

**D**isadari atau tidak, manusia sangat membutuhkan material atau bahan-bahan dalam kehidupannya sehari-hari untuk memudahkan segala aktivitasnya. Berbagai jenis material banyak dimanfaatkan baik dalam teknologi sederhana maupun yang sangat canggih. Tidak dapat dipungkiri lagi bahwa keberadaan material sudah menjadi kebutuhan yang tak terpisahkan bagi manusia dalam kehidupannya sehari-hari. Bagi masyarakat dan negara, harus diakui bahwa peranan material sedemikian besar berkontribusi terhadap kemajuan bangsa dan negara. Oleh karena itu diperlukan suatu pemahaman mengenai materi dan disertai dengan contoh-contoh pengembangan dan pemanfaatannya.

Buku ini mencoba memaparkan beberapa hal terkait dengan material terutama material anorganik meskipun disajikan secara ringkas. Buku ini juga mencoba memberikan contoh dan pembahasan pemanfaatan dan penerapan teknologi sintesis/modifikasi material di bidang fenomena permukaan terutama bidang katalisis. Buku ini sangat sesuai terutama bagi mahasiswa yang mengambil jurusan kimia, teknik kimia, maupun bidang eksakta lainnya yang terkait pemanfaatan material di bidang katalisis. Buku ini juga cukup bermanfaat bagi dosen, peneliti maupun pelaku di bidang material dan katalisis.



**Penerbit Deepublish (CV BUDI UTAMA)**  
Jl. Rajawali, Gang Elang 6 No.3, Drono, Sardonoharjo, Ngaglik, Sleman  
Jl. Kalurang Km 9.3 Yogyakarta 55581  
Telp/Fax : (0274) 4533427  
Anggota IKAPI (076/DIV/2012)  
cs@deepublish.co.id @penerbitbuku\_deepublish  
Penerbit Deepublish www.penerbitbukudeepublish.com

Kategori : Kimia

ISBN 978-602-475-528-7



9 786024 755287

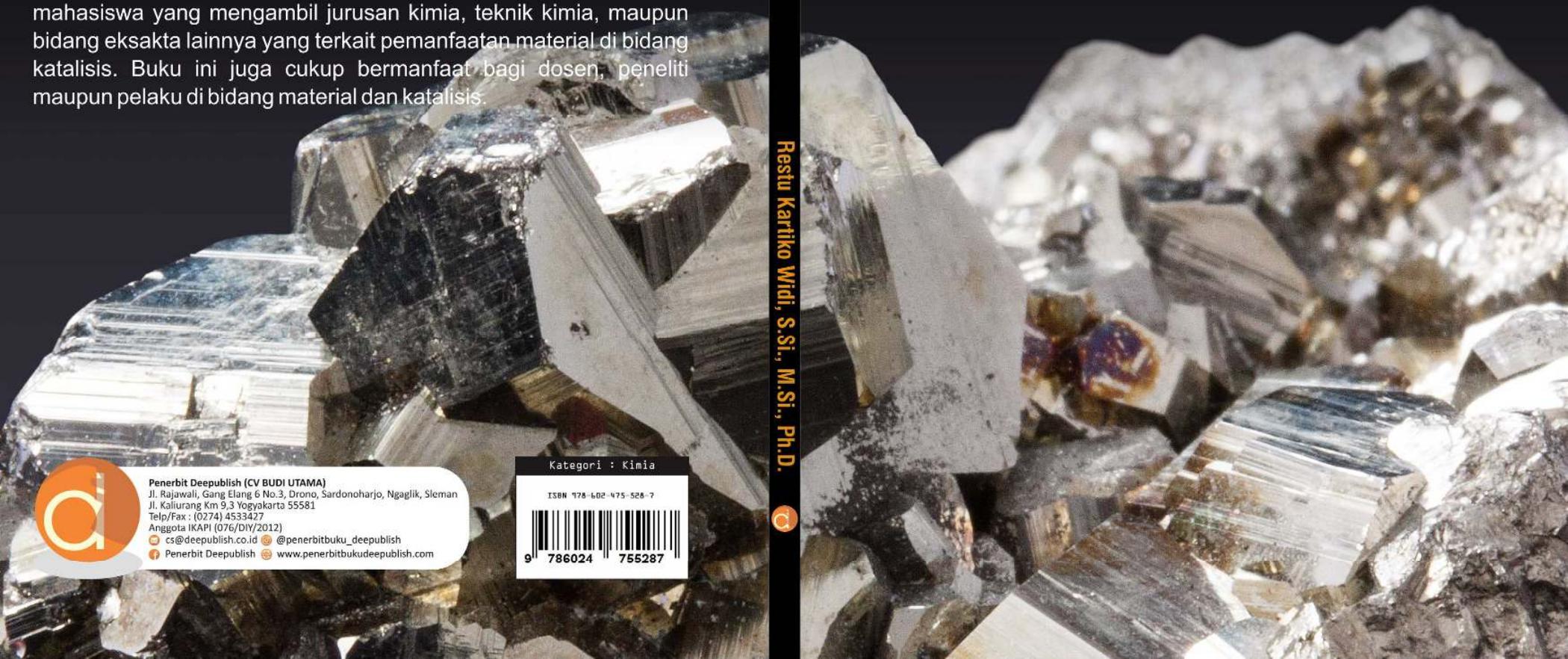
Restu Kartiko Widi, S.Si., M.Si., Ph.D.

PEMANFAATAN MATERIAL ANORGANIK

Restu Kartiko Widi, S.Si., M.Si., Ph.D.

# PEMANFAATAN MATERIAL ANORGANIK

**Pengenalan dan Beberapa Inovasi  
di Bidang Penelitian**



**PEMANFAATAN MATERIAL ANORGANIK:  
PENGENALAN DAN BEBERAPA INOVASI  
DI BIDANG PENELITIAN**

deepublish / KPublisher

## UU No 28 tahun 2014 tentang Hak Cipta

### **Fungsi dan sifat hak cipta Pasal 4**

Hak Cipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 3 huruf a merupakan hak eksklusif yang terdiri atas hak moral dan hak ekonomi.

### **Pembatasan Pelindungan Pasal 26**

Ketentuan sebagaimana dimaksud dalam Pasal 23, Pasal 24, dan Pasal 25 tidak berlaku terhadap:

- i. penggunaan kutipan singkat Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait untuk pelaporan peristiwa aktual yang ditujukan hanya untuk keperluan penyediaan informasi aktual;
- ii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk kepentingan penelitian ilmu pengetahuan;
- iii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk keperluan pengajaran, kecuali pertunjukan dan Fonogram yang telah dilakukan Pengumuman sebagai bahan ajar; dan
- iv. penggunaan untuk kepentingan pendidikan dan pengembangan ilmu pengetahuan yang memungkinkan suatu Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait dapat digunakan tanpa izin Pelaku Pertunjukan, Produser Fonogram, atau Lembaga Penyiaran.

### **Sanksi Pelanggaran Pasal 113**

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 Rp100.000.000 (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 Rp500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).

**PEMANFAATAN MATERIAL ANORGANIK:  
PENGENALAN DAN BEBERAPA INOVASI  
DI BIDANG PENELITIAN**

**Restu K. Widi**

 **deepublish**  
glorify and develop the intellectual of human's life

**PEMANFAATAN MATERIAL ANORGANIK: PENGENALAN DAN BEBERAPA  
INOVASI DI BIDANG PENELITIAN**

**Restu K. Widi**

Desain Cover : Dwi Novidiantoko  
Tata Letak Isi : Nurul Fatma Subekti  
Sumber Gambar : www.pxhere.com

Cetakan Pertama: Juli 2018

Hak Cipta 2018, Pada Penulis

---

Isi diluar tanggung jawab percetakan

---

Copyright © 2018 by Deepublish Publisher  
All Right Reserved

Hak cipta dilindungi undang-undang  
Dilarang keras menerjemahkan, memfotokopi, atau  
memperbanyak sebagian atau seluruh isi buku ini  
tanpa izin tertulis dari Penerbit.

**PENERBIT DEEPUBLISH  
(Grup Penerbitan CV BUDI UTAMA)**

Anggota IKAPI (076/DIY/2012)

Jl.Rajawali, G. Elang 6, No 3, Drono, Sardonoharjo, Ngaglik, Sleman  
Jl.Kaliurang Km.9,3 – Yogyakarta 55581  
Telp/Faks: (0274) 4533427  
Website: www.deepublish.co.id  
www.penerbitdeepublish.com  
E-mail: cs@deepublish.co.id

---

**Katalog Dalam Terbitan (KDT)**

---

**WIDI, Restu K.**

Pemanfaatan Material Anorganik: Pengenalan dan Beberapa Inovasi di Bidang  
Penelitian/oleh Restu K. Widi.--Ed.1, Cet. 1--Yogyakarta: Deepublish, Juli 2018.

xviii, 102 hlm.; Uk:15.5x23 cm

ISBN 978-602-475-528-7

1. Kimia

I. Judul

541.3

## KATA PENGANTAR PENULIS

Disadari atau tidak, manusia sangat membutuhkan material atau bahan-bahan dalam kehidupannya sehari-hari untuk memudahkan segala aktivitasnya. Berbagai jenis material banyak dimanfaatkan baik dalam teknologi sederhana maupun yang sangat canggih. Tidak dapat dipungkiri lagi bahwa keberadaan material sudah menjadi kebutuhan yang tak terpisahkan bagi manusia dalam kehidupannya sehari-hari. Bagi masyarakat dan negara, harus diakui bahwa peranan material sedemikian besar berkontribusi terhadap kemajuan bangsa dan negara. Oleh karena itu diperlukan suatu pemahaman mengenai materi dan disertai dengan contoh-contoh pengembangan dan pemanfaatannya.

Buku ini mencoba memaparkan beberapa hal terkait dengan material terutama material anorganik meskipun disajikan secara ringkas. Buku ini juga mencoba memberikan contoh dan pembahasan pemanfaatan dan penerapan teknologi sintesis/modifikasi material di bidang fenomena permukaan terutama bidang katalisis. Buku ini sangat sesuai terutama bagi mahasiswa yang mengambil jurusan kimia, teknik kimia, maupun bidang eksakta lainnya yang terkait pemanfaatan material di bidang katalisis. Buku ini juga cukup bermanfaat bagi dosen, peneliti maupun pelaku di bidang material dan katalisis.

Pada buku ini pembahasan dibagi ke dalam beberapa bab bahasan.

Pada bab pertama ditekankan pada pengantar dan pengenalan mengenai material terutama material anorganik. Pada bab kedua lebih difokuskan pada pengertian dan konsep tentang adsorpsi dan katalisis. Pada bab ketiga dan keempat merupakan bahasan inti, yaitu mengenai penerapan dan pemanfaatan material anorganik di bidang katalisis. Bab ketiga lebih fokus pada pemanfaatan oksida logam untuk katalis oksidasi propana, sedangkan bab empat lebih fokus pada

pemanfaatan material anorganik alam (lempung) untuk berbagai aplikasi katalitik.

Secara umum, pada dua bab awal buku ini merangkum pemikiran-pemikiran beberapa penulis terdahulu, sehingga dalam bahasannya banyak merujuk dari hasil pemikiran beberapa. Sedangkan contoh-contoh penerapan dan pemanfaatan material anorganik yang tertulis pada bab tiga dan empat sebagai sarana untuk memperjelas bahasan merupakan hasil penelitian dan bahasan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh penulis dan rekan-rekan.

Seperti karya-karya yang lain, dan mengingat penulis juga manusia biasa, tentu adalah suatu yang wajar jika pada buku ini masih ditemukan banyak kekurangan dan kesalahan. Dengan segala kerendahan hati penulis mengharapkan kritik dan saran dari para pembaca untuk menyempurnakan buku ini agar dapat menjadi lebih baik.

Dalam kesempatan ini, penulis ingin memanjatkan puji syukur ke hadirat Allah yang Maha Kuasa atas petunjuk-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan penulisan buku ini. Penulis juga ingin mengucapkan banyak terima kasih kepada semua rekan-rekan di laboratorium kimia Ubaya, Arief Budhyantoro, Koekoeh Purwanto, M. Ridwan, Mustamlikho yang telah banyak membantu dalam penelitian, rekan-rekan di jurusan Teknik Kimia Ubaya terutama Emma Savitri yang juga telah banyak membantu penelitian. Tak lupa terima kasih kepada istri penulis Titin dan anak-anak tersayang Hilwa, Lathifah, Adiba dan Ariqa yang selalu memberikan semangat dan dorongan untuk dapat terselesaikannya karya kecil ini.

Teriring harapan, mudah-mudahan karya kecil ini bermanfaat.

Surabaya

Mei 2018

Restu K. Widi

## PROLOG

---

Sejak ditemukan dan dimanfaatkannya banyak jenis material sebagai alat bantu keseharian oleh manusia-manusia zaman purba, perhatian terhadap berbagai sumber dan jenis material tidak pernah berhenti.

Material mungkin memiliki peranan yang lebih mendalam dalam budaya kita daripada yang disadari kebanyakan orang. Transportasi, perumahan, pakaian, komunikasi, rekreasi, dan produksi makanan, dan hampir di setiap bagian kehidupan kita sehari-hari dipengaruhi oleh material. Secara historis, perkembangan dan kemajuan masyarakat sangat terkait dengan kemampuan anggota masyarakat tersebut untuk memproduksi dan memanipulasi/memodifikasi suatu bahan untuk dimanfaatkan dan membantu dalam pemenuhan kebutuhan-kebutuhan mereka. Kenyataannya, peradaban awal manusia telah mendapatkan sebutannya berdasarkan penggunaan dan pengembangan suatu bahan (Zaman Batu, Zaman Perunggu, Zaman Besi).

Manusia zaman dahulu memiliki akses ke hanya sejumlah material yang sangat terbatas, yaitu material yang terjadi secara alami seperti batu, kayu, tanah liat, kulit, dan sebagainya. Seiring berjalannya waktu mereka menemukan teknik untuk memproduksi bahan yang memiliki sifat yang lebih unggul dari material alami; bahan-bahan baru ini termasuk tembikar dan berbagai logam. Selanjutnya, ditemukan bahwa sifat-sifat suatu material dapat diubah oleh beberapa perlakuan seperti pemanasan dan dengan penambahan zat lain. Pada titik inilah, pemanfaatan material benar-benar membutuhkan proses seleksi yang melibatkan pemahaman pada bahan yang paling cocok untuk aplikasi berdasarkan karakteristiknya.

Belakangan ini para ilmuwan mulai memahami hubungan antara elemen struktur material dan sifat-sifatnya. Pengetahuan ini pada akhirnya diberdayakan dan diterapkan pada banyak hal yang

semuanya terkait dengan karakteristik material. Dengan demikian, puluhan ribu material yang berbeda telah berevolusi dengan karakteristik yang lebih terspesialisasi untuk memenuhi kebutuhan masyarakat modern dan kompleks; termasuk di dalamnya adalah logam, plastik, gelas, dan serat. Perkembangan teknologi ini membuat keberadaan manusia menjadi lebih nyaman dan terkait erat dengan aksesibilitas bahan yang sesuai.

