekstur** menghambat pertumbuhan partikel katalis yang kecil menjadi besar, sehingga partikel aktif menjadi lebih sedikit selama reaksi. Bahan ini menghambat penurunan luas permukaan spesifik karena *sintering* dan dengan begitu meningkatkan stabilitas termal katalis.
- **Promotor tahan racun katalis** melindungi fasa aktif terhadap peracunan katalis melalui pemurnian, yang terkandung baik dalam reaktan maupun terbentuk melalui reaksi sampingan.

Sebuah katalis dapat mengandung satu komponen aktif dan satu atau beberapa promotor. Proporsi komponen aktif katalis biasanya lebih dari 75%. Dalam praktik empat efek promotor, seperti dijelaskan di atas, terjadi secara bersama, sehingga terkadang sulit untuk mengelompokkan jenis promotor secara tepat. Material promotor merupakan bagian dari penelitian intensif di bidang katalisis. Pengaruhnya yang luar biasa pada aktivitas, selektivitas, dan stabilitas katalis dapat diibaratkan seperti bumbu dalam memasak, “garamnya soup” katalisis. Banyak promotor ditemukan secara kebetulan dan lebih sedikit yang ditemukan melalui penelitian

sistematik. Dalam bidang inilah katalisis masih selalu dapat menghasilkan temuan-temuan yang mengejutkan.

Sebelum kita menjelaskan pengaruh promotor, kita perhatikan lebih dahulu rangkuman berbagai promotor katalis yang dikenal dalam industri (Tabel 4.9.).

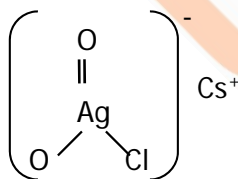
Tabel 4.9. Contoh Promotor dalam Industri Kimia

(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-th ed., 1985, Vol. A 5: 340)

Katalis (Penggunaan)	Promotor	Pengaruh
Al ₂ O ₃ (Pengemban & katalis)	SiO ₂ , ZrO ₂ , P	Meningkatkan stabilitas termal
	K ₂ O	Menghambat pembentukan kokas pada pusat aktif
	HCl	Meningkatkan aktivitas
	MgO	Memperlambat <i>sintering</i> komponen aktif
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (katalis cracking dan matriks)	Pt	Memperkuat oksidasi CO
Pt/Al ₂ O ₃ (katalis reformasi)	Re	Mengurangi aktivitas hidrogenolisis dan <i>sintering</i>
MoO ₃ /Al ₂ O ₃ (<i>hydrotreating</i> , HDS, HDN)	Ni, Co	Meningkatkan hidrogenolisis ikatan C – S dan C – N
Ni/pengemban keramik	K	Memperbaiki pemisahan kokas
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (konversi suhu rendah)	ZnO	Mengurangi <i>sintering</i> Cu
Fe ₃ O ₄ (sintesis NH ₃)	K ₂ O	Donator elektron, mempermudah disosiasi N ₂
Ag (sintesis EO)	Logam alkali	Meningkatkan selektivitas, menghambat defek kristal, menstabilkan tingkat oksidasi tertentu

Promotor struktur dapat berpengaruh dengan berbagai cara. Pada reaksi aromatisasi alkana dengan katalis Pt terjadi pembatasan jalan reaksi disosiatif dan tidak selektif, yang menghasilkan gas dan kokas melalui pembentukan lapisan dengan Sn. Hal ini disebabkan oleh efek *ensemble*. Hal serupa juga terjadi pada pengaruh logam alkali dan alkali tanah hidroksida pada katalis rhodium dalam sintesis metanol dari CO/H₂ atau dalam hidroformulasi etilena. Para peneliti telah menemukan bahwa promotor memblokir pusat aktif melalui efek *ensemble* dan dengan begitu menekan disosiasi CO. Kedua jenis reaksi tersebut memerlukan luas permukaan bersama yang kecil. Sebagai akibatnya, baik pembentukan metanol maupun insersi CO dipengaruhi secara positif.

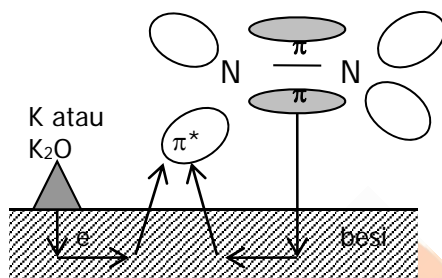
Promotor juga dapat menstabilkan pusat-pusat aktif sedemikian rupa, sehingga promotor menstabilkan atom-atom permukaan pada bilangan oksidasi tertentu. Sebagai contoh, pengaruh khlor dalam katalis Ag dalam oksidasi etilena menjadi etilena oksida. Pada reaksi ini terbentuk fasa perak-oksi-khlorida pada permukaan. Epoksidasi selektif antara elektrofil oksigen dan ikatan kaya elektron etilena dioptimalkan. Promotor Cs menstabilkan fasa perak-oksi-khlorida dalam bentuk



Contoh promotor struktur berikutnya adalah Al₂O₃ pada katalis untuk sintesis amoniak. Telah lama diketahui bahwa Al₂O₃ hanya menghambat *sintering* besi setelah reduksi katalis, sekarang diketahui pula bahwa Al₂O₃ lebih menyebabkan terbentuknya permukaan kisi (111) yang lebih aktif pada katalis besi.

Selanjutnya kita akan bahas efek elektronik. Kalium digunakan dalam banyak reaksi katalitik. Hidrogenasi CO dan sintesis amoniak adalah

contoh yang aktual. Kalium yang elektropositif kuat (biasanya dalam bentuk K_2O) menyediakan elektron, yang kemudian mengalir ke dalam logam dan molekul teradsorpsi. Ini memperkuat terjadinya pengikatan kembali pada orbital $2\pi^*$ adsorbat. Hal ini diperjelas dengan contoh nitrogen seperti ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2.

Pengaruh Promotor K Dalam Kimisorpsi Disosiatif N_2 Pada Katalis Besi

Promotor K memudahkan disosiasi N_2 dan dengan demikian meningkatkan laju pembentukan NH_3 . Hasil penelitian kimisorpsi N_2 pada permukaan besi (100) dan (110) yang kurang aktif menunjukkan bahwa konsentrasi kalium rendah dapat meningkatkan panas kimisorpsi molekul N_2 sekitar 16 kJ/mol dan menaikkan laju disosiasi N_2 sampai dengan 300 kali.

Hal itu secara langsung menunjukkan bahwa tahap penentu laju reaksi sintesis amoniak adalah tahap kimisorpsi nitrogen. Katalis Fe komersial mengandung sekitar 1,8 %-mol kalium. Sifat donor elektron kalium sangat tergantung pada tingkat penutupan θ atau konsentrasi promotor dalam katalis. Hal ini dapat ditunjukkan dengan pengukuran panas adsorpsi kalium pada permukaan logam transisi. Pada θ yang rendah, panas adsorpsi terukur sebesar 250 kJ/mol, setara dengan energi ionisasi sempurna atom-atom. Pada θ yang lebih tinggi terjadi depolarisasi parsial partikel kalium bermuatan menjadi netral. Pada $\theta = 50\%$ panas adsorpsi turun menjadi sekitar 97 kJ/mol, setara dengan panas sublimasi logam kalium. Dalam hal ini atom-atom teradsorpsi tidak terionisasi lagi. Efek

serupa juga ditemui pada hidrogenasi CO dengan logam transisi seperti Pt, Ni dan Ru.

Kalium meningkatkan laju reaksi dan selektivitas untuk hidrokarbon C_2^+ . Hasil ini dapat terjadi, jika disosiasi CO dipermudah. Hal ini disebabkan karena suhu desorpsi CO naik menjadi 100 – 200 K lebih tinggi dibandingkan dengan kalium dan panas kimisorpsi meningkat sebesar 20 – 50 kJ/mol. Berdasarkan spektra vibrasi diketahui bahwa dengan kenaikan tingkat penutupan terjadi perubahan frekuensi vibrasi tarikan dari 1875 dan 2120 cm^{-1} ($\theta_K = 0$) menjadi 1565 cm^{-1} ($\theta_K = 0,6$). Dengan pengaruh kalium orde ikatan CO turun dari 2 menjadi 1,5, sehingga disosiasi CO dipermudah. Dengan katalis rhodium juga dapat ditunjukkan bahwa pada tekanan rendah CO terkimisorpsi secara molekular, tetapi sebaliknya dengan adanya promotor kalium CO terdisosiasi.

Selain efek elektronik murni, yang sejauh ini kita sudah bahas, promotor juga dapat membentuk ikatan langsung dengan adsorbat. Sebuah contoh adalah pengaruh kation logam alkali dalam sintesis metanol dengan katalis Cu. NaOH dan KOH dengan CO dapat membentuk alkali formiat. Hidrogen yang terkimisorpsi disosiatif pada Cu memungkinkan terjadinya hidrogenasi alkali formiat menjadi metanol.

Pengaruh promotor yang menarik ditunjukkan oleh K_2SO_4 dalam oksidasi metanol menjadi formaldehida pada katalis V_2O_5 . Penambahan 10 – 20% K_2SO_4 dapat menaikkan laju konversi secara drastis, pada saat yang sama selektivitas naik menjadi 85 – 97%. Dalam hal ini kalium juga menyerahkan elektron dalam oksida, dengan demikian kekuatan ikatan $V = O$ berkurang dan sejalan dengan itu laju reaksi meningkat.

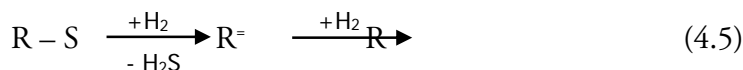
Promotor terus dikembangkan untuk memperkuat pengembangan atau komponen katalis aktif. Salah satu fungsi promotor adalah memengaruhi stabilitas bahan pengembangan. Berbagai pengembangan oksida dapat eksis dalam berbagai fasa. Fasa yang sesuai untuk Al_2O_3 adalah $\gamma-Al_2O_3$. Oksida dengan struktur defek spinel ini mempunyai luas permukaan besar, derajat keasaman tertentu, dan membentuk larutan padat dengan logam transisi-oksida seperti NiO dan CoO. Jika dipanaskan pada 900°C ke atas $\gamma-$

Al_2O_3 berubah menjadi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan struktur heksagonal dan luas permukaan lebih kecil. Pemanasan pada suhu tinggi seperti ini terjadi pada regenerasi katalis. Namun, pada suhu yang sangat rendah juga dapat terjadi perubahan fasa secara lambat, yang mempengaruhi masa aktif katalis. Penyisipan sejumlah kecil (1 – 2%) SiO_2 atau ZrO_2 dalam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menggeser perubahan ke $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pada suhu yang lebih tinggi dan dengan begitu meningkatkan stabilitas katalis.

Promotor juga sering digunakan untuk memperkecil aktivitas yang tidak diinginkan terjadi pada bahan pengemban, seperti misalnya pembentukan kokas. Pembentukan kokas disebabkan reaksi perengkahan pada pusat asam Brönsted, bisa juga akibat dari polimerisasi terkatalisis asam menjadi rantai $(\text{CH}_x)_n$, yang kemudian menutup situs permukaan aktif dan memblokir pori-pori. Pemisahan kokas dengan cara pembakaran dapat menyebabkan penurunan aktivitas katalis dan *sintering*. Cara paling baik adalah menetralkan pusat asam perengkahan dengan basa, terutama senyawa logam alkali. Kalium yang ditambahkan sebagai K_2CO_3 dalam pembuatan katalis, memperkecil tendensi pembentukan kokas secara efektif pada pengemban Al_2O_3 .

Dalam reformasi uap fraksi nafta diketahui bahwa promotor kalium mempercepat reaksi karbon dan uap air. KOH yang terbentuk kemudian diuapkan. Dalam proses ini digunakan kalsilit (kalium alumosilikat) sebagai promotor yang baik. Dengan adanya uap dan CO_2 , kalsilit terurai secara pelan-pelan menjadi K_2CO_3 dan KOH, dalam jumlah yang tepat, untuk memisahkan kokas yang terbentuk. Waktu pakai katalis diperpanjang sampai dengan 4 – 5 tahun (Richardson, J.T., 1989).

Akhirnya, kita akan membahas pengaruh promotor pada katalis dalam reaksi hidrodessulfurisasi. Dalam reaksi yang penting pada teknik pengilangan minyak bumi ini digunakan katalis teremban $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Skema tahap reaksi adalah



Menurut persamaan (4.5) mula-mula terjadi hidrogenolisis ikatan C – S, kemudian hidrogenasi alkena yang terbentuk. Karena bahan-bahan yang terlibat dalam reaksi bervariasi mulai dari senyawa yang mudah menguap sampai dengan fraksi berat perlu digunakan semua kemungkinan teknologi. Namun, ilmu kimia yang mendasari semua itu di mana pun adalah sama.

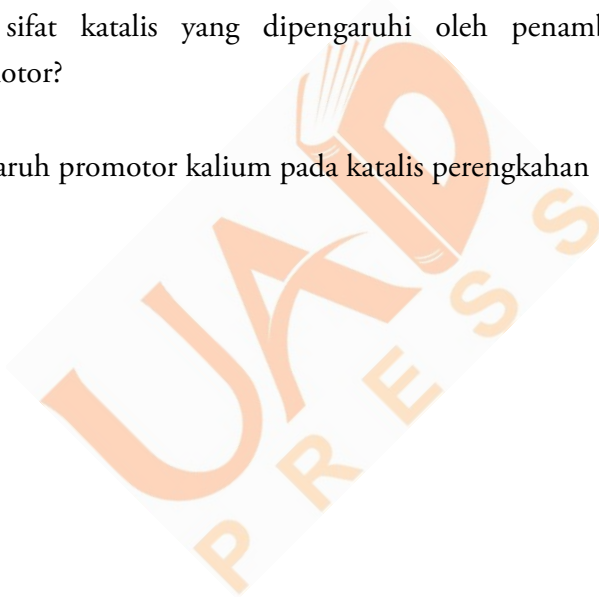
Katalis padat berbasis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang mempunyai luas permukaan besar (kurang lebih $250\text{ m}^2/\text{g}$) digunakan dalam proses tersebut. Sejumlah kecil sekitar 1% SiO_2 berfungsi sebagai stabilisator tekstur. Garam Co dan Mo dikalsinasi bersama pengemban dan terbentuk berbagai oksida seperti MoO_3 , CoO , Co_3O_4 dan CoAl_2O_4 sebagai produk reaksi padatan. Fasa komponen aktif, yang menentukan adalah MoO_3 , yang diaktifkan melalui sulfidasi menjadi mikrokristal MoS_2 dengan sedikit ion Co^{2+} tersisipkan. Situs “CoMoS” aktif meningkatkan aktivasi H_2 dan mempermudah pelepasan belerang. Co dipercaya berfungsi sebagai promotor struktur dan meningkatkan dispersi spesies tersulfidasi.

Pada penggunaan dengan senyawa bertitik didih tinggi (fraksi berat) katalis masih mengandung promotor K dan P, yang berfungsi untuk menetralkan pusat-pusat asam, memperkecil pembentukan kokas, dan meningkatkan dispersi komponen Mo. Contoh terakhir tersebut – meski masih dalam uraian yang sangat disederhanakan – dapat menunjukkan, bagaimana rumitnya interaksi dan kerja antara komponen katalis aktif, bahan pengemban, dan promotor. Hal itu juga menunjukkan bahwa riset pencarian katalis yang sesuai dengan kebutuhan-kebutuhan dalam proses teknik industri merupakan kegiatan kreatif dan butuh waktu panjang.

Latihan Soal Bab 4

1. Bagaimana interaksi yang terjadi antara katalis logam dan material pengemban?
2. Sifat adsorpsi kimia logam kelompok platina pada pengemban TiO_2 berkurang untuk H_2 dan O_2 . Kimisorpsi H_2 pada Ni/SiC dan SiO_2 berkurang, diduga karena terjadi sintering Ni-Si. Apa efek yang menyebabkan fakta tersebut?
3. Apa sifat katalis yang dipengaruhi oleh penambahan bahan promotor?

Apa pengaruh promotor kalium pada katalis perengkahan (*cracking*)?





DEAKTIVASI DAN REGENERASI KATALIS

BAB 5

Setelah kita memahami kinerja katalis ditinjau dari interaksi antar-komponen aktif katalis, material pengemban, dan zat promotor, pada bab ini kita akan membahas deaktivasi dan regenerasi katalis heterogen. Sebagus apapun kinerja katalis, jika digunakan terus-menerus dalam waktu lama, maka aktivitas, selektivitas, dan stabilitas katalis akan mengalami penurunan. Hal ini disebabkan kenyataan bahwa katalis turut bereaksi parsial dalam proses katalisis. Perubahan yang terjadi selama proses reaksi terkatalisis mengarah pada gangguan (defek) struktural, pusat aktif, dan sifat-sifat katalitik.

A. Deaktivasi Katalis

Katalis memiliki batasan umur (waktu aktif) tertentu. Beberapa katalis kehilangan aktivitasnya hanya beberapa menit setelah digunakan, tetapi ada juga yang bertahan lebih dari sepuluh tahun. Ketahanan aktivitas katalis dalam waktu selama mungkin merupakan hal yang penting secara ekonomi dalam suatu industri. Penurunan aktivitas katalis dapat disebabkan oleh berbagai faktor fisika dan kimia, seperti pemblokiran pusat aktif katalitik dan kehilangan pusat aktif karena proses kimia, perlakuan ter-

mal atau mekanik. Rangkuman deaktivasi katalis dalam industri besar disajikan pada Tabel 5.1.

Deaktivasi katalis (juga disebut penuaan) dinyatakan sebagai penurunan aktivitas katalis seiring berlangsungnya waktu. Aktivitas dapat didefinisikan sebagai perbandingan antara laju reaksi pada waktu tertentu t dan laju reaksi pada awal waktu ($t=0$):

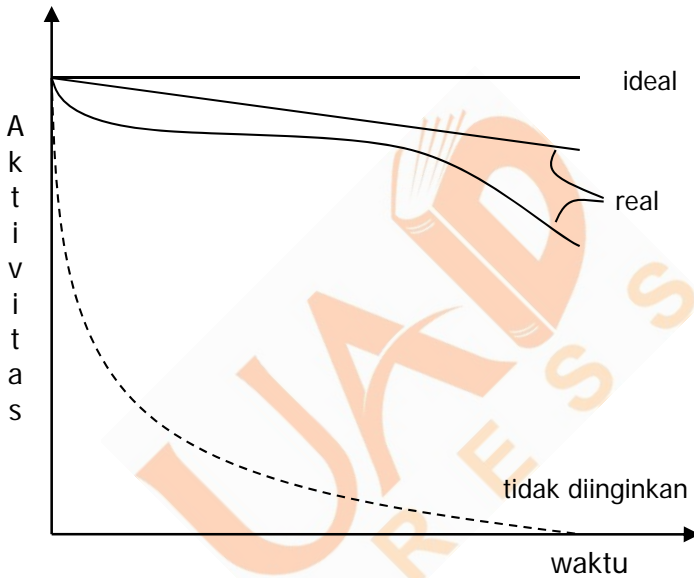
$$a_t = \frac{r_t}{r_{t=0}} \tag{5.1}$$

Profil aktivitas katalis dalam proses industri dapat dijelaskan melalui beberapa jenis kurva seperti disajikan pada Gambar 5.1.

Tabel 5.1. Deaktivasi Katalis dalam Proses Industri Kimia
(Delmon, B., Froment, G., 1980)

Reaksi	Kondisi Reaksi	Katalis	Umur Katalis (Tahun)	Penyebab Deaktivasi
Sintesis amoniak $N_2 + H_2 \rightarrow 2 NH_3$	450 – 550°C 200 – 500 bar	Fe/K ₂ O/Al ₂ O ₃	5 – 10	Sintering lambat
Metanisasi $CO + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	250 – 350°C 30 bar	Ni/Al ₂ O ₃	5 – 10	Peracunan lambat oleh senyawa S & Ag
Sintesis methanol $CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$	200 – 300°C 50 – 100 bar	Cu/Zn/Al ₂ O ₃	2 – 8	Sintering lambat
Hidrodesulfurisasi minyak bumi ringan	300 – 400°C 35 – 70 bar	CoS/MoS ₂ /Al ₂ O ₃	0,5 – 1	Penyumbatan senyawa sulfida
Oksidasi NH ₃ $2NH_3 + 2,5O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$	800 – 900°C 1 – 10 bar	Jaringan Pt	0,1 – 0,5	Kehilangan Pt, peracunan
Perengkahan katalitik	500 – 560°C 2 – 3 bar	Zeolit	0,000002	Pembentukan kokas sangat cepat (regenerasi kontinyu)
Oksidasi benzene menjadi asam malein anhidrida $C_6H_6 + O_2 \rightarrow C_4H_2O_3$	350°C 1 bar	V ₂ O ₅ /MoO ₂ /Al ₂ O ₃	1 - 2	Pembentukan fasa V inaktif

Penurunan aktivitas katalis tidak hanya berpengaruh pada kemampuan produksi, tetapi juga sering menyebabkan penurunan selektivitas. Oleh karena itu, dalam industri kimia selalu dilakukan banyak usaha untuk menghindari deaktivasi katalis atau untuk meregenerasi katalis yang terdeaktivasi. Regenerasi katalis dapat dilakukan secara diskontinyu atau lebih baik secara kontinyu selama proses berlangsung. Dalam bab ini, kita ingin mengenal mekanisme deaktivasi katalis dari segi kimia dan menunjukkan kemungkinan-kemungkinan regenerasinya.



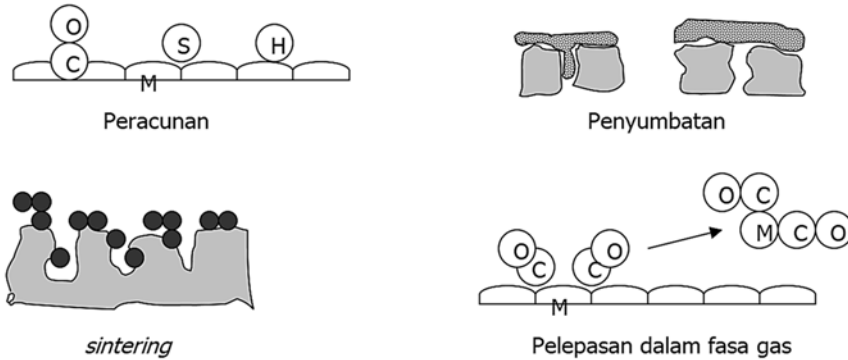
Gambar 5.1.
Profil Deaktivasi Katalis (Emig, G., 1987: 128)

Deaktivasi katalis dapat disebabkan oleh empat penyebab sebagai berikut:

- 1) Peracunan katalis: racun katalis yang khas adalah H_2S , Pb, Hg, S, P
- 2) Penyumbatan pada permukaan katalis memblokir pusat-pusat aktif dan mengubah struktur pori-pori (misalnya pembentukan kokas)
- 3) Proses termal dan sintering katalis menyebabkan hilangnya permukaan aktif

4) Kehilangan katalis karena penguapan komponen (misalnya pembentukan logam karbonil dengan CO).

Empat proses tersebut secara skematik disajikan pada Gambar 5.2.



Gambar 5.2.

Mekanisme Deaktivasi Katalis (Emig, G., 1987: 128)

Kita akan membahas satu per satu proses deaktivasi tersebut secara agak mendalam dengan mengambil beberapa contoh dalam praktik industri.

1. Peracunan Katalis

Peracunan katalis merupakan efek bahan kimia. Racun katalis membentuk ikatan yang sangat kuat dengan permukaan katalis, sehingga memblokir pusat-pusat aktif katalis. Berdasarkan hal itu, sejumlah kecil racun katalis sudah dapat mempengaruhi adsorpsi reaktan pada katalis. Kita perlu membedakan racun katalis dan inhibitor katalis. Racun katalis diartikan sebagai bahan kimia asing yang ada dalam sistem reaksi dan menghambat kinerja katalis, sedangkan inhibitor adalah hasil reaksi yang sangat lambat lepas terdifusi dari permukaan katalis dan mengganggu proses reaksi. Pada Tabel 5.2. disajikan beberapa contoh racun dan inhibitor katalis dan pengaruhnya terhadap proses kimia.

Deaktivasi katalis karena peracunan dipengaruhi oleh distribusi pusat aktif yang berbeda, stoikhiometri, dan difusi. Kita akan membahas peracunan pada kelompok katalis yang penting, yaitu logam, semi konduktor, dan padatan asam.

Katalis logam sangat mudah terganggu dengan adanya sedikit saja bahan-bahan pengotor dalam medium reaksi. Katalis logam menyediakan orbital d untuk proses adsorpsi. Ini merupakan kunci untuk memahami aktivitas katalitik dan sekaligus kemudah-rusakan katalis terhadap racun. Racun logam dikelompokkan menjadi tiga kategori, yaitu ion-ion non logam, ion-ion logam, dan molekul-molekul tak jenuh.

Ion-ion non logam golongan V (N, P, As, Sb, Bi) dan VI (O, S, Se, Te) berpotensi sebagai racun katalis. Daya racunnya tergantung pada keberadaan pasangan elektron bebas. Jika tidak ada pasangan elektron bebas, atau orbital valensi secara normal terisi penuh melalui ikatan stabil dengan unsur lain, maka ion-ion tersebut tidak beracun.

Contoh:

H_2S , thiofen, NH_3 , PH_3 , AsH_3 = beracun

SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , sulfon = tidak beracun

Tabel 5.2. Racun Katalis/Inhibitor pada Proses Kimia (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-th ed., 1985, Vol. A 5: 340)

Reaksi	Kondisi reaksi	Katalis	Umur katalis (tahun)	Penyebab deaktivasi
Sintesis amoniak $N_2 + H_2 \rightarrow 2 NH_3$	450 – 550°C 200 – 500 bar	Fe/K ₂ O/Al ₂ O ₃	5 – 10	Sintering lambat
Metanisasi $CO + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	250 – 350°C 30 bar	Ni/Al ₂ O ₃	5 – 10	Peracunan lambat oleh senyawa S & Ag
Sintesis methanol $CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$	200 – 300°C 50 – 100 bar	Cu/Zn/Al ₂ O ₃	2 – 8	Sintering lambat
Hidrodesulfurisasi minyak bumi ringan	300 – 400°C 35 – 70 bar	CoS/MoS ₂ /Al ₂ O ₃	0,5 – 1	Penyumbatan senyawa sulfida
Oksidasi NH ₃ $2NH_3 + 2,5O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$	800 – 900°C 1 – 10 bar	Jaringan Pt	0,1 – 0,5	Kehilangan Pt, peracunan
Perengkahan katalitik	500 – 560°C 2 – 3 bar	Zeolit	0,000002	Pembentukan kokas sangat cepat (regenerasi kontinyu)
Oksidasi benzene menjadi asam malein anhidrida $C_6H_6 + O_2 \rightarrow C_4H_2O_3$	350°C 1 bar	V ₂ O ₅ /MoO ₂ /Al ₂ O ₃	1 - 2	Pembentukan fasa V inaktif

Sudah terbukti dan dapat dipahami bahwa pasangan elektron valensi bebas dalam kimisorpsi membentuk ikatan datif dengan logam-logam transisi. Toksisitas ion-ion logam tergantung pada jumlah elektron pada orbital *d* yang tersedia. Dengan demikian logam-logam dengan orbital *d* kosong (seperti logam alkali dan alkali tanah) atau yang mempunyai lebih sedikit dari tiga elektron *d* bersifat tidak meracuni katalis. Sebagai contoh untuk katalis Pt:

Racun katalis: Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, In³⁺, Tl⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺

Bukan racun katalis: Na⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Zr⁴⁺, Cr²⁺, Cr³⁺

Logam mengadsorpsi dengan mudah senyawa tak jenuh seperti CO atau olefin. Bila adsorpsi membentuk molekul secara ireversibel, maka molekul yang terbentuk bersifat racun katalis. Namun, jika terjadi disosiasi atau peruraian, maka deaktivasi katalis diperkirakan disebabkan oleh pembentukan kokas (arang).

Mengingat rentang kekuatan ikatan kimisorpsi yang luas, maka pada hidrogenasi dua molekul tak jenuh dapat terjadi efek yang berbeda. Inhibikasi dapat terjadi mulai dari hidrogenasi sebuah komponen sampai pada penjumlahan reaksi dengan adanya sedikit komponen tak jenuh kedua. Sebagai contoh, peracunan katalis Pt atau Ni oleh CO atau CN⁻ dan inhibisi hidrogenasi siklo-heksena oleh adanya sedikit benzene. Unsur-unsur halogen dan senyawa nitrogen secara umum merupakan racun katalis yang lemah atau sebagai inhibitor dan menyebabkan penurunan reversibel aktivitas katalis.

Peracunan pada pusat asam padatan dapat dijelaskan dengan mudah. Pusat asam dapat dinetralkan dengan senyawa basa seperti senyawa alkali dan alkali tanah, termasuk basa organik, sehingga pusat asam itu teracuni. Senyawa alkali dan alkali tanah biasanya digunakan sebagai bahan promotor katalis dan jarang ada dalam proses katalisis. Lain halnya dengan basa organik nitrogen yang sering terkandung dalam proses fraksinasi minyak bumi. Sensitivitas padatan asam terhadap racun itu berhubungan dengan tingkat kebasaaan senyawa organik nitrogen. Contohnya, senyawa-senyawa piridin, chinolin, amina, dan indol bersifat basa, tetapi pirol dan chabazol tidak bersifat basa. Racun katalis dapat dipisahkan melalui perlakuan hidrogenasi.