Calister (2007) menyatakan bahwa terkadang berguna untuk membagi disiplin ilmu dan teknik material menjadi ilmu material dan subdisiplin rekayasa material. "Ilmu material" melibatkan pembahasan dan penelitian terkait hubungan yang ada antara struktur dan sifat material. Sedangkan "rekayasa material" lebih fokus membahas berdasarkan korelasi struktur-properti material tersebut, merancang atau rekayasa struktur material untuk menghasilkan seperangkat properti yang telah ditentukan.

Dari perspektif fungsional, peran seorang ilmuwan material adalah untuk mengembangkan atau mensintesis material baru, sedangkan insinyur material lebih fokus untuk membuat produk yang baru atau sistem menggunakan bahan yang ada, dan/atau mengembangkan teknik untuk pemrosesan bahan.

Hampir semua sifat penting dari material padat dapat dikelompokkan menjadi enam kategori: mekanik, listrik, termal, magnetik, optik, dan deterioratif. Untuk masing-masing kategori terdapat stimulus yang mampu memberikan respons yang berbeda. Sifat mekanik menghubungkan deformasi dengan beban atau gaya yang diterapkan; contohnya termasuk modulus dan kekuatan elastis. Untuk sifat listrik, seperti konduktivitas dan konstanta dielektrik, stimulusnya adalah medan listrik. Perilaku termal padatan dapat diwakili dalam hal kapasitas panas dan konduktivitas termal. Sifat magnetik menunjukkan respon material terhadap medan magnet. Untuk sifat optik, stimulusnya adalah radiasi elektromagnetik atau cahaya; indeks refraksi dan reflektivitas adalah sifat optik yang representatif. Akhirnya, karakteristik deterioratif berhubungan

dengan reaktivitas kimia. Pada buku ini kelima karakteristik awal material tersebut, dibahas secara ringkas pada bab satu. Sedangkan sifat yang terkait dengan reaktivitas kimia lebih mendalam dibahas pada bab-bab berikutnya.

deepublish / published

## DAFTAR ISI

---

KATA PENGANTAR PENULIS.....	v
PROLOG.....	vii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR SKEMA.....	xv
DAFTAR TABEL.....	xvi
<b>BAB I      PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
1.1. Logam	3
1.2. Keramik	4
1.3. Polimer	5
1.4. Komposit	6
1.5. Porositas	8
<b>BAB 2      KATALISIS.....</b>	<b>16</b>
2.1. Praktikal Terkait Katalis dan Katalisis	18
2.2. Klasifikasi Katalis	20
2.2.1. Katalis Homogen	20
2.2.2. Katalis Heterogen	20
2.3. Sifat Katalis	22
2.3.1. Aktivitas	22
2.3.2. Selektivitas	22
2.3.3. Waktu Hidup ( <i>Lifetime</i> )	26
2.4. Komponen Katalis	28
2.5. Reaksi Katalitik	30
2.6. Deaktivasi Katalis	31

<b>BAB 3</b>	<b>PEMANFAATAN MATERIAL ANORGANIK</b>	
	<b>LOGAM.....</b>	<b>35</b>
3.1.	Oksidasi Propena	37
3.2.	Dehidrogenasi Oksidatif (Oksidasi Selektif) dari Propena ke Asam Akrilat	40
3.3.	Oksida Logam untuk Dehidrogenasi Oksidatif Propena	41
3.4.	Oksida Logam MoVTenNb untuk Dehidrogenasi Oksidatif Propena menjadi Asam Akrilat	43
<b>BAB 4</b>	<b>PEMANFAATAN MATERIAL ANORGANIK</b>	
	<b>LEMPUNG.....</b>	<b>59</b>
4.1.	Karakteristik Lempung	60
4.2.	Pilarisasi Lempung	62
4.3.	Pemanfaatan Bentonit Sebagai Adsorben	65
4.4.	Pemanfaatan Bentonit Sebagai Katalis	71
4.4.1.	Pemanfaatan Sebagai Katalis pada Reaksi Esterifikasi Asam Palmitat	72
4.4.2.	Pemanfaatan Sebagai Katalis pada Reaksi Hidroksilasi Fenol	77
4.4.3.	Pemanfaatan Sebagai Katalis pada Reaksi Fotokatalitik	79
4.5.	Sebagai Pengimobil Enzim	84
EPILOG.....		89
GLOSARIUM.....		92
DAFTAR RUJUKAN.....		95
BIODATA PENULIS.....		101

## DAFTAR GAMBAR

---

Gambar 1.1. Densitas (suhu ruang) beberapa material berdasarkan golongannya .....	3
Gambar 1.2. Modulus elastisitas (suhu ruang) beberapa material berdasarkan golongannya .....	4
Gambar 1.3. Kekuatan tarik ( <i>tensile strength</i> ) beberapa material berdasarkan golongannya .....	5
Gambar 1.4. <i>Fracture Toughness</i> beberapa material berdasarkan golongannya .....	6
Gambar 1.5. Konduktivitas listrik golongan material.....	7
Gambar 1.6. Luas area permukaan material padat (kiri) dan material berpori (kanan).....	9
Gambar 1.7. Material dengan ukuran pori kecil (a) molekul reaktan tidak dapat mengakses hingga ke permukaan bagian dalam dibandingkan dengan material dengan ukuran pori besar (b) .....	9
Gambar 1.8. Jenis pori berdasarkan kemudahan diakses dan bentuknya.....	11
Gambar 1.9. Proses adsorpsi .....	12
Gambar 2.1. Profil energi potensial untuk reaksi yang menunjukkan Energi aktivasi ( $E_a'$ ) reaksi berkatalis yang lebih rendah .....	17
Gambar 2.2. Selektivitas reaktan (a), Selektivitas keadaan transisi (b), Selektivitas produk (c).....	25
Gambar 2.3. Perbandingan pola penurunan kinerja 2 jenis katalis terhadap waktu.....	27
Gambar 2.4. Tahapan reaksi katalitik $A \rightarrow B$ .....	31
Gambar 2.5. Tahapan proses <i>sintering</i> .....	33

Gambar 2.6. Proses penutupan situs aktif katalis karena <i>coking</i> .....	34
Gambar 3.1. Bahan kimia organik penting yang diproduksi oleh industri menggunakan katalis.....	36
Gambar 3.2. Bahan kimia organik penting yang dihasilkan oleh industri oksidasi katalitik heterogen.....	37
Gambar 3.3. Diagram alir proses reaktor oksidasi selektif propana .....	45
Gambar 3.4. Pengaruh pembuatan katalis terhadap konversi propana dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat.....	47
Gambar 3.5: Pengaruh pembuatan katalis terhadap selektivitas asam akrilat dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat.....	48
Gambar 3.6. Pengaruh pembuatan katalis terhadap <i>yield</i> asam akrilat dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat.....	48
Gambar 3.7. Pengaruh konsentrasi oksidan terhadap konversi propana dan selektivitas asam akrilat dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat .....	50
Gambar 3.8. Pengaruh konsentrasi uap air terhadap konversi propana dan selektivitas asam akrilat dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat .....	51
Gambar 3.9. Jalur reaksi oksidasi propana menggunakan katalis MoVTeNb yang diusulkan.....	54
Gambar 4.1. Struktur lempung (jenis smectite) (A) Struktur mikro, polimer silika alumina yang membentuk lapisan-lapisan satuan oktahedral $AlO_6$ dan tetrahedral $SiO_4$ . (B) Struktur makro lempung berbentuk lapisan ( <i>lamelar</i> ) dan adanya peristiwa <i>swelling</i> .....	61

Gambar 4.2. Mekanisme pembentukan pilar dan pori pada lempung.....	64
Gambar 4.3. Kurva kapasitas adsorpsi berbagai jenis adsorben hasil sintesis sebagai fungsi konsentrasi Ion Cr <sup>3+</sup> .....	68
Gambar 4.4. Kurva adsorpsi larutan Ion Cr <sup>3+</sup> konsentrasi 20.000 ppm terhadap waktu .....	69
Gambar 4.5. Kurva model adsorpsi ion Cr <sup>3+</sup> menggunakan ADSRB-1 (A) model Langmuir, (B) model Freundlich .....	70
Gambar 4.6. Kurva model adsorpsi ion Cr <sup>3+</sup> menggunakan ADSRB-2 (A) model Langmuir, (B) model Freundlich .....	70
Gambar 4.7. Karakter kurva serapan FTIR pada daerah bilangan gelombang 500 - 650 cm <sup>-1</sup> dengan difraktogram XRD bentonit terpilar logam Fe dan Zn untuk menunjukkan kristalinitas bentonit terpilar .....	74
Gambar 4.8. Persen yield metil palmitat hasil reaksi katalisis oleh bentonit termodifikasi.....	75
Gambar 4.9. Kurva pengaruh pH terhadap aktivitas spesifik enzim GOD terimobilisasi dan bebas .....	87

## DAFTAR SKEMA

---

Skema 2.1: Transformasi A menjadi B dan C .....	23
Skema 2.2: Multiple reaction.....	23
Skema 2.3: Reaksi A dan B menghasilkan C, D, E, F.....	24
Skema 3.1: Jalur oksidasi propane dan harga entalpi reaksi (kJ/mol).....	46

## DAFTAR TABEL

---

Tabel 1.1.	Jenis material padatan berdasarkan ukuran pori.....	10
Tabel 1.2.	Tipe-tipe adsorpsi .....	13
Tabel 2.1.	Perspektif masa lampau dalam katalisis .....	18
Tabel 2.2.	Klasifikasi katalis heterogen .....	21
Tabel 2.3.	Beberapa contoh promotor dan peranannya.....	30
Tabel 3.1.	Beberapa teknologi komersial untuk dehidrogenasi propana.....	38
Tabel 3.2.	Beberapa hasil penelitian penggunaan oksida logam sebagai katalis oksidasi selektif propana menjadi asam akrilat.....	42
Tabel 3.3.	Jenis katalis yang digunakan.....	43
Tabel 3.4.	Hasil uji kinetika oksidasi selektif propana menggunakan katalis MoVTenb.....	53
Tabel 3.5.	Hasil uji kinetika oksidasi selektif propana menggunakan katalis MoVTenb dengan pencucian.....	56
Tabel 3.6.	Perbandingan energi aktivasi pada tiap proses oksidasi selektif propana menggunakan katalis MoVTenb tanpa dan dengan pencucian .....	57
Tabel 4.1.	Komposisi kimia montmorilonit.....	62
Tabel 4.2.	Kode material katalis .....	73
Tabel 4.3.	Hidroksilasi fenol menjadi hidrokuinon dan katekol.....	77
Tabel 4.4.	Degradasi fenol dalam reaksi fotokatalisis pada berbagai jenis material fotokatalis .....	81

Tabel 4.5.	Penurunan konsentrasi basic blue dalam larutan pada reaksi fotokatalisis pada berbagai jenis material fotokatalis.....	83
Tabel 4.6.	Hasil imobilisasi bentonit termodifikasi asam HCl.....	85
Tabel 4.7.	Pengaruh variasi suhu terhadap aktivitas enzim GOD – bentonit dan GOD bebas.....	86
Tabel 4.8.	Penentuan <i>cycle</i> pemakaian maksimum dari enzim GOD terimobilisasi bentonit-asam.....	88

deepublish / Publisher

# BAB I

## PENDAHULUAN

---

Bab ini memaparkan tentang pemanfaatan material, jenis-jenis material serta karakteristik material dari sisi mekanik dan fisik dan kimianya. Lebih jauh bab ini juga memaparkan tentang karakteristik material berdasarkan porositasnya yang dikembangkan untuk pemanfaatan dalam berbagai bidang. Setelah membaca bab ini diharapkan pembaca dapat lebih memahami mengenai sejarah penggunaan material, pembagian jenis material berdasarkan karakteristiknya dan memahami pentingnya sifat porositas material dan teknologi pemanfaatannya.

Sejarah pemanfaatan material dalam peradaban manusia terus berkembang hingga saat ini. Dimulai dari penggunaan material-material sederhana yang diperoleh manusia di sekitarnya secara apa adanya seperti penggunaan kayu sebagai pemantik api, penggunaan batu sebagai peralatan rumah tangga dan peralatan berburu. Selanjutnya berkembang memanfaatkan logam-logam seperti penggunaan logam perunggu, besi, tembaga sebagai peralatan memasak, berburu maupun pemujaan. Dewasa ini pemanfaatan material ini berkembang jauh lebih pesat baik melalui modifikasi atau bahkan sintesis material-material baru yang aplikasinya sangat luas dan beragam.

Pada awalnya, penemuan dan pemanfaatan logam terjadi secara tidak sengaja yaitu ketika sebuah biji logam yang dipegang seseorang zaman dahulu terjatuh ke dalam api unggun. Biji logam melebur dan setelah dingin memadat dan tercetak dalam bentuk yang sesuai dengan wadahnya serta sangat kuat. Hal inilah yang selanjutnya dikembangkan dengan teknik-teknik peleburan dan pemanfaatan logam seperti emas (6000 SM), tembaga (4200 SM), Perak (4000 SM), Timbal (3500 SM), Timah (1750 SM), Besi (1500 SM) dan Air Raksa

(750 SM). Dari sinilah kemudian berkembang ilmu metalurgi yang banyak membahas mengenai sifat-sifat logam dan teknik-teknik pendukungnya.

Pada perkembangannya pemanfaatan material lebih difokuskan pada karakteristik materialnya, sebab pemanfaatan pada bidang berbeda juga membutuhkan karakteristik material yang berbeda pula. Karakteristik atau sifat material tersebut secara umum diklasifikasikan menjadi sifat mekanik, sifat fisik dan sifat kimia. Sifat mekanik tersebut meliputi antara lain: kekuatan tarik, ketangguhan, kelenturan, keuletan, kekerasan, ketahanan aus, kekuatan impak, kekuatan mulur, kekuatan leleh dan sebagainya. Sifat fisik material antara lain: temperatur cair, konduktivitas panas dan panas spesifik. Beberapa sifat kimia material adalah ketahanan terhadap korosi, komposisi kimia dan keasamaan dan alkalinitas.

Perkembangan teknologi sintesis material seringkali lebih memfokuskan pada memperoleh material dengan sifat yang diinginkan dalam aplikasinya. Sebagai contoh pemanfaatan material di bidang otomotif sangat diperlukan ketersediaan material terutama baja yang murah atau material pengganti dengan sifat yang mirip. Dalam bidang telekomunikasi atau peralatan elektronik lainnya sangat diperlukan suatu material yang dikenal sebagai semikonduktor.

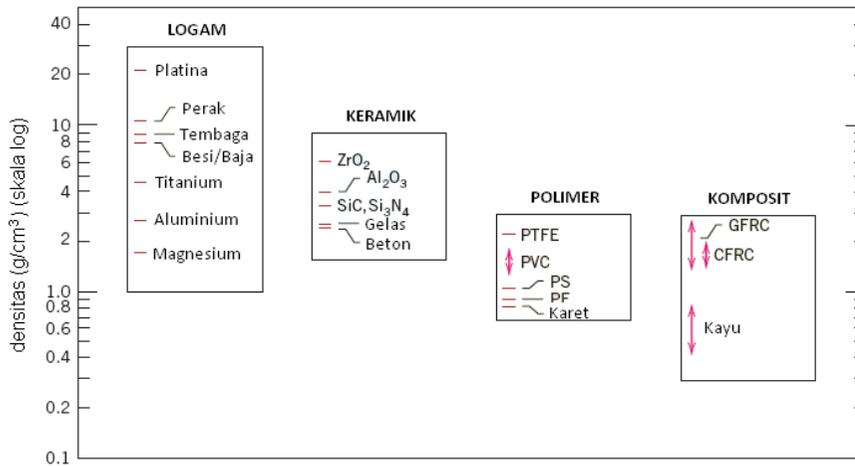
Di dalam ilmu kimia pemanfaatan material lebih difokuskan pada karakteristik fisik dan kimianya, antara lain dalam karakteristik permukaannya dan kemampuan interaksi dengan molekul lain. Karakteristik tersebut banyak dimanfaatkan antara lain dalam bidang katalisis dan adsorpsi.

Secara umum, material padatan diklasifikasikan dalam tiga golongan yaitu logam, keramik dan polimer. Penggolongan ini terutama didasarkan pada susunan kimia dan struktur atom. Sebagian besar material termasuk di dalam satu golongan saja, meskipun ada beberapa material yang memiliki karakteristik di antara golongan-golongan tersebut. Selain itu, ada juga jenis komposit, yang

merupakan kombinasi dua atau lebih dari tiga golongan material dasar di atas.

### 1.1. Logam

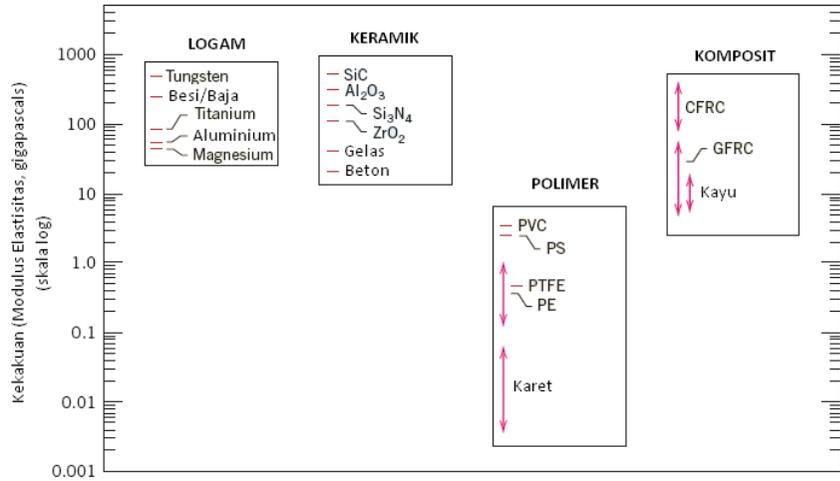
Material dalam golongan ini tersusun atas 1 atau lebih unsur logam (contoh: Fe, Al, Cu, Ti, Au, Ni) dan sebagian kecil terdapat pula unsur non-logam (seperti C, N, dan O) dalam jumlah yang sangat sedikit. Atom-atom di dalam material logam tersusun dalam tatanan yang sangat teratur dan rapi, dan dibandingkan dengan jenis material lainnya, memiliki densitas yang lebih besar (gambar 1.1). Terkait karakteristik mekaniknya, material logam memiliki sifat relatif kaku (gambar 1.2), kuat (gambar 1.3), dan ulet (gambar 1.4).



Gambar 1.1. Densitas (suhu ruang) beberapa material berdasarkan golongannya (Callister, W.D., Jr., 2007)

Secara struktur atomnya, logam memiliki banyak elektron bebas yang mengakibatkan material logam memiliki sifat penghantar listrik (gambar 1.5) dan panas yang baik. Penampakan permukaan logam

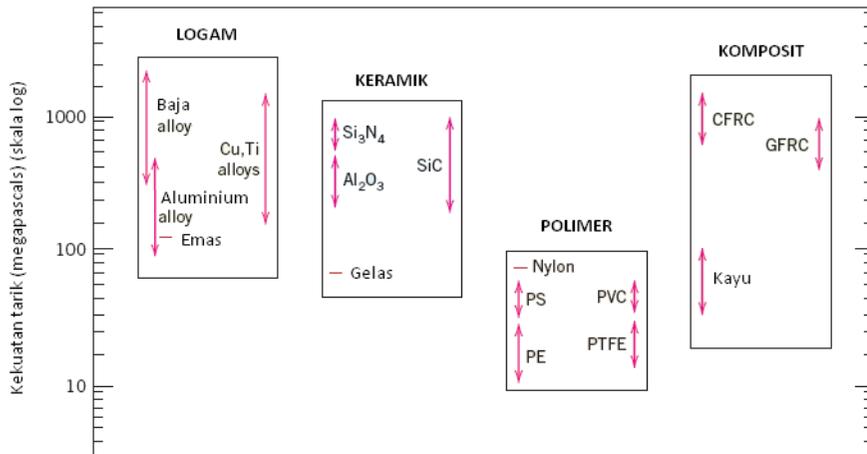
yang dipoles seringkali berkilau, serta memiliki sifat magnet yang baik.



Gambar 1.2. Modulus elastisitas (suhu ruang) beberapa material berdasarkan golongannya (Callister, W.D., Jr., 2007)

## 1.2. Keramik

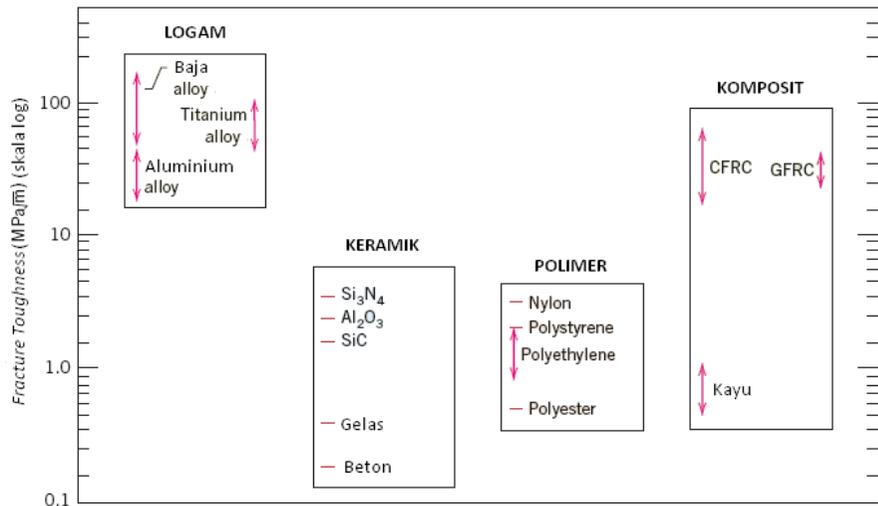
Keramik merupakan senyawa yang tersusun atas unsur antara sifat logam dan non-logam. Kebanyakan merupakan senyawa dalam bentuk oksida, nitrida dan karbida. Beberapa diantaranya adalah alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), silika (SiO<sub>2</sub>), silikon karbida (SiC), silikon nitrida (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), dan bahan yang sering disebut sebagai keramik secara tradisional yaitu mineral lempung (porselen), semen, kaca/gelas. Karakteristiknya secara umum digambarkan pada gambar 1.1-1.5. relatif kaku dan kuat, sangat keras, mudah pecah. Material ini merupakan penghambat panas dan listrik.



Gambar 1.3. Kekuatan tarik (*tensile strength*) beberapa material berdasarkan golongannya (Callister, W.D., Jr., 2007)

### 1.3. Polimer

Polimer merupakan senyawa yang memiliki berat molekul besar yang terbentuk dari hasil penggabungan sejumlah unit-unit molekul yang kecil (monomer). Seringkali polimer merupakan senyawa organik yang terdiri dari rangkaian ikatan atom karbon. Namun demikian tidak sedikit juga polimer yang merupakan senyawa anorganik. Beberapa diantaranya yang sudah sangat dikenal adalah karet dan plastik. Beberapa contoh polimer lain adalah polyethylene (PE), nylon, poly (vinyl chloride) (PVC), polycarbonate (PC), polystyrene (PS), karet silikon, dan lain sebagainya.



Gambar 1.4. *Fracture Toughness* beberapa material berdasarkan golongannya (Callister, W.D., Jr., 2007)

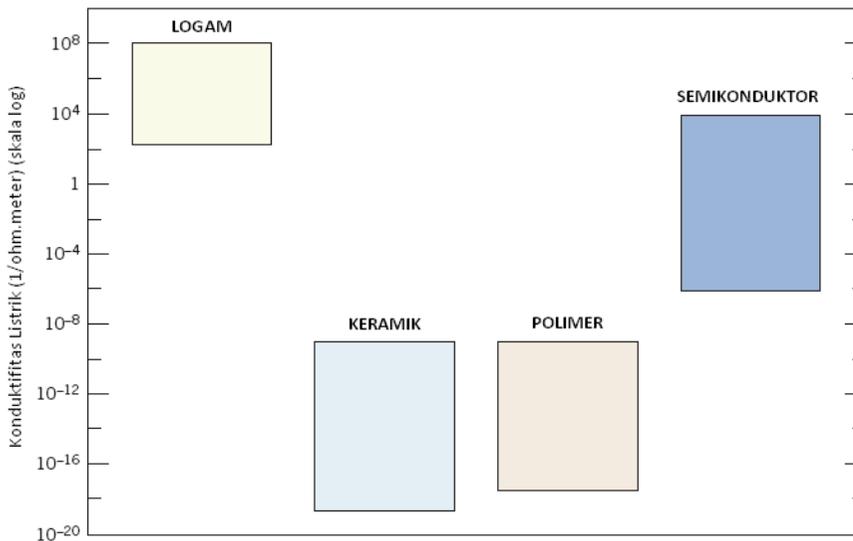
Senyawa-senyawa polimer memiliki densitas rendah (gambar 1.1), tidak sekaku dan sekuat logam dan keramik (gambar 1.2 dan 1.3), material polimer juga memiliki elastisitas yang tinggi (gambar 1.4), namun bukan penghantar panas dan listrik yang baik (gambar 1.5).

#### 1.4. Komposit

Komposit merupakan material yang tersusun atas dua atau lebih material yang berbeda, dapat merupakan kombinasi minimal dua jenis material logam, keramik, dan polimer. Tujuan pembuatan komposit adalah untuk memperoleh material dengan karakteristik yang merupakan kombinasi dari karakteristik unggul material dasar penyusunnya. Meskipun demikian beberapa material alami dapat dikategorikan sebagai komposit, seperti kayu dan tulang.

Salah satu contoh material komposit yang terkenal adalah *fiberglass*, yang tersusun atas sejumlah kecil kaca fiber yang

ditanamkan dalam material polimer (biasanya epoksi atau poliester). Contoh lain adalah komposit *carbon fiberreinforced polymer* (or “CFRP”), yang terbuat dari fiber karbon yang ditanamkan dalam polimer. Material ini lebih kaku dan lebih kuat dibandingkan dengan *fiberglass*. Material ini banyak dimanfaatkan dalam industri pesawat terbang dan pesawat antariksa, atau bahkan peralatan olahraga berkualitas tinggi.



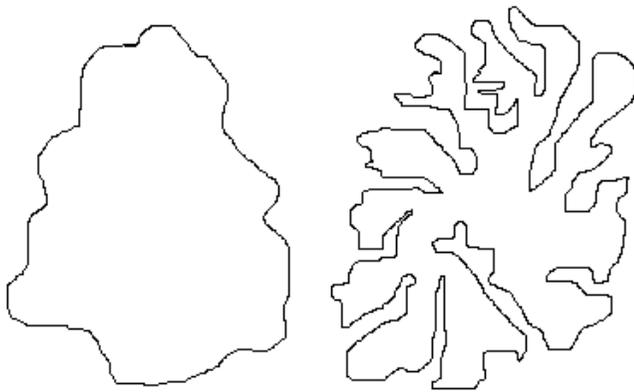
Gambar 1.5. Konduktivitas listrik golongan material (Callister, W.D., Jr., 2007)

Selain karakteristik yang telah disebutkan di atas, karakteristik material yang juga sangat penting terutama dalam ilmu kimia adalah sifat permukaan material dan porositasnya. Sifat ini sangat penting dalam penerapannya dalam bidang adsorben dan katalisis.

Buku ini akan lebih fokus membahas sifat material dan aplikasinya dalam bidang katalisis.

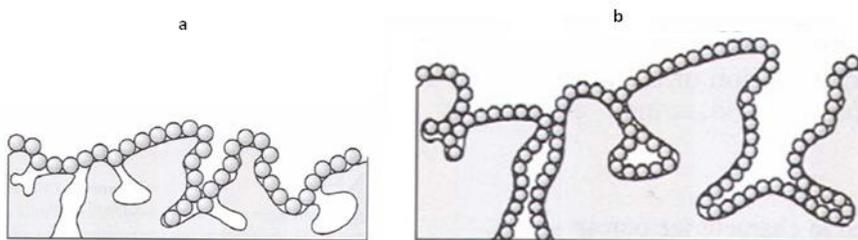
### **1.5. Porositas**

Dalam kaitannya dengan aplikasi material padatan dalam bidang katalisis, suatu hal yang sangat penting adalah ketersediaan sisi aktif dalam material padatan katalis sebagai tempat reaktan untuk berubah menjadi produk. Interaksi reaktan dengan permukaan katalis harus didahului dengan proses adsorpsi, yaitu terjerapnya reaktan pada sisi aktif katalis pada permukaan material padatan. Dengan demikian laju pembentukan produk berbanding lurus dengan ketersediaan area permukaan, semakin besar luas area permukaan maka akan semakin banyak molekul reaktan yang dapat terjerap dan berinteraksi dengan sisi aktif katalis sehingga akan semakin banyak molekul yang berubah menjadi produk. Namun demikian luas permukaan tidak berarti satu-satunya sifat fisik yang menentukan tingkat adsorpsi dan reaksi katalitik. Satu hal yang juga sangat penting adalah struktur pori atau porositas material padatan yang berfungsi sebagai katalis. Struktur pori akan berperan dalam meningkatkan luas area permukaan, sebab yang dapat berperan sebagai permukaan pada material berpori tidak hanya permukaan luar material saja namun juga hingga permukaan bagian dalam yang berpori (gambar 1.6). Pada gambar tersebut terlihat bahwa material berpori dengan massa atau ukuran yang sama dengan material padatan tanpa pori akan memiliki luas area permukaan yang lebih besar, sebab permukaan juga tersedia hingga ke bagian dalam material.