2. Penumpukan pada Permukaan Katalis

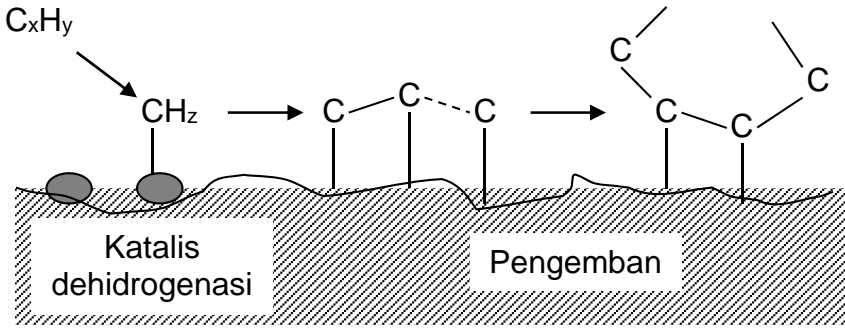
Pemblokiran pori-pori katalis dengan komponen polimer, terutama kokas, adalah penyebab lain yang sering terjadi pada deaktivasi katalis. Dalam berbagai reaksi hidrokarbon akan terbentuk polimer sebagai akibat reaksi sampingan. Jika komponen polimer ini berada pada permuka-

an pori-pori, maka aktivitas dan selektivitas katalis dapat terpengaruh sebagai akibat adanya perpindahan massa masuk dan keluar pori-pori.

Pada suhu yang tinggi (di atas 200°C) polimer yang terbentuk akan terdehidrogenasi menjadi kokas/karbon (*cokes*), sebuah proses yang dikenal sebagai *coking* atau karbonisasi. Hampir semua katalis yang bersifat asam atau terdehidrogenasi/terdehidrogenasi dapat menyebabkan *coking*. Terjadinya *coking* dapat diamati pada katalis berbasis alumosilikat dan zeolit serta bahan pengemban asam. Pembentukan kokas tergantung langsung pada keasaman katalis. Pereaksi untuk terbentuknya kokas adalah hidrokarbon aromatik dan olefinik, baik memang terkandung dalam reaktan atau terbentuk sebagai produk antara selama proses berlangsung.

Pada kebanyakan proses digunakan katalis perengkahan amorf, yang terdiri 5 – 10% zeolit. Dengan demikian aktivitas dapat ditingkatkan dan pembentukan kokas dapat dikurangi. Ini merupakan contoh lain sifat form-selektifitas zeolit, di mana tahap antara pembentukan kokas dibatasi melalui ruang-ruang dalam struktur zeolit.

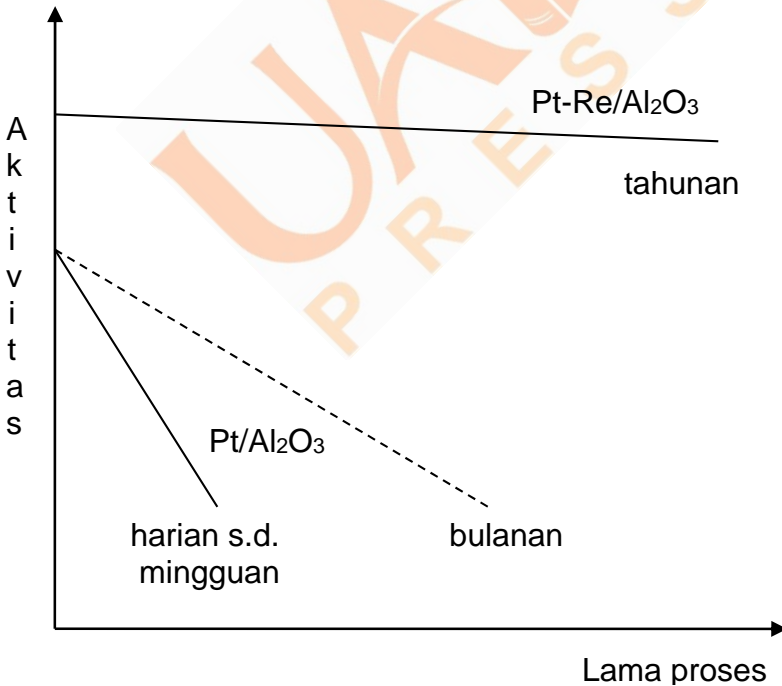
Pada penggunaan katalis dehidrogenasi (logam, oksida, sulfida), kokas terbentuk dengan cara sedikit beda dibandingkan dengan yang terjadi pada perengkahan hidrokarbon. Tahap dehidrogenasi yang diikuti dengan hidrogenolisis menyebabkan terbentuknya fragmen karbon C_x , yang cukup aktif dan berada dalam bentuk menyerupai karbida atau pseudo-grafit. Dengan adanya pengemban asam fragmen C_x berpindah dari pusat dehidrogenasi pada logam ke bahan pengemban dan mengalami pemecahan sebagaimana pada katalis asam. Hal ini dapat dijelaskan dengan Gambar 5.3.



Gambar 5.3.

Karbonasi (*coking*) pada dehidrogenasi

Karbonisasi pada dehidrogenasi terjadi pada hampir semua reformasi katalitik, hidrodesulfurisasi, dan kontaminasi logam dalam reaktan. Pada proses reformasi katalitik biasanya digunakan katalis bimetalik. Penambahan kembali Pt meningkatkan stabilitas katalis secara drastis. Perbandingan proses ini ditunjukkan secara skematis pada Gambar 5.4.



Gambar 5.4.

Deaktivasi Katalis pada Proses Reformasi Katalitik (Richardson, J.T., 1989)

Logam Re menghambat karbonisasi maupun *sintering* katalis, sehingga deaktivasi selama proses berlangsung dan frekuensi siklus regenerasi dapat dipengaruhi secara positif. Dengan bantuan pengemban katalis Pt-Re waktu aktif katalis dapat ditingkatkan dari mingguan menjadi beberapa tahun, meskipun tekanan gas H_2 juga masih ikut menentukan.

3. Proses Termal dan Sintering

Pemanasan pada suhu tinggi dapat mempengaruhi struktur katalis. Biasanya katalis terbentuk dari satu atau beberapa fasa metastabil, yang dapat dibentuk melalui komponen aktif atau bahan pengemban. Perubahan fasa mengurangi aktivitas katalis juga dapat menghilangkan interaksi antara katalis dan substrat. Perubahan fasa dari katalis $\gamma-Al_2O_3$ menjadi $\alpha-Al_2O_3$ menyebabkan penurunan luas permukaan spesifiknya. Contoh lain adalah perubahan fasa TiO_2 dari anatase menjadi rutil pada sistem katalis $V_2O_5-TiO_2$ yang digunakan dalam oksidasi o-xylene menjadi PSA.

Proses *sintering* merupakan gejala yang sudah dikenal dalam metalurgi dan teknologi keramik. Proses *sintering* juga penting dalam katalisis, termasuk pada suhu relatif rendah. Penyebab *sintering* adalah ukuran kristal yang sangat kecil, pengemban berpori, dan gas yang reaktif. Dalam *sintering*, atom-atom pada katalis bergerak (*mobile*) dan mengalami aglomerasi (penggabungan) pada suhu sekitar sepertiga sampai dengan setengah dari titik lelehnya.

Laju *sintering* meningkat seiring dengan kenaikan suhu, penurunan ukuran kristal, dan kenaikan kontak partikel-partikel kristal. *Sintering* juga dipengaruhi oleh jumlah dan jenis pengotor pada permukaan katalis serta komposisi bahan pengemban. Jika komponen aktif katalis dapat membentuk komponen terlarut dengan reaktan, maka *sintering* juga meningkat. Sebagai contoh adalah *sintering* tembaga dengan adanya senyawa klor.

Efek utama *sintering* adalah hilangnya permukaan aktif, sehingga terjadi penurunan aktivitas katalis. Perubahan selektivitas juga dapat terjadi

akibat *sintering*, terutama pada reaksi yang dapat merusak struktur. Banyak eksperimen *sintering* telah dilakukan pada logam-logam mudah terdispersi seperti katalis Pt/ Al₂O₃.

Contoh *sintering* terjadi pada reaksi reformasi nafta, yang juga dilengkapi dengan data pengaruh regenerasi katalis. Data pada Tabel 5.3. menunjukkan bahwa regenerasi katalis melalui pembakaran kokas menyebabkan pertumbuhan kristal katalis. Aktivitas katalis meningkat, ditunjukkan dengan adsorpsi H₂. Percobaan proses reformasi nafta menggunakan senyawa model dapat dibuktikan adanya perubahan selektivitas. Beberapa contoh menunjukkan bahwa pembentukan senyawa aromatik yang diikuti dehidrosiklisasi menurun seiring dengan kenaikan ukuran kristal katalis, reaksi-reaksi isomerisasi meningkat, dan aktivitas *hydrocracking* relatif tetap.

Tabel 5.3. Deaktivasi Katalis Pt/Al₂O₃ (0,6%) dalam Reformasi Nafta

Kondisi Katalis	Hidrogen Teradsorpsi [Cm ³ /G Kat.]
Segar/baru	0,242
Ter karbonasi, 1 hari (1% C)	0,054
Ter regenerasi	0,191
Ter karbonasi, 1 hari (1% C)	0,057
Ter regenerasi	0,134
Ter karbonasi, 5 hari (2,5% C)	0,033
Ter regenerasi	0,097

Contoh lain adalah sintesis etilena oksida dalam industri. Pada reaksi ini juga dapat ditunjukkan bahwa penurunan luas permukaan Ag yang diikuti dengan *sintering* menjadi penyebab terjadinya deaktivasi katalis.

Contoh terakhir adalah reduksi katalitik selektif nitrogen oksida pada katalis V₂O₅/TiO₂ dalam proses *selective catalytic reduction* (SCR) (Lintz,

H.G., 1992: 266). Katalis terdiri atas V_2O_5 yang diembankan pada bahan pengemban TiO_2 (anatas). Pada pemanasan di atas $350^\circ C$ terjadi *sintering* TiO_2 dan luas permukaannya menurun tajam. Akibatnya, terjadi rekristalisasi vanadium oksida yang berlebihan, ditandai dengan pertumbuhan bentuk kristal yang berbeda. Hal ini mengakibatkan terjadinya reaksi sampingan yang tidak diinginkan seperti pembentukan N_2O yang makin banyak. Daya tahan katalis terhadap pemanasan dapat diperbaiki dengan stabilisasi bahan pengemban (penambahan sulfat) atau perubahan komponen aktif (penambahan wolfram oksida).

Pemanasan pada suhu tinggi dalam proses katalisis dapat menyebabkan pengurangan komponen aktif atau promotor katalis melalui penguapan. Hal ini tidak hanya terjadi pada senyawa-senyawa yang mudah menguap, misalnya P_2O_5 dalam H_3PO_4 , silika gel atau $HgCl_2$ /karbon aktif, tetapi juga melalui reaksi logam dengan senyawa-senyawa oksida, khlorida atau karbonil. Dalam oksidasi NH_3 pada katalis Pt/Rh (pembuatan asam nitrat menurut proses Ostwald) terjadi interaksi katalis dengan fasa gas yang terlibat dalam reaksi, sehingga terbentuk PtO_2 . Deaktivasi katalis ini dapat dicegah dengan penambahan senyawa oksida logam tanah jarang.

Pada proses hidrogenasi dengan menggunakan katalis yang mengandung logam Mo dapat terbentuk MoO_3 , jika suhu proses regenerasi terlalu tinggi (terjadinya *hot spots*), yang menguap pada suhu di atas $800^\circ C$, sehingga menyebabkan penurunan aktivitas katalis secara ireversibel. Contoh selanjutnya adalah katalis Ni dalam reaksi pembentukan metana dari gas sintesis. Jika unggun katalis didinginkan di bawah $150^\circ C$, maka terbentuk senyawa toksik nikel tetrakarbonil, yang tentu saja menyebabkan penurunan aktivitas katalis.

4. Model Deaktivasi

Selanjutnya akan diuraikan beberapa model untuk menjelaskan proses deaktivasi katalis. Karena deaktivasi katalis ditimbulkan oleh penyebab

yang berbeda-beda, maka tidak mengherankan bahwa dalam literatur dapat ditemukan banyak model dan mekanisme deaktivasi katalis.

Sebuah model kinetika deaktivasi katalis yang relatif sederhana didasarkan pada model adsorpsi Langmuir. Pada model ini dianggap bahwa jumlah keseluruhan situs aktif pada permukaan katalis Z_{tot} berkurang dengan peracunan oleh salah satu komponen reaktan dalam waktu penggunaan katalis t' . Untuk reaksi monomolekular model kinetika dapat dituliskan sebagai berikut:

$$r = \frac{k_s^1 Z_{tot} K_1 p_1}{1 + K_1 p_1} = \frac{k_1 p_1}{1 + K_1 p_1} \quad (5.2)$$

Laju deaktivasi r_d didefinisikan sebagai penurunan (diferensial) besaran aktivitas a per waktu, yang dapat dituliskan sebagai berikut:

$$r_d = \frac{da}{dt} \quad (5.3)$$

Pada model tersebut r_d dapat dianggap sebagai perubahan situs aktif pada permukaan katalis.

Laju deaktivasi tergantung pada suhu, aktivitas katalis a , konsentrasi komponen terdeaktivasi c_d , dan energi aktivasi E_d .

$$-r_d = k_{d,0} e^{-(E_d/RT)} \cdot f(a, c_d) \quad (5.4)$$

Energi aktivasi E_d sebesar 290 kJ/mol misalnya, terlalu tinggi untuk reaksi reformasi heptana dengan katalis Pt/Al₂O₃.

Secara kuantitatif laju penurunan aktivasi dapat dituliskan dalam bentuk:

$$-r_d = -\frac{da}{dt} = k_d a^n c_d^m \quad (5.5)$$

Dalam hal tidak terjadi deaktivasi karena peracunan, harga $m = 0$. Hal ini dapat terjadi misalnya pada deaktivasi yang disebabkan oleh proses

sintering. Dengan penyederhanaan $n = 1$ dari persamaan (5.5) dapat diperoleh persamaan:

$$-r_d = -\frac{da}{dt^1} = k_d a \quad (5.6)$$

dengan integralisasi persamaan (5.6) dengan batas $t^1=0$ sampai dengan t^1 diperoleh:

$$a_{t^1} = a_{t^1=0} \cdot e^{-k_d t^1} \quad (5.7)$$

Oleh karena secara definitif $a_{(t^1=0)} = 1$, maka akhirnya dapat diperoleh persamaan eksponensial yang sederhana:

$$a_{t^1} = e^{-k_d t^1} \quad (5.8)$$

Persamaan eksponensial seperti itu kadang-kadang juga dapat menjelaskan deaktivasi yang disebabkan oleh peracunan dengan syarat konsentrasi racun katalis tetap. Contoh kasus ini adalah hidrogenasi etilena pada katalis Cu (peracunan oleh CO) atau dehidrogenasi alkana pada katalis Cr/Al₂O₃.

Penurunan aktivitas pada proses *sintering* biasanya juga dapat dituliskan dengan hukum laju reaksi tingkat kedua sebagai berikut:

$$-r_d = k_d a^2 \quad (5.9)$$

Setelah diintegalkan diperoleh persamaan:

$$a_{t^1} = \frac{1}{1 + k_d t^1} \quad (5.10)$$

Contoh penggunaan persamaan hiperbolik ini adalah dehidrogenasi siklo-heksana pada katalis Pt/Al₂O₃ atau hidrogenasi iso-butena pada katalis Ni.

B. Regenerasi Katalis Bekas

Regenerasi katalis merupakan proses pengaktifan kembali katalis yang telah mengalami deaktivasi. Beberapa proses dapat dilakukan untuk melakukan regenerasi, tergantung pada penyebab deaktivasi katalis. Pengetahuan yang tepat tentang penyebab deaktivasi katalis diperlukan untuk menentukan metode perlakuan dan modifikasi katalis.

Peracunan katalis oleh logam dapat dihindarkan melalui perlakuan pendahuluan reaktan. Proses ini dapat dilakukan melalui:

- perlakuan kimia (mahal, dapat mengakibatkan pengotoran lain)
- perlakuan katalitik (sangat cocok untuk racun organik)
- penggunaan adsorben (misalnya ZnO untuk komponen yang mengandung belerang pada proses reformasi gas alam).

Racun katalis juga dapat dinetralkan dengan penyisipan bahan promotor. Misalnya, peracunan belerang pada nikel dapat dikurangi dengan adanya tembaga kromit, karena ion-ion tembaga mudah membentuk senyawa sulfida.

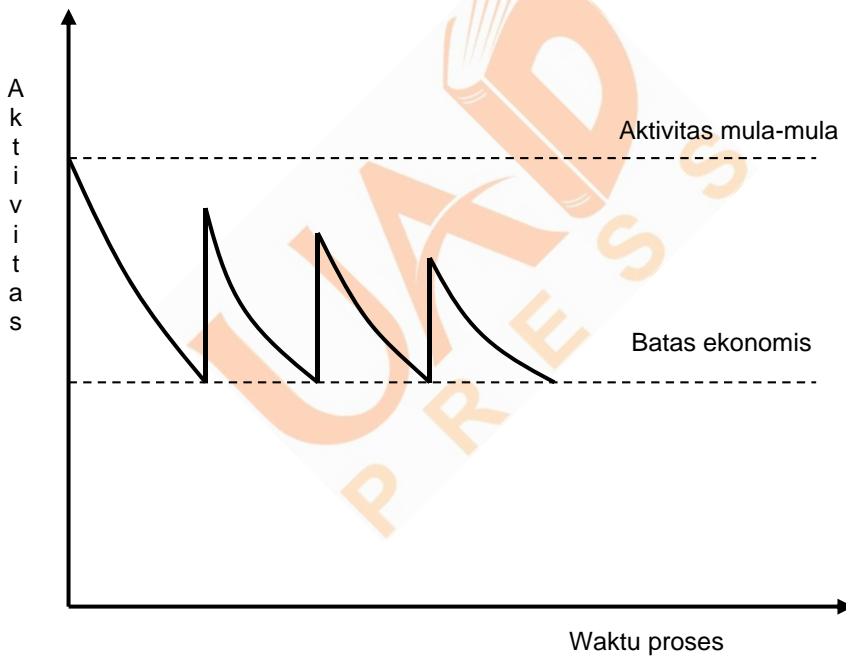
Karbonasi (*coking*) pada katalis dapat dihindarkan dengan cara menaikkan tekanan gas hidrogen atau netralisasi parsial katalis asam dengan promotor. Kokas yang terbentuk dihilangkan dengan regenerasi katalis secara berkala. Dengan cara ini, katalis yang terdeaktivasi dibersihkan dengan membakar lapisan C secara terkendali. Pada industri perengkahan hidrokarbon cair, katalis disirkulasi secara kontinyu antara reaktor dan regenerator, di situ pembakaran berlangsung. Panas dari proses pembakaran digunakan untuk menjaga agar perengkahan katalitik endotermik tetap berada pada suhu proses yang diinginkan.

Deaktivasi katalis akibat proses *sintering* secara umum dapat diatasi dengan melakukan hal-hal sebagai berikut:

- Penambahan zat aditif yang menyetabilkan (promotor) pada komponen aktif atau dispersi ke dalam bahan pengemban (misalnya Ni dapat distabilkan dengan Cr_2O_3)

- Redispersi logam (misalnya penambahan senyawa khlor dalam katalis reformasi Pt/Al₂O₃, yang menyebabkan PtCl₂ teradsorpsi dan terdistribusi dengan baik pada Al₂O₃).

Berdasarkan contoh-contoh proses deaktivasi katalis kita dapat menjelaskan berlangsungnya regenerasi katalis. Aktivitas katalis biasanya mempunyai profil yang tergantung pada waktu sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5.5. Aktivitas katalis berkurang menurut siklus proses dalam kondisi dan tahap kinetika deaktivasi tertentu. Upaya dilakukan untuk memperlambat deaktivasi dengan menyesuaikan parameter dalam reaksi, misalnya menaikkan suhu reaksi dan tekanan pada reaksi hidrogenasi.



Gambar 5.5.
Regenerasi dan Penurunan Aktivitas Katalis

Penurunan aktivitas katalis dapat berlangsung secara bertahap atau dengan sangat cepat. Contohnya adalah perlakuan dengan hidrogen pada nafta, yang dapat mempertahankan waktu penggunaan katalis dalam beberapa tahun, atau perengkahan katalitik, yang menunjukkan deaktivasi

katalis dengan cepat dalam beberapa menit. Jika proses deaktivasi telah melampaui suatu tingkatan konversi atau besaran lain yang ditentukan, maka katalis harus diregenerasi atau diganti dengan katalis baru. Jika tahap regenerasi lebih lanjut secara ekonomi tidak menguntungkan lagi, maka harus dilakukan pergantian katalis lama dengan yang baru.



Latihan Soal Bab 5

1. Jelaskan apa faktor yang memengaruhi deaktivasi katalis?
2. Bagaimana deaktivasi katalis dalam skala industri dapat ditentukan?
3. Katalis berbasis Al_2O_3 biasanya diregenerasi dengan cara pembakaran tumpukan kokas. Apa efek negatif yang dapat terjadi?
4. Pada reaksi cracking cenderung digunakan katalis berbasis zeolit.
 - a. Dengan cara apa terjadinya deaktivasi katalis?
 - b. Bagaimana katalis cracking diregenerasi?



SINTESIS

KATALISIS

BAB 6

Pada bab-bab sebelumnya telah diuraikan berbagai aspek penting yang terkait dengan proses katalisis. Sekarang saatnya kita membahas proses sintesis (pembuatan) dan modifikasi katalis heterogen, termasuk proses heterogenisasi katalis homogen. Topik ini penting dipelajari, mengingat industri pembuatan katalis belum berkembang di Indonesia.

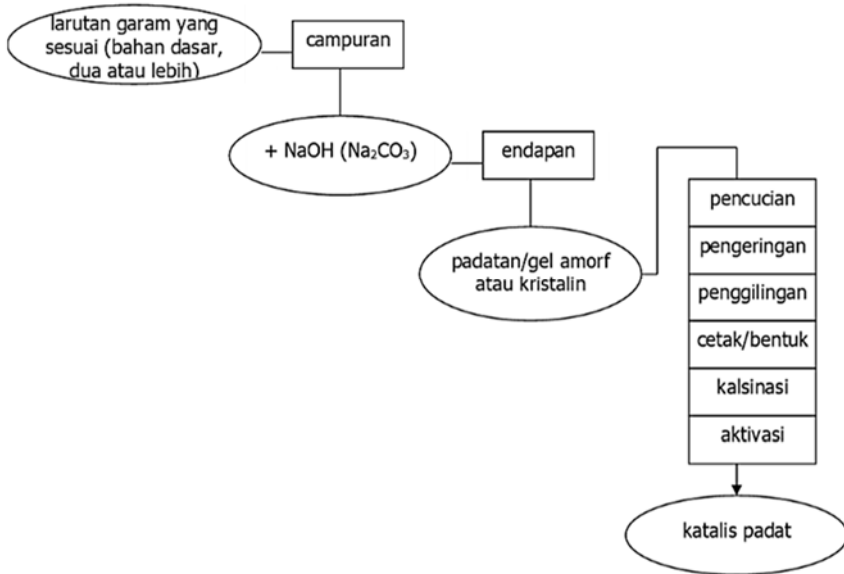
A. Proses Pembuatan Katalis

Katalis digunakan pada industri dalam berbagai bentuk fisik, seperti cincin, bola, tablet, pelet, atau serbuk, dan lain-lain. Ada juga katalis yang berbentuk kolom, seperti katalis yang digunakan dalam mesin knalpot gas buang kendaraan bermotor. Pembuatan katalis heterogen terdiri atas beberapa tahap proses kimia dan fisika. Kondisi yang diatur pada setiap tahapan itu mempunyai pengaruh yang menentukan terhadap sifat-sifat katalis yang dihasilkan. Dengan demikian, katalis harus diproduksi pada kondisi reaksi yang ditentukan dan dikendalikan dengan cermat (Delmon, B., (ed.), 1979).

Karena ketidakmurnian sekecil apapun dapat memengaruhi kinerja katalis, maka kualitas bahan-bahan baku yang digunakan juga harus di-

kontrol dengan ketat. Sampai saat ini pembuatan katalis yang berhasil masih banyak dilakukan dengan metode *trial and error*, belum sepenuhnya berdasarkan pada pengetahuan yang eksak. Banyak pabrik katalis masih mencari *know-how* untuk berhasil memproduksi katalis yang mempunyai aktivitas, selektivitas, dan waktu pakai yang diinginkan.

Berdasarkan bangunan dan cara pembuatan, katalis dapat dibagi menjadi tiga jenis, yaitu **katalis penuh/endapan**, **katalis terimpregnasi**, dan **katalis berlapis**. **Katalis penuh** biasanya dibuat sedemikian, sehingga komponen aktifnya murah. Proses utama dalam pembuatan katalis ini adalah pengendapan secara kimia. Dengan cara pengendapan dapat dibuat berbagai katalis berbasis oksida dan pengemban katalis. Dengan cara seperti itu dua atau beberapa garam larutan (dalam air) yang mengandung komponen penyusun katalis dicampur sampai terjadi reaksi pengendapan dalam bentuk senyawa hidroksida dan karbonat. Pada proses ini terjadi padatan amorf, kristalin atau gel, yang kemudian dicuci dengan hati-hati sampai terbebas dari garam. Tahap selanjutnya meliputi pengeringan, pembentukan/pencetakan, kalsinasi dan aktivasi, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6.1.

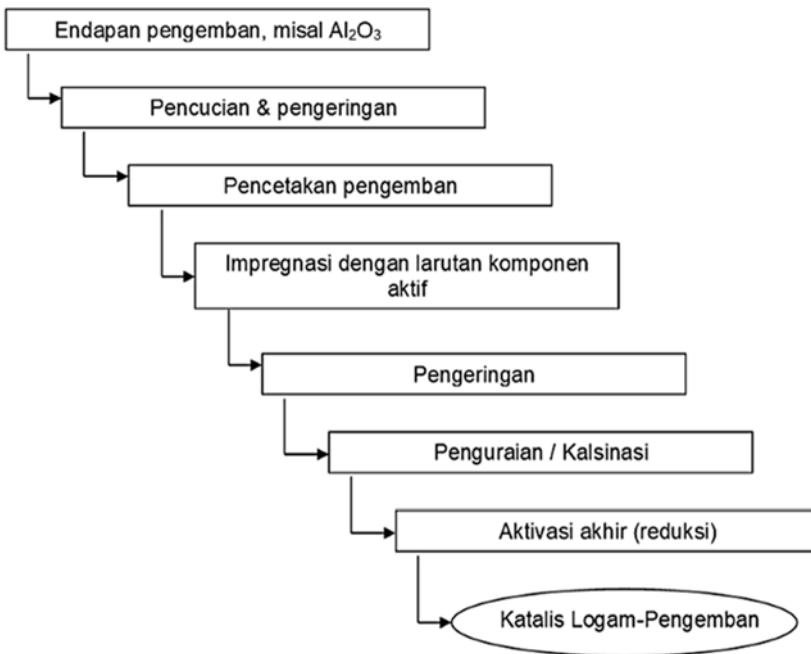


Gambar 6.1.
Skema Pembuatan Katalis Endapan

Kondisi sintesis yang digunakan dapat sangat berpengaruh pada sifat-sifat penting katalis, seperti kristalinitas, ukuran partikel, porositas, dan susunan/struktur katalis. Pembentukan/pencetakan katalis menjadi bentuk tertentu dilakukan dengan cara mengepres serbuk katalis dengan alat yang sesuai, misalnya pengepresan untuk membentuk tablet. Pengaruh bentuk katalis terhadap kestabilan dan kepadatan bentuk katalis tidak dapat diperkirakan dengan pasti. Penggunaan katalis dalam industri harus mempertimbangkan bentuk yang sesuai agar, misalnya, dapat dipasang dalam sebuah reaktor dengan ketinggian 6 – 8 meter dan berfungsi dengan baik. Katalis dalam industri juga harus tahan terhadap suhu yang tinggi dan kadang-kadang berubah-ubah. Contoh khas katalis penuh adalah katalis besi oksida yang digunakan untuk konversi CO pada suhu tinggi (Fe₂O₃ dengan campuran Cr₂O₃). Contoh lain adalah katalis Fe₃O₄ untuk dehidrasi etil benzol menjadi styrol.

Katalis terimpregnasi dibuat dengan metode sintesis yang dikenal dengan impregnasi (*doting/doping*) padatan pembersihan berpori-pori de-

ngan larutan komponen aktif (Kotter, M., dan Riekert, L, 1982; Kotter, M., 1983). Katalis dengan unsur aktif yang mahal, seperti katalis logam emas, biasanya digunakan bersama bahan pengemban. Bahan pengemban yang banyak digunakan adalah Al_2O_3 . Setelah impregnasi, padatan dikeringkan dan melalui pemanasan garam logam terurai menjadi oksida. Skema pada Gambar 6.2. menggambarkan proses impregnasi katalis pada bahan pengemban.



Gambar 6.2.

Proses Pembuatan Katalis Logam-Pengemban Melalui Impregnasi

Pada proses impregnasi juga dapat digunakan komponen aktif yang kurang tahan terhadap panas, seperti anion nitrat, asetat, karbonat, dan hidroksida. Pada proses impregnasi dengan larutan yang berlebihan, bahan pengemban direndam dalam larutan komponen aktif dan diperlakukan pada kondisi yang ditentukan (konsentrasi, pengadukan, suhu, dan waktu). Tergantung pada kondisi proses, komponen aktif dapat terad-

sorpsi secara selektif pada permukaan pengemban atau bahkan masuk ke dalam inti dalam pengemban. Komponen aktif tersebar secara tidak merata.

Untuk mencapai impregnasi yang paling efektif, udara dalam pori-pori pengemban dikeluarkan dengan cara evakuasi atau pengemban dialiri gas tertentu sebelum impregnasi, seperti dengan gas CO_2 atau NH_3 . Setelah impregnasi, katalis dikeringkan dan akhirnya dikalsinasi.

Kalsinasi adalah suatu perlakuan panas dalam atmosfer oksigen pada suhu sekitar setengah lebih tinggi daripada suhu yang akan digunakan dalam uji coba atau penggunaan katalis dalam reaktor. Kalsinasi dapat menyebabkan terjadinya perubahan katalis, misalnya pembentukan komponen baru melalui reaksi padatan, perubahan fasa padatan katalis dari amorf menjadi kristalin, perubahan struktur kristal, perubahan struktur pori-pori, dan sifat-sifat mekanik katalis.