Gambar 1.6. Luas area permukaan material padat (kiri) dan material berpori (kanan)

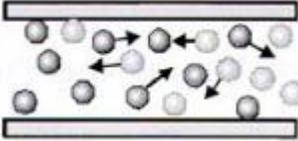
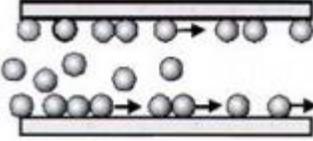
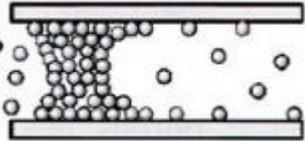
Satu hal yang juga sangat penting dalam material berpori adalah ukuran pori. Hal ini disebabkan bahwa dengan ukuran pori yang semakin besar, akan memungkinkan molekul reaktan dapat mengakses permukaan pori bagian dalam. Gambar 1.7 memperlihatkan bahwa meskipun tersedia pori (a), namun karena ukuran pori tidak terlalu besar, menyebabkan molekul reaktan tidak dapat masuk ke bagian dalam pori. Hal sebaliknya ditunjukkan gambar (b).



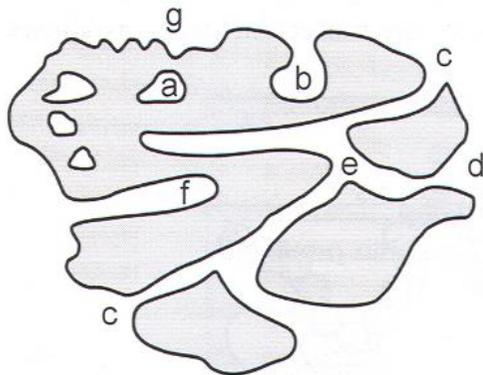
Gambar 1.7. Material dengan ukuran pori kecil (a) molekul reaktan tidak dapat mengakses hingga ke permukaan bagian dalam dibandingkan dengan material dengan ukuran pori besar (b)

Berdasarkan ukuran pori, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) membagi 3 jenis material seperti pada tabel 1.1.

Tabel 1.1. Jenis material padatan berdasarkan ukuran pori

Jenis	Ukuran (nm)	Penampang melintang	Keterangan
Makropori	> 50		Molekul reaktan lebih bebas berinteraksi dengan sisi aktif dalam pori dan ketika berubah menjadi molekul produk dapat segera meninggalkan sisi aktif
Mesopori	2-50		Ada sebagian molekul reaktan dan/atau produk yang terhambat untuk keluar dari pori, sehingga memungkinkan terjadinya kondensasi molekul dalam pori
Mikropori	< 2		Molekul reaktan sulit masuk ke dalam pori, jika berhasil masuk kemungkinan besar terjadi hambatan dan terkondensasi dalam pori

Dari tabel di atas semakin jelas bahwa ukuran pori juga merupakan suatu hal yang sangat penting dalam karakteristik padatan saat diaplikasikan sebagai material katalis.



**Kemudahan untuk diakses**

- a: pori tertutup (*closed pore*)
- b, c, d, e, f: pori terbuka (*open pore*)
- b, f: pori buntu (*blind pore*)
- e: pori terusan (*through pore*)

**Bentuk:**

- c: silinder terbuka (*cylindrical open*)
- f: silinder buntu (*cylindrical blind*)
- b: bentuk botol tinta (*ink-bottle-shaped*)
- d: bentuk corong (*funnel shaped*)
- g: kasar (*roughness*)

Gambar 1.8. Jenis pori berdasarkan kemudahan diakses dan bentuknya

Gambar 1.8 menunjukkan jenis pori berdasarkan kemudahan untuk diakses dan bentuknya. Hal ini juga sangat penting dalam penerapan material berpori sebagai katalis. Menurut jenis material bahan berpori dikenal ada dua jenis, yaitu material berpori organik dan material berpori anorganik. Material berpori organik berasal dari material atau bahan organik, seperti misalnya 2,6-dimethylpyridinium-di(methanesulfonyl)-amidat yang merupakan garam onium kristalin. Karakteristik pori dari material tersebut memungkinkan pemanfaatan material tersebut sebagai adsorben. Sedangkan material berpori anorganik berasal dari bahan-bahan anorganik. Ada banyak contoh material berpori anorganik antara lain lempung terpillar (*pillared clay*), dan zeolit. Struktur kristal dan bentuk serta ukuran pori dan material berpori tersebut memungkinkan untuk dimanfaatkan di berbagai aplikasi, antara lain (Wijaya, 2002):

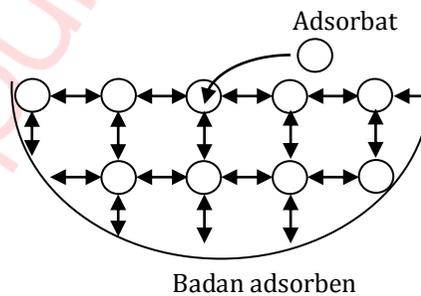
1. Sebagai Material Pendukung *Photo-Functional*

Beberapa material berpori menunjukkan kemampuan untuk mencegah kembalinya produk yang telah terbentuk ke reaktan pada proses fotokromik pada beberapa senyawa organik. Fotokromik adalah perubahan struktur kimia akibat pengaruh radiasi gelombang elektromagnetik. Produk yang terbentuk pada proses fotokromik ini

bersifat peka terhadap adanya radiasi gelombang elektromagnet dan memiliki waktu hidup yang sangat singkat. Untuk mengurangi pengaruh radiasi tersebut dan mencegah kembalinya foto produk ke bentuk molekul reaktannya, selama proses reaksi berlangsung spesies fotokromik dapat didispersikan ke dalam material berpori. Dengan kata lain material berpori dalam hal ini dimanfaatkan sebagai material pendukung, pelindung atau perisai untuk mencegah intervensi radiasi gelombang elektromagnetik terhadap foto produk.

## 2. Sebagai Material Adsorben

Adsorpsi merupakan kemampuan yang dimiliki suatu padatan tertentu untuk menyerap suatu komponen dalam campuran gas atau cairan ke dalam permukaan padatan. Proses ini terjadi diakibatkan karena kecenderungan molekul di permukaan padatan tersebut untuk menarik molekul lain dalam campuran gas atau cairan akibat gaya-gaya yang bekerja padanya (gambar 1.9). Kemampuan padatan berpori untuk mengadsorpsi gas telah diketahui sejak abad ke-18. Tetapi dalam aplikasi pada proses separasi dan purifikasi di industri baru berkembang mulai pertengahan tahun 1970-an. Kemampuan adsorpsi ini disebabkan oleh adanya pori-pori di dalam material berpori yang mengakibatkan molekul-molekul adsorbat memungkinkan untuk mengakses ke dalam pori dan berinteraksi dengan situs aktif material berpori dan teradsorpsi.



Gambar 1.9. Proses adsorpsi

Substansi yang diserap dalam proses tersebut disebut adsorbat, sedangkan substansi yang mengadsorpsi disebut adsorben. Adsorben biasanya digunakan dalam bentuk granular, dengan variasi ukuran diameter sekitar 12 mm sampai 50  $\mu\text{m}$ . Adsorben yang baik harus memiliki rasio luas permukaan dengan massa yang besar, dan porositas yang besar pula, dengan volume pori setidaknya 50 % dari volume total partikel.

Adsorpsi, yang sering terjadi, merupakan gabungan dari dua fenomena adsorpsi, yaitu adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia (tabel 1.2). Pada adsorpsi fisika atau adsorpsi *Van der Waals* yang terjadi merupakan hasil dari gaya intermolekular antara padatan (adsorben) dengan zat terlarut (adsorbat). Sedangkan pada adsorpsi kimia atau proses adsorpsi aktif yang terjadi merupakan hasil dari interaksi kimia antara padatan dengan adsorbat.

Tabel 1.2. Tipe-tipe adsorpsi

Adsorpsi Fisik	Adsorpsi Kimia
Panas adsorpsi kecil	Panas adsorpsi besar.
Terjadi pada daerah monolayer dan multilayer adsorbat	Hanya terjadi pada daerah monolayer adsorbat
Terjadi secara signifikan pada suhu kamar karena adsorpsi terjadi akibat gaya antar molekul	Dapat terjadi pada rentang berbagai suhu
Adsorpsi secara <i>reversible</i>	Adsorpsi secara <i>irreversible</i> karena adsorpsi terjadi akibat interaksi kimia antara molekul padatan dan komponen yang diserap

Pada umumnya aplikasi peristiwa adsorpsi dalam industri digunakan dalam proses penghilangan warna (*decolorizing*), pemurnian senyawa suatu produk dan pemisahan campuran gas.

### 3. Sebagai Katalis

Katalis adalah suatu zat yang mempercepat laju reaksi kimia pada suhu tertentu, tanpa mengalami perubahan atau terpakai oleh

reaksi itu sendiri. Suatu katalis berperan dalam reaksi tetapi bukan sebagai pereaksi ataupun produk. Reaksi katalisis terjadi pada fluid – solid, *interface*, luas permukaan yang besar akan sangat membantu dalam mencapai laju reaksi yang signifikan. Suatu katalis mempunyai permukaan yang besar karena adanya pori disebut katalis berpori. Seringkali di dalam praktiknya karena yang bertindak aktif sebagai pengkatalisnya adalah ion logam, maka ion logam tersebut dimasukkan ke dalam pori-pori material berpori melalui metode impregnasi. Ion logam yang telah dimasukkan ke dalam pori material tersebut seringkali juga direduksi sehingga memiliki valensi nol. Reduksi juga dapat mengakibatkan bertambahnya situs-situs asam dalam material padatan. Adanya situs-situs asam (Lewis dan/atau Bronsted) dalam padatan tersebut dapat meningkatkan unjuk kerja katalitik bahan tersebut, terutama jika digunakan sebagai katalis perengkah.

#### 4. Sebagai Fotokatalis

Fotokatalis adalah bahan yang dapat meningkatkan laju reaksi oksidasi dan reduksi yang diinduksikan oleh cahaya. Penggunaan fotokatalis dianggap sebagai metode yang efisien memisahkan senyawa polutan. Beberapa jenis fotokatalis yang digunakan untuk proses fotokatalitik seperti  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WO}_3$ , dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Fotokatalis oksida logam tersebut dengan adanya sinar ultra violet dapat menghasilkan radikal bebas yang selanjutnya bereaksi dengan molekul organik yang tidak dikehendaki keberadaannya (polutan) melalui proses degradasi. Degradasi total polutan organik akan menghasilkan  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  dan mineral (mineralisasi sempurna). Dalam praktiknya untuk lebih meningkatkan aktivitas oksida logam maupun mencegah oksida logam tersebut terbawa bersama dengan larutan polutan, maka oksida logam diimobilisasi dengan cara memasukkannya ke dalam pori material padatan berpori melalui proses impregnasi.

#### 5. Sebagai Penukar Ion

Material berpori memiliki kation-kation dalam bahan tersebut. Kation-kation inilah yang dapat dipertukarkan dengan kation dari larutan lain. Melalui mekanisme pertukaran ini sifat-sifat padatan berpori dapat dimodifikasi. Proses pertukaran ion pertama kali ditemukan di dalam tanah oleh Thompson serta Way dan Ray. Senyawa aktif yang berperan dalam proses tersebut kemudian diidentifikasi oleh Lemberg dan Wiegner sebagai lempung, zeolit, asam humat dan glaukonit. Senyawa aktif tersebut semua merupakan material berpori. Prinsip pertukaran ion ini kemudian diterapkan untuk pelunakan air sadah. Saat ini yang banyak mendapatkan perhatian dalam pengembangannya adalah bahan-bahan anorganik sintetik atau alamiah berpori seperti zeolit, lempung terpillar dan turunan fosfat sebagai penukar ion dalam pemanfaatannya. Bahan-bahan berpori tersebut memiliki stabilitas kimiawi, rigiditas dan kestabilan panas yang tinggi sehingga baik digunakan untuk hampir semua aplikasi penukar ion.

Dalam kinerjanya sebagai katalis, tidak semua bagian material padatan dapat bertindak sebagai katalis, hanya pada bagian-bagian tertentu yang disebut dengan sisi aktif atau situs aktif saja yang dapat melakukan fungsi sebagai katalis. Beberapa karakter yang dapat mempengaruhi kinerja material padatan sebagai katalis adalah komponen atau situs aktif, luas permukaan padatan, sifat kebasahan/keasaman permukaan material padatan. Situs aktif ini dapat berupa atom tak berikatan yang dihasilkan dari ketidakseragaman permukaan atau atom dengan sifat kimia yang memungkinkan interaksi dengan atom atau molekul yang teradsorpsi reaktan.

## BAB 2

### KATALISIS

---

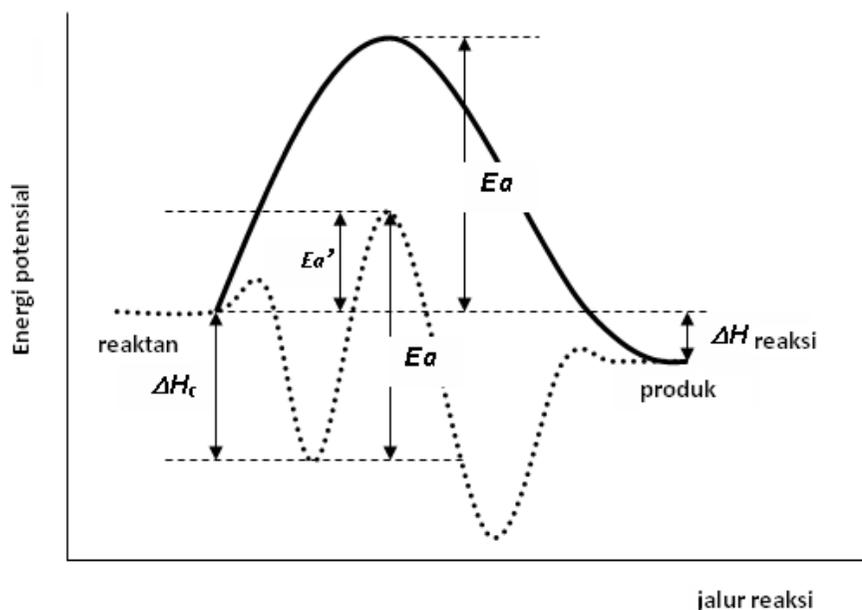
Bab ini membahas mengenai sejarah, peranan, jenis, sifat-sifat katalis. Setelah membaca bab ini diharapkan pembaca dapat lebih memahami mengenai bagaimana katalis berperan dalam suatu reaksi kimia, serta parameter-parameter penting terkait dengan proses katalitik.

Katalisis merupakan salah satu fenomena permukaan material padat yang juga memanfaatkan sifat porositas material padat tersebut. Penemuan proses katalitik di awal abad kesembilan belas bertepatan dengan berkembangnya ilmu kimia sebagai ilmu yang lebih rasional dan ke arah penerapan. Istilah katalisis, yang berarti 'melonggarkan ke bawah' dalam bahasa Yunani pertama kali diperkenalkan oleh Berzelius pada tahun 1836, menggambarkan transformasi kimia yang melibatkan katalis sebagai bahan yang menimbulkan terbentuknya ikatan kimia antara material "tanpa" mengambil bagian dalam reaksi. Selama paruh kedua abad kesembilan belas teori kimia telah berkembang pesat, dan pada akhir abad 19 itu juga teori kinetika gas dan kinetika kimia dasar telah dirumuskan. Hal ini memicu pemahaman tentang katalisis yang lebih ketat hingga Ostwald pada 1911 mendefinisikan kembali katalis sebagai zat yang mengubah kecepatan reaksi kimia. Pandangan Ostwald telah bertahan dalam jangka waktu yang lama, sehingga akhirnya definisi yang cukup lengkap tentang katalis adalah zat yang meningkatkan laju reaksi kimia yang mendekati kesetimbangan tanpa zat itu sendiri terlibat secara permanen dalam reaksi atau dikonsumsi dalam proses reaksi.

Katalis dapat meningkatkan laju reaksi kimia karena kemampuannya dalam menurunkan energi aktivasi reaksi reaktan untuk menjadi produk. Molekul reaktan akan dijerap dan diimobilisasi di permukaan katalis hingga berubah menjadi molekul dalam keadaan

transisi. Penjerapan molekul reaktan ini yang melalui proses yang disebut sebagai *chemisorption* akan melepaskan sejumlah energi ( $\Delta H_c$ ). Energi inilah yang akan dipergunakan untuk menurunkan energi potensial dari kompleks yang diaktifkan (molekul keadaan transisi) seperti terlihat pada gambar 2.1. Hal ini berarti *chemisorption* menyediakan sebagian dari energi yang dibutuhkan untuk membentuk kompleks yang diaktifkan, energi yang seharusnya hanya tersedia dengan menaikkan suhu sistem reaksi.

Dengan demikian secara ringkas katalis merupakan bahan, zat atau material yang membantu mempercepat reaksi kimia, sedangkan katalisis atau katalitik merupakan proses reaksi yang melibatkan katalis.



Gambar 2.1. Profil energi potensial untuk reaksi yang menunjukkan Energi aktivasi ( $E_a'$ ) reaksi berkatalis yang lebih rendah

Definisi katalis dan katalisis menunjukkan bahwa beberapa perubahan dapat terjadi pada reaksi kimia. Dalam kasus apapun, katalisis murni merupakan fenomena kinetika dan tidak secara langsung terkait dengan fenomena termodinamika.

Beberapa peranan katalis adalah material tersebut dapat sebagai berikut.

1. Menurunkan penghalang (*barrier*) energi aktivasi ( $E_a$ ).
2. Memperoleh/menghasilkan produk lebih cepat.
3. Menurunkan suhu reaksi.
4. Memperoleh produk meta-stabil (produk antara) dan bukan produk termodinamika yang disukai (produk akhir).
5. Mempertahankan konstanta kesetimbangan ( $K_p$  atau  $K_c$ ), sehingga dapat mempercepat reaksi maju (ke kanan) maupun reaksi balik (ke kiri).

### 2.1. Praktikal Terkait Katalis dan Katalisis

Bahasan utama dalam katalisis adalah keinginan untuk mengendalikan laju reaksi kimia. Satu hal penting untuk dicatat adalah bahwa katalis hanya mempengaruhi laju reaksi, dan tidak mengubah termodinamika reaksi atau komposisi kesetimbangan. Katalisis sangat penting untuk industri kimia dan jumlah katalis yang digunakan dalam industri sudah menyentuh jumlah sekitar 25.000 jenis. Saat ini, hampir 90% dari semua bahan kimia yang diproduksi telah bersentuhan dengan katalis dalam proses sintesis mereka.

Tabel 2.1. Perspektif masa lampau dalam katalisis

Tahun	Penemu	Proses Katalitik
1814	Kirchoff	Hidrolisis katalitik pati menggunakan asam
1817	Humphry Davy	Pemakaian platinum panas ke dalam campuran udara dan gas batubara menyebabkan logam menjadi putih panas
1824	Henry	Etilen menghambat reaksi antara hidrogen dan oksigen pada platinum

Tahun	Penemu	Proses Katalitik
1834	Michael Faraday	Rekombinasi hidrogen dan oksigen gas pada platinum yang dihasilkan oleh elektrolisis air
1845	Grove	Dekomposisi uap air menjadi hidrogen dan oksigen pada platinum panas
1871	Deacon Process	Oksidasi asam klorida menjadi klorin
1877	Lemoine	Dekomposisi asam hidriodik menjadi hidrogen dan yodium pada spons platinum di suhu 623K
1879	Bertholet	Esterifikasi asam organik dan hidrolisis ester menggunakan katalis asam
1901	Wilhelm Normann	Hidrogenasi katalitik asam oleat menjadi asam stearat
1909	Fritz Haber	Sintesis amonia dari hidrogen dan nitrogen dengan adanya katalis magnetit menggunakan apparatus bertekanan tinggi
1923	BASF	Pabrik metanol sintesis
1923	Fischer-Tropsch	Syn-gas menjadi hidrokarbon dan alkohol menggunakan katalis kobalt dan besi
1937	Union Carbide	Reaksi etilen menjadi etilena oksida menggunakan katalis perak
1930an	Houdry, Gilleland	Lewis, <i>Catalytic cracking</i>
1930an	Ipatieff, Pines	
1960	Rabo <i>et al.</i>	Isomerisasi hidrokarbon menggunakan katalis zeolit
1964	Plank, Rosinsky	Zeolit sebagai <i>cracking catalyst</i>

Fenomena katalisis telah dipelajari secara ekstensif sejak awal dekade abad ke-19 tetapi diterapkan secara tidak sadar untuk periode yang jauh lebih lama sebelum itu. Tabel 1.1 menunjukkan perspektif masa lampau dalam katalisis. Namun, sejak pertengahan 1980-an, beberapa tema besar lainnya telah muncul dalam katalisis terapan. Beberapa di antaranya mencerminkan komitmen yang berkembang untuk melindungi lingkungan alam sementara yang lain mewakili perluasan pemanfaatan dalam bidang penelitian murni.

## 2.2. Klasifikasi Katalis

Secara sederhana, katalis dapat dibagi menjadi dua jenis berdasarkan kesamaan fase dengan reaktan dan produk, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen.

### 2.2.1. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah material yang digunakan sebagai katalis dalam proses katalitik dimana katalis berada pada fase yang sama dengan reaktan dan produk.

Katalisis homogen terjadi melalui pembentukan senyawa kompleks dari molekul reaktan dan penataan ulang antar molekul. Melalui proses ini reaksi yang menggunakan katalis homogen dapat berlangsung spesifik dengan menghasilkan produk yang diinginkan dengan hasil yang tinggi. Namun demikian, proses ini sulit untuk beroperasi secara komersial terutama dengan proses fase cair karena keterbatasan pengoperasian pada suhu dan tekanan, sehingga mengakibatkan pengaturan peralatan atau reaktor untuk berlangsungnya proses kimia menjadi lebih rumit. Lebih jauh, pada akhir proses, katalis harus dipisahkan dari produk. Proses pemisahan ini sulit karena katalis berada dalam fase yang sama dengan reaktan dan produk.

Beberapa contoh proses katalitik yang menggunakan katalis homogen adalah:

1. Hidrolisis ester dengan asam (cair-cair),
2. Oksidasi sulfur dioksida ( $\text{SO}_2$ ) dengan nitrogen dioksida ( $\text{NO}_2$ ) (gas-gas),
3. Dekomposisi kalium klorat ( $\text{KCl}$ ) dengan mangan dioksida ( $\text{MnO}_2$ ) (padat-padat).

### 2.2.2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah material yang digunakan sebagai katalis dalam proses katalitik dimana katalis berada pada fase yang berlainan dengan reaktan dan produk. Dalam sistem ini, katalisis terjadi melalui difusi dan penjerapan/adsorpsi molekul reaktan pada

permukaan katalis. Sistem ini memungkinkan pemisahan umpan (reaktan) dan aliran produk yang mudah dari katalis. Keuntungan lebih lanjut dari aplikasi proses katalisis heterogen adalah pemahaman dan kontrol terhadap teknologi proses (rekayasa reaktor dan pengaturan kondisi proses dalam variasi yang luas) menjadi lebih mudah, regenerasi katalis atau setidaknya melalui pemulihan komponen aktif memungkinkan katalis dapat digunakan kembali, dan dapat dilakukan kontrol yang lebih baik dari limbah dan komponen beracun. Katalis heterogen dapat diklasifikasikan berdasarkan bahan aktifnya (tabel 2.2) (Stoltze, 2002).

Tabel 2.2. Klasifikasi katalis heterogen

Jenis	Fungsi	Contoh
Logam	Hidrogenasi, dehidrogenasi, hidrogenolisis (oksidasi)	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Oksida semikonduktor, Sulfida, dan Karbida	Oksidasi, dehidrogenasi, desulfurisasi, isomerisasi, fotokatalis	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , BiO <sub>2</sub> -MoO <sub>3</sub> , WS <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> C
Oksida insulator	Dehidrasi	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO
Asam	Polimerisasi, isomerisasi, perengkahan, alkilasi	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , zeolites, lempung

Beberapa contoh proses katalitik yang menggunakan katalis heterogen:

1. Polimerisasi alken yang dikatalisis dengan asam fosfat (gas-cair).
2. Dekomposisi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dikatalisis dengan emas (cair-padat).
3. Sintesis amonia dengan besi (gas-padat).
4. Hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan nikel (cair + gas-padat).
5. Fotodegradasi zat warna organik dengan titanium (cair + padat).

### 2.3. Sifat Katalis

Katalis yang unggul dapat diperhatikan dari tiga sifat penting yaitu aktivitas, selektivitas dan masa pakai (*lifetime*).

#### 2.3.1. Aktivitas

Secara umum, aktivitas didefinisikan sebagai kemampuan katalis untuk mengubah bahan baku menjadi (berbagai) produk. Aktivitas dapat diungkapkan dengan beberapa basis berbeda, seperti g (produk) per g (katalis) per jam, g (produk) per cm<sup>3</sup> (katalis) per jam, atau mol (produk) per mol (katalis) per jam. Selain itu, konsep frekuensi pergantian (*turnover frequency*) juga biasa digunakan. Frekuensi pergantian (*turnover frequency*, TOF) adalah jumlah 'n' kali reaksi katalitik keseluruhan per situs katalitik per satuan waktu untuk satu set kondisi reaksi tetap (suhu, tekanan atau konsentrasi, rasio reaktan, tingkat reaksi).

$$TOF = \frac{\text{Jumlah molekul produk yang dihasilkan}}{(\text{Jumlah situs aktif}) \times (\text{Waktu})} \quad (2.1)$$

$$TOF = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} \quad (2.2)$$

Di mana  $S$  adalah jumlah situs aktif.

Pada katalisis heterogen, tidak mungkin secara analitis menentukan jumlah dan kerapatan situs aktif. Untuk alasan ini, banyak definisi tambahan yang berbeda dari aktivitas katalis. Definisi ini hanya berguna jika katalis membandingkan sifat kimia dan tekstur yang mirip, yang jarang terjadi dalam sistem praktis.

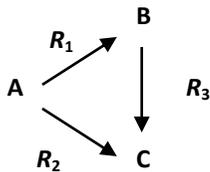
Definisi lain yang berguna adalah tingkat konversi. Konversi didefinisikan sebagai jumlah mol yang dikonversi atau diproduksi per satuan berat dan waktu. Aktivitas dan konversi juga dapat dinyatakan dalam bentuk mol per satuan waktu dan luas permukaan unit.

#### 2.3.2. Selektivitas

Dalam situasi dimana sejumlah reaksi kimia dapat berlangsung dalam satu proses, katalis umumnya akan mempengaruhi laju tiap-tiap langkah reaksi kimia individual. Katalis yang berbeda akan memiliki efek relatif yang berbeda. Namun demikian, untuk masing-

masing reaksi terpisah ini, posisi ekuilibrium akhir akan ditentukan oleh termodinamika reaksi keseluruhan dan tidak akan dipengaruhi oleh keberadaan katalis. Kemampuan untuk mengarahkan reaksi sepanjang jalur tertentu adalah sifat katalis yang sangat diharapkan. Kemampuan katalis untuk mengarahkan konversi reaktan melalui satu jalur tertentu untuk mendapatkan produk tertentu disebut sebagai selektivitas. Katalis yang baik harus memiliki aktivitas tinggi dan stabilitas jangka panjang, tetapi sifat terpentingnya adalah selektivitasnya.

Ketika reaktan A dapat diubah menjadi B atau C pada tingkat R1 dan R2 (skema 2.1), masing-masing selektivitas (S) dihitung seperti yang ditunjukkan persamaan 2.3.



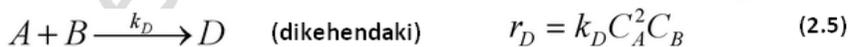
$$S = \frac{R_1 - R_3}{R_1 + R_2}$$

(2.3)

Skema 2.1: Transformasi A menjadi B dan C

$$S = \frac{\text{laju reaksi pembentukan produk dikehendaki}}{\text{laju reaksi pembentukan produk tak dikehendaki}} \quad (2.4)$$

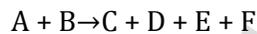
Secara umum selektivitas dapat dihitung berdasarkan persamaan 2.4. Sebagai contoh, jika terdapat beberapa reaksi (*multiple reaction*) seperti skema 2.2, maka selektivitas dapat dihitung berdasarkan persamaan 2.7, setelah sebelumnya menyelesaikan persamaan 2.5 dan 2.6.



Skema 2.2: Multiple reaction

$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D C_A^2 C_B}{k_U C_A C_B^2} = \frac{k_D C_A}{k_U C_B} \quad (2.7)$$

Selektivitas juga dapat didefinisikan sebagai kemampuan katalis untuk memberikan produk yang diinginkan dari semua produk yang mungkin sebagai persentase dari reaktan yang dikonversi. Ketika sebuah reaksi mengonversi reaktan A dan B menghasilkan C, D, E, F (Skema 2.3) selektivitas (S), dalam contoh ini selektivitas produk C, dihitung seperti yang diilustrasikan dalam persamaan 2.8.