Jika pada proses kalsinasi katalis logam-pengemban terjadi oksida, maka masih harus dilakukan reduksi menjadi bentuk logam. Reduksi dapat dilakukan dengan gas H_2 (diencerkan dengan gas N_2), CO atau dengan bahan reduktor lain seperti uap alkohol. Dalam kondisi tertentu proses reduksi dapat dilakukan langsung dalam reaktor sebelum proses katalisis yang sesungguhnya dimulai. Namun, masalah dapat timbul menyertainya, khususnya pengaturan suhu.

Katalis terimpregnasi mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan katalis penuh yang dibuat dari pengendapan. Struktur pori-pori dan luas permukaan spesifik katalis ditentukan oleh bahan pengemban. Karena bahan pengemban menyediakan hampir semua sifat katalis yang diinginkan, seperti luas permukaan, porositas, bentuk, ukuran partikel, dan stabilitas mekanik, maka katalis impregnasi memengaruhi transfer material dalam proses reaksi terkatalisis (Kotter, M., dan Riekert, L, 1982).

Dalam beberapa kasus, komponen aktif terdistribusi dalam skala molekular di dalam ruang pori-pori. Namun, pada umumnya komponen aktif terdistribusi di dalam pori-pori dalam bentuk kristalit dengan diame-

ter 2 – 200 nm. Distribusi komponen aktif pada bahan pengemban seperti itu tidak hanya berarti bagi perbandingan luas permukaan/volume yang rendah dan dengan demikian meningkatkan penggunaan bahan aktif yang mahal secara lebih baik, tetapi juga mengurangi kemungkinan bahaya terjadinya penggumpalan (*sintering*).

Secara umum, aktivitas katalis mencapai batas nilai tertentu seiring dengan kenaikan tingkat impregnasi. Berdasarkan pertimbangan ekonomi, tingkat impregnasi katalis yang optimal terletak antara 0,05 dan 0,5% untuk logam-logam mulia, sedangkan untuk logam-logam lain antara 5 dan 15%. Contoh katalis terimpregnasi dalam industri antara lain sebagai berikut:

- (a) Katalis Ag (dari larutan garam perak) pada pengemban Al_2O_3 untuk sintesis etilena oksida,
- (b) Katalis Ni (10 – 20%) pada $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ untuk reformasi primer dalam sintesis NH_3 ,
- (c) Katalis HgCl_2 /Karbon aktif untuk sintesis vinil klorida dari asetilena dan HCl.

Katalis berlapis terdiri atas suatu bahan pengemban *inert* yang kompak (umumnya berbentuk bola atau cincin silindris) dan suatu lapisan tipis dari bahan aktif (Gubicza, L., Ujhidy, A., dan Exner, H., 1988: 48). Karena lapisan aktif mempunyai ketebalan hanya 0,1 – 0,3 mm, maka jalur difusi reaktan cukup singkat. Ada beberapa reaksi yang menggunakan katalis heterogen yang harus memperhatikan adanya difusi dalam pori-pori. Hal ini sangat penting bagi reaksi oksidasi selektif, di mana reaksi lanjutan zat hasil antara dapat menurunkan selektivitas dengan drastis. Gejala seperti itu dapat terjadi misalnya pada sintesis akrolen. Perbandingan dua katalis dengan massa aktif yang sama, tetapi dengan ketebalan lapisan yang berbeda menunjukkan bahwa selektivitas produk yang diinginkan pada konversi yang tinggi secara jelas saling berbeda. Untuk melakukan sintesis akrolen yang menguntungkan secara ekonomi ketebalan lapisan aktif harus dioptimalisasi.

Proses pembuatan katalis berlapis yang cukup terkenal adalah impregnasi secara cepat dan terkontrol pada bahan pengemban yang mempunyai daya adsorpsi tinggi. Contoh jenis katalis ini adalah katalis berlapis platina, yang sangat mudah dibuat dengan pelapisan rendah dan dispersi tinggi. Bahan pengemban direndam dalam larutan asam heksakloroplatinat (H_2PtCl_6), yang menghasilkan lapisan teradsorpsi ion $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ pada bagian luar. Adsorpsi H_2PtCl_6 berlangsung sangat cepat, sehingga menentukan laju difusi larutan di dalam pori-pori. Bahan katalis terimpregnasi langsung dikeringkan tanpa dicuci dulu dan dikalsinasi, sehingga terbentuk logam aktif Pt.

Kelebihan sifat katalis berlapis meliputi: jalur perpindahan dan difusi massa lebih singkat, struktur pori-pori tak tergantung pada pengemban, dan perpindahan panas menjadi lebih baik di dalam internal lapisan katalis. Contoh penggunaan katalis berlapis dalam industri antara lain sebagai berikut:

- (a) Reaksi oksidasi selektif, misalnya pembuatan akrolen dari propena atau PSA dari orto-xylena,
- (b) Pembersihan gas buang kendaraan bermotor/mobil,
- (c) Oksidasi selektif benzena menjadi MSA: V/Mo-oksida pada pengemban,
- (d) Peruraian autotermal hidrokarbon pada katalis berlapis $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Sampai pada bagian ini, kita telah mengenal berbagai proses yang berbeda untuk membuat katalis, yang dapat berakibat baik pada sifat-sifat fungsional katalis (aktivitas, selektivitas) maupun pada morfologi katalis. Suatu perkiraan/pra-perhitungan sifat-sifat katalitik tidak mungkin dilakukan mengingat berbagai faktor yang sangat beragam. Perhitungan awal tersebut hanya dapat dilakukan berdasarkan data-data eksperimen kinetika reaksi. Oleh karena itu, dapat dipahami bahwa produksi katalis dalam industri masih dilakukan dengan cara *trial and error* untuk menemukan

teknik yang paling ekonomis, dan belum semua proses dapat dijelaskan secara ilmiah.

B. Imobilisasi Katalis

Sebagaimana telah diketahui bahwa penggunaan katalis homogen dalam industri mempunyai beberapa masalah seperti pemisahan katalis, ikut dalam siklus reaksi, perolehan kembali katalis logam yang berharga/mahal, dan kebanyakan mempunyai waktu pakai yang singkat. Oleh karena itu, sejak 25 tahun terakhir terdapat berbagai riset untuk mengembangkan katalis kompleks logam terheterogenasi, yang ingin menggabungkan kelebihan katalis homogen (khususnya aktivitas dan selektivitas yang tinggi) dengan kelebihan katalis heterogen (kemudahan pemisahan dan perolehan kembali logam berharga). Para ahli berusaha menggabungkan katalis kompleks organo-logam ke dalam bentuk yang tidak terlarut dalam medium reaksi. Hal ini dimungkinkan melalui kungkungan suatu molekul yang sesuai pada polimer organik atau anorganik (bahan pengemban).

Pada uraian selanjutnya kita ingin mengenal metode imobilisasi katalis homogen (katalis terikat pengemban heterogen, atau *hybrid catalyst*) dan juga mempelajari potensi penggunaan kelompok katalis yang sungguh menarik ini (Griebbs, H.R., 1977). Untuk diingat sebelumnya bahwa sampai saat ini tidak ada katalis kompleks logam heterogen yang ideal. Hal ini menunjukkan adanya kelebihan dan kekurangan jenis katalis ini.

Kelebihan:

1. Pemisahan dan perolehan kembali katalis dari aliran produk mudah dilakukan, inilah kelebihan utama dari heterogenasi.
2. Katalis multi-fungsional dapat diperoleh, lebih dari satu komponen aktif dapat terikat pada pengemban.
3. Melalui heterogenasi dimungkinkan untuk menstabilkan katalis tak jenuh koordinatif yang sangat aktif, yang tidak eksis dalam bentuk larutan homogen.

Kekurangan:

1. Katalis terheterogenasi tidak cukup stabil, logam aktif berharga secara kontinyu terlepas dan terbawa keluar bersama produk.
2. Masalah-masalah katalis homogen seperti korosi, pemisahan katalis dan *recycling* tidak dapat dipecahkan dengan memuaskan.
3. Penurunan aktivitas sebanding dengan katalis homogen karena ketidaksesuaian substrat dengan pusat-pusat aktif, efek sterik matriks, ketidaksesuaian antara pelarut dan polimer, dan pemblokiran pusat-pusat aktif.

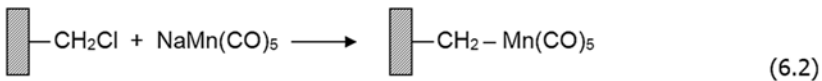
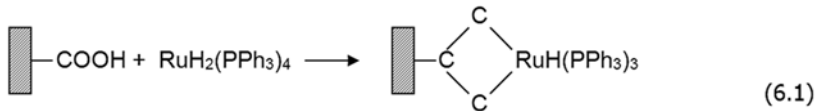
Secara khusus, beberapa katalis diujicoba untuk reaksi dengan menggunakan CO atau alkena. Dengan bantuan reaksi-reaksi tersebut, konversi katalitik dengan logam-logam transisi dapat belangsung dan sifat-sifat katalis terheterogenasi dapat dijelaskan dengan lebih baik. Pada Tabel 6.1. diberikan beberapa contoh reaksi dimaksud. Semua contoh itu menunjukkan bahwa mekanisme reaksi pada katalisis homogen dan heterogen dapat diperbandingkan dalam banyak hal. Perbandingan dengan katalis yang terlarut dan terikat dengan matriks perlu dilakukan dengan hati-hati. Peran pengemban secara praktis adalah ligan yang ada di dalamnya. Paling sedikit sebuah sisi koordinasi pada kompleks katalis hilang dalam siklus katalisis.

Selanjutnya kita akan membahas bagaimana heterogenasi kompleks logam transisi dilakukan. Ada empat dasar penjelasan pengikatan kompleks organologam pada sebuah matriks:

1. Ikatan kimia pada bahan pengemban anorganik atau organik.
2. Terjadinya katalis pengemban logam yang sangat terdispersi.
3. Fisisorpsi pada permukaan bahan pengemban oksida (*Supported Solid Phase Catalyst, SSPC*).
4. Pelarutan dalam cairan yang bertitik beku tinggi, yang teradsorpsi pada bahan pengemban berpori/porous (*Supported Liquid Phase Catalyst, SLPC*).

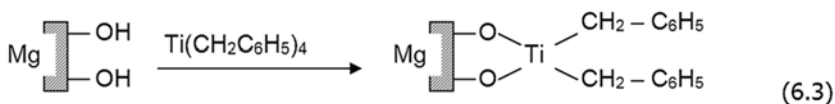
Imobilisasi kompleks organologam pada pengemban anorganik atau organik adalah metode yang paling banyak digunakan. Pada dasarnya bahan pengemban berfungsi sebagai ligan dengan molekul besar, yang dibuat dengan sintesis tertentu. Ikatan yang terjadi dapat inonik atau koordinatif. Tujuan utama proses ini adalah untuk menghubungkan kompleks logam pada permukaan padatan sedemikian rupa agar struktur kimia sejauh mungkin tetap seperti semula. Metode ini dilakukan dengan penggantian sebuah ligan melalui ikatan kimia pada permukaan matriks padatan. Melalui proses ini diharapkan pengemban menyediakan gugus fungsional. Ini berarti bahwa selama proses pembuatan bahan pengemban terjadi gugus fungsional aktif pada permukaannya.

Banyak cara untuk melakukan imobilisasi katalis pada pengemban organik. Di sini hanya diberikan dua contoh pengikatan kompleks organologam sebagai berikut:

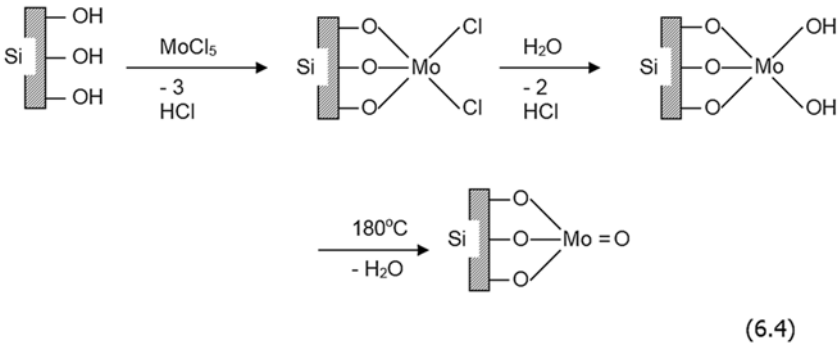


Kekurangan pengemban polimer organik adalah kurang tahan secara mekanik, sifat transfer panas yang rendah, dan ketahanan terhadap suhu yang rendah (maks. 150°C).

Imobilisasi katalis pada bahan pengemban anorganik juga dapat dilakukan dengan berbagai cara. Berikut diberikan contoh yang penting, yaitu perubahan pengemban anorganik dengan gugus hidroksil pada permukaan, yang kemudian direaksikan dengan alkil-logam.

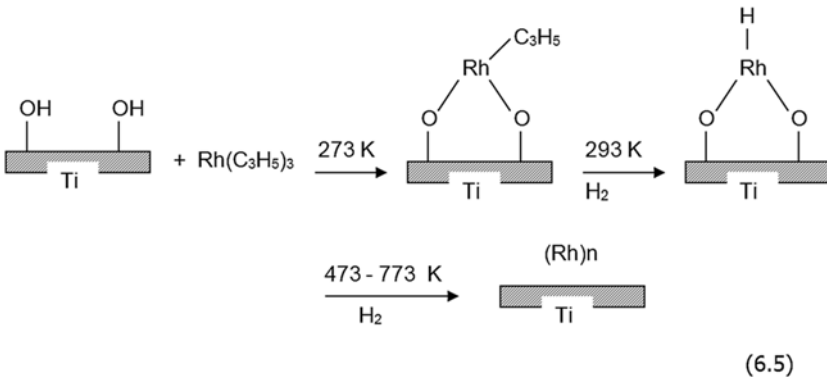


Katalis molibden oksida terimobilisasi adalah katalis yang aktif untuk reaksi oksidasi selektif. Misalnya pada suhu sekitar 500 K methanol dan udara dapat diubah menjadi metil formiat dengan selektivitas 90 – 90%.



Katalis Logam-Pengemban Terdispersi

Metode heterogenasi juga dapat terjadi melalui penguraian senyawa organologam untuk menghasilkan distribusi logam yang baik pada bahan pengemban (*grafted catalyst*). Sebagai contoh, melalui pemanasan senyawa Rh-alil-kompleks pada TiO_2 , setelah terjadi penguraian, dapat dihasilkan katalis yang sangat aktif untuk reaksi hidrogenasi dan hidrogenolisis.



Katalis SSPC

Pada kelompok katalis ini, kompleks organologam ditambahkan melalui fisisorpsi di dalam permukaan internal bahan pengemban berpori-po-

ri. Sebagai contoh, kompleks $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{CO}(\text{PPh}_3)_2$ diadsorpsikan pada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan digunakan sebagai katalis hidrogenasi. Kompleks yang terikat pada padatan pengembangan menunjukkan aktivitas dan selektivitas yang lebih kecil dibandingkan dengan fasa homogen, sehingga penggunaannya menjadi terbatas. Alternatif yang lebih baik adalah katalis *SLPC*.

Katalis *SLPC*

Pada proses ini larutan senyawa kompleks dimasukkan ke dalam permukaan internal bahan pengembangan berpori-pori. Bahan pengembangan umumnya terdiri atas senyawa anorganik seperti silica gel atau chromosorb. Reaksi terjadi dalam film bahan pelarut, dan hasilnya diperoleh melalui difusi. Produk yang terbentuk juga dipisahkan melalui difusi dari bahan pelarut.

Penggunaan katalis *SLPC* biasanya terbatas pada sintesis senyawa-senyawa dengan titik didih rendah. Sintesis senyawa okso dengan katalis *SLPC* telah menjadi perhatian tersendiri. Sebagai contoh adalah reaksi hidroformilasi propena dengan katalis $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ dalam trifenilfosfan cair pada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Bahan baku propena dan C_4 -aldehida berada dalam fasa gas. Katalis ini menunjukkan selektifitas rendah dan adanya masalah difusi. Contoh lain adalah oksidasi asetilena menjadi asetaldehida dengan katalis PdCl_2 dan CuCl_2 pada padatan kieseler dan oksiklorinasi alkena dengan katalis lelehan $\text{CuCl}_2/\text{CuCl}/\text{KCl}$ pada silica gel.

Dari contoh-contoh yang telah diberikan dapat dimengerti bahwa tidak ada metode yang umum dapat digunakan untuk proses heterogenasi yang dapat memecahkan masalah-masalah dalam katalisis. Namun, heterogenasi tersebut telah memberikan cara yang menarik dalam pengembangan katalisis. Heterogenasi juga telah membuka potensi riset katalisis lebih lanjut. Dalam kondisi tertentu sebagian katalis homogen terheterogenasi menunjukkan aktivitas yang tinggi dan kadang-kadang disertai dengan selektivitas yang luar biasa. Serangkaian proses untuk membuat katalis jenis ini, untuk mengetahui struktur yang sebenarnya, dan untuk menjelaskan mekanisme reaksi dalam siklus katalisis, sejauh ini masih da-

lam tahap studi awal. Katalis terheterogenasi lebih cocok digunakan untuk reaksi dengan molekul-molekul kecil (oksidasi, hidrogenasi). Dalam proses imobilisasi katalis ternyata bahan pengemban anorganik lebih baik dibandingkan dengan bahan pengemban organik.



Latihan Soal Bab 6

1. Apa saja sifat-sifat fisika katalis yang dipengaruhi oleh kondisi sintesis?
2. Bandingkan apa kelebihan katalis rendam dibandingkan dengan katalis endapan?
3. Sebutkan material pengemban porous yang dapat digunakan untuk membuat katalis rendam.
4. Apa kelebihan katalis kompleks logam terheterogenasi dibandingkan dengan katalis heterogen?
5. Untuk reaksi apa cocok digunakan katalis pengemban terimpregnasi pada permukaan?
6. Jelaskan cara memproduksi katalis SLP!

APLIKASI KATALISIS

DALAM INDUSTRI

BAB 7

Sebagaimana telah disinggung pada bab pertama buku ini bahwa tidak kurang dari 85% produk industri kimia dihasilkan dengan bantuan katalis. Mengingat laju perkembangan dan banyaknya proses industri kimia yang menggunakan katalis, tidak mungkin semua proses katalitik dalam industri dapat diuraikan. Dalam bab ini diuraikan beberapa contoh aplikasi katalis heterogen yang penting dalam industri.

A. Tinjauan Umum

Dalam industri kimia modern banyak digunakan proses katalisis. Katalis heterogen digunakan secara luas dalam bidang-bidang berikut:

- Produksi bahan-bahan kimia anorganik dan organik
- Pengilangan minyak/petrokimia
- Proses konservasi lingkungan
- Proses perubahan energi

Selanjutnya kita akan membahas secara umum berbagai proses dan kondisi katalisis yang penting dalam industri.

Produksi Bahan Kimia Anorganik (Schmidt, K.H., 1984)

Pembuatan hidrogen dan campuran gas sintesis CO/H₂ dari metana atau hidrokarbon dengan rantai karbon lebih panjang melalui reformasi uap terdiri atas sejumlah tahap reaksi dengan menggunakan berbagai jenis katalis. Sintesis amoniak dan oksidasi SO₂ menjadi SO₃ (proses kontak) adalah reaksi kesetimbangan yang sudah lama dikenal. Dalam proses ini, produk yang diinginkan terpisah dari sistem, sedangkan bahan eduk (bahan baku) yang tidak bereaksi dialirkan kembali dalam siklus reaksi.

Oksidasi amoniak menjadi gas nitrogen adalah suatu proses pada suhu tinggi yang terjadi dengan sangat cepat untuk menghasilkan asam nitrat (proses Ostwald). Proses Claus adalah sebuah proses petrokimia penting untuk memisahkan belerang (S) dari H₂S yang berasal dari proses penghilangan belerang dalam minyak dan gas bumi (*hydrodesulfurization*, *HDS*). Pada proses ini, sepertiga gas H₂S terbakar menjadi SO₂, yang kemudian bereaksi dengan sisa H₂S (lihat Tabel 7.1.).

Tabel 7.1. Katalisis Heterogen Untuk Pembuatan Bahan Kimia Anorganik (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-th ed., 1985, Vol. A 5: 340)

Proses atau produk	Katalis (Komponen utama)	Kondisi
Hydrocracking metana $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	Ni/Al ₂ O ₃	750 – 950°C, 30 – 35 bar
Konversi CO $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	Fe-Cr-oksida Cu-Zn-oksida	350 – 450 °C 140 – 260 °C
Metanasi (SNG) $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Ni/Al ₂ O ₃	500 – 700 °C, 20 – 40 bar
Sintesis amoniak	Fe ₃ O ₄ (K ₂ O, Al ₂ O ₃)	450 – 500 °C, 250 – 400 bar
Oksidasi SO ₂ menjadi SO ₃	V ₂ O ₅ /pengemban	400 – 500 °C
Oksidasi NH ₃ menjadi NO (asam nitrat)	Pt/Rh/pengemban	ca. 900 °C
Proses Claus (Belerang) $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	Bauksit, Al ₂ O ₃	300 - 350 °C

Produksi Bahan Kimia Organik (Emig, G., 1987: 128; Herrmann, W.A., 1991)

Katalis heterogen sangat banyak digunakan dalam proses pembuatan bahan kimia organik. Berbagai proses dapat dikelompokkan menurut jenis reaksi yang terjadi (lihat Tabel 7.2.).

Hidrogenasi katalitik lebih cocok dilakukan dengan katalis logam berbasis Ni, Co, Pd atau Pt. Pada hidrogenasi selektif, produk samping yang tidak diinginkan harus dihindarkan, misalnya terjadinya isomerisasi ikatan rangkap atau isomerisasi cis-trans pada hidrogenasi minyak/lemak). Proses lain yang sangat penting dalam industri adalah hidrogenasi CO menjadi metanol. Dehidrogenasi adalah reaksi sebaliknya dari hidrogenasi. Dalam proses ini banyak digunakan katalis logam oksida atau katalis logam pada suhu lebih rendah, misalnya hidrogenolisis ikatan C – C. Dalam proses oksidasi banyak digunakan katalis heterogen dengan bahan eduk dalam fasa gas. Katalis Ag/pengemban digunakan pada oksidasi etilena menjadi etilena oksida.

Tabel 7.2. Proses Katalisis Heterogen untuk Pembuatan Bahan Organik

(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-th ed., 1985, Vol. A 5:

340)

Proses atau produk	Katalis	Kondisi
<i>Hidrogenasi:</i>		
Sintesis metanol	ZnO-Cr ₂ O ₃	250 – 400°C, 200 – 400 bar
CO + 2H ₂ → CH ₃ OH	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃	230 - 280°C, 60 bar
Pemadatan minyak nabati	Ni/Cu	150 – 200°C, 5 – 15 bar
Benzena menjadi siklo-heksana	Raney-Ni logam mulia	Cair 200 - 225 °C, 50 bar Gas 400 °C, 25 – 30 bar
Aldehid/keton menjadi alkohol	Ni, Cu, Pt	100 - 150 °C, sampai 30 bar
Ester menjadi alkohol	Cu/Cr ₂ O ₃	250 - 300 °C, 250 – 500 bar
Nitril menjadi amina	Co/Ni pada Al ₂ O ₃	100 - 200 °C, 200 – 400 bar
<i>Dehidrogenasi:</i>		
Etil benzene menjadi styrol	Fe ₃ O ₄ (Cr-,K-osida)	500 - 600 °C, 1,4 bar
Butana menjadi butadiena	Cr ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	500 - 600 °C, 1 bar
<i>Oksidasi:</i>		
Etilena menjadi etilena oksida	Ag/pengembangan	200 - 250 °C, 10 – 22 bar
Metanol menjadi formaldehida	Ag kristal	ca. 600°C
Benzena atau Butena menjadi asam maleat anhidrat	V ₂ O ₅ /pengembangan	400 – 450 °C, 1 – 2 bar
o-Xylena atau naftalena	V ₂ O ₅ /TiO ₂	400 – 450 °C, 1,2 bar
menjadi asam ftalat anhidrat	V ₂ O ₅ -K ₂ S ₂ O ₇ /SiO ₂	
Propena menjadi akrolena	Bi-/Mo-osida	350 - 450 °C, 1,5 bar
<i>Ammonoksidasi:</i>		
Propena menjadi akril nitril	Bi-molibdat (U-,Sb-osida)	400 – 450 °C, 10 – 30 bar
Metana menjadi HCN	Pt/Rh-osida	800 – 1400 °C, 1 bar
<i>Oksiklorinasi:</i>		
Vinil klorida dari etilena+ HCl/O ₂	CuCl ₂ /Al ₂ O ₃	200 – 240 °C, 2 – 5 bar
<i>Alkilasi:</i>		
Cumol dari benzene dan propena	H ₃ PO ₄ /SiO ₂	300°C, 40 – 60 bar
Etil benzene dari benzene dan etena	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ atau H ₃ PO ₄ /SiO ₂	300°C, 40 – 60 bar
<i>Reaksi olefin:</i>		
Polimerisasi etena (PE)	Cr ₂ O ₃ /MoO ₃ Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	50 – 150°C, 20 – 80 bar

Pada ammonoksidasi, diperoleh senyawa nitril atau HCN dengan mereaksikan campuran NH_3/O_2 . Proses oksiklorinasi etilena dengan HCl/O_2 digunakan untuk memproduksi vinil klorida. Katalis padat asam banyak digunakan untuk proses alkilasi, tetapi juga untuk reaksi hidrasi, dehidrasi, dan kondensasi. Katalis heterogen juga banyak digunakan dalam reaksi-reaksi olefin, khususnya reaksi metatesis dan polimerisasi.

Tabel 7.3. Proses Katalisis Heterogen dalam Pengilangan Minyak Bumi
(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-th ed., 1985, Vol. A 5: 340)

Proses atau produk	Katalis	Kondisi
Cracking kerosene dan sisa hasil destilasi menjadi bensin	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Zeolit	500 – 550°C, 1 – 20 bar
Hydrocracking vakum destilat menjadi bensin dan bahan bakar lain	$\text{MoO}_3/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pd-zeolit	320 – 420°C, 100 – 200 bar
Hidrodesulfurisasi fraksi minyak bumi	$\text{NiS}/\text{WS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CoS}/\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	300 – 450°C, 100 bar H_2
Reformasi katalitik nafta (bensin dengan bialngan oktana tinggi, aromatik, LPG)	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ atau Bimetal/ Al_2O_3	470 – 530°C, 13 – 40 bar
Isomerisasi alkana pendek atau m-xylol menjadi o/p-xylol	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	400 – 500°C, 20 – 40 bar
Dealkilasi toluene menjadi benzena	$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	500 – 600°C, 20 – 40 bar
Disproporsionasi toluena	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	420 – 550°C, 5 – 30 bar
Oligomerisasi olifen menjadi bensin	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Kieselgur}$ $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Karbon aktif}$	200 – 240°C, 20 – 60 bar

Proses Rafineri/Pengilangan Minyak Bumi

Proses utama dalam industri pengilangan (*rafineri*) minyak bumi disajikan pada Tabel 7.3. Dalam pengolahan minyak bumi banyak diterapkan berbagai proses katalitik untuk menghasilkan produk seperti bensin, minyak diesel/solar, minyak bakar, senyawa aromatik, dan *LPG* dengan jumlah besar dan kualitas yang baik.

Pada proses reformasi, hidrokrekah (*hydrocracking*), dan isomerisasi digunakan katalis bifungsional, yaitu katalis yang mempunyai komponen asam dan logam. Pada proses perengkahan digunakan katalis padat asam, sedangkan pada proses hidrorafinasi untuk memisahkan unsur-unsur S, N dan O dari aliran produk (*hydrofining, hydrotreating*) digunakan katalis logam oksida/-sulfida/pengemban.

Katalis Untuk Konservasi Lingkungan (Engler, B.H., 1991: 298; Fink, K., tt: 416)

Sejak tahun 1940-an katalis pengemban Pt/Al_2O_3 telah digunakan untuk pembersihan gas buangan secara katalitik di USA. Pada tahun 1975 USA mewajibkan semua mobil harus menggunakan katalis untuk membersihkan gas buangannya, yang kemudian juga diikuti oleh Eropa Barat dan Jepang. Katalis yang digunakan dalam proses ini umumnya terdiri dari bahan pengemban monolit yang diimpregnasi dengan Pt atau logam mulia lainnya. Beberapa contoh penggunaan katalis dalam perlindungan lingkungan disajikan pada Tabel 7.4.

Tabel 7.4. Katalisis Heterogen dalam Perlindungan Lingkungan

Proses	Katalis	Kondisi
Pembersihan gas buang mobil (C_nH_m , CO, NO_x)	Pt, Pd, Rh, pada Al_2O_3 , keramik-monolit, oksida logam lantanida sbg promotor	400 – 500°C, dalam waktu singkat sampai 1000°C
Pembersihan asap pabrik (SCR): Penghilangan NO_x dengan NH_3	Ti-, W-, V- oksida pada katalis pengemban	300 - 400°C
Kombinasi denitrifikasi dan desulfurisasi (Proses DESONOX)	Katalis SCR + V_2O_5	maks. 450 °C
Pembakaran katalitik (Pembersihan gas buang untuk kendali emisi)	Logam mulia (Pt/Pd) $LaCeCoO_3$; Oksida dari logam transisi V, W, Cu, Mn, Fe pada pengemban	150 – 400 °C 200 – 700 °C

Proses penting yang telah diterapkan adalah pembersihan gas buang mesin pembangkit listrik, di mana gas NO_x dan amoniak dapat diubah menjadi nitrogen dan air. Pembersihan gas buangan pada industri lain dengan katalis heterogen juga telah mulai diwajibkan di negara-negara maju. Proses pembakaran katalitik dapat memecahkan masalah emisi tanpa disertai bahan berbahaya sekunder. Ada sejumlah contoh penggunaan katalis heterogen untuk pembersihan gas/udara buangan dalam industri kimia, industri tekstil, dan industri percetakan.