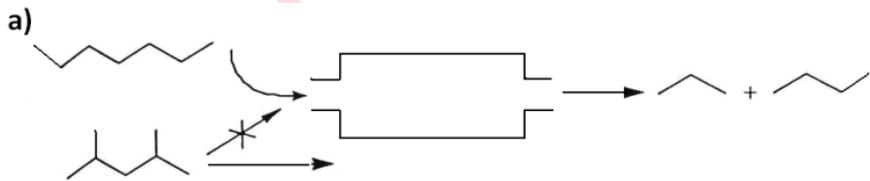


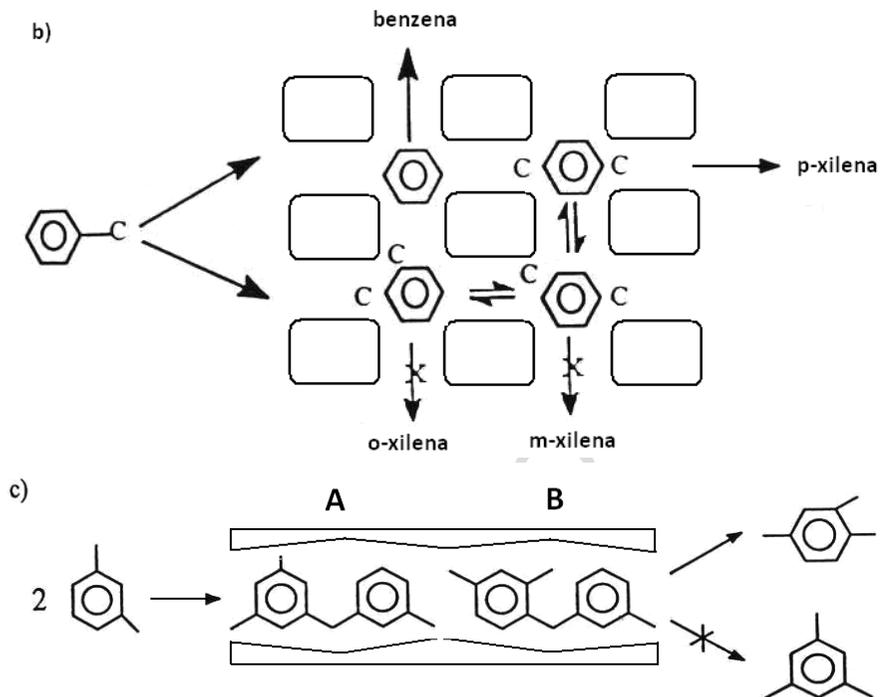
Skema 2.3: Reaksi A dan B menghasilkan C, D, E, F

$$\% \text{ Selectivity of } C = \frac{[C]}{[C]+[D]+[E]+[F]} \times 100\% \quad (2.4)$$

Tanda [ ] menyatakan konsentrasi

Terkait proses katalisis pada material berpori, struktur pori sangat penting dalam proses katalisis karena pori inilah yang berperan sebagai mikroreaktor dan darinya dimungkinkan untuk mendapatkan reaksi katalitik yang diinginkan. Pengertian selektivitas yang dikaitkan dengan struktur pori ini dapat memunculkan definisi menurut aturan selektivitas bentuk. Hal ini dapat lebih jelas dideskripsikan pada gambar 2.2.





Gambar 2.2. Selektivitas reaktan (a), Selektivitas keadaan transisi (b), Selektivitas produk (c).

Selektivitas bentuk dapat dibedakan menjadi tiga jenis, yaitu :

1. Selektivitas Reaktan

Selektivitas reaktan terjadi bila hanya sebagian dari reaktan yang bisa menjangkau situs aktif di dalam pori material berpori. Ini berarti hanya komponen-komponen yang relatif lebih kecil yang dapat masuk ke dalam pori atau kanal, sedangkan komponen yang lebih besar tidak dapat masuk.

2. Selektivitas Keadaan Transisi

Selektivitas keadaan transisi terjadi bila reaksi-reaksi tertentu dapat dicegah karena keadaan transisi yang dibutuhkan oleh suatu reaksi tidak dapat dicapai dalam rongga material berpori karena

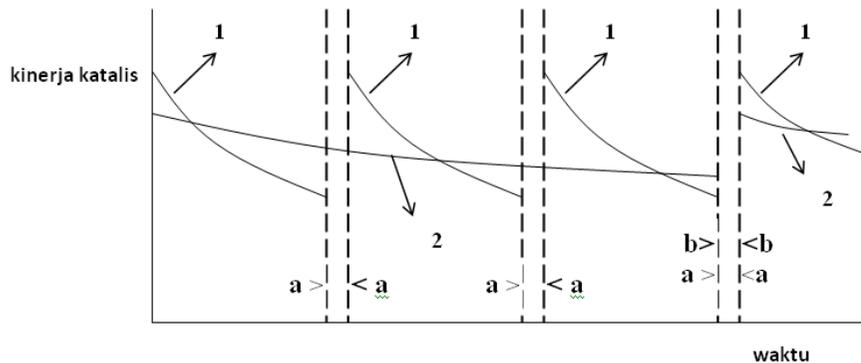
faktor sterik dan keterbatasan ruang (keadaan transisi membutuhkan ruang yang lebih besar daripada ruang yang terdapat dalam rongga material berpori).

### 3. Selektivitas Produk

Selektivitas produk terjadi bila hanya produk reaksi yang berukuran tertentu yang dapat berdifusi keluar dari dalam rongga material berpori. Produk yang lebih besar dari ukuran jendela pori akan tinggal dalam rongga material berpori sehingga dapat mendeaktivasi katalis atau dapat bereaksi lebih lanjut membentuk produk reaksi yang lebih kecil sehingga dapat keluar meninggalkan rongga material berpori.

#### 2.3.3. Waktu Hidup (*Lifetime*)

Aktivitas dan selektivitas katalis heterogen dapat berubah selama proses reaksi berlangsung. Aktivitas katalitik jarang meningkat dari waktu ke waktu karena alasan kimia atau fisik, atau kombinasi keduanya. Baik aktivitas maupun selektivitas katalis juga akan menurun setelah beberapa waktu. Rentang waktu dimana katalis mempertahankan tingkat aktivitas dan/atau selektivitas yang cukup didefinisikan sebagai waktu atau masa hidup (*lifetime*) katalis. Namun, tingkat di mana aktivitas dan selektivitas (dan karenanya produktivitas keseluruhan) berubah selama masa hidup katalis juga sangat penting, terutama karena alasan ekonomi. Pengertian masa hidup katalis ini juga seringkali dikaitkan dengan kestabilan, yaitu lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti pada keadaan semula. Gambar 2.3 menunjukkan pola penurunan kemampuan katalis secara kontras.



Gambar 2.3. Perbandingan pola penurunan kinerja 2 jenis katalis terhadap waktu

Dua pola kontras perilaku katalis diilustrasikan pada gambar 2.2. Katalis 1 menunjukkan produktivitas awal yang tinggi tetapi masa hidup yang pendek sebelum kinerja katalis memburuk ke titik dimana keputusan dibuat untuk mematikan reaktor dan mengisi ulang reaktor dengan katalis baru. Sebaliknya, katalis 2 menunjukkan produktivitas awal yang lebih rendah, tetapi penurunan yang lambat dan masa pakai yang lebih lama sebelum penggantian diperlukan. Katalis 2 menunjukkan pola yang disukai untuk alasan operasi pabrik. Periode panjang tanpa perubahan kinerja yang dramatis memungkinkan kondisi operasi menjadi "fine tuned" untuk mencapai kebutuhan perhitungan ekonomi untuk produksi optimal. Di sisi lain, dengan pola yang ditunjukkan oleh katalis 1, kondisi optimum akan sangat berbeda antara tahap awal dan tahap akhir dari kinerja katalis. Variasi dan interupsi operasi yang sering untuk mematikan (*shutdown*) dan menghidupkan kembali (*start-up*) reaktor membuat operasi pabrik yang optimal sulit untuk dicapai.

Masa pakai katalis dapat bervariasi secara dramatis dari proses ke proses, mulai dari menit hingga beberapa tahun. Dengan kondisi aplikasi kimia tertentu, penting bahwa eksploitasi masa hidup

katalis maksimum adalah untuk mengoperasikan katalis dalam kondisi stabil selama mungkin.

Selain ketiga sifat yang telah dipaparkan di atas, sifat lain yang juga cukup penting terkait dengan katalis adalah *yield* yaitu jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan reaktan yang dikonsumsi. Selain itu adalah juga kemudahan diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula.

#### 2.4. Komponen Katalis

Karakteristik utama katalis heterogen terhadap efektifitas katalitiknya adalah luas area permukaan katalis. Secara umum luas area permukaan katalis terbagi dalam 3 kategori, yaitu luas area 'rendah' hingga  $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ; luas area 'tinggi' antara  $10\text{-}100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ; dan luas area 'sangat tinggi' yang hingga lebih dari  $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Dengan tidak adanya faktor fisik, yang dapat mengurangi efektifitas katalis, aktivitas sebanding dengan luas permukaan fase aktif. Luas permukaan yang tinggi dicapai dengan salah satu dari dua cara: fase aktif dapat dalam bentuk yang sangat berpisah atau berpori, atau area luas permukaan inert yang tinggi dimana fase aktif terdispersi di atasnya dalam bentuk kristal kecil yang sangat banyak. Meskipun beberapa bahan katalitik tersusun dari zat tunggal, kebanyakan katalis memiliki tiga jenis komponen yaitu:

1. Komponen aktif

Komponen aktif bertanggung jawab untuk reaksi kimia yang utama. Ukuran pori (kristal) komponen aktif pada sebagian besar katalis industri berada pada kisaran  $50\text{-}500 \text{ \AA}$ . Luas permukaan menurun seiring meningkatnya ukuran kristal. Dengan demikian untuk aktivitas maksimum, yang membutuhkan luas permukaan maksimum, perlu memiliki kristal yang sekecil mungkin.

2. Pengemban (*support, diluent*)

Kebanyakan katalis heterogen dapat mengalami *sintering* (penggabungan atau penggumpalan bahan) sampai batas tertentu

ketika digunakan. *Sintering* komponen aktif dapat menimbulkan penurunan luas permukaan, dan kemudian mengurangi aktivitas katalis. Katalis logam yang didispersikan pada bahan pengemban menunjukkan resistansi yang lebih tinggi terhadap *sintering*. Pengemban dapat bertindak sebagai "*spacer*" (pemberi celah) fisik antara kristal atau komponen aktif katalis, dan jika ada pengemban yang cukup tersedia akan menghambat *sintering* terjadi.

Dengan demikian, pengemban memiliki banyak fungsi, antara lain: (a) mempertahankan luas permukaan komponen aktif tetap tinggi; (b) permukaan yang stabil di mana komponen aktif terdispersi sedemikian rupa sehingga *sintering* berkurang, (c) memberikan dampak pada kekuatan mekanik partikel katalis, (d) memberikan dampak pada stabilitas termal partikel katalis, (e) inert, (f) memberikan efek terhadap porositas, (g) aktivitas katalitik (idealnya, bahan pengemban seharusnya tidak memiliki aktivitas katalitik yang mengarah ke reaksi yang tidak diinginkan).

### 3. Promotor

Promotor didefinisikan sebagai zat yang meningkatkan aktivitas katalis, biasanya dengan peningkatan simultan dalam selektivitas atau efek stabilitas. Pada prinsipnya, setiap aditif yang meningkatkan atau menghambat fungsi katalitik dapat digolongkan sebagai promotor. Promotor dirancang untuk membantu pengemban atau komponen aktif. Salah satu contoh penting dari promosi pengemban adalah untuk mengendalikan stabilitas. Dengan adanya promotor, pengemban terlindungi dari segala gangguan dan perubahan jangka panjang. Kebanyakan promotor ditambahkan ke pengemban untuk menghambat aktivitas yang tidak diinginkan seperti pembentukan kokas. Tabel 2.3 memberikan beberapa contoh promotor dan peranannya terhadap proses katalitik.

Tabel 2.3. Beberapa contoh promotor dan peranannya

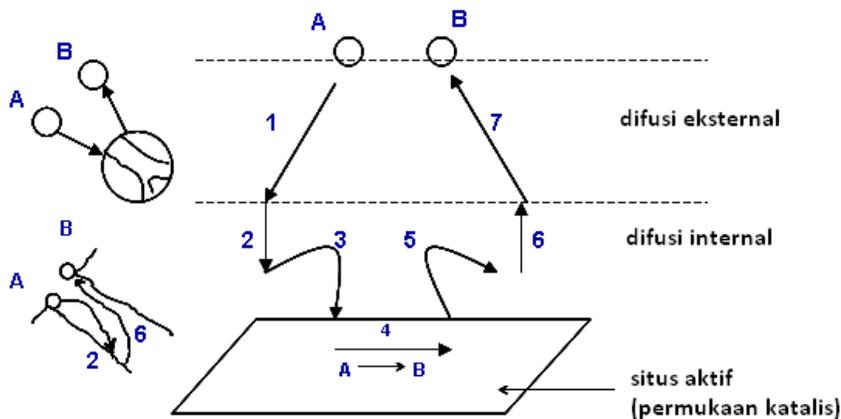
Katalis	Promotor	Fungsi
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pengemban dan katalis	SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , P K <sub>2</sub> O HCl MgO Pt	Meningkatkan stabilitas termal Menghambat terbentuknya kokas Meningkatkan keasaman Menghambat <i>sintering</i> komponen aktif Meningkatkan oksidasi CO
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalis perengkah	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Menurunkan hidrogenolisis dan <i>sintering</i>
Reformasi katalitik	Ni, Co P, B	Meningkatkan hidrogenolisis C-S dan C-N Meningkatkan dispersi MoO <sub>3</sub>
MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>hydrotreating</i>		

### 2.5. Reaksi Katalitik

Katalis terbagi dalam dua jenis, homogen dan heterogen. Dalam kedua kasus lima langkah penting dapat mewakili tindakan katalitik, yaitu berikut ini.

1. Difusi ke situs katalitik (reaktan).
2. Pembentukan ikatan di situs katalitik (reaktan).
3. Reaksi kompleks katalis-reaktan.
4. Pecahnya ikatan di situs katalitik (produk).
5. Difusi dari situs katalitik (produk).

Dalam kasus katalisis homogen, langkah 2-4 mewakili pembentukan dan peluruhan intermediet reaktif, sedangkan dalam katalisis heterogen langkah tersebut mewakili adsorpsi molekul reaktan ke permukaan katalis dan desorpsi hasil reaksi dari permukaan. Dalam kasus katalisis heterogen, terutama untuk reaksi fase gas pada katalis padat, langkah-langkah tersebut dapat direpresentasikan seperti gambar 2.4.



Gambar 2.4. Tahapan reaksi katalitik  $A \rightarrow B$

Gambar 2.4 mendeskripsikan tahapan proses katalitik secara umum yang dimulai dari sebagai berikut.

1. Transfer Massa (difusi) molekul reaktan dari lingkungan ke permukaan luar katalis (mulut pori).
2. Difusi molekul reaktan dari permukaan katalis (mulut pori) masuk ke dalam pori-pori katalis bagian dalam untuk menuju ke situs aktif di permukaan katalitik internal.
3. Adsorpsi molekul reaktan ke situs aktif katalis di permukaan internal.
4. Terjadi reaksi di permukaan situs aktif ( $A \rightarrow B$ ).
5. Desorpsi molekul produk B.
6. Difusi molekul produk dari dalam pori-pori katalis bagian dalam menuju permukaan katalis (mulut pori).
7. Transfer Massa (difusi) molekul produk permukaan luar katalis (mulut pori) ke lingkungan.