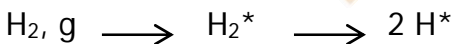
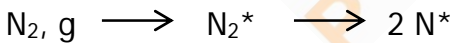
B. Contoh Proses Katalisis dalam Industri

1. Sintesis Amoniak (Ertl, G., 1990: 1.258; Hölderich, W., Schwarzmann, M., dan Mroß, W.D., 1986: 292)

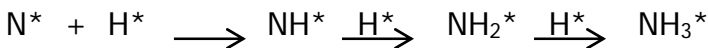
Sintesis amoniak dari nitrogen dan hidrogen merupakan proses yang penting dalam industri kimia. Lebih dari 100 juta ton amoniak per tahun diproduksi di seluruh dunia. Proses sintesis amoniak pertama kali ditemukan oleh Haber dan Bosch pada tahun 1913 dan sampai sekarang masih digunakan dalam industri (Hagen, J., 1987). Atas temuannya ini Haber dan Bosch memperoleh Hadiah Nobel. Proses sintesis amoniak berlangsung pada tekanan tinggi sekitar 300 bar dan suhu mendekati 500°C dengan menggunakan katalis Fe_3O_4 bersama bahan promotor Al_2O_3 , K_2O , dan CaO .

Berdasarkan hasil beberapa riset untuk mempelajari mekanisme sintesis amoniak, diketahui tahap penentu laju reaksi adalah disosiasi molekul nitrogen yang terikat koordinatif pada permukaan katalis. Hidrogen lebih mudah terdisosiasi pada permukaan katalis. Spesies yang teradsorpsi selanjutnya saling berinteraksi, yang secara bertahap membentuk NH_3 dan akhirnya didesorpsi dari permukaan katalis. Secara sederhana reaksi sintesis amoniak mengikuti mekanisme sebagai berikut (Hagen, J., 1987):

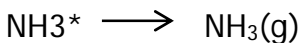
1) Adsorpsi kimia disosiatif reaktan



2) Penggabungan atom-atom teradsorpsi



3) Desorpsi produk



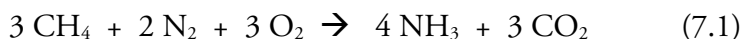
Pada tekanan yang terlalu tinggi, laju reaksi tidak tergantung pada hidrogen dan menjadi orde pertama terhadap nitrogen. Pelapisan permukaan

an katalis oleh atom-atom N^* cukup rendah. Hal ini menunjukkan bahwa adsorpsi disosiatif N_2 merupakan tahap penentu laju reaksi. Pada tekanan hidrogen yang lebih tinggi, orde reaksi juga tidak hanya tergantung pada H_2 , sehingga tahap penentu laju reaksi bergeser ke arah $N^* + H^* \rightarrow NH^*$. Untuk menjelaskan mekanisme reaksi sintesis amoniak telah banyak peneliti katalis bekerja, sejauh ini telah dilakukan uji coba dengan lebih dari 20.000 katalis (Ertl, G., 1990: 1.258). Namun, sampai sekarang tidak berhasil ditemukan jenis katalis yang dapat berfungsi pada suhu kamar.

Aktivitas katalitik ditunjukkan oleh logam-logam, yang relatif terikat lebih kuat dengan N_2 melalui adsorpsi kimia disosiatif, khususnya logam-logam golongan VI, VII, dan VIII dalam sistem periodik unsur (SPU) dengan orbital d sebagian kosong. Logam-logam ini juga dengan cepat mengadsorpsi H_2 dalam jumlah tertentu. Aktivitas katalitik logam transisi meningkat seiring dengan kenaikan panas adsorpsi untuk N_2 sebagai berikut: $Cr > Mn > Fe, Mo > Ru$ dan $W > Re > Os$. Logam lain seperti Li memang lebih aktif untuk pemutusan ikatan $N \equiv N$, tetapi logam nitril yang terbentuk lebih stabil dalam siklus katalisis.

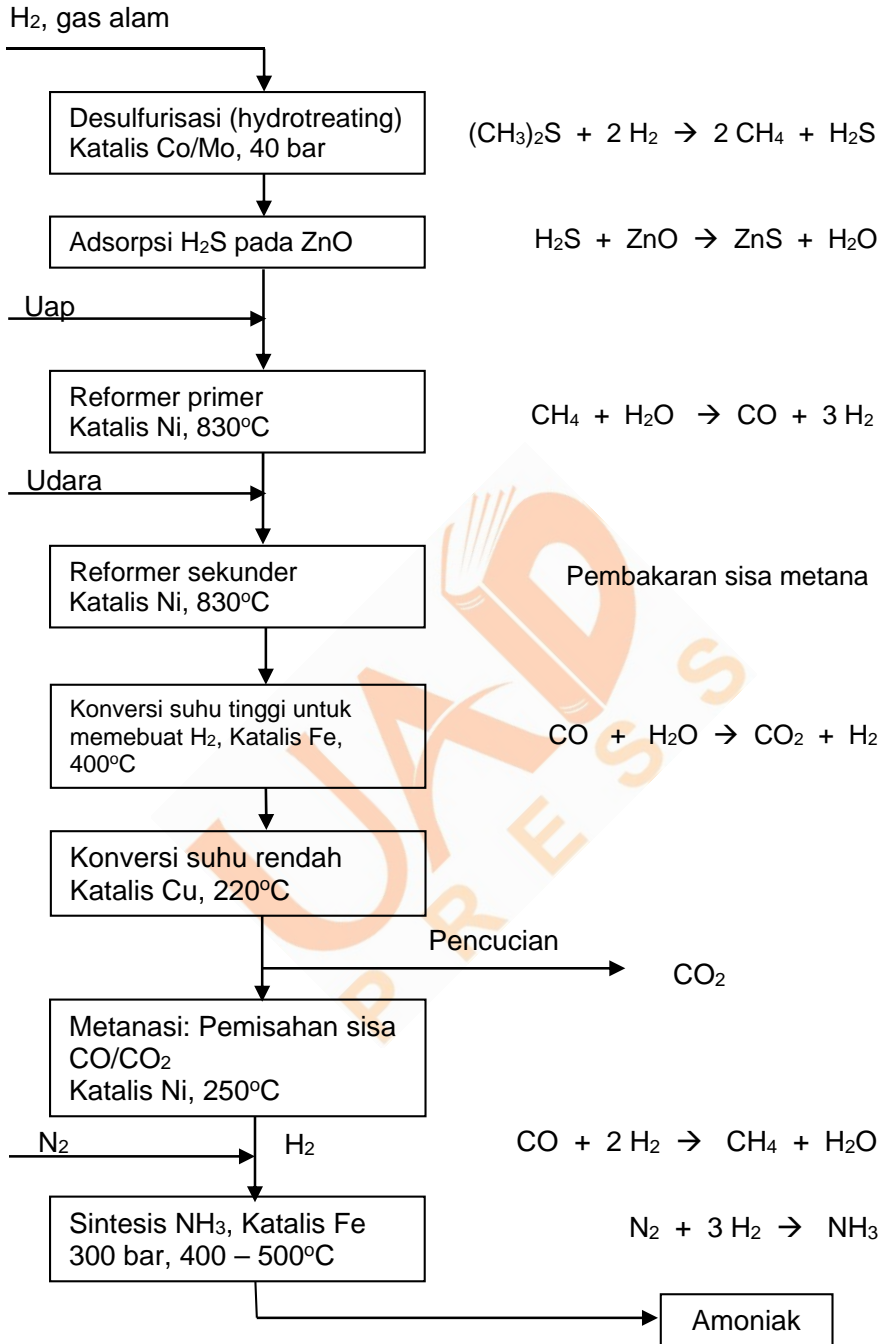
Dengan alasan ekonomi, dalam industri juga digunakan katalis gabungan/luluhan dari besi oksida (60 – 70%) dan Al-, Ca-, Mg- dan K-oksida, yang kemudian dibuat dalam bentuk butiran berukuran 6 – 20 mm. Setelah dilakukan aktivasi melalui reduksi terbentuk kristalit besi dengan sistem pori-pori tertentu dan luas permukaan internal 10 – 20 m^2/g . Sebagian permukaan katalis juga dilapisi oleh promotor oksida.

Industri pembuatan amoniak dari gas alam (gas bumi) dilakukan melalui delapan tahap katalisis, yang berarti ada delapan katalis berbeda yang digunakan Hölderich, W., Schwarzmann, M., dan Mroß, W.D., 1986: 292. Persamaan reaksi total (7.1) dapat dituliskan sebagai berikut:



Masing-masing tahap dalam proses sintesis amoniak secara rinci disajikan pada Gambar 7.1.

KATALIS DALAM INDUSTRI KIMIA



Gambar 7.1.

Skema Proses Sintesis Amoniak dari Gas Alam

Energi termodinamik yang diperlukan untuk sintesis amoniak adalah 2.10^7 kJ/ton NH_3 , energi yang sangat besar yang harus disediakan untuk proses sintesis amoniak. Untuk proses industri amoniak dari gas alam pada saat ini dibutuhkan energi sebesar 3.10^7 kJ/ton NH_3 , sekitar 1,5 kali lebih besar daripada kebutuhan energi teoritik minimum. Saat ini sebagian besar kebutuhan energi dapat dicukupi dengan cara memanfaatkan kembali panas yang timbul selama proses berlangsung. Dalam pabrik amoniak modern dapat dihasilkan amoniak sampai dengan 2.000 ton per hari.

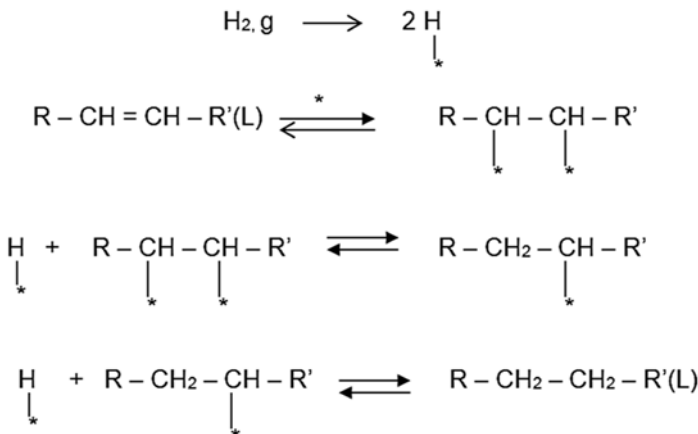
2. Hidrogenasi (Augustine, R.L., 1985; Cervený, L. (ed.), 1986)

Seiring dengan semakin mahalnya harga minyak bumi, akhir-akhir ini ada kecenderungan untuk menggunakan bahan baku yang dapat diperbarui (*renewable raw material*). Lemak (trigliserida) kini semakin banyak digunakan sebagai bahan baku dalam industri kimia. Dalam hal ini, lemak dioksidasi, dihidrogenasi, dan diaminasi untuk menghilangkan gugus fungsi yang tidak diinginkan, untuk memperpendek panjang rantai karbon atau untuk menyisipkan gugus fungsi lainnya. Banyak tahap dalam proses tersebut berlangsung dengan bantuan katalis dan dengan alasan ekonomi harus dilakukan pada suhu dan tekanan yang rendah, untuk mencapai selektivitas yang tinggi (Bröcker, F.J., Kaempfer, K., 1975: 513; Godfrey, J.A., Searles, R.A., 1981: 1.271).

Sebuah proses yang sangat penting dalam industri bahan pangan adalah pemadatan minyak nabati, misalnya pembuatan margarin dengan cara hidrogenasi ikatan rangkap dalam minyak. Proses ini menghasilkan minyak yang dipadatkan, yang mempunyai ketahanan terhadap oksidasi (ketengikan). Tujuan utama proses ini adalah untuk mengeliminir sejauh mungkin asam linolenat (tiga ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$) dan menurunkan secara drastis kandungan asam linoleat (dua ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$), tanpa diikuti dengan hidrogenasi yang terlalu kuat asam minyak (satu ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$) menjadi asam stearat jenuh.

Hidrogenasi terjadi pada tekanan hidrogen sekitar 3 bar dengan katalis Ni/pengemban-SiO₂ tersuspensi dalam fasa cair pada suhu 200 – 210°C. Biasanya proses berlangsung secara diskontinyu. Reaksi diakhiri dengan cara menghentikan aliran hidrogen dan penurunan suhu pada sekitar 100°C.

Kekuatan adsorpsi pada katalis menurun dengan kenaikan derajat kejenuhan. Ini berarti bahwa bagian rantai yang tidak jenuh lebih kuat dihidrogenasi. Biasanya laju reaksi hidrogenasi mengikuti order nol terhadap konsentrasi minyak dan order pertama terhadap tekanan hidrogen. Hal itu menunjukkan bahwa sebagian besar permukaan katalis Ni diliputi oleh molekul-molekul tidak jenuh, sedangkan hidrogen teradsorpsi lebih lemah. Mekanisme reaksi dalam bentuk yang sangat disederhanakan disajikan pada Gambar 7.2. Tahap terakhir pada mekanisme reaksi ini merupakan tahap penentu laju reaksi.



Gambar 7.2.

Tahap Reaksi Hidrogenasi Lemak (Campbell, I.M., 1988)

Trigliserida dengan banyak ikatan rangkap dapat dihidrogenasi secara sangat selektif dengan katalis tembaga, tetapi sisa Cu tercampur dalam produk margarin, sehingga Cu tidak dipilih sebagai katalis dalam proses tersebut. Pabrik dengan kapasitas 15 ton minyak dapat memproduksi 90 ton margarin per hari.

Katalis logam mulia juga semakin banyak digunakan dalam proses pengolahan minyak dan lemak, karena lebih sedikit hambatan untuk mengurangi gugus fungsi. Sebagai contoh, katalis logam paladium (Pd) lebih dipilih untuk hidrogenasi minyak kedelai menjadi minyak makan. Dalam proses ini kadar asam linolenat harus diturunkan sampai di bawah 2%, tanpa terjadi hidrogenasi asam-asam lemak lainnya. Meskipun mempunyai luas permukaan logam lebih kecil, katalis jenis ini paling cocok digunakan, karena logam itu lebih sesuai dengan ukuran molekul trigliserida. Katalis Pd menunjukkan aktivitas yang tinggi dan juga lebih mudah dipisahkan dari produk. Harga logam mulia yang mahal disiasati dengan cara menggunakan konsentrasi logam yang lebih rendah. Jika untuk hidrogenasi minyak biasa digunakan sekitar 0,04% katalis Ni, maka dengan katalis Pd cukup digunakan kurang dari 0,005% (Emig, G., 1987: 128).

Proses yang juga penting dalam industri adalah pembuatan bahan-bahan berbasis lemak, seperti asam lemak, metil ester asam lemak, alkohol lemak, dan gliserin. Ada beberapa pabrik pengolah lemak dan minyak dengan kapasitas 1 juta ton, tersebar di seluruh dunia. Pada hampir semua proses pengolahan kimia lemak digunakan katalis heterogen.

Akhir-akhir ini, telah berhasil dikembangkan katalis yang memungkinkan untuk menghidrogenasi lemak langsung menjadi alkohol melalui proses satu tahap. Secara bersamaan terjadi transesterifikasi lemak. Di samping minyak kelapa dan inti sawit yang berharga tinggi, saat ini juga dapat dilakukan hidrogenasi lemak dan minyak yang lebih murah dan mengandung banyak asam lemak. Dalam proses ini digunakan katalis baru Cu/Cr-spinel yang tahan terhadap asam.

3. Pembuatan Bahan-Bahan Kimia Murni (Godfrey, J.A., Searles, R.A., 1981: 1.271; Guisnet, (ed.), 1991)

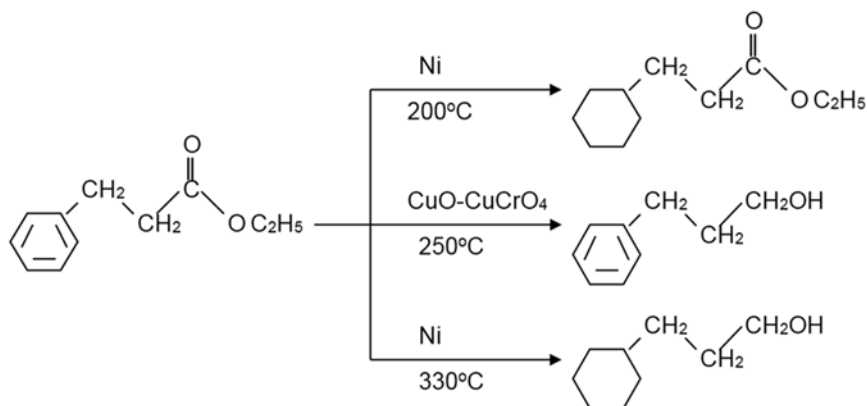
Banyak produk kimia seperti farmasitika, bahan pewarna, bahan tambahan makanan, kosmetika, vitamin, dan bahan fotokimia dikelompokkan sebagai bahan kimia murni. Sangat banyak produk kimia atau produk

antara diproduksi melalui proses hidrogenasi pada kondisi biasa. Pada uraian ini hanya akan diberikan beberapa prinsip umum proses yang terjadi.

Bahan baku yang digunakan kadang-kadang mempunyai struktur kompleks, berat molekul besar, dan rentan terhadap suhu. Atas dasar itu kebanyakan bahan kimia tersebut dihidrogenasi dalam bentuk larutan. Proses yang dipilih dapat proses suspensi dengan katalis berbentuk serbuk atau konversi dengan katalis pada unggun tetap (*fest bed*). Umumnya proses ini perlu mempertimbangkan pengendalian difusi.

Hidrogenasi ikatan rangkap adalah reaksi yang terpenting untuk produksi bahan kimia murni (Anderson, J.B.F., Griffin, K.G., dan Richards, R.E., 1989: 40). Karena bahan baku biasanya mempunyai beberapa gugus aktif, hidrogenasi dapat memberikan berbagai produk, dan hanya satu produk di antaranya yang diinginkan. Pemilihan semua parameter eksperimen seperti jenis/jumlah katalis, bahan pelarut, suhu, tekanan, pencampuran (laju alir), dan lain-lain perlu dilakukan dengan cermat.

Reaktivitas beberapa gugus tidak jenuh berbeda sedemikian rupa, sehingga hidrogenasi selektif lebih mudah terjadi. Sebagai contoh, biasanya cincin benzena tidak mudah dihidrogenasi, tetapi banyak reaksi selektif dapat terjadi, seperti stirena menjadi etil benzena, nitro benzena menjadi anilin, benzaldehida menjadi benzil alkohol, dan benzonitril menjadi benzil amina. Di sisi lain, cincin aromatik juga dapat dihidrogenasi dengan baik menggunakan katalis khusus, sebagaimana ditunjukkan pada hidrogenasi ester dengan berbagai katalis (Gambar 7.3.).



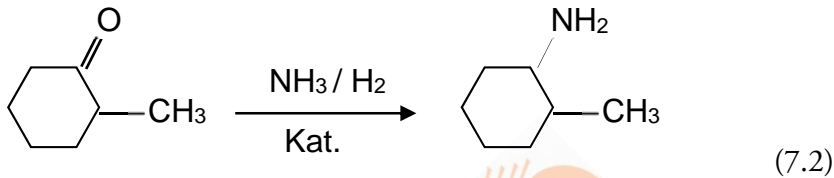
Gambar 7.3.
Hidrogenasi Selektif Ester

Yang terpenting adalah pemilihan katalis yang tepat. Meskipun dalam praktik sering digunakan katalis Raney-Nikel, tetapi dengan katalis logam mulia golongan transisi VIII reaksi dapat berlangsung pada kondisi reaksi yang lebih rendah. Katalis paladium (Pd) yang lebih murah paling banyak digunakan, yang dapat membantu terjadinya hidrogenasi senyawa cincin aromatik pada suhu kamar dan tekanan yang dinaikkan.

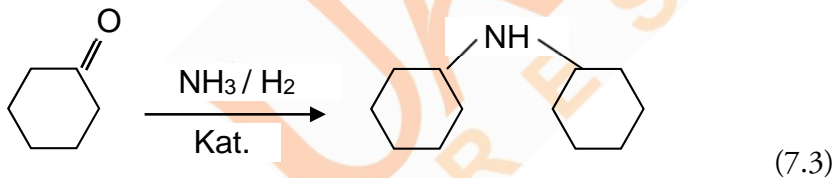
Pemilihan pelarut yang sesuai lebih banyak didasarkan pada pengalaman empirik. Bahan pelarut netral biasanya digunakan, seperti metanol, etanol, heksana, dan siklo heksana. Namun perlu diingat bahwa kelarutan hidrogen dalam hidrikarbon lebih rendah daripada dalam alkohol, sehingga reaksi juga dipengaruhi oleh kendali difusi. Pelarut asam seperti asam asetat lebih bagus, jika hasil reaksi yang diharapkan berupa senyawa basa nitrogen, yang akan teradsorpsi dengan kuat pada katalis. Sebaliknya, pelarut basa disarankan jika yang diharapkan produk asam.

Pemilihan katalis akan menjadi problematis, jika dalam reaksi mungkin terjadi reaksi hidrogenolisis pada produk antara atau pada gugus fungsi lain dalam molekul. Gugus-gugus fungsi seperti hidroksil, alkoksi, dan halida pada cincin aromatik dapat terlepas melalui hidrogenolisis. Pemilihan katalis yang paling baik hanya dapat didasarkan pada hasil eksperimen.

Kadang-kadang juga dapat terjadi kejutan-kejutan dalam reaksi-reaksi terkatalisis. Contoh menarik adalah aminasi reduktif aldehida atau keton. Senyawa keton bereaksi dengan amina primer/sekunder atau amoniak dengan adanya hidrogen dan katalis yang sesuai (misal Pd) menjadi amina yang baru. Reaksi 2-metil siklo heksanon memberikan amina 2-metil sikloheksil amina menurut persamaan 7.2.

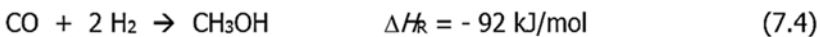


Sebaliknya pada kondisi yang sama, reaksi sikloheksanon yang tidak ter-substitusi memberikan disikloheksil amina (persamaan 7.3). Alasan mengapa terjadi perbedaan itu belum begitu jelas.



4. Sintesis Metanol (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-th ed., 1985, Vol. A 5: 340; Campbell, I.M., 1988)

Sintesis metanol dari CO dan H₂ ditemukan pada awal abad ke-20. Campuran CO/H₂ dikenal sebagai gas sintesis (*syn-gas*). Reaksi sintesis metanol secara sederhana ditunjukkan pada persamaan 7.4:



Dalam industri metanol, diterapkan proses sintesis bertekanan tinggi dengan katalis ZnO-Cr₂O₃ pada tekanan 250 – 350 bar dan suhu 350 –

400 °C. Penggunaan katalis yang lebih aktif berbasis tembaga memungkinkan sintesis dilakukan pada tekanan 50 – 100 bar dan suhu lebih rendah. Dengan begitu nilai ekonomi proses sintesis metanol dapat ditingkatkan. Pada pertengahan tahun 60-an telah berhasil dikembangkan proses sintesis metanol pada tekanan rendah.

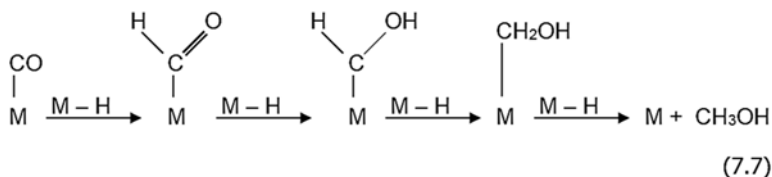
Selanjutnya, mari kita perhatikan mekanisme reaksi sintesis metanol (Kotowski, W., Bekier, H, 1992: 163). Pada tahun 1962, telah ditemukan pengaruh CO₂ teraktivasi dalam gas sintesis. Dengan menggunakan gas rengkah (*cracking-gas*, CO₂ + 3 H₂) dari gas alam yang kaya metana, gas sintesis bercampur dengan CO₂, sehingga lebih banyak gas H₂ diperlukan daripada CO sebagaimana persamaan 7.5.



Selanjutnya terjadi reaksi samping sebagaimana persamaan 7.6:

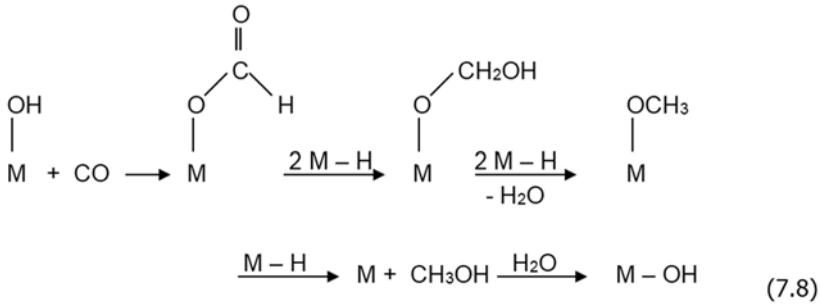


Pertanyaan dari mana sumber C yang sebenarnya dalam sintesis metanol belum dapat dijawab. Pada dasarnya ada dua mekanisme yang diusulkan untuk menjelaskan pembentukan metanol pada katalis heterogen logam oksida (M).



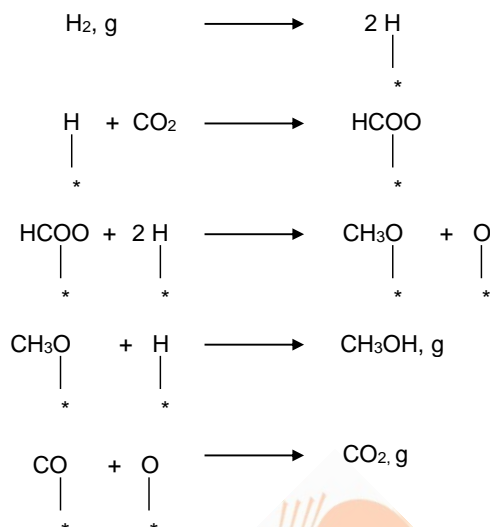
Pada mekanisme pertama (persamaan 7.7) CO yang teradsorpsi pada pusat aktif Cu pada permukaan katalis bereaksi dengan H₂ yang teradsorpsi disosiatif melalui beberapa tahap menjadi metanol. Pada mekanis-

me kedua (persamaan 7.8), tahap pertama adalah reaksi penyisipan CO ke dalam gugus OH permukaan dengan membentuk formiat. Tahap selanjutnya adalah tahap hidrogenasi lanjutan dan dehidrasi menjadi gugus metoksi dan kemudian pembentukan metanol.



Pada mekanisme terakhir, zat antara terikat melalui oksigen pada permukaan. Untuk mendukung mekanisme kedua tersebut digunakan pengetahuan bahwa CO membentuk ion formiat dengan hidroksida dari basa kuat seperti NaOH. Katalis yang digunakan adalah ZnO yang bersifat basa kuat.

Riset terbaru dengan campuran CO/CO₂/H₂ menunjukkan bahwa tembaga yang tersebar pada permukaan katalis adalah katalis aktif dan ZnO bukan katalis penting dalam industri. Peran kunci dimiliki CO₂ sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 7.4. Semua tahap reaksi terjadi pada permukaan Cu. Hidrogenolisis formiat terbukti terjadi pada permukaan Cu. Molekul CO berperan untuk memisahkan atom-atom oksigen terikat dari permukaan katalis dengan pembentukan CO₂, yang selanjutnya bereaksi sebagai reaktan primer yang sebenarnya. Contoh ini kembali menunjukkan bahwa penyusunan mekanisme reaksi tidak mungkin hanya dikembangkan dari tahap-tahap reaksi kimia yang masuk akal.



Gambar 7.4.

Mekanisme Reaksi Sintesis Metanol

Untuk sintesis metanol, sebagaimana juga untuk sintesis amoniak, digunakan proses siklik. Kuatnya ketergantungan keseimbangan metanol sebagaimana juga semakin banyaknya reaksi-reaksi sampingan seiring kenaikan suhu mengharuskan penurunan suhu yang cepat maupun pendinginan melalui pengaliran gas segar. Biasanya digunakan sebagian CO yang terkonversi dalam kisaran 15 – 18% dan mengalirkan kembali gas sintesis yang tidak terkonversi ke dalam siklus. Untuk menurunkan panas dan dengan demikian dapat menjaga suhu pada katalis tetap terkendali digunakan jenis reaktor tertentu yang telah dikembangkan dalam industri. Kapasitas katalis dalam reaktor besar saat ini mencapai sebesar 1,3 – 1,5 kh metanol $\text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$, yang berarti bahwa kapasitas produksi sebuah pabrik besar dapat mencapai sampai 1 juta ton per tahun. Dengan demikian dapat dipahami, bahwa metanol sebagai bahan dasar kimia dan energi adalah produk kunci industri *C₁-chemistry*.

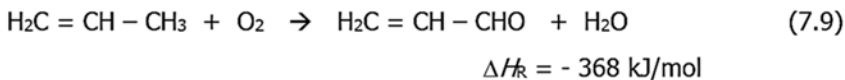
5. Oksidasi Selektif Propena (Herrmann, W.A., 1991; Emig, G., 1977: 865)

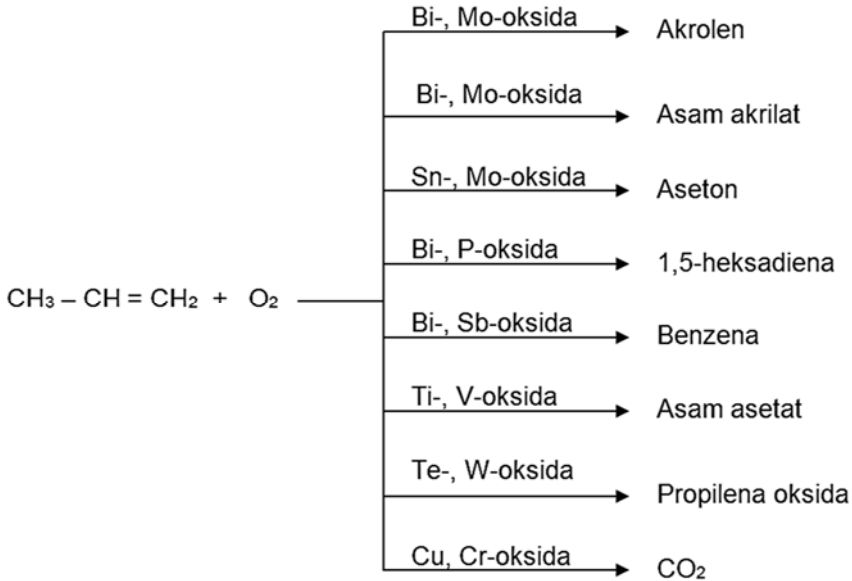
Oksidasi fasa gas hidrokarbon tidak jenuh dengan katalisis heterogen termasuk proses yang dilakukan pada industri besar. Proses yang terkenal adalah:

- Oksidasi etena menjadi etilena oksida
- Oksidasi propena menjadi akrolen atau ammonoksidasi menjadi akril nitril
- Oksidasi n-butana atau butena atau benzena menjadi asam butirat anhidrat
- Oksidasi orto xylol menjadi asam ftalat anhidrat

Agar bernilai ekonomi, semua proses tersebut harus menghasilkan selektivitas paling sedikit 60%. Pada dekade terakhir ini telah berhasil dikembangkan modifikasi katalis oksidasi secara teknik, yang dapat menunjukkan selektivitas lebih dari 90%. Berbagai peluang pengembangan dalam bidang oksidasi selektif juga masih menarik bagi para ahli kimia dan teknik kimia (Emig, G., 1977: 865). Selanjutnya, kita akan membahas oksidasi propena dan ammonoksidasi, yang terjadi dengan mekanisme reaksi yang hampir sama.

Dalam oksidasi propena digunakan katalis logam oksida, yang menghasilkan berbagai produk yang berbeda, tergantung katalis yang digunakan sebagaimana disajikan pada Gambar 7.5. Reaksi oksidasi katalitik propena cenderung lebih banyak menghasilkan akrolen sesuai persamaan 7.9.



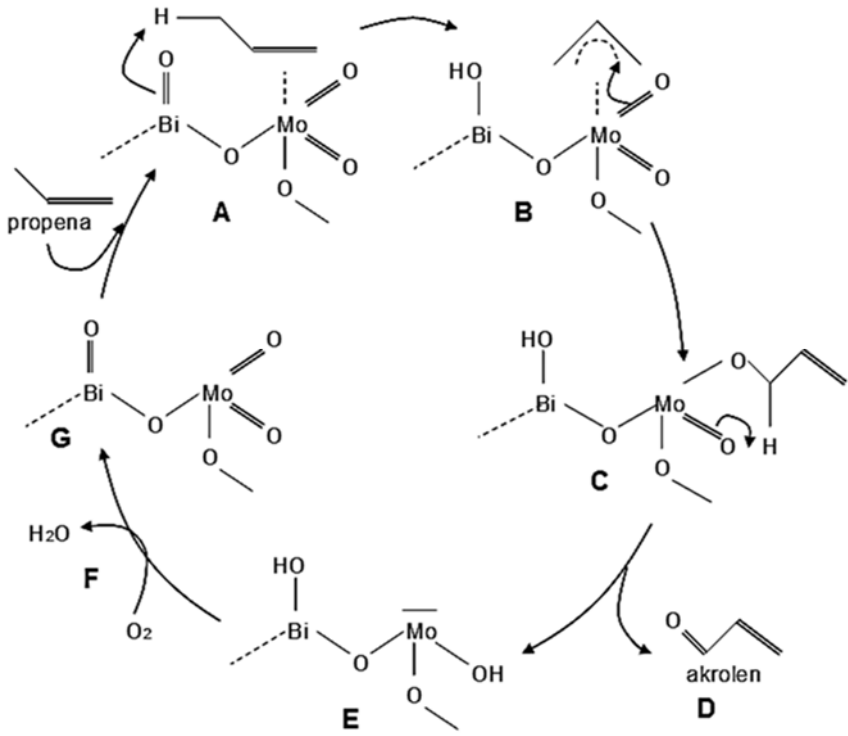


Gambar 7.5.
Oksidasi Propena pada Berbagai Katalis

Sebagai hasil samping terbentuk CO_2 , asetaldehida, dan asam akrilat. Dalam industri telah digunakan katalis bimetalik yang ditemukan oleh Standard Oil of Ohio (SOHIO), yaitu bismut molibdat dan bismut fosfatomolibdat. Propena dioksidasi dalam reaktor unggun tetap (*fixed bed reactor*) dengan katalis $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ pada suhu $300 - 400^\circ\text{C}$ dan tekanan $1 - 2$ bar, yang memungkinkan tahap pendinginan reaksi yang eksotermik tersebut (Herrmann, W.A., 1991).

Mekanisme reaksi oksidasi propena dijelaskan dengan sebuah proses siklik (Mroß, W.D., 1985: 423), sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 7.6. Menurut skema mekanisme reaksi ini, propena dan oksigen tidak bereaksi secara langsung, tetapi propena terlebih dulu membentuk kompleks- π (A) dengan pusat Mo pada bismut molibdat. Melalui penarikan atom H pada Bi-oxo-oksigen terbentuk gugus hidroksil dan menghasilkan kompleks alil- π pada Mo (B), disertai aliran sebuah elektron ke dalam kisi/kerangka. Melalui transfer O pada propena terbentuk ikatan

Mo-alil, dan melalui penarikan H selanjutnya pada atom Mo yang sama terbentuklah akrolen, yang didesorpsikan dari permukaan katalis dalam tahap D.



Gambar 7.6.

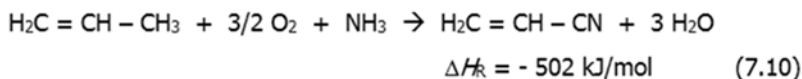
Mekanisme Oksidasi Propena Menjadi Akrolen pada Katalis Bi/Mo (Mroß, W.D., 1985: 423)

Pada tahap ini, tiga elektron mengalir ke dalam kisi, sehingga kembali pada bismut molibdat yang kekurangan oksigen dengan gugus hidroksil (E). Spesies itu bereaksi dengan molekul oksigen dari udara disertai dengan pelepasan air (F) menjadi katalis seperti semula (G). Pada reoksidasi katalis, sebuah molekul O₂ dengan empat elektron yang tersedia pada kisi tereduksi menjadi ion O²⁻. Ion-ion ini terdifusi ke dalam kisi yang kosong.

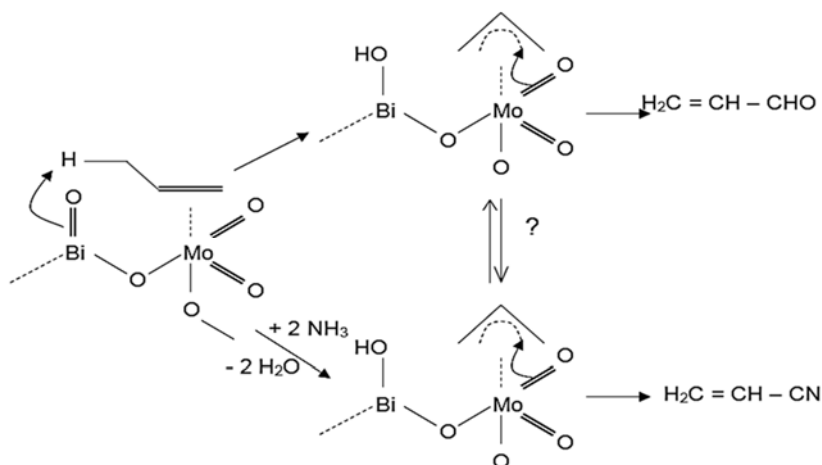
Bagaimana hasil samping oksidasi dapat dijelaskan? Kita dapat asumsikan, bahwa kompleks Mo-alil pada atom Mo pada tahap B terpecah

menjadi gugus C₂ dan C₁, yang selanjutnya menghasilkan asetaldehida dan CO₂ (diduga melalui zat antara formaldehida). CO₂ juga dapat terjadi melalui oksidasi sempurna propena.

Proses SOHIO yang sebenarnya juga dapat berlaku pada ammonoksidasi propena menjadi akril nitril, yang berlangsung sangat eksotermik menurut persamaan reaksi 7.10.



Dalam proses ini gugus metil yang teraktivasi diubah menjadi nitril. Pada proses SOHIO propena dan amoniak dalam perbandingan stoikiometrik sama dalam oksigen yang berlebihan direaksikan dalam reaktor siklik pada suhu 450°C dan tekanan 1 – 2 bar. Katalis yang saat ini banyak digunakan mengandung logam-logam utama polivalen (Bi²⁺, Sb³⁺, Te⁴⁺), molibdan, dan sebuah komponen redoks (Fe^{2+/3+}, Ce^{3+/4+}, U^{5+/6+}). Semua katalis dalam bentuk matriks oksida padat. Namun, pada umumnya dalam banyak eksperimen dasar digunakan katalis standar bismut molibdat yang dapat dirumuskan secara sederhana sebagai Bi₂O₃.*n*MoO₃ [20].

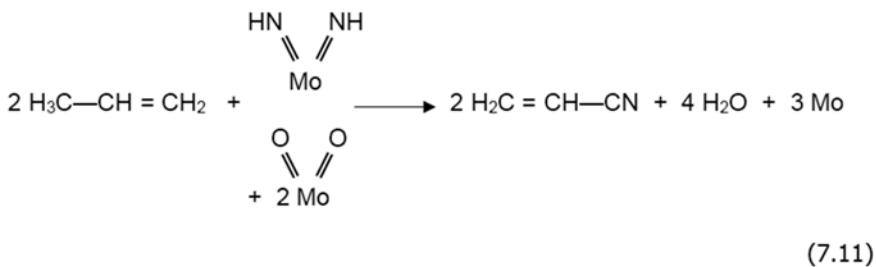


Gambar 7.7.

Mekanisme Reaksi Ammonoksidasi Propena (Herrmann, W.A., 1991)

Selain pengaruh oksidasi propena dan regenerasibitas dengan oksigen dari udara, katalis juga harus mempengaruhi aktivasi amoniak. Meskipun sudah banyak temuan eksperimental, tetapi mekanisme ammonoksidasi sejauh ini masih spekulatif. Menurut salah satu mekanisme reaksi yang diusulkan sebagaimana Gambar 7.7, gugus Bi-O menarik hidrogen dari metil dalam propena, yang diikuti dengan pembentukan kompleks alil- π pada logam Mo. Oksidasi alil yang sebenarnya dan juga aktivasi NH_3 terjadi pada sisi molibdat. Dari gugus Mo-okso dan amoniak terbentuk gugus Mo-imino parsial, yang menyebabkan pembentukan ikatan C–N menjadi akril nitril.

Berdasarkan pengukuran selektivitas dengan impuls NH_3 dapat dinyatakan persamaan stoikiometri ammonoksidasi propena menjadi akril nitril sebagai berikut:

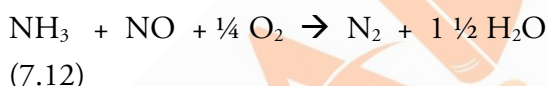


Selektivitas akril nitril dalam proses industri mencapai lebih dari 70%. Sebagai produk samping dihasilkan asetonitril, asam sianida, CO_2 , akrolen, dan asetaldehida. Setelah pencucian dengan air, akril nitril didestilasi beberapa kali sehingga dihasilkan kemurnian lebih dari 99%. Produk samping asetonitril (3 – 4%) dapat diisolasi, tetapi biasanya dibakar. HCN yang terjadi adalah sekitar 15%. Proses SOHIO untuk ammonoksidasi dikembangkan sejak tahun 1957. Kapasitas produksi akril nitril, produk terpenting dari propena, adalah sekitar 4 juta ton per tahun. Dari proses ammonoksidasi dapat dihasilkan berbagai produk seperti metakril nitril dari iso-butena, asam sianida dari metana, ftalodinitril dari orto-xylol, dan nikotin nitril dari beta-pikolin.

6. Reduksi Katalitik Selektif Nitrogen Oksida (Hagen, J., 1987)

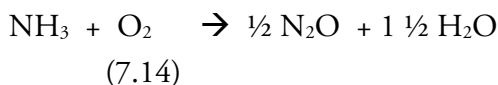
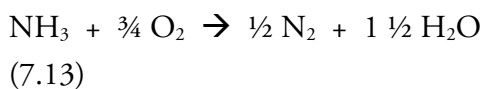
Reduksi katalitik selektif (*selective catalytic reduction/SCR*, proses DENOX) adalah reduksi nitrogen oksida NO dan NO₂ (NO_x) melalui amoniak dengan adanya oksigen menjadi molekul nitrogen N₂. Proses SCR telah diterapkan sejak tahun 70-an dalam industri untuk penanganan secara katalitik limbah asap buangan pabrik pembangkit listrik dan kebakaran. Dalam pembangkit listrik dengan bahan bakar batu bara dengan kapasitas 300 MW berlaku aturan nilai ambang batas NO_x sebesar 200 mg/m³.

Nilai ambang batas NO_x yang rendah itu hanya dapat dipertahankan dengan kebijakan sekunder, yaitu pengolahan limbah. Oksigen (3 – 12%) yang terkandung dalam asam buangan ikut bereaksi, sebagaimana ditunjukkan pada persamaan 7.11 untuk NO.



Reaksi tersebut menunjukkan bahwa dengan adanya O₂ berlebihan NO bereaksi dengan NH₃ dalam jumlah mol yang setara menjadi N₂ dan H₂O.

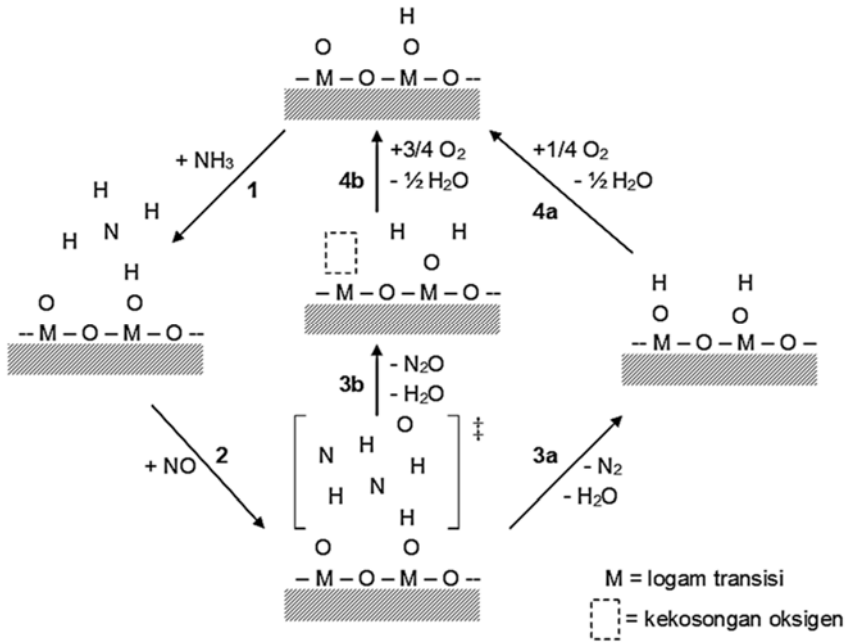
Katalis yang dipilih harus tepat agar reaksi sampingan seperti oksidasi NH₃ (persamaan 7.13) atau pembentukan dinitrogen oksida (persamaan 7.14) dapat ditekan sebesar mungkin.



Oksidasi SO₂ menjadi SO₃ juga mungkin terjadi bersamaan. Katalis yang cocok untuk proses SCR adalah oksida dari logam transisi yang diimbangkan pada bahan keramik. Contoh: Pengemban TiO₂ 90%; katalis aktif V₂O₅ 1,5 – 5%, WO₂ 5 – 10%, MoO₃, GeO₂. Secara teknis katalis yang

digunakan berbentuk pelat berlubang. Reaksi berlangsung pada suhu 350 – 400°C.

Mekanisme reaksi yang disajikan pada Gambar 7.8. menjelaskan pembentukan N₂, N₂O dan H₂O [21].



Gambar 7.8.

Mekanisme SCR Nitrogen Oksida (Weisweiler, W., 1989: 81)

Amoniak terikat dengan pusat asam Brönsted pada permukaan oksida yang mengandung gugus hidroksil (langkah 1). Pada tahap 2 gas NO terikat pada kompleks amonium sesuai mekanisme Eley-Rideal. Kompleks ini terbelah dengan dua cara. Dalam tahap utama (3a) terbentuk ikatan $N \equiv N$, sehingga N_2 dan H_2O dilepaskan. Dalam reaksi selanjutnya (4a) O_2 masuk kembali dan H_2O dilepaskan dari permukaan katalis. Pada tahap sampingan (3b) oksigen ditarik dari kisi struktur katalis dan membentuk N_2O dan H_2O . Akhirnya, dalam tahap 4b kekosongan oksigen diisi dan dengan pelepasan air, katalis semula terbentuk kembali.

Dalam industri terdapat dua varian proses SCR yang dioperasikan, yang kompetitif satu dengan lainnya (Engler, B.H., 1991: 298). Pada

proses *hot denitrogenation* reaktor SCR dipasang langsung berhubungan dengan bejana pipa bertemperatur tinggi, yang berarti di atas posisi gas mentah. Asap buangan masuk ke dalam reaktor dengan suhu 300 – 400 °C dan kandungan debu 10 – 30 mg/m³. Oleh karena dalam varian SCR ini dapat terjadi abrasi kuat dan peracunan katalis dengan cepat, maka biasanya digunakan katalis penuh berbasis oksida dari logam V, W atau Ti.

Pada proses *cool denitrogenation* reaktor SCR digunakan setelah proses pembersihan dan desulfurisasi asap buangan. Karena gangguan katalis melalui racun atau abrasi lebih rendah, biasanya digunakan katalis penuh atau katalis dengan pengemban dalam bentuk pelat berlubang. Kelemahan varian SCR ini terletak pada pemanasan, gas yang dihasilkan dari desulfurisasi pada suhu 50 – 70 °C harus dipanaskan kembali pada 300 – 350 °C.

7. Polimerisasi Olefin (Herrmann, W.A., 1991)

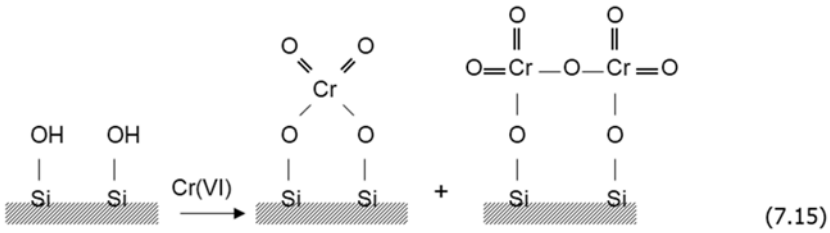
Polimerisasi olefin dapat berlangsung melalui beberapa mekanisme reaksi yang berbeda dan sejak lama telah digunakan dalam industri. Polimerisasi pada tekanan tinggi dilakukan untuk mengubah etilena menjadi LDPE (*low density polyethylene*, kerapatan 0,92 – 0,93 g/cm³).

Karl Ziegler (1954) berhasil melakukan polimerisasi etilena dan propilena pada tekanan rendah dengan menggunakan campuran katalis organo-logam berbasis TiCl₄/Al(C₂H₅)₃ pada tekanan 10 bar dan suhu 50 – 150°C. Pada proses Ziegler terjadi sedikit polimer linier bercabang maupun HDPE (*high density polyethylene*, kerapatan 0,94 – 0,97 g/cm³). Dengan sistem katalis serupa G. Natta pada tahun yang sama berhasil mengembangkan pembuatan poli propilena isotaktis kristalin, dan selanjutnya dikembangkan oleh Philipps (USA) dengan katalis heterogen Cr/SiO₂. Temuan katalis Ziegler-Natta untuk polimerisasi etilena memperoleh Hadiah Nobel bidang Kimia.

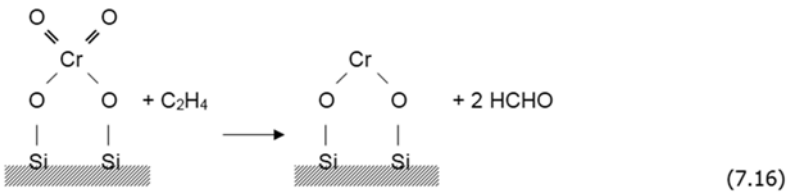
Pada uraian selanjutnya akan dijelaskan katalis-pengemban untuk polimerisasi olefin. Oksida logam transisi Cr dan Ti pada berbagai bahan

pengemban mempunyai aktivitas tinggi dalam polimerisasi etilena menjadi polimer rantai linier (HDPE). Proses berlangsung pada tekanan etilena relatif rendah (20 – 30 bar) dan suhu 130 – 150 °C (polimerisasi dalam larutan) atau 80 – 100 °C (polimerisasi dalam suspensi dan fasa gas).

Katalis Philipps dibuat melalui impregnasi pengemban silika gel, Al₂O₃ atau alumosilikat dengan Cr sampai diperoleh kadar logam sekitar 1 %. Bahan yang telah dikeringkan kemudian dikalsinasi pada 500 – 1000 °C. Gugus silanol pada permukaan bereaksi dengan kromat menjadi monolayer terdispersi ester kromat atau dikromat (persamaan 7.15).



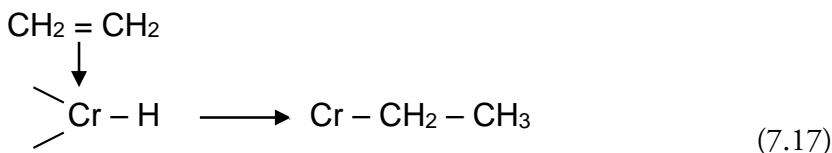
Pusat aktif katalis ini adalah gugus koordinatif tidak jenuh Cr(II) atau Cr(III), yang terbentuk setelah direduksi dengan etilena (persamaan 7.16).



Kemungkinan lain juga dapat terjadi: perubahan krom yang mengendap pada permukaan SiO₂ menjadi bentuk aktif dengan menggunakan CO pada suhu tinggi.

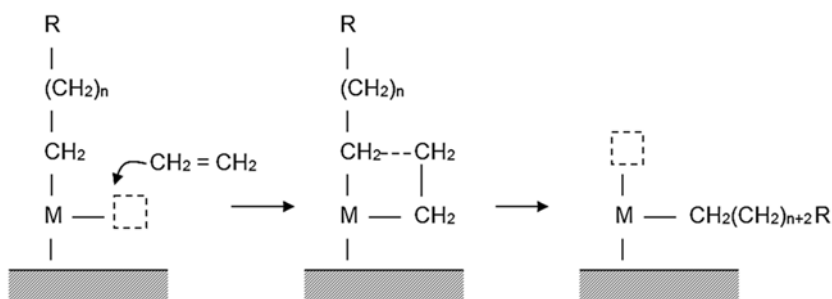
Cara lain untuk membuat katalis tersebut adalah dengan menggunakan langsung senyawa organo-krom bervalensi rendah seperti kromosen ($\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Cr atau tris($\eta^3\text{-alil}$)krom (C₃H₅)₃Cr sebagai bahan awal katalis. Sebagaimana polimerisasi etilena dengan katalis Ziegler, pada tahap pertama molekul etilena terikat secara koordinatif pada pusat krom(II).

Pemicu (starter) polimerisasi adalah gugus Cr – H; yang terbentuk melalui penyisipan ligan etilena (persamaan 7.17).



Dari fakta ditunjukkan bahwa hanya pusat Cr terisolasi pada permukaan yang aktif secara katalitik.

Keberadaan gugus logam transisi koordinatif tidak jenuh merupakan persyaratan terjadinya polimerisasi olefin, baik dengan katalis Phillips maupun dengan katalis Ziegler-Natta. Dengan demikian, ada kemungkinan untuk menggabungkan molekul monomer dan rantai alkil yang tumbuh secara bersamaan. Proses tidak melalui reaksi redoks karena pusat logam transisi tidak mengalami perubahan bilangan oksidasi selama proses polimerisasi. Pertumbuhan rantai dapat dijelaskan sebagaimana Gambar 7.9.



Gambar 7.9.

Polimerisasi etilena pada pusat logam (M)

Meknisme pertumbuhan rantai didasarkan pada penyisipan CH_2 di antara pusat logam M dan rantai alkil semula, sehingga tidak terjadi pencabangan selama pertumbuhan polimer. Orbital kosong pada logam M bertukar tempatnya. Pencabangan rantai polimer dapat juga terjadi melala-

lui ko-polimersasi etilena dengan 1-alkena rantai pendek. Tentu saja sifat polimer ikut berubah.

Dalam industri polimerisasi etilena digunakan monomer dalam larutan hidrokarbon jenuh. Polimer yang dihasilkan tetap terlarut dalam bahan pelarut dan dapat dipisahkan dari katalis dengan penguapan bahan pelarut. Derajat polimerisasi dapat dipengaruhi oleh suhu kalsinasi yang digunakan pada pembuatan katalis; yang dengan cara ini dapat ditentukan derajat dehidroksilasi bahan pengemban dan jumlah pusat Cr terisolasi.



Latihan Soal Bab 7

1. Tulislah katalis yang cocok untuk proses industri berikut:
 - a. Alkilasi benzena menjadi etil benzena
 - b. Cracking hidrokarbon rantai karbon panjang
 - c. Dehidrasi amida menjadi amina
 - d. Dehidrogenasi etil benzena menjadi styrol
 - e. Hidrogenasi CO menjadi metanol
 - f. Oksidasi SO_2 menjadi SO_3
 - g. Oksidasi metanol menjadi formaldehida
2. Jelaskan perbedaan antara hidrogenasi fasa gas dan hidrogenasi fasa cair.
3. Bagaimana proses produksi 2-etil heksanol dari propena?
4. Suatu proses industri terjadi menurut persamaan berikut:
$$\text{NO} + 4 \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$$
 - a. Apa arti penting proses tersebut dan apa sebutan proses tersebut?
 - b. Apa katalis yang digunakan dan pada rentang suhu berapa berlangsung?

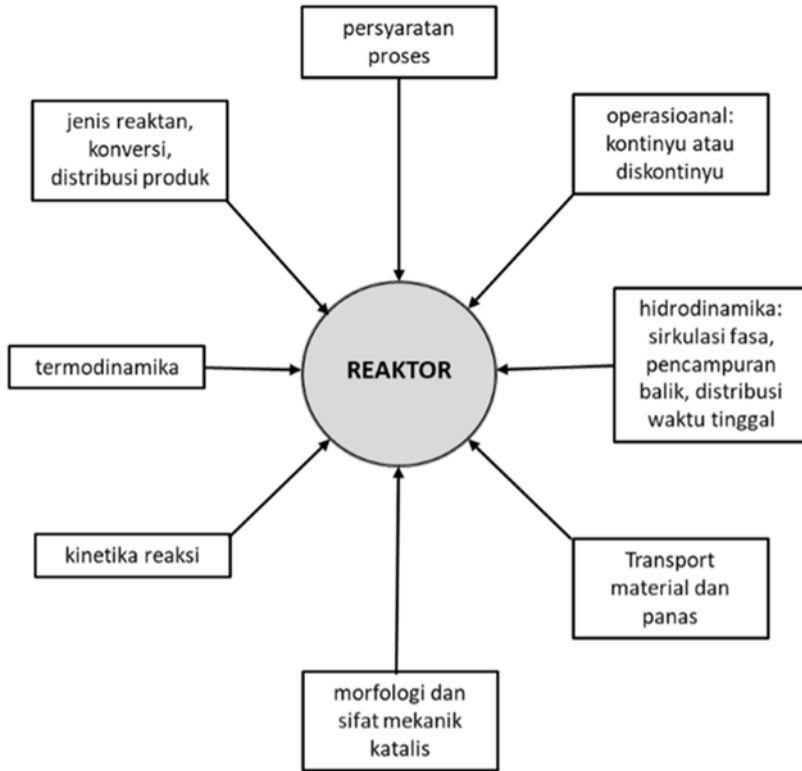


REAKTOR KATALISIS

BAB 8

Reaktor merupakan komponen vital dalam proses industri kimia yang menggunakan katalis. Semua reaksi katalitik terjadi dalam reaktor. Dalam bab ini dibahas berbagai sistem reaktor yang umum digunakan pada industri.

Pemilihan sebuah reaktor katalisis tergantung pada jenis proses, variabel dasar proses (waktu reaksi, suhu, tekanan), transisi material antar fasa yang berbeda, sifat reaktan, dan katalis yang digunakan (Agar, D.W., dan Ruppel, W, 1988: 731; Concordia, J.J., 1990: 50). Persyaratan rancangan reaktor yang baik merupakan gabungan mikroteknik reaksi dengan transport material dan energi serta penentuan pengaruh hidrodinamika seperti pengadukan kembali, waktu reaksi, dan lain-lain. Pemodelan sebuah reaktor tergantung pada beberapa aspek sebagaimana disajikan pada Gambar 8.1. (Tarham, M.O., 1983).



Gambar 8.1.
 Faktor-faktor yang Memengaruhi Rancangan Reaktor Katalisis

Berdasarkan pada pengetahuan teoritik dan pertimbangan empirik, pilihan dan hitungan reaktor yang optimal untuk konversi kimia tertentu harus memberikan solusi permasalahan berikut: pilihan tipe reaktor menurut sifat aliran fluida, masalah kehilangan panas, pertanyaan tentang transport material dan panas, dan keadaan hidrodinamika.