## 2.6. Deaktivasi Katalis

Deaktivasi katalis adalah menurunnya atau hilangnya aktivitas katalitik. Permukaan katalis yang pada awalnya bersih mulai

menonaktifkan dirinya segera setelah bertemu dengan molekul reaktan. Kegiatan menurunnya aktivitas ini terjadi seiring dengan waktu proses katalitik dengan laju yang tergantung pada kondisi yang berlaku. Hal ini dapat terjadi secara bertahap atau menjadi sangat cepat. Contohnya adalah *hydrotreating* nafta dengan daya tahan proses katalitiknya hingga beberapa tahun, sedangkan katalitik perengkahan, deaktivasi substansial terjadi hanya dalam beberapa menit. Aktivitas katalis dapat menurun selama masa operasionalnya karena beberapa alasan yang berbeda, seperti situs aktif katalis dapat teracuni oleh adsorpsi kotoran dalam aliran umpan, pengotoran permukaan dan penyumbatan pori-pori oleh residu karbon yang terbentuk sebagai akibat pemecahan atau keretakan beberapa hidrokarbon, katalis juga dapat kehilangan area permukaan vital oleh proses *sintering* yang terjadi oleh pertumbuhan kristal dan aglomerasi. Kehilangan spesies katalitik yang sebenarnya juga dapat berkontribusi pada penurunan aktivitas katalis jika transformasi kimia dari katalis terjadi selama reaksi. Secara garis besar, penyebab deaktivasi katalis adalah terjadinya penurunan konsentrasi situs aktif atau penurunan luas permukaan. Secara umum dapat disebutkan bahwa proses penurunan konsentrasi situs aktif tersebut disebabkan oleh 3 hal, yaitu, penggabungan (*sintering*), peracunan (*poisoning*), dan pembentukan kokas (*coking*).

#### 1. *Sintering*

Tahapan terjadinya proses sintering dapat dijelaskan pada gambar 2.5. Pada awalnya situs aktif katalis yang memiliki pori dengan ukuran sesuai, ketika berlangsung proses katalitik, memungkinkan antar situs aktif tersebut bertemu dan selanjutnya dapat bergabung (*sintering*). Terjadinya penggabungan situs aktif ini menyebabkan pori yang juga bertanggung jawab terhadap proses adsorpsi sebelum katalitik terjadi, menjadi tidak sesuai lagi ukurannya. Hal ini menyebabkan situs aktif menjadi tidak aktif lagi untuk proses katalitik.



Gambar 2.5. Tahapan proses *sintering*

## 2. *Poisoning*

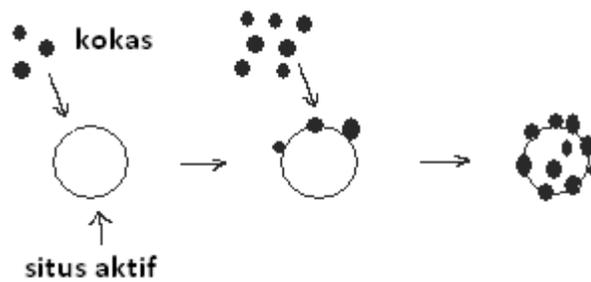
Aktivitas hampir semua katalis akan sangat berkurang oleh kehadiran sejumlah kecil spesies kimia yang disebut sebagai racun. Racun adalah zat yang mengurangi aktivitas katalis. Keracunan adalah efek kimia, meskipun suhu dapat mempengaruhi sensitivitas. Atom atau molekul yang memiliki pasangan elektron bebas yang tersedia untuk ikatan ke permukaan cenderung menjadi racun yang kuat (misalnya sulfur). Racun teradsorpsi pada katalis jauh lebih kuat daripada reaktan, sehingga secara efektif mencegah akses reaktan ke pusat reaksi. Efek racun dapat bersifat permanen atau sementara, tergantung pada apakah racun dapat dilepaskan dari permukaan katalis. Namun, seringkali efek racun bersifat permanen karena zat racun sangat kuat teradsorpsi pada katalis yang prosesnya tidak dapat diubah dalam kondisi operasi normal. Selanjutnya, cara kerja beberapa racun mengarah ke perubahan struktural dalam katalis, dan ini menyebabkan deaktivasi permanen yang sesungguhnya. "Keracunan diri (*self-poisoning*)" terjadi ketika produk teradsorpsi terlalu kuat sehingga tidak memungkinkan reaksi berlangsung lebih lanjut.

## 3. *Coking*

"*Coke*" adalah istilah yang diberikan kepada residu karbon pada permukaan katalis. Bentuk residu ini sangat bervariasi mulai dalam bentuk struktur polimer tipe-aromatik yang kurang-hidrogen hingga karbon grafit. Endapan ini dapat ditemukan dalam jumlah hingga 20% setiap kali umpan yang mengandung karbon terpapar ke permukaan katalitik. Semua katalis mengalami penonaktifan ini

sampai batas tertentu. Dalam kasus ekstrem, permukaan katalis ditutupi dengan lapisan deposit kokas, sehingga mengurangi luas permukaan yang dapat diakses yang menyebabkan komponen aktif menjadi tertutup karbon, dan pori-pori diblokir dengan penumpukan kokas tersebut. Ketika efek ini menjadi signifikan dan sangat mengganggu, katalis yang mengandung kokas harus diganti atau diregenerasi. Dengan demikian kerusakan yang disebabkan oleh terbentuknya kokas adalah: (1) kokas dapat menutup situs aktif, (2) mengurangi/memblokir aksesibilitas situs aktif, (3) mengubah sifat kimia situs aktif.

Karena kerusakan tersebut, reaktan tidak dapat teradsorpsi di permukaan situs aktif sehingga reaksi tidak dapat terjadi. Gambar 2.6 mengilustrasikan proses kokas katalis.



Gambar 2.6. Proses penutupan situs aktif katalis karena *coking*

## BAB 3

### PEMANFAATAN MATERIAL ANORGANIK LOGAM

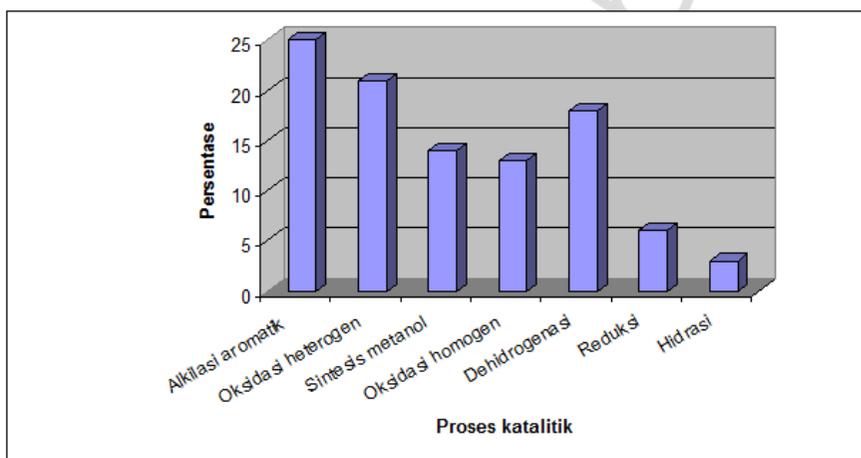
---

Bab ini membahas mengenai salah satu contoh pemanfaatan material anorganik berpori jenis logam sebagai material katalis. Dalam bab ini akan dipaparkan mengenai hasil penelitian yang telah dilakukan terhadap reaksi katalitik oksidasi selektif propana menghasilkan asam akrilat menggunakan katalis campuran oksida logam molibdenum, vanadium, telurium dan niobium. Diharapkan setelah membaca bab ini, pembaca dapat lebih memahami aplikasi material anorganik logam sebagai bahan katalis, parameter-parameter penting dalam proses katalitik, dan teknologi yang digunakan dalam proses.

Pemanfaatan katalis dalam proses pembuatan bahan kimia di skala industri sudah sangat banyak dilakukan. Katalis ini selain sebagai material untuk mempercepat reaksi, juga diperlukan untuk lebih selektif memilih produk yang diinginkan. Tanpa katalis, reaksi dapat berjalan lebih kompleks dan terlalu banyak produk yang dapat dihasilkan. Hal ini tentu saja secara ekonomis tidak menguntungkan. Prinsip dasar katalis adalah dalam mengontrol laju reaksi kimia. Dalam beberapa kasus pemanfaatannya sangat diperlukan pemahaman mengenai mekanisme kontrolnya. Salah satu yang paling penting adalah bahwa katalis hanya mempengaruhi laju reaksi kimianya, namun tidak berpengaruh terhadap termodinamikanya maupun komposisi di kesetimbangan reaksinya. Katalisis merupakan proses yang sangat penting dalam industri kimia, dan hingga saat ini aplikasi katalisis dalam proses industri kimia telah mencapai angka lebih dari 25.000 jenis.

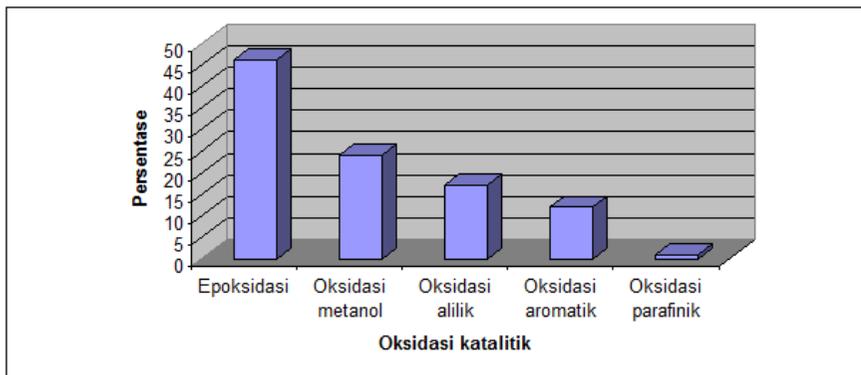
Beberapa proses reaksi yang mendapat perhatian adalah reaksi yang melibatkan alkana rantai pendek (*light alkane*, seperti

metana, etana, propane, butane). Alkana rantai pendek ini merupakan komponen dasar gas alam dan minyak bumi yang mudah diperoleh dan jumlahnya melimpah yang kebanyakan dimanfaatkan secara langsung sebagai bahan bakar yang relatif murah. Perbandingan pemanfaatan minyak bumi untuk industri energi dan kimia menggambarkan bahwa porsi utama setiap barel minyak (90-92%) digunakan untuk produksi energi melalui pembakaran total menjadi karbon dioksida dan air.



Gambar 3.1. Bahan kimia organik penting yang diproduksi oleh industri menggunakan katalis

Untuk pemanfaatan di bidang kimia, yaitu untuk memperoleh produk-produk baru yang memiliki manfaat besar, alkana rantai pendek banyak digunakan sebagai bahan baku dengan melalui reaksi katalitik. Beberapa proses industri katalitik yang penting dapat dilihat pada gambar 3.1. Salah satu dari berbagai proses katalitik tersebut dikembangkan dalam proses oksidasi dan kurang 1% dari proses oksidasi ini adalah oksidasi parafinik, seperti yang diilustrasikan dalam gambar 3.2.



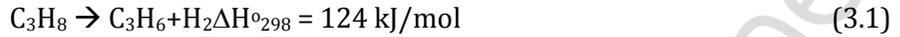
Gambar 3.2. Bahan kimia organik penting yang dihasilkan oleh industri oksidasi katalitik heterogen

Salah satu yang cukup mendapat perhatian adalah pemanfaatan propena, suatu bahan yang mudah diperoleh dan melimpah serta memiliki harga jual rendah, menjadi bahan yang lebih bernilai tinggi antara lain asam akrilat dan akrilonitril. Bahan ini merupakan salah satu monomer yang banyak dimanfaatkan dalam industri polimer. Dengan diolahnya propena menjadi asam akrilat dapat memberikan dampak yang sangat signifikan secara ekonomis sebab propena yang melimpah dan bernilai jual lebih murah dapat menjadi bahan lain dengan nilai jual yang jauh lebih tinggi. Proses perubahan senyawa tersebut memanfaatkan proses katalitik.

### 3.1. Oksidasi Propena

Propena dan propena pada skala industri dihasilkan dari proses perengkahan (*cracking*) hidrokarbon. Peningkatan konsumsi propena telah meningkatkan permintaan untuk proses produksi propena dengan dehidrogenasi katalitik propena. Berbagai proses yang sesuai untuk tujuan ini telah dikembangkan dan dalam beberapa kasus sedang dalam tahap pengujian.

Dehidrogenasi propana adalah reaksi ekuilibrium endotermik yang umumnya dilakukan dengan adanya katalis logam mulia atau logam berat seperti platinum atau kromium.



Proses pada reaksi (3.1) di atas sangat selektif. Hasil keseluruhan propena dari propana sekitar 90% dan telah diaplikasikan secara komersial. Propena yang dihasilkan akan meningkat ketika suhu reaksi dinaikkan dan tekanan diturunkan. Namun demikian, peningkatan suhu proses reaksi juga menyebabkan propana mengalami pirolisis (*cracking*) menjadi kokas dan juga menyebabkan selektivitas terhadap propena berkurang. Pembentukan kokas ini dapat menonaktifkan katalis dan mengurangi efektivitas konversi propana. Akibatnya, proses dehidrogenasi propana dioperasikan di dekat tekanan atmosfer pada suhu sekitar 500-700°C.

Sejumlah teknologi dehidrogenasi propana ke propilena saat ini telah banyak diaplikasikan secara komersial. Beberapa diantaranya adalah Oleflex yang dikembangkan oleh UOP, Des Plaines, Illinois, Amerika Serikat; Catofin dikembangkan oleh Air Products and Chemicals, Allentown, Pennsylvania, Amerika Serikat; dan STAR dikembangkan oleh Phillips Petroleum, Bartlesville, Oklahoma, Amerika Serikat. Proses-proses ini berbeda dalam mode operasi, katalis dehidrogenasi, dan metode regenerasi katalis (tabel 3.1).

Tabel 3.1. Beberapa teknologi komersial untuk dehidrogenasi propana

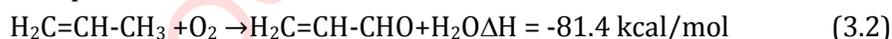
Parameter	Oleflex	Catofin	Phillips STAR	Linde
Proses	Adiabatik	Adiabatik	Isotermal	Isotermal
Katalis	Platinum	Alumina/18-20%wt Cr	Tidak disebutkan	Kromium oksida
Selektivitas propena	89-91%	87%	( <i>yield</i> 80%)	91%
Reaktor	<i>Radial flow moving bed</i>	<i>Fixed-bed multiple</i>	<i>Fixed-bed</i>	<i>Fixed-bed tubular</i>

Namun, proses dehidrogenasi katalitik komersial mengalami beberapa keterbatasan, terutama: i) keterbatasan termodinamika pada konversi parafin; ii) reaksi samping seperti perengkahan termal; iii) reaksi endotermik yang sangat kuat dimana panas dalam jumlah besar harus diberikan pada suhu di atas suhu reaksi; iv) pembentukan kokas pada katalis yang membutuhkan regenerasi katalis menjadi lebih sering.