Jenis reaktor katalisis dapat dibagi menurut perbandingan fasa dalam sistem. Ada dua jenis reaktor penting dalam industri, yaitu reaktor dua fasa untuk sistem gas/padat dan reaktor tiga fasa untuk sistem gas/padat/cair (Tarham, M.O., 1983; Trambouze, P., Van Landeghem, H., dan Wauquier, J.P., 1988). Untuk memahami bangunan dasar reaktor diperlukan pengetahuan tentang persamaan rancangan dalam persyaratan

teknik reaksi. Hal ini hanya akan dikenalkan secara ringkas di sini. Uraian lebih dalam dapat dipelajari dalam buku tentang teknik reaksi kimia.

Reaksi-reaksi katalitik fasa gas umumnya dilakukan dalam reaktor unggun tetap (*fixed bed*), yang secara ideal berlangsung tanpa disertai aliran balik. Sebagai model reaktor digunakan model aliran dalam tabung/pipa yang dapat memberikan persamaan rancangan dari persamaan keseimbangan material. Sebagaimana telah diketahui sebelumnya, kecepatan efektif reaksi katalisis heterogen dirujuk pada massa katalis m_{kat} sesuai persamaan berikut:

$$\frac{m_{kat}}{n_{A,0}} \tau = \int_0^C \frac{dC}{r_{ef}} \quad (8.1)$$

- m_{kat} = massa katalis (kg)
- $n_{A,0}$ = aliran masuk reaktan A
- C = konversi A

Ruas kiri persamaan model (8.1) disebut sebagai factor waktu, di mana hasil bagi sebanding dengan waktu kontak.

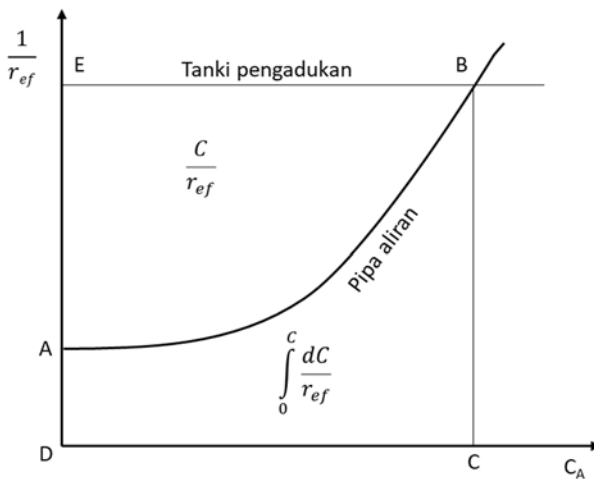
Kecepatan reaksi dalam pipa aliran yang ideal dengan profil piston aliran tidak konstan, tetapi berubah sesuai dengan arah aliran. Di samping itu juga terjadi profil suhu tertentu melalui waktu reaksi. Karena bentuk matematik untuk r_{ef} biasanya cukup kompleks, maka ruas integral dalam persamaan (8.1) harus diselesaikan secara numerik. Aliran masuk reaktan $n_{A,0}$ dapat diukur dari besaran produk yang keluar dari reaktor. Dengan demikian melalui persamaan (8.1) dimungkinkan untuk menghitung massa katalis dan volume reaktor dari besaran konversi yang diinginkan dan data kinetika. Sampai di sini kita memahami arti pentingnya pengetahuan kinetika reaksi dalam teknik industri.

Di samping sistem pipa aliran ideal, ada juga sistem tanki pengadukan kontinyu dengan pencampuran kembali massa reaksi secara penuh. Karena terjadi pencampuran ideal, maka kecepatan reaksi menjadi tetap, se-

hingga dapat diperoleh persamaan model reaktor katalisis yang lebih sederhana sebagai berikut:

$$\frac{m_{kat}}{n_{A,0}} = \frac{C}{r_{ef}} \tag{8.2}$$

Gambaran grafik persamaan (8.1) dan (8.2) menunjukkan dengan sangat jelas distribusi reaktor dengan pipa aliran dan tanki aliran balik (Gambar 8.1). Plot $1/r_{ef}$ sebagai fungsi C memberikan faktor waktu sebagai bidang di bawah kurva pipa aliran atau berbanding lurus untuk tanki pengadukan. Massa katalis atau volume reaksi untuk reaktor sistem pipa aliran sebanding dengan bidang di bawah kurva ABCD, sedangkan untuk reaktor sistem tanki pengadukan kontinu seluas bidang EBCD. Reaktor sistem tanki pengadukan dalam kebanyakan kasus reaksi umumnya memerlukan volume reaksi lebih besar daripada reaktor pipa aliran. Hal ini tidak bagus jika dikaitkan dengan kenaikan konversi. Tingkat pencampuran balik merupakan ukuran yang menentukan dalam perancangan reaktor katalisis. Hal ini berlaku juga untuk reaksi katalisis homogen. Reaktor sistem pengadukan mempunyai kelebihan: dapat dioperasikan secara isothermal.



Gambar 8.1.

Perbandingan Reaktor Tanki Pengadukan Kontinu dan Pipa Aliran

A. Reaktor Dua Fasa

Reaksi-reaksi fasa gas dengan bantuan katalis padat mempunyai banyak keuntungan teknis. Proses reaksi dapat berlangsung secara kontinyu pada suhu dan tekanan rendah sampai menengah tanpa ada kesulitan. Berbeda halnya dengan proses fasa cairan yang umumnya berlangsung pada suhu reaksi tinggi, yang berarti menuntut reaktan, produk, dan katalis yang stabil secara termal. Oleh karena itu, proses fasa gas biasanya mempunyai selektivitas lebih rendah daripada proses katalitik fasa cair.

Luas permukaan katalis padat mempunyai arti penting pada reaksi fasa gas. Ada beberapa jenis reaktor digunakan dalam industri: tergantung pada jenis padatan (ukuran partikel, porositas, dan lain-lain), waktu kontak yang diperlukan, aliran material, dan perpindahan panas (Gambar 8.3.). Perancangan reaktor perlu memperhatikan beberapa faktor penting, antara lain sebagai berikut:

1. Distribusi waktu kontak mempengaruhi konversi dan selektivitas.
2. Aliran panas: Batasan suhu, axial dan radial; sedikit mungkin beda suhu antara medium reaksi dan permukaan katalis atau antar butir katalis.
3. Umur aktif katalis dan regenerasi katalis.
4. Penurunan tekanan akibat bentuk katalis dan kecepatan aliran gas.

Jenis reaktor yang paling banyak digunakan dalam industri kimia dan petrokimia untuk konversi katalisis heterogen adalah reaktor unggun tetap (*fixed bed reactor*) dan reaktor unggun aliran (*fluidized bed reactor*). *Fixed bed reactor* lebih banyak digunakan dalam konversi katalitik heterogen. Cara perlakuan suhu pada reaktor menentukan bentuk teknik operasional. Dalam hal ini dibedakan *fixed bed reactor* adiabatik dan politropik. Masing-masing jenis reaktor yang umum digunakan dijelaskan dalam uraian berikut ini.

Reaktor Ruang Penuh (*Full Space Reactor*)

Reaktor katalisis yang paling sederhana adalah reaktor ruang penuh (*full space reactor*) atau juga disebut reaktor tungku poros (*shaft furnace*

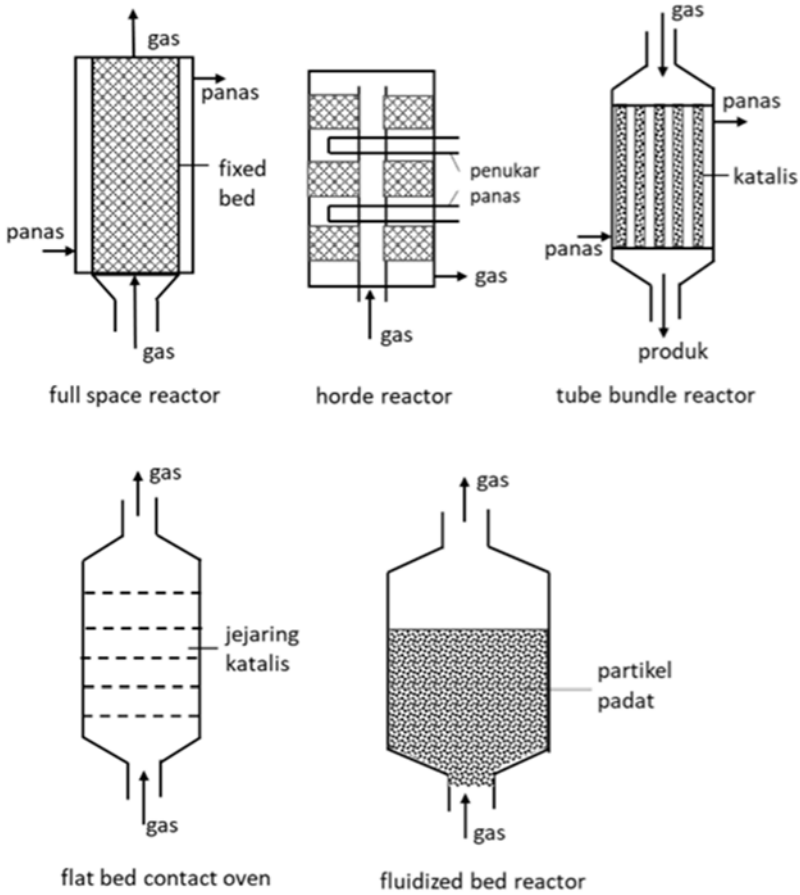
reactor). Reaktor ini memungkinkan kontak penuh dengan katalis dan digunakan untuk reaksi fasa gas yang tidak dipengaruhi panas. Melalui susunan reaktor terjadi penurunan tekanan dan distribusi waktu kontak, yang memengaruhi konversi dan selektivitas reaksi. Ketepatan batas suhu (axial dan radial) menjadi penting, karena aliran panas sangat buruk. Kelebihan jenis reaktor ini adalah regenerasi katalis yang sederhana.

Contoh proses:

- Isomerisasi hidrokarbon ringan: 400 – 500°C, tekanan H₂ 20 – 40 bar, katalis Pt/Al₂O₃.
- Reformasi katalitik hidrokarbon berat: susunan 3 – 5 oven ruang penuh, 450 – 550°C, tekanan H₂ 20 – 25 bar, katalis Cr₂O₃/Al₂O₃/K₂O.
- *Hydrocracking* hidrokarbon bertitik didih tinggi: 400 – 450°C, 20 – 60 bar H₂, katalis oksida atau sulfida (Mo/W, Co/W) pada pengemban asam padat.

Reaktor Bertumpuk (*Horde Reactor*)

Pada tipe reaktor ini terdapat beberapa lapisan katalis tidak teratur yang terpisah dan dioperasikan secara adiabatik. Ini memungkinkan terjadinya perlakuan suhu secara tertentu. Pada reaktor ini memungkinkan dipasang berbagai pendingin: penukar panas internal atau eksternal atau pertukaran panas secara langsung melalui pengaliran gas pendingin (*quench reactor*). Reaktor ini cocok untuk memperoleh produk yang tinggi.



Gambar 8.2.
Beberapa Contoh Jenis Reaktor Cair/Padat

Contoh proses:

- Sintesis amoniak: beberapa lapisan katalis adiabatik dengan transisi pendinginan, $400 - 500^{\circ}\text{C}$, $200 - 300$ bar, katalis besi oksida.
- Sintesis metanol dengan proses tekanan tinggi: CO/H_2 , $350 - 400^{\circ}\text{C}$, $200 - 300$ bar, katalis Zn/Cr -oksida, quench reactor.
- Proses kontak: oksidasi SO_2 menjadi SO_3 , $450 - 500^{\circ}\text{C}$, katalis V_2O_5 , penukar panas eksternal.

Reaktor Bundel Tabung (*Tube Bundle Reactor*)

Pada jenis reaktor ini katalis dipasang pada tabung/pipa tipis (diameter 1,5 – 6 cm) secara paralel. Pembawa panas yang dialirkan dari luar (cairan mendidih, air bertekanan, dan lelehan garam) berfungsi sebagai penukar panas secara intensif.

Reaktor bundel tabung dengan lebih dari 20.000 tabung paralel cocok diterapkan untuk reaksi-reaksi eksotermik atau endotermik. Melalui kecepatan aliran yang tinggi dalam tabung dapat diperoleh waktu kontak yang merata, sehingga dapat menjadi pemodelan reaktor tabung yang ideal. Karena proses berlangsung non adiabatik, maka katalis berada pada gradien suhu dalam arah longitudinal. Perlu juga diperhatikan terbentuknya profil suhu radial dalam lapisan katalis. Di samping itu diperlukan ruang bengkel yang memadai untuk pergantian katalis dua kali per tahun.

Contoh proses:

- Sintesis metanol tekanan rendah: 260 – 280°C, 45 – 55 bar, katalis Cu/ZnO.
- Oksidasi etilena menjadi etilena oksida: 200 – 250°C, katalis Ag/pengemban.
- Hidrogenasi benzena menjadi siklo-heksana: 250°C, 35 bar H₂, katalis Ni.
- Dehidrogenasi etil benzena menjadi styrol: 500 – 600°C, endotermik, katalis Fe₃O₄.

Reaktor Unggun Datar (*Flatbed Reactor*)

Katalis disusun dalam reaktor dalam bentuk lapisan longgar tipis atau sebagai jaringan logam. Reaktor ini digunakan untuk konversi dengan waktu kontak yang sangat singkat. Umumnya digunakan untuk reaksi-reaksi gas secara autotermik pada suhu tinggi.

Contoh proses:

- Dehidrogenasi metanol menjadi formaldehida: metanol dialirkan bersama udara dan uap air pada 600°C melalui lapisan kristal Ag setebal 5 – 10 cm.
- Pembakaran amoniak menjadi gas nitrogen (Proses Ostwald untuk sintesis asam nitrat): NH_3 dan udara dingin dimasukkan, udara berlebihan dimasukkan sedemikian, sehingga panas reaksi dapat memanaskan campuran produk, 900°C, katalis jaringan Pt/Rh.
- Oksidasi amoniak dari metana (sintesis asam sianida menurut proses Andrussov): metana direaksikan dengan amoniak dan udara pada 800 – 1000°C pada katalis jaringan Pt/Rh.

Reaktor Unggun Alir (*Fluidized Bed Reactor*)

Dalam reaktor unggun alir dipasang partikel katalis yang terdistribusi merata (diameter 0,01 – 1 mm) yang dilalui aliran gas. Dengan prinsip ini volume padatan katalis yang besar diperlakukan secara kontinyu. Faktor penting dalam tipe reaktor ini adalah kecepatan aliran gas dan diameter partikel padatan katalis. Di industri besar, reaktor jenis ini dioperasikan dengan menggunakan partikel katalis halus dan kecepatan aliran gas tinggi untuk mencapai luas permukaan spesifik dan keluaran produk yang tinggi.

Melalui pencampuran dengan padatan katalis yang baik terjadi pertukaran panas antara gas dan katalis padat dengan karakteristik transisi panas yang baik, sehingga terjadi distribusi panas yang merata dalam ruang reaksi. Koefisien perpindahan panas sebesar $100 - 400 \text{ kJ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$ dan bahkan sebesar $800 \text{ kJ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$ untuk partikel katalis yang lebih kecil.

Untuk memperoleh konversi yang sebanding, ukuran reaktor *fluidized bed* harus lebih besar daripada reaktor *fixed bed*. Kelemahan tipe reaktor ini meliputi distribusi waktu kontak aliran gas yang luas, cenderung terjadi reaksi berkelanjutan, kehilangan partikel katalis, kesulitan membuat skala dan pemodelan reaktor. Reaktor *fluidized bed* bersirkulasi dengan

pemisahan katalis dan pengoperasian kembali lebih cocok digunakan untuk penggunaan butiran katalis halus dan pada kecepatan reaksi tinggi.

Contoh proses:

- Ammonoksidasi propena menjadi akrilnitril (Proses SOHIO): Campuran gas propena, amoniak, dan udara dikonversi pada katalis Bi/Mo-oksida, 400 – 500°C, 0,3 – 2 bar, aliran gas tinggi, partikel katalis kecil (diameter partikel sekitar 50 µm), panas reaksi tinggi dialirkan melalui kolom pendingin yang terpasang dalam reaktor unggun alir (*fluidized bed reactor*).
- Oksidasi naftalena atau orto-xylol menjadi asam ftalat anhidrat: bahan dasar cair diinjeksikan ke dalam reaktor unggun alir panas pada 350 – 280°C, aliran udara berlebihan, katalis V₂O₅ pada silikagel, aliran gas yang rendah, diameter partikel katalis lebih besar sampai dengan 300 µm.
- Perengkahan (*cracking*) katalitik kerosen atau destilat vakum menjadi bensin: kapasitas aliran sampai dengan 3 juta ton per tahun, 450 – 500°C, katalis alumosilikat (zeolit).

B. Reaktor Tiga Fasa (Greger, M., Gutsche, B., dan Jeromein, L, 1992: 253; Trambouze, P., Van Landeghem, H., Wauquier, J.P., 1988)

Konversi gas, cairan, atau reaktan terlarut pada katalis padat membutuhkan pencampuran intensif untuk memungkinkan terjadinya perpindahan material dengan cepat dari fasa gas ke dalam fasa cair atau dari fasa cair pada permukaan katalis padat. Dalam teknik industri kimia banyak terjadi reaksi-reaksi tiga fasa antara reaktan berbetuk gas, cairan, dan katalis padat. Contoh yang banyak dikenal adalah hidrogenasi senyawa cair pada katalis logam mulia. Proses dengan fasa cair mempunyai beberapa keuntungan, tetapi juga ada kekurangan, yang akan kita bahas dalam uraian selanjutnya.

Operasi pada suhu rendah memungkinkan terjadinya hubungan suhu yang sensitif dan penggunaan katalis yang sedikit lebih stabil secara ter-

mal, lebih aktif, dan selektif. Misalnya: katalis fasa padat – cair (*solid liquid phase, SLP*), katalis penukan ion (*ion exchanger*), dan katalis kompleks logam transisi terimobilisasi.

Pada proses fasa cair biasanya memberikan hasil ruang-waktu (*space time yield, STY*) lebih besar dibandingkan dengan yang diperoleh dalam proses fasa gas. Dengan kapasitas panas dan dayar hantar panas fasa cairan terjadi kenaikan perpindahan panas ke dalam lapisan katalis dan penukar panas. Pengaliran panas berlangsung dengan lebih efektif melalui prinsip pendinginan evaporatif. Cairan memengaruhi reaktivitas, misalnya melalui penekanan reaksi sekunder dalam fasa cair dan modifikasi pusat aktif pada katalis.

Kelemahan proses fasa cair meliputi: (i) pemisahan dan pembersihan aliran produk lebih kompleks, (ii) pemisahan katalis yang tersuspensi dari hasil reaksi seringkali sulit, dan (iii) aliran material dalam fasa cair terhambat, pencampuran aliran material yang intensif memerlukan bentuk katalis dan bahan pengemban yang stabil, dan sering perlu tekanan tinggi.

Berdasarkan susunan katalis reaktor tiga fasa dapat dibagi menjadi reaktor unggun tetap (*fixed bed reactor*) dengan pengisian katalis statis dan reaktor suspensi (*suspension reactor*) dengan katalis terdispensi secara merata dalam fasa cair (Gambar 8.4.).

Reaktor Unggun Tetap (*Fixed Bed Reactor*)

Dalam reaktor unggun tetap digunakan katalis padat utuh (*bulk solid catalyst*) dengan diameter pellet 3 – 50 mm. Umur aktif katalis pada reaktor unggun tetap dapat lebih dari tiga bulan. Contoh jenis reaktor ini adalah reaktor unggun tetesan (*trickle bed reactor*) (Jenck, J.R., 1991; Ramachandran, A., Chaudari, R.V., 1980).

Pada jenis reaktor ini, aliran gas dan cairan dimasukkan ke dalam reaktor dari atas ke bawah, sehingga gas berlebihan yang dimasukkan bersifat fasa kontinyu. Campuran gas dan cairan yang keluar dari dasar reaktor dipisahkan dan gas dapat dialirkan kembali masuk ke dalam reaktor. Ke-

lebih reaktor ini terletak pada rasio waktu kontak cairan dan aliran gas yang baik serta aliran cairan yang dapat lebih cepat. Arus aliran fasa gas dalam reaktor dapat dijelaskan secara sederhana dengan aliran piston. Tidak ada masalah pada pencampuran balik, asal unggun katalitik cukup panjang (minimal 1 m).

Nilai rata-rata kapasitas muat aliran cairan reaktor ini adalah $10 - 30 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ dan untuk kapasitas muat gas sebesar $300 - 1000 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Kelemahan reaktor ini adalah penurunan panas yang buruk dan terjadinya *hot spot* yang dapat mengakibatkan ketidakstabilan. Reaktor dioperasikan secara adiabatik, sehingga penurunan panas yang buruk semestinya tidak menjadi kelemahan. Formasi aliran pada reaktor yang tebal dan tipis dapat menghambat kinerja reaktor. Kadang-kadang katalis tidak berfungsi sepenuhnya karena aliran cairan yang tidak sepenuhnya lancar dan kecepatan aliran bahan yang rendah bersamaan dengan berkurangnya waktu kontak.

Reaktor jenis *trickle bed* biasanya digunakan secara luas pada proses hidrogenasi dalam industri petrokimia dan pada produksi bahan-bahan dasar kimia. Reaktor ini juga makin banyak digunakan dalam produksi bahan-bahan kimia murni.

Contoh proses:

- Petrokimia: Desulfurisasi, *hydrocracking*, rafineri minyak bumi, misalnya rafineri hidrogenasi fraksi tir sulfur, $300 - 350^\circ\text{C}$, 220 bar, katalis $\text{NiS}/\text{WS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Sintesis butenadiol dari asetilena dan formaldehida: tinggi reaktor 18 m, diameter 1,5 m, 100°C , 3 bar, katalis Cu-asetilida, masukan gas asetilena dingin ke dalam beberapa posisi reaktor.
- Hidrogenasi selektif fraksi C_4 yang mengandung asetilena dan allena, suhu maksimum 50°C , 5 – 20 bar, katalis Pd dengan pengemban.
- Hidrogenasi aldehida dan keton menjadi alkohol: $100 - 150^\circ\text{C}$, tekanan sampai dengan 30 bar, katalis Ni, Cu, Pt.
- Hidrogenasi betenadiol, asam adipat nitril, ester asam lemak.

- Reduksi asam adipat nitril menjadi heksametilendiamina, 100 - 200°C, 200 – 400 bar, katalis Co atau Ni pada Al_2O_3 .
- Produksi bahan kimia murni (*fine chemicals*): Hidrogenasi kuinon, gula, lakton, senyawa aromatik tersubstitusi.

Di samping itu, juga digunakan reaktor yang lebih kecil, yang dioperasikan secara diskontinyu melalui pengaliran balik fasa cair, misalnya hidrogenasi trifloro asam asetat (Tarham, M.O., 1983).

Reaktor Suspensi (Alper, E., Wichtendahl, B., dan Deckwer, W.D., 1980: 217; Deckwer, W.D., dan Alper, E., 1980: 219)

Pada reaktor ini terdapat volume cairan yang relatif besar sebagai fasa utama, yang di dalamnya terdistribusi partikel gas dan padat. Konsentrasi katalis biasanya lebih kecil dari 3% dengan diameter partikel di bawah 0,2 mm.

Secara umum, reaktan (gas dan cair) dimasukkan bersama dengan katalis yang tersuspensi dalam cairan melalui bagian bawah reaktor. Di bagian atas reaktor gas yang tidak diperlukan dipisahkan atau dikeluarkan bersama dengan produk cair dan katalis yang tersuspensi. Dalam sistem ini, cairan berfungsi sebagai fasa kontinyu, yang di dalamnya terdispersi fasa gas dalam bentuk gelembung. Hal ini dapat dimengerti bahwa reaktor suspensi bersifat seperti lazimnya sistem gas-cair. Pengeluaran energi untuk suspensi hanya sedikit. Perbandingan reaktor *trickle bed* dan reaktor suspensi disajikan pada Tabel 8.1.

Reaktor suspensi dapat dipandang sebagai reaktor isotermik dan mendekati sifat sebagai tanki pengaduk yang ideal. Reaktor ini dilengkapi dengan unit pemisahan fasa, yang memungkinkan pemisahan katalis dari aliran cairan dan pemisahan gas. Meskipun demikian, baik gas maupun katalis dapat dimasukkan kembali ke dalam reaktor.

Kelebihan reaktor suspensi terletak pada penggunaan katalis yang kontak secara penuh dengan cairan. Proses difusi dalam katalis tidak terganggu karena ukuran partikel yang kecil. Tidak terjadi pemanasan yang

berlebihan (*over heating*) karena adanya kontrol suhu dalam sistem reaktor. Reaktor tipe ini cocok digunakan untuk katalis yang cepat terdeaktivasi, karena pergantian katalis mudah dilakukan.

Sebaliknya, reaktor ini mempunyai masalah dalam pemisahan katalis dari sistem reaksi. Lebih lanjut ada bahaya akibat fraksinasi dan sedimentasi partikel katalis dalam ruang reaksi. Oleh karena sifat waktu kontak yang mirip dengan tanki pengadukan kontinyu ideal, reaktor suspensi memberikan konversi lebih kecil dibandingkan dengan reaktor unggun tetap. Silakan pelajari kembali perbandingan karakteristik dua contoh reaktor tiga fasa – reaktor unggun tetap dan reaktor suspensi – sebagaimana disajikan pada Tabel 8.1.



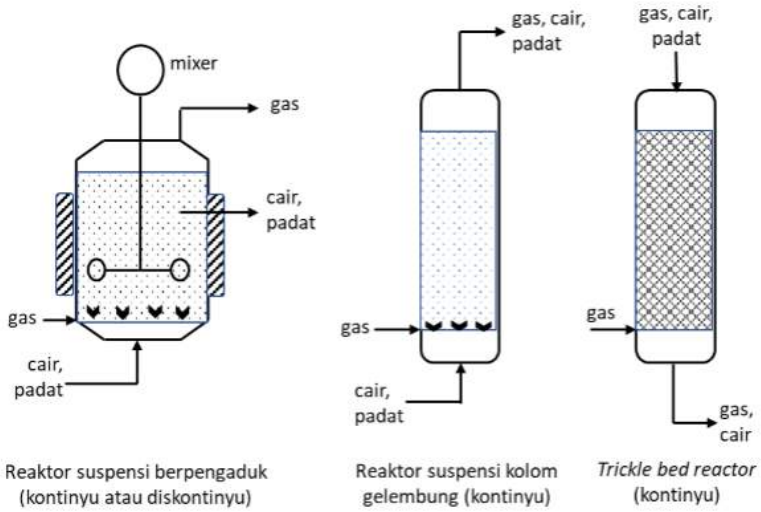
Tabel 8.1. Perbandingan Reaktor Unggun Tetap dan Reaktor Suspensi

Fitur	Reaktor Unggun Tetap	Reaktor Suspensi
Proses	kontinyu	Umumnya diskontinyu
Tingkat otomatisasi	tinggi	rendah
Kondisi operasi (suhu, tekanan)	sedang	ringan
Suhu	Tergantung tempat	merata
Penurunan tekanan	tinggi	kecil
Kinerja reaktor	tinggi	sedang
Ukuran instalasi	Mudah diperluas	terbatas
Selektivitas produk	kurang	tinggi
Kandungan cairan	kecil	besar
Waktu kontak:		
Cairan	kolom alir ideal	tanki pengaduk ideal – kolom aliran dengan dispersi axial
Gas	kolom alir ideal	kolom alir dengan dispersi axial
Jumlah katalis	sangat rendah	sekitar 1
Kinerja katalis	kurang	tinggi
Penurunan panas	tidak perlu	perlu
Cakupan penggunaan	terbatas (selektivitas)	universal
Kesesuaian	untuk muatan cair tinggi	untuk deaktivasi katalis cepat

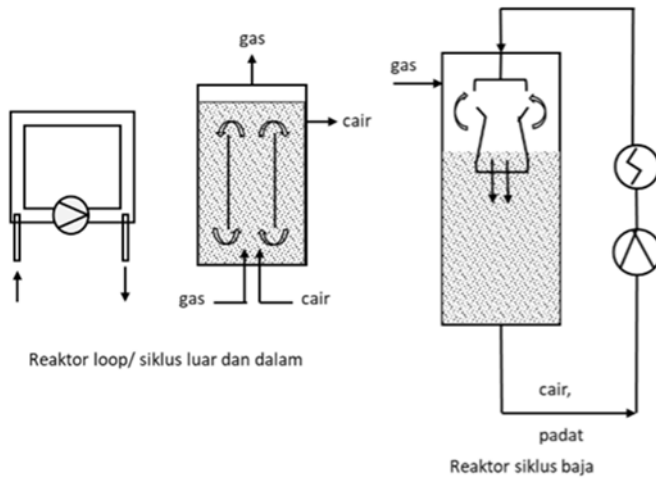
Dalam praktik, secara teknis, reaktor suspensi digunakan tanki pengadukan dan kolom gelembung (Gambar 8.3.). Di samping itu ada variasi teknis yang penting dari reaktor suspensi, yaitu reaktor *loop* dan reaktor *loop* baja. Dalam sistem reaktor ini penggunaan katalis meningkat melalui aliran balik dalam *loop* (Gambar 8.4.).

Kolom gelembung tiga fasa dioperasikan secara kontinyu dalam cairan dengan aliran gas yang meningkat. Kolom gelembung dioperasikan dalam industri, jika ingin mengatasi masalah perpindahan massa pada cairan dan reaksi berlangsung lambat. Gas dimasukkan melalui bagian bawah reaktor yang dilengkapi plat saringan atau plat sinter. Biasanya dibuat sebuah lubang atau saringan pada dasar reaktor. Cairan tercampur sempurna dengan gas berkecepatan tinggi, sehingga menghasilkan transisi panas yang baik. Waktu kontak gas dan cairan setara dengan sistem kaskade kolom pengaduk.

Kelebihan raktor kolom gelembung terletak pada konstruksi yang sederhana dan berbiaya murah, serta kemampuan adaptasi. Volume reaksi dapat mencapai beberapa m^3 . Reaktor kolom gelembung juga menggunakan siklus internal (*loop reactor, air lift reactor*). Pada reaktor loop cairan tercampur penuh dalam reaktor relatif kecil, sehingga dapat terjadi kehilangan (disipasi) panas dalam sistem. Pada reaktor loop baja terbentuk semacam pengendali proses antara cairan dan katalis yang tersuspensi di dalamnya, sehingga gas terdistribusi merata. Kecepatan aliran yang tinggi menyebabkan turbulensi intensif dan bidang batas yang sangat besar antara gelembung gas dan suspensi.



Gambar 8.3.
Reaktor Tiga Fasa



Gambar 8.4.
Variasi Reaktor Suspense

Adanya penukar panas eksternal memungkinkan terjadinya proses isothermal dan kehilangan panas yang sangat besar dalam sistem, yang juga dapat terjadi pada reaksi-reaksi eksotermal. Di lain pihak, reaktor loop

baja hanya dapat beroperasi secara diskontinyu dan membutuhkan katalis khusus yang tahan dari kerusakan.

Contoh proses:

- Hidrogenasi fasa cair senyawa nitro aromatik terklorinasi seperti misalnya para kloro nitro benzene menjadi para kloro anilin dalam reaktor tanki pengaduk dengan serbuk katalis Ni/SiO₂ atau Pd/karbon aktif.
- Hidrogenasi minyak secara kontinyu dalam ruang reaktor, rentang waktu kontak pendek, 150 – 200°C, 5 – 15 bar.
- Hidrogenasi benzena menjadi siklo heksana dalam reaktor kolom gelembung: 200 – 225°C, sekitar 50 bar, katalis Raney nikel (10 – 100 µm), pengurangan panas reaksi di luar siklus suspensi, siklo heksana diperoleh dalam bentuk gas.
- Hidrogenasi ester minyak menjadi alkohol dalam kolom gelembung.
- Hidrogenasi asam lemak dan lemak dalam reaktor tanki dengan pengaduk turbin (110 – 120 min⁻¹), gas H₂ dialirkan melalui bagian bawah reaktor, dilengkapi pengaduk tiga tangkai, 150 – 200°C, 30 bar, katalis Ni/Cu.
- Hidrogenasi 2-etil antraquinon menjadi 2-etil antrakuinol: Kolom gelembung dengan ruang paralel, katalis tersuspensi.

Pemilihan reaktor yang tepat untuk reaksi katalisis sering kali tidak jelas, sebagaimana ditunjukkan contoh-contoh dalam uraian berikut (Tarham, M.O., 1983). Tersedia berbagai teknologi kompetitif untuk hidrogenasi bertekanan tinggi senyawa adiponitrile dalam amoniak (Tabel 8.2.).

Ada kecenderungan bahwa pada instalasi baru untuk hidrogenasi bahan-bahan kimia murni reaktor loop baja mengesampingkan tanki pengaduk. Saat ini untuk proses hidrogenasi lebih banyak digunakan reaktor unggun alir daripada reaktor suspensi. Contoh dilemma dalam pemilihan

reaktor yang cocok terjadi untuk hidrogenasi gula menjadi sorbitol atau hidrogenasi ester menjadi alkohol.

Tabel 8.2. Beberapa Teknologi untuk Hidrogenasi Asam Adipat Nirtil

Pabrik	Reaktor	Kontrol Suhu
BASF	<i>Trickle bed</i>	Pendinginan dan aliran balik sebagian cairan
Phillips	Suspensi – loop (siklus)	
DuPont	Reaktor benam (cairan dan gas dialirkan dengan kecepatan alir sama ke dalam katalis padat)	Beberapa unggun katalis dengan pendinginan antara
ICI	<i>Fixed bed</i>	Pendinginan aliran balik gas buang
Vickers-Zimmer	Reaktor kolom, dengan aliran ke bawah yang sama	Pendinginan uap pelarut inert

Dulu, reaktor suspensi dengan katalis Raney-nikel atau tembaga/krom lebih disukai, tetapi saat ini, reaktor unggun alir dengan katalis logam mulia/pengembangan lebih dipilih untuk digunakan. Reaktor unggun alir menawarkan beberapa kelebihan: (i) tidak ada kehilangan katalis logam, dan (ii) lebih sedikit reaksi samping dalam fasa cair karena lebih sedikit kehilangan cairan.

Kelemahan utama reaktor ini adalah risiko buruknya kontrol suhu dengan terjadinya “*hot spot*” pada katalis. Contoh kasus, misalnya pada hidrogenasi siklo heksena terbentuk hasil samping benzena. Pada hidrogenasi asam benzoat terjadi sedikit dekarboksilasi asam siklo heksanoat, sehingga kaskade tanki pengaduk lebih disukai daripada reaktor unggun alir.

Desain katalis juga tergantung pada jenis reaktor yang dipilih. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa difusi pori-pori jarang terhambat pada ukuran partikel katalis di bawah 0,1 mm. Sebaliknya, difusi dalam pori-pori umumnya terjadi pada ukuran partikel di atas 5 mm. Hal ini menjadi dasar bahwa katalis lapis lebih menguntungkan untuk digunakan pada reaktor unggun alir. Pembatasan difusi tidak selalu berasal dari perpindahan gas ke dalam pori-pori katalis, tetapi juga dapat disebabkan difusi dalam substrat. Kasus seperti ini terjadi pada molekul organik rantai panjang. Contohnya sebagai berikut:

- Hidrogenasi asam linoleate (C_{18}): disarankan menggunakan katalis lapis Pd pada serbuk karbon aktif.
- Hidrogenasi $C_{12} - C_{22}$ nitril: disarankan menggunakan katalis porous berpori-pori besar berbasis Ni/MgO/SiO₂.

Latihan Soal Bab 8

1. Model persamaan untuk reaktor katalisis dinyatakan sebagai:

$$\frac{m_{kat}}{n_{A,0}} n = \int_0^C \frac{dC}{r_{ef}}$$
 - a. Untuk besaran apa yang sebanding dengan ruas kiri persamaan?
 - b. Gambarkan grafik bagian integral.
 - c. Apa yang anda pahami tentang kecepatan reaksi efektif?

2. Sebutkan proses industry besar yang menerapkan jenis reaktor berikut:
 - a. Oven ruang penuh
 - b. Reaktor pengadukan
 - c. Reaktor unggun alir
 - d. Reaktor unggun tetap

3. Bandingkan *trickle bed reactor* dengan reaktor suspensi menurut kriteria berikut:
 - Distribusi suhu
 - Selektivitas
 - Waktu kontak cairan
 - Diameter katalis
 - Tingkat penggunaan katalis
 - Kinerja katalis

4. Ftaloinitril diproduksi dalam industri dari orto xylol dan NH_3/O_2
 - a. Apa jenis reaksi yang terjadi?
 - b. Jenis reaksi apa yang lebih disarankan untuk proses industri?



PENGEMBANGAN DAN PENGUJIAN KATALIS

BAB 9

Pengembangan katalis merupakan aspek penting, yang selalu diselaraskan baik dengan perkembangan sains dan teknologi maupun dengan kebutuhan aplikasi dalam industri. Hasil pengembangan katalis perlu diuji kinerjanya dalam skala laboratorium, pilot plant, dan aplikasi industri. Dua aspek ini diuraikan dalam bab terakhir akhir buku ini.

A. Tahapan pengembangan katalis

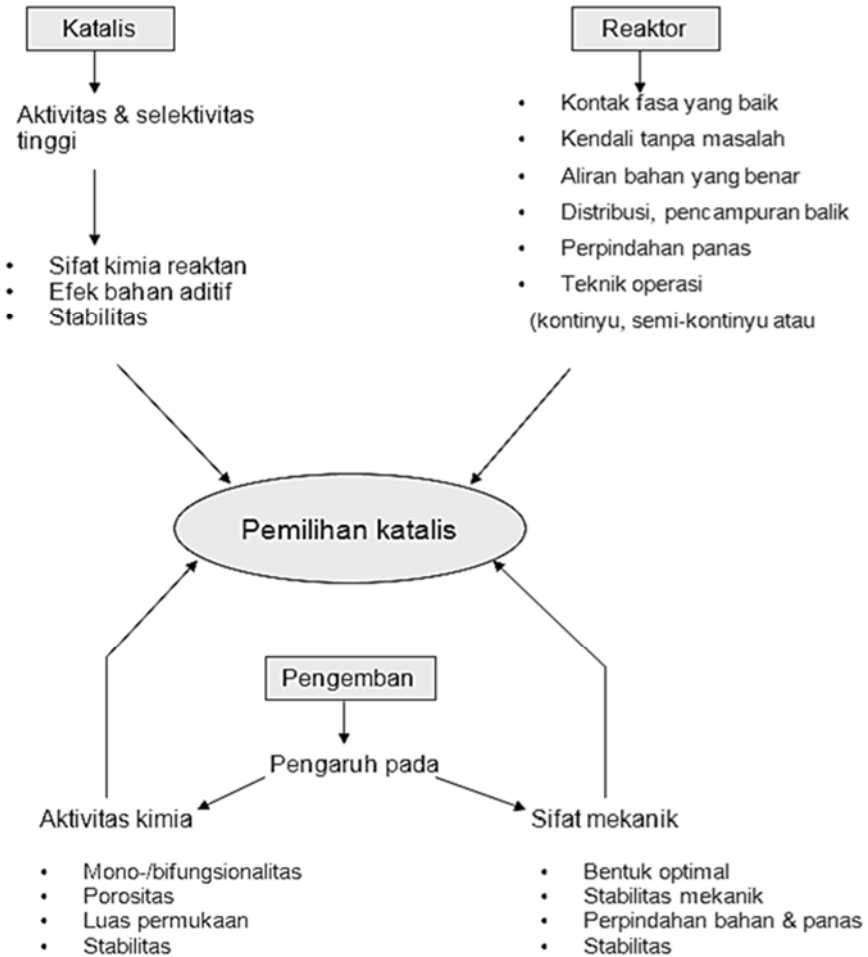
Pengembangan sebuah katalis sampai dengan penggunaannya dalam industri meliputi tiga tahap, yaitu (1) tahap riset, (2) tahap uji coba intensif di laboratorium, dan (3) tahap penerapan dalam industri.

Pada tahap riset, pertama-tama dirumuskan permasalahan, tuntutan pasar, dan dibuat perkiraan, berapa nilai sistem katalis tertentu akan dihargai pada masa yang akan datang. Selanjutnya, ide itu perlu diuraikan secara kimia untuk mempertajam kejelasan, apakah proyek memang layak secara teknik dan ekonomi. Untuk itu, juga perlu diperhitungkan apakah produk dan selektivitas proses menguntungkan dan ketersediaan bahan baku serta kebutuhan produk terjamin di masa yang akan datang.

Jika perkiraan dan perhitungan awal ini memuaskan, maka perencanaan katalis yang sesungguhnya dapat dimulai.

Bila tersedia beberapa katalis selektif, maka dilakukan uji coba intensif terhadap kesesuaian dan umur pakai katalis tersebut di dalam reaktor uji coba atau *pilot reactor*. Tahap akhir adalah pembangunan dan operasi instalasi pabrik secara industri. Ketika produksi yang sebenarnya dimulai, perlu dilakukan lagi uji coba secara tepat, agar masalah-masalah yang timbul sejak awal diketahui dan ditangani secara langsung. Pengembangan katalis secara teknik tidak boleh melupakan faktor-faktor lain seperti bahan pengemban dan jenis reaktor yang digunakan. Pemilihan katalis bergantung pada banyak faktor seperti ditunjukkan pada Gambar 9.1.

Berdasarkan morfologi katalis dapat dibedakan efek mikro dan efek makro. Efek mikro meliputi kristalinitas yang diinginkan, luas permukaan, porositas dan lain-lain, sedangkan efek makro termasuk antara lain ukuran dan stabilitas partikel (butiran) katalis.



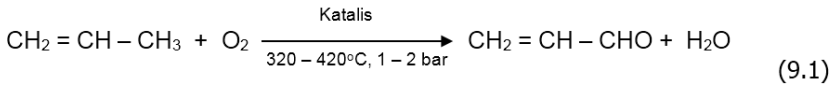
Gambar 9.1.

Faktor-faktor yang Memengaruhi Pemilihan Katalis (Trimm, D.L., 1980)

Faktor makro terkadang kurang diperhatikan, padahal kerusakan mekanik karena faktor makro sering menjadi penyebab utama penggantian katalis dalam industri. Meskipun efek mikro dan makro mempunyai karakteristik sendiri-sendiri, tetapi keduanya berpengaruh secara bersamaan. Hal ini misalnya dapat ditunjukkan pada katalis Al_2O_3 , bahwa variasi ukuran kristal, pergantian fasa melalui pemanasan, dan homogenitas berpengaruh pada ketahanan terhadap tekanan dan penurunan fungsi katalis.

lis. Interaksi komponen aktif dengan bahan pengemban telah kita bahas pada bab terdahulu.

Sebagai contoh pengembangan katalis yang berhasil adalah pembuatan akrolen melalui oksidasi propena sebagaimana persamaan 9.1.



Pabrik pertama yang memproduksi akrolen dengan katalis bismut-molibdan oksida beroperasi pada tahun 1967 (Degussa, Jerman). Pengembangan katalis lebih fokus pada fasa aktif katalitik dan bentuk katalis. Dalam proses pengembangan selama puluhan tahun, selektivitas katalis selalu dapat ditingkatkan terus-menerus, sehingga hasil akrolen dapat ditingkatkan dari semula 40% menjadi lebih dari 90%. Pada Tabel 9.1. ditunjukkan contoh pengembangan katalis untuk industri akrolen (Deller, K, 1990: 44).

Tabel 9.1. Pengembangan Katalis untuk Oksidasi Propena menjadi Akrolen

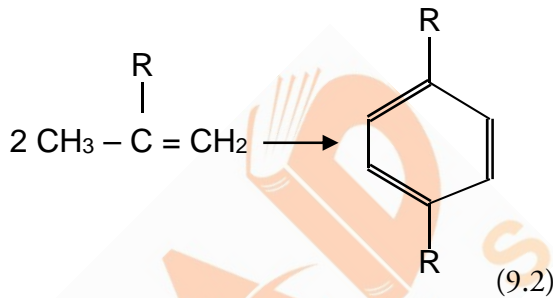
Parameter/Tahun	1967	1972	1992	1999
Bentuk katalis	tablet	cetakan-anyam	lapisan	butiran
Komponen kimia	Oksida dari Bi, Mo, Fe, P, Ni, Co, Sm	Oksida dari Bi, Mo, Fe, P, Ni, Co, W, Si, K	Oksida dari Bi, Mo, Fe, P, Ni, Co, Sm, K, Al, Si	Oksida Bi, Mo, Fe, P, Ni, Co, Sm, K, Al, Si
Hasil akrolen	40%	70%	76%	> 90%

Dengan penambahan berbagai bahan promotor, aktivitas katalis berhasil ditingkatkan dengan tajam, sementara suhu proses pembentukan akrolen dapat diturunkan dari 450 – 500 °C menjadi 300 – 350 °C. Saat ini, umur pakai katalis tersebut telah meningkat menjadi beberapa tahun.

Contoh pengembangan katalis tersebut menunjukkan bahwa betapa rumit katalis modern dapat diperoleh dan cara pembuatan katalis juga mempunyai pengaruh yang menentukan pada kinerja katalis.

B. Perencanaan Katalis Konversi Olefin menjadi Aromatik

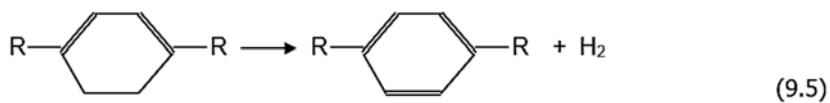
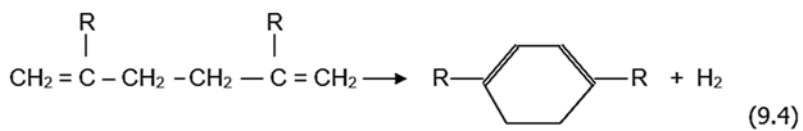
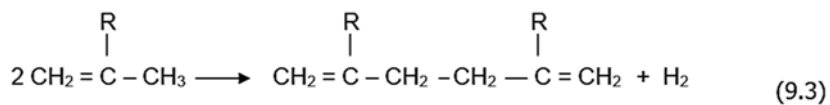
Sebuah proses katalisis untuk membuat senyawa aromatik dari olefin telah dikembangkan (Retzlaff, G., Rust, G., dan Waibel, J, 1978; Trimm, D.L., 1980). Prinsip reaksi ini merupakan dehidroaromatisasi oksidatif. Reaksi yang diinginkan dinyatakan sebagai berikut:

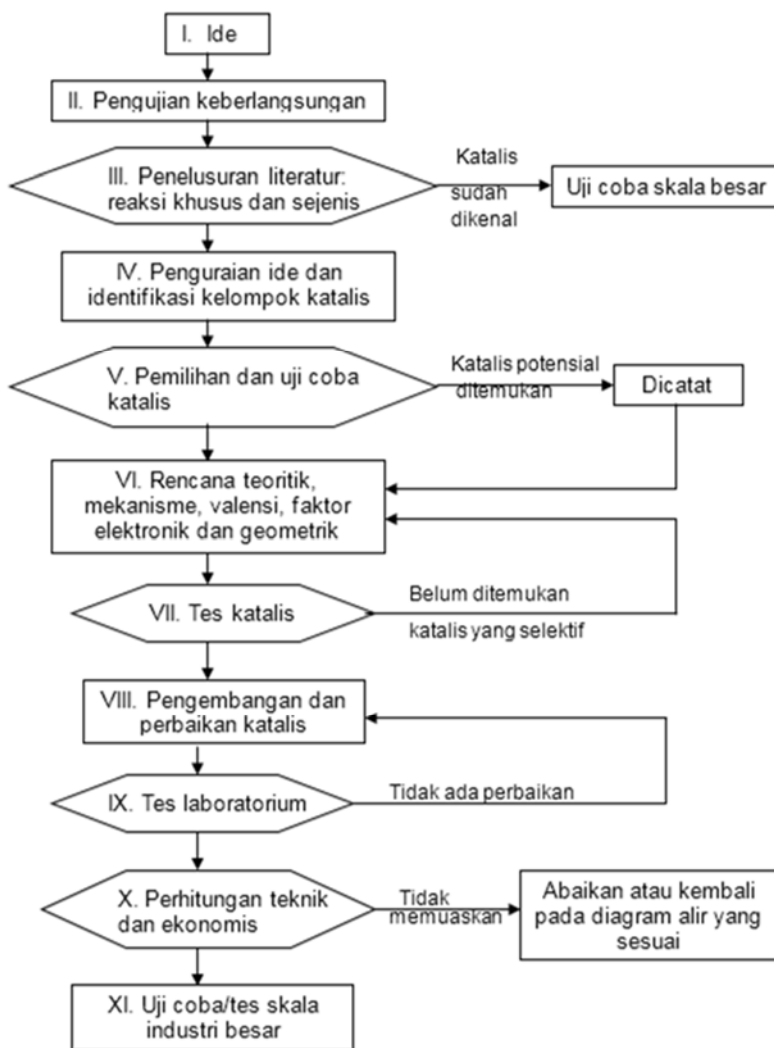


Persamaan (9.2) merupakan sebuah ide reaksi yang diinginkan. Tahapan dari ide ini sampai dengan terwujudnya reaksi katalitik yang berlangsung secara memuaskan ditunjukkan secara skematik pada Gambar 9.2.

Dalam skema itu, ditunjukkan tahap II berupa pengujian terhadap keberlangsungan dari ide yang telah dirumuskan. Untuk itu, dilakukan perhitungan termodinamik yang menunjukkan bahwa konversi propena menjadi benzena mungkin berlangsung paling tidak secara teoritik. Tahap selanjutnya adalah penelusuran literatur untuk mengetahui, apakah reaksi khusus atau yang sejenis pernah dilakukan sebelumnya. Dalam contoh yang kita ambil hanya diperoleh penjelasan bahwa reaksi berlangsung selektif dengan adanya oksigen. Tahap IV berisi penjelasan ide dan identifikasi kelompok katalis. Berbagai tahapan reaksi yang mungkin terjadi perlu diusulkan, misalnya:

KATALIS DALAM INDUSTRI KIMIA

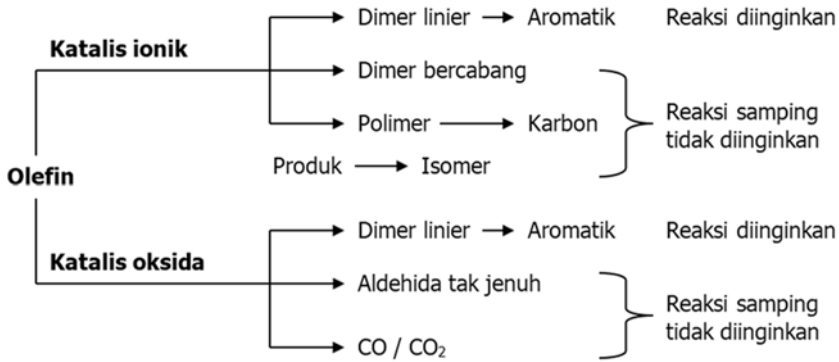




Gambar 9.2.

Tahapan Pengembangan Katalis (Retzlaff, G., Rust, G., Waibel, J, 1978)

Menurut persamaan 9.3, dua molekul olefin membentuk sebuah diena, yang kemudian membentuk rantai siklik (persamaan 9.4). Reaksi berikutnya adalah dehidrasi dari sistem siklo heksadiena menjadi senyawa aromatik (persamaan 9.5). Katalis untuk tahap reaksi ini adalah katalis ionik dan logam oksida. Dari dua jenis katalis ini dimungkinkan terjadi reaksi samping sebagaimana ditunjukkan pada gambar 9.3.

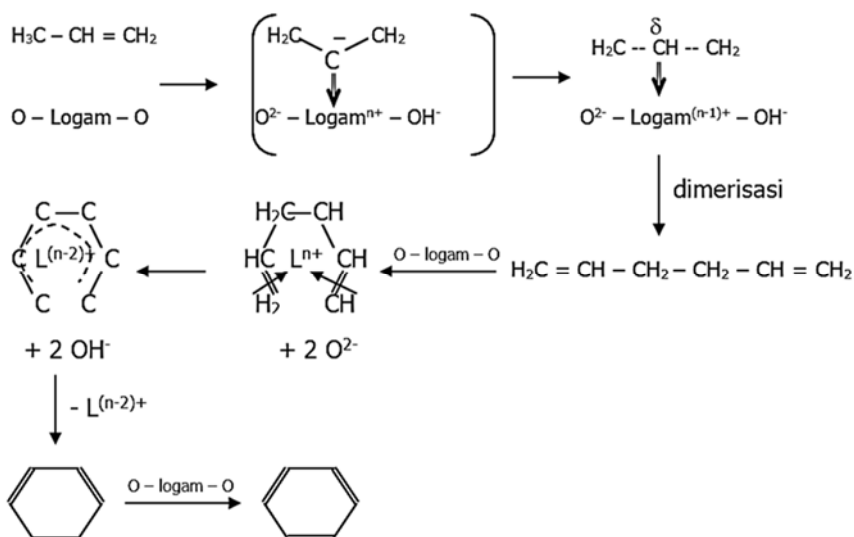


Gambar 9.3.

Alternatif Sistem Katalis dan Kelemahannya

Kelemahan katalis ionik terletak pada terjadinya ion karbenium sebagai zat antara, sehingga dihasilkan dimer bercabang yang tidak diinginkan maupun polimer makromolekul. Dengan demikian tinggal logam oksida sebagai pilihan katalis. Dengan menggunakan beberapa logam oksida yang telah dikenal untuk beberapa reaksi katalitik seperti Pt-, Cr-, Mo-, Th-, dan Co-oksida dilakukan uji coba pertama, tetapi hasilnya tidak memuaskan. Oleh karena itu, dengan perencanaan teoritik dicari katalis baru di antara katalis logam oksida. Ini berarti kita telah berada dalam tahap berikutnya: meneliti mekanisme, valensi, serta faktor elektronik dan geometris. Dari tahap ini diperoleh dua pengetahuan sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 9.4., yang dijelaskan sebagai berikut:

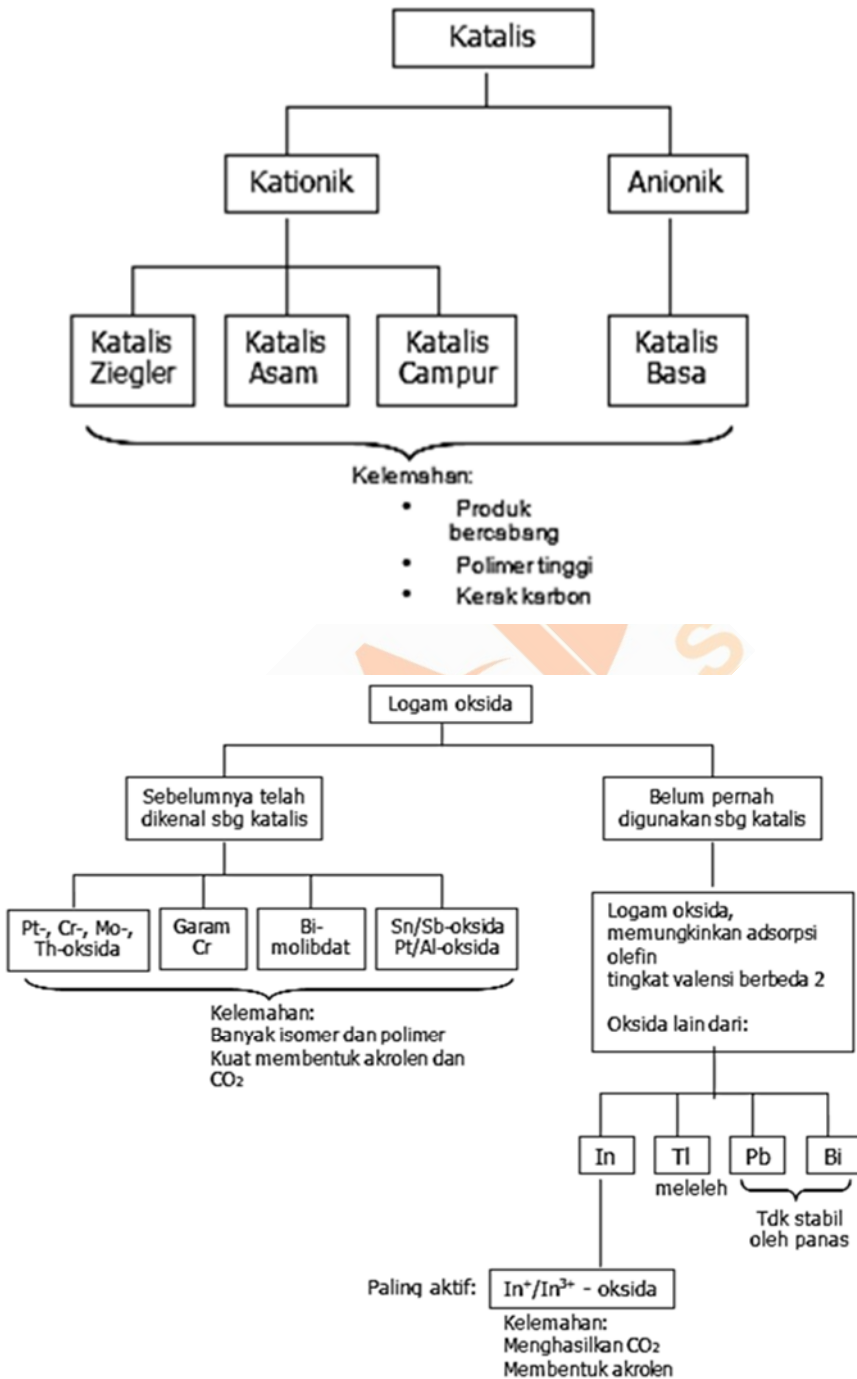
1. Olefin membentuk hasil antara π -alil yang terikat pada ion logam
2. Dari hasil antara itu dilepaskan sebuah elektron ke ion logam. Karena dimer yang diinginkan terjadi dari dua molekul yang terikat pada ion logam yang sama, maka katalis harus siap untuk menerima dua elektron.



Gambar 9.4.
Mekanisme Dimerisasi dan Siklisasi Olefin

Pada sistem periodik unsur dicari logam oksida yang keadaan teroksidasinya dapat mengadsorpsi olefin dan mempunyai perbedaan tingkat valensi 2. Logam yang termasuk dalam kelompok ini misalnya thalium, timbal, indium dan bismut. Karena Bi- dan Pb-oksida kurang stabil, perhatian diarahkan pada Tl- dan In-oksida.

Kita perhatikan kembali skema Gambar 9.2. Pada tahap IV dengan bantuan perencanaan teoritik telah dipilih beberapa katalis. Karena hanya eksperimen satu-satunya metode untuk membuktikan mekanisme yang diusulkan, maka tahap selanjutnya adalah tes katalis. Pada tes/uji coba ini terbukti bahwa Tl-oksida kurang cocok untuk reaksi yang diinginkan, karena Tl-oksida dalam bentuk tereduksi mudah meleleh dan keluar dari reaktor. Oleh karena itu, sekarang tinggal indium oksida sebagai pilihan katalis yang sangat selektif: $\text{In}^+/\text{In}^{3+}$ -oksida. Sekarang kita mempunyai sebuah perencanaan katalis menyeluruh sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 9.5.



Gambar 9.5.

Rangkuman Perencanaan Katalis pada Dehidroaromatisasi Olefin

Katalis ionik ternyata juga tidak cocok karena memberikan produk bercabang. Oleh karena katalis logam oksida juga mempunyai banyak kelemahan, maka dicari katalis yang benar-benar baru. Pencarian dilakukan dalam sederetan oksida logam golongan III sampai dengan V utama, di dalamnya diperoleh indium oksida sebagai katalis yang sangat selektif. Namun, oksida ini juga mempunyai kelemahan, khususnya pembentukan hasil antara CO_2 dan akrolen.

Kita kembali kepada skema umum pada Gambar 9.2. Pada tahap selanjutnya katalis harus diperbaiki, dengan membatasi oksidasi menjadi CO_2 dan akrolen (Tahap VIII). Untuk mencapainya, perlu diupayakan dengan membuat katalis yang mempunyai struktur pori dan luas permukaan optimal. Pembentukan CO_2 memerlukan sebagian besar oksigen dari semua hasil reaksi. Dengan anggapan sebagian besar oksigen terikat pada katalis, semua bahan aditif yang menghambat adsorpsi oksigen dan juga membentuk CO_2 harus dikurangi.

Oleh karena oksigen dapat membentuk spesies perokso, maka aditif seperti Ca atau Ba yang dapat membentuk peroksida dihindarkan. Karena oksigen bereaksi sebagai akseptor elektron, maka aditif elektronegatif mempunyai pengaruh berlawanan dengan adsorpsi oksigen pada katalis. Efek seperti ini teramati pada bismut fosfat sebagai katalis yang lebih selektif daripada bismut oksida.

Di sisi lain, dapat diperkirakan bahwa radikal ligan alil cenderung mengalami dimerisasi daripada bereaksi lebih lanjut dengan oksigen. Elektron harus dilepaskan dari pusat adsorpsi. Bahan aditif yang memudahkan perpindahan elektron mestinya mempunyai pengaruh positif. Aditif dimaksud adalah Bi_2O_3 yang diimpregnasikan pada indium oksida. Struktur pori bahan pengemban juga berpengaruh pada oksidasi. Pori kecil dengan difusi terbatas dibutuhkan dalam oksidasi lebih lanjut. Bahan pengemban dengan pori yang besar adalah yang terbaik. Meskipun banyak usulan telah diuji-coba, tetapi – sebagaimana sering terjadi pada katalis heterogen – diperoleh hasil yang bertentangan.

Oleh karena keseluruhan proses tidak menarik secara ekonomi, maka diskusi dihentikan sampai di sini. Secara umum dapat dirangkum sebagai berikut: Ada kemungkinan untuk menemukan sebuah katalis yang cocok melalui penjelasan mekanistik. Dengan bantuan perencanaan yang diteliti, dalam waktu yang singkat dan dengan penyimpangan minimal dapat dicapai sebuah penyelesaian yang memuaskan. Berdasarkan hasil serangkaian uji coba detail dan lengkap dilakukan perkiraan secara ekonomi dan teknik. Jika ini memuaskan, maka proses diuji coba lebih lanjut dalam skala yang lebih besar.

C. Pemilihan (*Screening*) Katalis

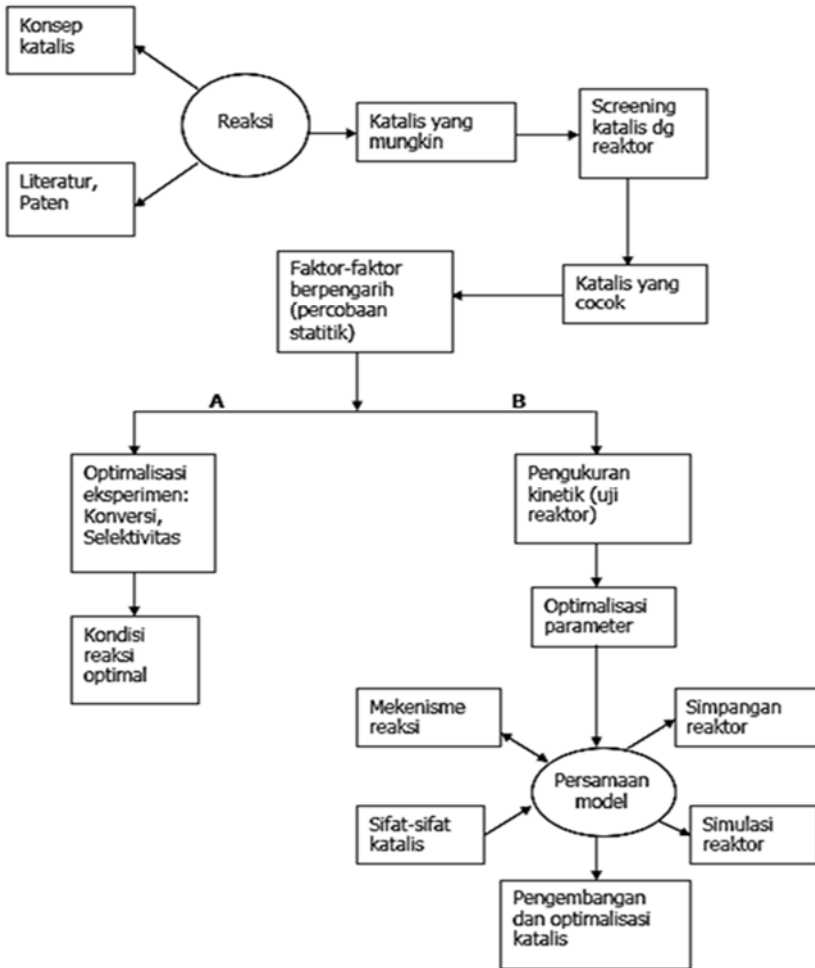
Untuk memperpendek jalan berliku dalam pemilihan katalis secara empirik yang seringkali dengan ratusan percobaan, dalam perencanaan percobaan dapat digunakan berbagai konsep katalis dengan tujuan yang lebih jelas dan dibantu proses statistik (Zwick, T. 1992; Trimm, D.L., 1973). Langkah-langkah dalam proses percobaan pemilihan (*screening*) katalis ditunjukkan secara skematik pada Gambar 9.6. Dalam skema ini, ditunjukkan dengan jelas bagaimana percobaan katalis harus dilakukan untuk menemukan katalis dan kondisi reaksi yang optimal sesuai konversi yang diinginkan.

Pada Gambar 9.6. ditunjukkan dua jalan yang berbeda. Pada proses yang lebih praktis (jalan A) dihindari perhitungan kinetik, sehingga lebih diarahkan langsung untuk memperoleh optimasi reaksi, sedangkan pada jalan B dilakukan pemodelan, simulasi dan analisis mekanisme katalisis. Pada uraian selanjutnya akan diberikan contoh-contoh untuk dua jalan yang mungkin ditempuh tersebut.

Untuk menemukan sebuah katalis yang cocok atau bahan pelarut yang diperlukan dalam suatu reaksi dilakukan percobaan *screening* katalis. Dalam percobaan *screening* katalis beberapa kondisi reaksi dibuat tetap dan hanya satu parameter yang divariasikan. Proses *screening* secara umum dikarakterisasi sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 9.2.

Tabel 9.2. *Screening* Katalis

Metode Pengukuran	Keuntungan	Kerugian
Konversi pada kondisi tes standar	Simpulan cepat melalui prosedur pengukuran dan perhitungan sederhana	Keterbatasan pilihan dengan kondisi yang diinginkan



Gambar 9.6.

Proses Sistematis Pemilihan Katalis

Tabel 9.3. Hidrogenasi Senyawa 2-Sianonitro Benzen Tersubstitusi
(Zwick, T. 1992)

Sistem Katalis	Hasil Senyawa Amin[%] (Waktu Reaksi)
SnCl ₂ /HCl dalam DMF	67
Fe/HCl dalam metanol	78
Fe/2-propanol	88
Raney-Ni, 2-propanol	91 (24 jam)
Pd/BaSO ₄ , dioksan	79 (3 jam)

Mula-mula, kondisi percobaan harus ditemukan, yaitu kondisi yang menunjukkan tingkatan aktivitas katalis yang digunakan. Karena dalam percobaan *screening* tidak mungkin memberikan perhitungan mutlak aktivitas katalis, tetapi hanya memberikan hasil perbandingan, maka sebuah parameter yang telah dipilih dapat digunakan dalam semua eksperimen *screening*.

Screening katalis menghasilkan perbandingan dari beberapa katalis sesuai dengan katalis mana yang akan dipilih. Dalam proses *screening* dapat juga diteliti parameter yang tidak sistematis, seperti:

- Ketergantungan reaksi pada bahan pelarut
- Pengaruh tambahan reagen/ko-katalis
- Pengaruh perlakuan awal terhadap katalis
- Perkiraan daya tahan/waktu aktif katalis

Sebagai contoh, kita akan bahas proses percobaan *screening* katalis dalam reaksi hidrogenasi selektif. Pada Tabel 9.3. disajikan beberapa katalis yang diuji dalam reaksi hidrogenasi senyawa nitro aromatik menjadi aminobenzonitril dan beberapa hasil samping.

Dalam literatur tidak ditemukan adanya proses yang sesuai dengan tuntutan tingginya hasil dalam waktu yang singkat dan sedapat mungkin dengan reagen yang ramah lingkungan. Oleh karena itu, beberapa sistem katalis logam mulia/pengemban dan bahan pelarut yang berbeda diuji coba dalam percobaan *screening* pada kondisi reaksi yang sama.

Sistem katalis Pd/pengemban diketahui mempunyai aktivitas hidrogenasi paling rendah dan dipengaruhi oleh perubahan medium reaksi. Hidrogenasi nitro aromatik dalam medium suspensi biasanya dilakukan pada suhu 50 – 150 °C, tekanan 1 – 25 bar, dan konsentrasi katalis 0,1 – 1%. Dalam eksperimen *screening* kondisi reaksi berikut dibuat tetap, yaitu tekanan, suhu, konsentrasi katalis, konsentrasi reaktan, dan kecepatan adukan/aliran. Hasil percobaan dirangkum pada tabel 9.4 dan 9.5.

Berdasarkan data tabel 9.4, katalis Pd/C (3) merupakan katalis terbaik, karena dimer dapat dinilai sebagai hasil antara. Katalis itu selanjutnya digunakan dalam percobaan *screening* bahan pelarut. Hasilnya ditampilkan pada tabel 9.5. Pada semua percobaan *screening* perlu dilakukan pengadukan lebih dari 600 menit⁻¹, untuk memastikan bahwa reaksi berlangsung dalam kendali kinetik.

Berdasarkan data pada Tabel 9.5., dapat ditunjukkan bahwa bahan pelarut terbaik adalah etanol, sehingga pelarut ini digunakan dalam percobaan lebih lanjut.

Tabel 9.4. *Screening* Katalis Hidrogenasi 2-Nitrobenzonitril

Percobaan	Katalis	Hasil 2-Aminobenzonitril [%]
1	Pd/C (1)	87,2
2	Pd/C (2)	85,2
3	Pd/C (3)	90,0 (10% dimer sebagai hasil samping)
4	Pd/BaSO ₄	84,1
5	Pt/C	34,1
6	Raney-Ni	6,3
7	Rh/C	19,7

Kondisi reaksi tetap: bejana autoklav 5 mL, jumlah reaktan 0,1 g, 1,0 mL etanol, suhu 25 °C, tekanan hidrogen 1 bar, jumlah katalis 20 mg, lama reaksi 120 menit, kecepatan adukan 700 menit⁻¹, Katalis 1 – 3: katalis komersial 5% Pd/karbon aktif.

Tabel 9.5. *Screening* Bahan Pelarut Hidrogenasi 2-Nitrobenzonitril

Percobaan	Bahan Pelarut	Hasil 2-Aminobenzonitril [%]
1	Dioksan	60
2	Metanol	59
3	Asam asetat	33
4	Etanol	90
5	<i>tert</i> - Butil metil eter	74
6	Toluena	53
7	Etil asetat	24
9	Diklor metana	75
9	Heksana	33
10	Asam asetat anhidrat	21
11	iso-Propanol	72
12	DMF	77

Kondisi reaksi: lihat Tabel 9.4.

Dalam bidang katalisis masih banyak fakta dan gejala yang belum dapat dijelaskan secara ilmiah dan sistematis. Pengetahuan tentang bagian gugus atom-atom dalam katalis yang dikenal sebagai pusat aktif juga masih terbatas dan belum dapat dikarakterisasi dengan tepat. Hal itu berkaitan dengan mekanisme reaksi katalisis dan kinetika yang belum seluruhnya dapat dijelaskan dengan memuaskan. Oleh karena itu, bidang katalisis masih terbuka untuk riset dan pengembangan, baik secara saintifik maupun aplikatif.

Latihan Soal Bab 9

1. Eksperimen hidrogenasi 2-nitrobenzoni-tril dengan berbagai katalis memberikan data sebagai berikut:

Percobaan	Katalis	Hasil 2-Aminobenzoni-tril [%]
1	Pd/C (1)	87,2
2	Pd/C (2)	85,2
3	Pd/C (3)	90,0 (10% dimer sebagai hasil samping)
4	Pd/BaSO ₄	84,1
5	Pt/C	34,1
6	Raney-Ni	6,3
7	Rh/C	19,7

Katalis apa yang paling baik, jelaskan alasannya!

2. Jelaskan aspek apa saja yang perlu diperhatikan dalam pemilihan (*screening*) katalis dalam prose industri kimia?
3. Buatlah diagram skematis tahap-tahap pengembangan katalis secara ilmiah dan teknis operasional industri.



Daftar Pustaka

- Agar, D.W., Ruppel, W. 1988. Multifunctional reactors for heterogeneous catalysis, *Chemi. Ing. Tech.* 60 (10), 731-741.
- Alper, E., Wichtendahl, B., Deckwer, W.D.. 1980. *Gas absorption mechanism in catalytic slurry reactors*, *Chem. Eng. Sci.* 35 (1-2), 217-222.
- Anderson, J.B.F., Griffin, K.G., Richards, R.E.. 1989. *Selektive Hydrierung mit neuen Platin-Katalysatoren*, *Chemie-Technik* 18 (5), 40-44.
- Augustine, R.L.. 1985. *Catalytic Hydrogenation*, Marcel Dekker, New York.
- Bond, G.C.. 1987. *Homogeneous Catalysis – Principle and Applications*, Oxford Science Publ., Clarendon Press, Oxford.
- Boudart, M., Djega-Mariadassou, G.. 1984. *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princenton Univ. Press, Princenton New Jersey.
- Bröker, F.J., Kaempfer, K.. 1975. Hydrier- und Dehydrierkatalysatoren, *Chem. Ing. Tech.* 47 (12), 513.
- Campbell, I.M.. 1988. *Catalysis of Surfaces*, Chapman and Hall, London – New York.
- Cervený, L. (ed.). 1986. *Catalytic Hydrogenation*, Elsevier, Amsterdam.
- Concordia, J.J.. 1990. Batch catalytic gas/liquid reactors: types and performance characteristics *Chem. Ing. Tech.* 86 (3), 50-54.
- Creek, B.F.. 1989. Weltweiter Chemiemarkt für Katalysatoren, *Chem. Eng. News* 67 (22).
- Deckwer, W.D., Alper, E.. 1980. Katalytische Suspensions-Reaktoren, *Chem. Ing. Tech.*, 52 (3), 219-228.
- Deller, K. 1990. Keilschriftbibliographie. 51: 1990-1991 (Mit Nachträgen aus früheren Jahren), *Chemische Prod.* 1/2/90.
- Deller, K., Focke, H.. 1990. Edelmetallkatalysatoren für die chemische Industrie, *Chemie-Technik* 19 (6), 50-65.
- Delmon, B., (ed.). 1979. *Preparation of Catalysts* (Amsterdam: Elsevier).

- Delmon, B., Froment, G.. 1980. *Catalyst Deactivation* (Amsterdam: Elsevier).
- Dirksen, F.. 1983. Supported catalyst, process for its production as well as use for oxychlorination of ethylene, *Chemie-Technik* 12 (6), 36 - 43
- Emig, G.. 1977. Die selective katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen als Herausforderung an den Chemie-Ingenieur, *Chem. Ing. Tech.* 49 (11), 865.
- Emig, G.. 1987. Wirkungsweise und Einsatz von Katalysatoren, *Chemie in unserer Zeit* 21.
- Engler, B.H.. 1991. Katalysatoren fur den Umweltschutz, *Chem. Ing. Tech.* 64 (4), 295-299.
- Ertl, G.. 1990. Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse, *Angew. Chem.* 102, 1256-1260.
- Falbe, J., Bahrmann, H.. 1981. Homogene Katalyse in der Technik, *Chemie in unserer Zeit* 15 (2), 34-39.
- Fatimah, I., Yanti, I., Suharto, T.E., Sagadevan, S.. 2022. ZrO₂-based catalysts for biodiesel production: A review, *Inorganic Chemistry Communications* 143, 1-15.
- Fink, K.. 1992. Katalyse in der Abluftreinigung, *Chem. Ing. Tech.* 64 (5), 413-418.
- Gianetto, A., Silveston, P. (Eds). 1986. *Multiphase Chemical Reactors* (Washington: Hemisphere).
- Gianetto, A., Specchia, P.. 1992. Trickle-Bed Reactors: State of the Arts and Perspectives, *Chem. Eng. Sci.*, 47(13, 14), 3195 - 3198.
- Godfrey, J.A., Searles, R.A.. 1981. Gebrauch und Bedeutung von Edelmetall-Katalysatoren in der chemischen Industrie, *Chemie-Technik* 10 (12), 1270 - 1275.
- Greger, M., Gutsche, B., Jeromin, L.. 1992. Entwicklung eines Stimulationsprogramms zum Scale-up von Hydrierreaktionen, *Chem. Ing. Tech.*, 64(3), 250 - 255.
- Griebbs, H.R.. 1977. Hybrid-phase catalysts, *Chemtech* Aug. 1977, 509 - 215.

- Gubicza, L., Ujhidy, A., Exner, H.. 1988. Schalenkatalysatoren - Akteiver und Selektiver, *Chemische Industrie* 7/88, 45 - 50.
- Guisnet, (ed.). 1991. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II* (Amsterdam: Elsevier).
- Hagen, J.. 1987. Der Innovationsberater 2/87, 1883, Rudolf haufe Verlag, Freiburg.
- Hagen, J.. 1992. *Chemische Reaktionstechnik – Eine Einführung mit Übungen* (Weinheim: VCH).
- Hagen, J.. 1996. *Technische Katalyse, Eine Einführung* (Weinheim: VCH).
- Hegedus, L. (Ed.). 1987. *Catalyst Design – Progress and Prospectives* (New York: J. Wiley).
- Herrmann, W.A.. 1991. *Metallorganische Chemie in der industriellen Katalyse: Reaktionen, Prozesse, Produkte*, Darmstadt.
- Herskovic, M. Smith, J.M.. 1983. Trickle-bed reators: A review, *AIChE J.*, 29, 1 - 8.
- Hölderich, W., Schwarzmann, M., Mroß, W.D.. 1986. Heterogen-Katalysatoren in der chemischen Industrie, *Erzmetall* 39 (6), 291-197.
- Jenck, J.R.. 1991. "Gas-liquid-solid reactors for hydrogenation in fine chemicals synthesis" dalam M. Guisnet et.al. (Ed), *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, 1 (Amsterdam: Elsevier).
- Klabunde, K.J., Fazlul Hoq, M., Mousah, F., Matsubashi, H.. 1987. "Metal Oxides and their physico-chemical Properties in Catalysis and Synthesis" dalam *Preparative Chemistry Using Support Reagents* (London: Acadmeic Press).
- Kotowski, W., Bekier, H.. 1992. Zum Mechanismus der Metahnol-Synthese, *Chem. Tech.* 44 (5), 158-164.
- Kotter, M. 1983. Herstellung von Trankkatalysatoren als verfahrenstechnische Aufgabe, *Chem. Ing. Tech.* 55, 175-179.
- Kotter, M., Riekert, L.. 1982. Beeinflussung der Aktivitat und Selektivitat von Tragerkatalysatoren durch die topographieche Verteilung der Aktivkomponente, *Chem. Eng. Fundam.* 2 (1), 16-21.

- Krpylo, P., Wendtland, K.P., Vogt, P.. 1993. *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik* (Laipzig – Stuttgart: Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie).
- Le Page, J.F.. 1987. *Applied Heterogeneous Catalysis – Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts* (Paris: Technip).
- Lintz, H.G.. 1992. Dissipative Strukturen fester Katalysatoren, *Chemie in unserer Zeit* 26, 108 - 114.
- Maier, W.F.. 1989. Reaktionsmechanismen in der heterogenen Katalyse, *Angew. Chem.* 101, 135.
- Maier, W.F.. 1989. Einfluss der Katalysatorstruktur auf Aktivität und Selektivität von Hydrierreaktionen, *Dechema-Monographien Bd.* 118, 243-245.
- Mroß, W.D.. 1985. Katalysatoren – Produkte mit Zukunft, *Umschau* 7, 421 - 427.
- Niemantsverdriet, J.W.. 1993. *Spectroscopy in Catalysis* (Weinheim: VCH).
- Polanyi, M., Horiuti, J.. 1934. Exchange Reaction of Hydrogen on Metal Catalysts, *Trans. Faraday Soc.* 30, 1160 -1165.
- Ramachandran, A., Chaudari, R.V.. 1980. *Three-phase Catalytic Reactors* (New York: Gordon and Breach).
- Retzlaff, G., Rust, G., Waibel, J.. 1978. *Statistische Versuchsplanung* (Weinheim: Verlag Chemie).
- Richardson, J.T.. 1989. *Principles of Catalyst Development* (New York – London: Plenum Press).
- Roth, J.F.. 1991. “Industrial Catalysis: Period for a New Generation of Major Innovations”, dalam *Catalytic Science and Technology*, Vol. I, 1. (Japan: Kodansha Ltd).
- Schmidt, K.H.. 1984. Katalysatoren, immer unentbehrlicher in der Chemie, *Chem. Ind.* 7, 380-385.
- Shäfer, H.. 1977. Neue Erkenntnisse bei der Untersuchung und neue Wege zum Verständnis der heterogenen Katalyse, *Chemiker Zeitung* 101, 7/8, 320-325.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H.. 1992. *Anorganische Chemie* (Weinheim: VCH).

- Sleight, A.W., Linn, W.J., Aykan, K.. 1978. Olefine oxidation over molybdate catalysts, *Chemtech* April 1978, 235.
- Stone, F.S.. 1990. Surface processes on oxides and their significance for heterogeneous catalysis, *J. Mol. Cat.* 59, 144 - 149.
- Suharto, T.E.. 2003. Synthesis of Catalytically Active High Surface Area Sulfated Zirconia, *JMS* 8 (3), 171-173.
- Suharto¹, T.E., Satar, I., Wan Daud, W.R., Somalu, M.R., and Hong, K.B.. 2022. Recent Advancement of Nickel Based-Cathode for The Microbial Electrolysis Cell (MEC) and Its Future Prospect, *Journal of Engineering Science and Technology Review* 15 (1), 191-198.
- Suharto, T.E., Kooli, F., Ghazali, S.A.I.S.M, Fatimah, I.. 2022. Reusable Catalyst of KF/Mg-Al Layered Double for Biodiesel Conversion and Optimization using Bohn-Behnken Design, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 17 (3) 2022, 497-507.
- Tarham, M.O.. 1983. *Catalytic Reactor Design* (New York: Mc. Graw Hill).
- Trambouze, P., Van Landeghem, H., Wauquier, J.P.. 1988. *Chemical reactors – design/engineering/operation*, Editions Technip, Paris.
- Trimm, D.L.. 1973. Design and development of industrial catalysts, *Chemistry and Industry* 3, 1010-1016.
- Trimm, D.L.. 1980. *Design of Industrial Catalysts* (Amsterdam: Elsevier).
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5-th ed.. 1985. VCH, Weinheim, Vol. A 5, 340; Heterogenous Catalysis.
- Vannice, M.A.. 1990. The use of metal-support interactions to selectivity activate carbonyl bonds, *J. Mol. Cat.* 59, 161-167.
- Weiss, S. et.al. (eds.). 1987. *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 5. Chemische Reaktoren, Ausrustungen und Berechnung* (Weinheim: VCH).
- Weisweiler, W.. 1989. "Umweltfreundliche Entstickungskatalysatoren", *Dechema-Monographien*, Bd. 118, 81-84.
- Weng, L.T., Delmon, B.. 1992. Verkaufskatalysatoren fur die Chemieproduktion, *Appl. Catal. A: General* 81, 137-143.

Zwick, T.. 1992. Dipl.-Arbeit FH Mannheim, in: Hagen, J, 1996,
Technische Katalyse, VCH, Weinheim.



IDENTITAS PENULIS



Totok Eka Suharto lahir di Bantul pada tahun 1959. Ia menyelesaikan sekolah dasar sampai dengan STM di daerah kelahirannya. Pendidikan tinggi ditempuhnya mulai 1978 di Jurusan Pendidikan Kimia FKIE IKIP Yogyakarta (sekarang FMIPA UNY). Tahun 1981 ia menyelesaikan pendidikan Sarjana Muda dan pada tahun 1984 memperoleh gelar sarjana (S1). Selama kuliah aktif di kegiatan kemahasiswaan, baik melalui organisasi intra maupun ekstra kampus. Pada tahun 1989 lulus Magister Sains (S2) bidang kimia di UGM Yogyakarta. Pada tahun 1992 memperoleh beasiswa DAAD untuk menempuh program doktor (S3) dalam bidang kimia pada Johannes Gutenberg Universität (JoGU) Mainz Jerman.

Selama hampir 4,5 tahun studi di Jerman ia melakukan riset dalam bidang kimia katalis heterogen di bawah bimbingan Prof. Dr.Ing. Klaus Unger dan Prof. Dr. Ferdi Schüth. Pada Juli 1997 ia berhasil lulus promosi doctoral dan meraih gelar Dr.rer.nat. dalam bidang kimia dengan predikat *cum laude*.

Pengalaman bekerja di dunia Pendidikan dimulai tahun 1982 sebagai guru kimia pada SMA Muhammadiyah Bantul sampai dengan 1989. Pada tahun 1986 - 2021 menjadi PNS dosen kimia Universitas Bengkulu (UNIB). Pada April 2021 ia mengajukan pensiun dini sebagai PNS dan berpindah tugas sebagai dosen tetap pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Universitas Ahmad Dahlan (UAD).

Dalam karir akademik, ia mengampu beberapa mata kuliah bidang kimia pada program studi S1, seperti kimia dasar, kimia fisika, kimia anorganik logam transisi, kimia katalisis, kimia zeolit/material porous, dan metodologi penelitian kimia. Pada program pascasarjana/S2 ia mengajar metodologi riset dan teknik katalisis industri. Ia juga pernah menjadi promotor pendamping dan penguji pada Program Doktor Kimia FMIPA UGM. Bidang riset yang ia tekuni sampai saat ini berfokus

pada kimia katalisis, yang meliputi sintesis, modifikasi, karakterisasi, dan aplikasi katalis/adsorben untuk konversi senyawa organik dan pengembangan bahan bakar terbarukan, termasuk juga untuk pengelolaan limbah dan lingkungan. Ia pernah memperoleh beberapa hibah penelitian kompetitif tingkat nasional. Puluhan artikel ilmiah telah dipublikasikan pada jurnal ilmiah nasional dan internasional. Dalam bidang profesi, ia menjadi anggota International Zeolite Association (IZA), Himpunan Kimia Indonesia (HKI), dan Persatuan Insinyur Indonesia (PII).

Di samping sebagai dosen, sewaktu bekerja di UNIB ia juga berpengalaman dalam manajerial universitas seperti sebagai Pembantu Dekan I Bidang Akademik FMIPA (2002 – 2005), Dekan FMIPA (2012 - 2013), Wakil Rektor II (2005 – 2009 dan 2013 - 2017), Ketua Satuan Pengawasan Internal (SPI, 2010 – 2011), dan Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (LPPM, 2017 – 2019). Penghargaan tingkat nasional yang diperoleh antara lain dosen teladan tingkat universitas dan finalis tingkat nasional (1998/1999), penyaji poster ilmiah terbaik nasional Kemendiknas (2001), dan penghargaan Lencana Karya Satya 20 tahun (2007) dan 30 tahun dari Presiden RI (2017).

Di sela kesibukan akademik, ayah dari 4 orang anak ini mempunyai hobi menulis, seni, dan bersepeda (gowes). Tulisan populer dan puisi dipublikasikan pada koran yang terbit di Bengkulu, Yogyakarta, dan Jakarta.

KATALISIS

DALAM

INDUSTRI KIMIA

Katalisis merupakan sebuah bidang spesial dalam sains dan teknik kimia. Sejak lebih dari seabad yang lalu katalis telah digunakan dalam industri kimia. Lebih dari 80% proses industri kimia berlangsung dengan bantuan katalis. Namun baru sejak tahun 1970 katalis mencuat dalam wacana publik, terutama karena adanya gerakan peduli lingkungan. Saat ini katalis gas buangan kendaraan bermotor dikenal secara luas dan berkembang pesat.

Secara umum, proses katalisis terdiri atas katalisis homogen dan katalisis heterogen; masing-masing mempunyai kelebihan dan kekurangan. Mengingat cakupan yang luas dua jenis katalisis tersebut, isi buku ini sengaja dibatasi pada katalisis heterogen. Sembilan bab dalam buku ini mencakup konsep dasar dan pentingnya katalis, kinetika dan mekanisme katalisis heterogen, aspek energetik, interaksi katalis-pengembangan-aditif, pembuatan katalis, deaktivasi dan regenerasi katalis, katalis heterogen dalam industri, tipe reaktor katalisis, serta pengembangan dan pengujian katalis. Isi buku ini dikumpulkan dari berbagai literatur, pengalaman riset, dan pengampunan mata kuliah bidang kimia katalisis.

Di dunia akademik kimia katalisis merupakan mata kuliah yang penting dipelajari oleh para mahasiswa. Saat ini telah tersedia beberapa buku referensi dan jurnal internasional berisi topik katalisis. Namun, di samping buku ajar dan jurnal ilmiah katalisis cukup langka diperoleh di Indonesia, kebanyakan mahasiswa juga mengalami kesulitan mempelajari literatur dalam bahasa asing. Buku ini diharapkan dapat ikut memperkaya literatur dalam bidang kimia katalisis.

UAD
PRESS

 <https://bookstore.uad.ac.id/>
 UAD Press
 @UADPress
 uadpress@uad.ac.id
 0882 3949 9820