Saat ini, propena (yang relatif lebih mahal dibandingkan propana) digunakan di seluruh dunia untuk membuat asam akrilat secara komersial. Proses komersial ini berlangsung dalam dua langkah. Propena (kemurnian 90-95%) dicampur dengan uap air dan oksigen, kemudian direaksikan pada 320-330°C menggunakan katalis molibdat-kobal atau nikel oksida pada padatan pendukung silika yang akan menghasilkan akrolein. Senyawa ini merupakan produk oksidasi antara dalam tahapan menuju ke asam akrilat. Katalis lain berdasarkan oksida kobalt-molibdenum-vanadium kadang-kadang digunakan untuk tahap oksidasi akrolein.

Pada tahap selanjutnya akrolein segera dilewatkan ke reaktor oksidasi kedua untuk membentuk asam akrilat. Reaksi berlangsung pada 210-255°C menggunakan katalis oksida timah-antimony. Pada tahap ini juga dihasilkan beberapa produk samping yaitu, asam format (HCOOH), asam asetat (CH<sub>3</sub>COOH), polimer dengan berat molekul rendah, karbon monoksida, karbon dioksida dan air. Tapi hasil (*yield*) keseluruhan propena untuk asam akrilat sekitar 85 hingga 95%.

Tahap 1:



Tahap 2:



Namun juga ada alternatif lain menggunakan propena dalam satu tahap proses.



Namun demikian, untuk yang satu tahap proses menghasilkan asam akrilat lebih rendah kadar kemurniannya.

### **3.2. Dehidrogenasi Oksidatif (Oksidasi Selektif) dari Propana ke Asam Akrilat**

Saat ini yang sedang dalam proses pengembangan dan penelitian adalah memproduksi asam akrilat secara langsung (satu tahap) dari propana. Keunggulan dengan proses ini adalah bahwa bahan baku propana dapat dijumpai secara melimpah dan harga yang jauh lebih murah daripada propena. Selain itu proses reaksinya hanya melalui satu tahap. Yang masih menjadi fokus penelitian adalah jenis katalis dan kadar produk yang dihasilkan.

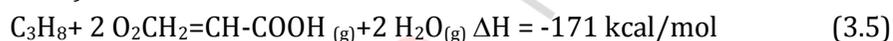
Hal ini didasarkan pada bahan kimia tertentu seperti amonia dan metanol, dapat dihasilkan dari metana melalui reaksi reformasi, dimana metana bereaksi dengan air pada suhu tinggi untuk membentuk hidrogen dan CO. Bahan kimia lainnya seperti butadiena dan maleat anhidrida dapat diproduksi melalui proses katalitik dari n-butana. Dehidrogenasi parafin dengan adanya oksigen secara termodinamik lebih disukai karena adanya pembentukan air, tetapi selektivitas terhadap olefin umumnya rendah karena reaktivitas yang lebih rendah dari parafin dibandingkan dengan olefin yang terbentuk.

Sampai saat ini cara utama pemanfaatan alkana rantai pendek yang lebih baik adalah konversi alkana tersebut menjadi olefin yang sesuai, misalnya propana ke propena yang selanjutnya dioksidasi membentuk produk lebih lanjut. Dengan demikian, akrolein, akrilonitril, dan asam akrilat dihasilkan dari propana dalam proses dua langkah melalui propena. Namun demikian, biaya produksi propena yang tinggi mendorong pengembangan penelitian tentang transformasi langsung propana menjadi olefin melalui oksidasi selektif. Keberhasilan memperoleh anhidrida maleat langsung dari n-butana telah mendorong penelitian ini. Secara paralel, investigasi pada dehidrogenasi oksidatif katalitik propana telah dilakukan karena rute

ini diharapkan dapat menyebabkan biaya produksi propena yang lebih rendah dibandingkan dengan proses non-katalitik dan non-oksidatif.

Meskipun demikian penggunaan propena untuk reaksi secara oksidasi langsung untuk menghasilkan asam akrilat masih perlu diperhatikan lebih intensif. Hal ini disebabkan oleh perilaku alkana ringan (C1-C6) dalam reaksi oksidasi parsial katalitik berbeda dari yang satu jenis senyawa ke jenis senyawa yang lain. Penjelasan tentang hal ini didasarkan pada konsep adsorpsi molekul reaktan ke permukaan situs aktif katalis dan pada efek kekuatan ikatan logam-oksigen yang dapat berbeda untuk tiap jenis molekul reaktan, terutama untuk propena dan etana. Hal ini diyakini karena ukuran dan geometri dari molekul alkana memainkan peran penting dalam reaksi katalitik.

Oksidasi satu langkah propena dalam fasa gas dengan oksigen molekuler menjadi asam akrilat mengikuti persamaan (3.5) (Lin, 2003).



### 3.3. Oksida Logam untuk Dehidrogenasi Oksidatif Propena

Oksida logam telah lama menarik minat banyak peneliti maupun pelaku industri untuk dikembangkan karena sifatnya yang sangat beragam (seperti sifat optik, gaya listrik, gaya magnetik), juga karakteristik keseluruhannya seperti kekerasan, stabilitas termal dan ketahanan kimia. Karena kinerja aktivitasnya dalam proses katalitik, oksida logam telah digunakan di seluruh dunia sebagai katalis untuk banyak reaksi kimia. Pada abad ke-20 beberapa industri menggunakan oksida logam atau multi-logam oksida sebagai katalis untuk menghasilkan beberapa bahan kimia organik, seperti Zn-Cr oksida (1920) untuk sintesis metanol membentuk CO dan H<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1920) untuk oksidasi SO<sub>2</sub> hingga SO<sub>3</sub>, V-Mo oksida (1950) untuk oksidasi naftalena menjadi anhidrida ftalat, V-P oksida (1960) untuk oksidasi butana menjadi anhidrida maleat, Bi-Mo oksida (1960) untuk oksidasi propena menjadi akrolein dan untuk ammoksidasi propena

menjadi akrilonitril, W-Mo-Re oksida (1960) untuk metatesis alkena, Mo oksida (1980) untuk oksidasi t-butanol menjadi metil metakrilat, oksida campuran (1990) untuk membersihkan gas alam dengan mengoksidasi selektif H<sub>2</sub>S menjadi S (Gabrowski et al, 2006).

Salah satu proses yang paling penting dalam hal penggunaan oksida logam sebagai katalis adalah dehidrogenasi oksidatif propana. Dewasa ini, banyak penelitian telah dilakukan untuk dehidrogenasi oksidatif propana, seperti yang disebutkan dalam tabel 3.2.

Tabel 3.2. Beberapa hasil penelitian penggunaan oksida logam sebagai katalis oksidasi selektif propane menjadi asam akrilat

Katalis	Umpan (C <sub>3</sub> = propane)	T (°C)	Konversi	Selektivitas Asam akrilat
CsCuPVMoO	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	380	36	6
MoVSbO	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	380	29.4	20.4
MoVTeO	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	390	34.3	45.9
MoVTeNbO	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	380	84	63
MoNiBiO	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	425	15	31
VPTeO	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	380	50	22
VPO/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	300	22	61
VPZrO	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	340	18	81
MoVNbTe	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/He	380	31.1	56.5
MoVNb	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/He	380	14.2	0.5
MoVTe	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/He	380	17.5	16.3
MoNbTe	C <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/He	380	0.6	5.5

Penelitian dehidrogenasi oksidatif katalitik dikembangkan untuk beberapa tujuan, antara lain: i) optimalisasi proses katalitik, untuk mendapatkan katalis yang lebih selektif, stabil dan aman lingkungan serta investasi dan biaya utilitas yang lebih rendah; ii) untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk yang diinginkan; iii) untuk mengatasi keterbatasan termodinamika, beroperasi pada suhu rendah dengan reaksi eksotermik, dan menghindari terlalu seringnya regenerasi katalis; iv) untuk memperoleh konversi tinggi pada suhu rendah dan untuk melakukan reaksi sekaligus pemisahan produk dalam peralatan yang sama (Lin, 2008).

### 3.4. Oksida Logam MoVTeNb untuk Dehidrogenasi Oksidatif Propana menjadi Asam Akrilat

Pada sub bab ini akan dipaparkan hasil penelitian terkait penggunaan oksida campuran logam Molibdenum-Vanadium-Telurium-Niobium (MoVTeNb) untuk memberikan nilai tambah bagi produk minyak mentah dan gas Indonesia, terutama propana yang sangat melimpah dan murah menjadi produk akhir asam akrilat yang memiliki nilai ekonomis jauh lebih tinggi melalui proses katalitik, yaitu sebagai bahan kimia yang sangat penting dalam industri polimer.

Pada percobaan yang telah dilakukan sintesis katalis yang digunakan mengikuti tahapan sebagai berikut: Garam molibdenum dilarutkan dalam 100 ml air, lalu dipanaskan dan diaduk. Garam vanadium dan asam telurat ditambahkan ke dalam larutan garam molibdenum setelah semua garam molibdenum larut sempurna, dan membentuk larutan pertama. Larutan kedua yang mengandung garam niobium dicampurkan ke dalam larutan pertama dan diaduk selama lebih kurang 10 menit. Setelah semua larut sempurna, larutan disaring. Padatannya dikeringkan dan kemudian dikalsinasi menggunakan gas argon pada suhu 450°C selama 4 jam (katalis KAT-3 dan KAT-4). Beberapa katalis selanjutnya ditambah dengan material pengemban (KAT-1 dikeringkan menggunakan *rotary evaporator*; dan KAT-2 dikeringkan menggunakan *spray dryer*), dan beberapa katalis dari keluarga ini dicuci dengan air dan dikeringkan serta dikalsinasi lagi (KAT-5 dikeringkan menggunakan *rotary evaporator*; dan KAT-6 dikeringkan menggunakan *spray dryer*; KAT-7 dikeringkan dan dikalsinasi). Pembuatan katalis ini dilakukan melalui metode kopresipitasi (*co-precipitation*) menggunakan LabMax synthesizer (Widi, dkk, 2008, 2009a, 2009b; Widi, 2010, 2012, 2014; Widi and Abd Hamid, 2014).

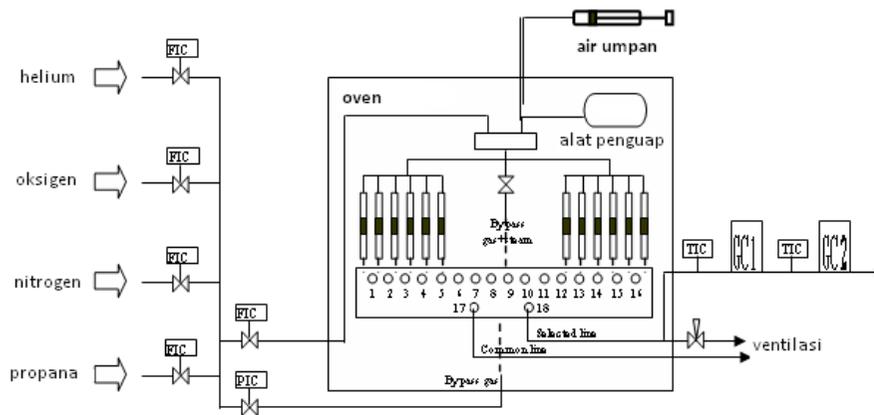
Tabel 3.3. Jenis katalis yang digunakan

Katalis	Zat aktif	Perlakuan
KAT-3	MoVTeNb	Padatan dikeringkan
KAT-4	MoVTeNb	Padatan dikeringkan lalu dikalsinasi Ar suhu 450°C

Katalis	Zat aktif	Perlakuan
KAT-1	MoVTeNb	KAT-4 ditambah pengemban, dikeringkan <i>rotary evaporator</i>
KAT-2	MoVTeNb	KAT-4 ditambah pengemban, dikeringkan <i>spray dryer</i>
KAT-5	MoVTeNb	KAT-4 ditambah pengemban, dicuci, dikeringkan <i>rotary evaporator</i>
KAT-6	MoVTeNb	KAT-4 ditambah pengemban, dicuci, dikeringkan <i>spray dryer</i>
KAT-7	MoVTeNb	KAT-4 ditambah pengemban, dicuci, dikeringkan, lalu dikalsinasi

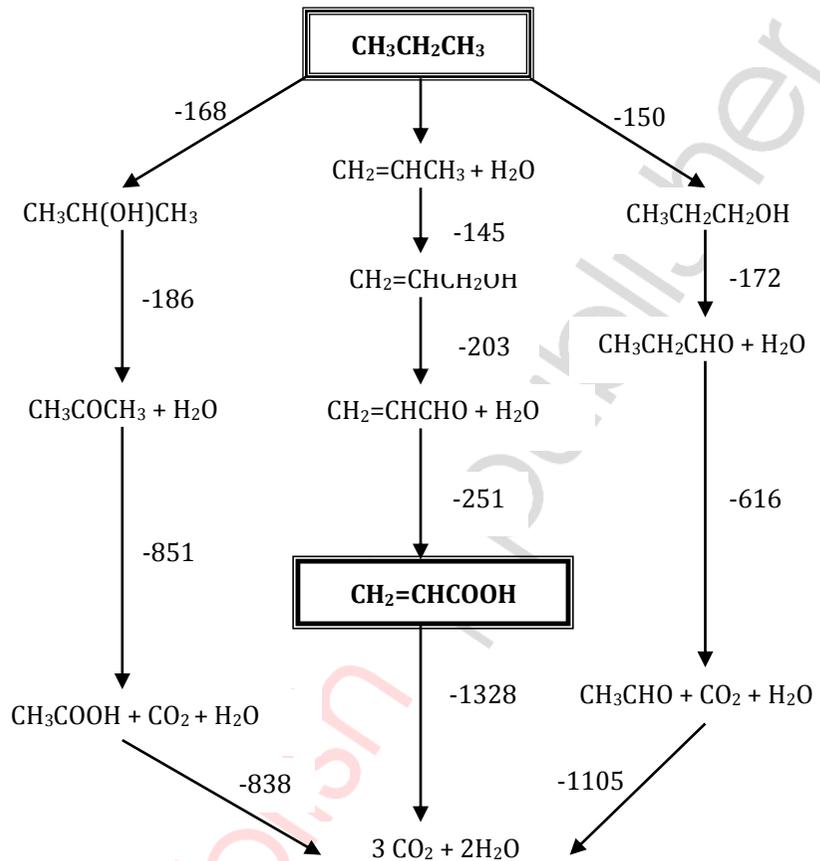
### **Uji katalitik**

Uji katalitik dilakukan untuk reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat menggunakan *twelve-fixed bed quartz tubular reactor* (diameter 4 mm; panjang 225 mm, reaktor nanoflow, gambar 3.3) pada tekanan atmosfer. Katalis (ukuran partikel 0,24 – 0,45 mm) dimasukkan ke dalam masing-masing reaktor sebanyak 0,5 ml. *Gas hourly space velocity* (GHSV) adalah 1200 per jam. Rasio komposisi reaktan adalah propana/oksigen/nitrogen/uap air sebanyak 1/2/18/9 pada suhu 400°C. Komposisi semua produk dianalisis menggunakan dua buah kromatografi gas (*GC on-line*). Kromatografi gas yang pertama dilengkapi dengan kolom molecular sieve dan porapak dengan *thermal conductivity detector* (TCD) untuk analisis gas anorganik dan gas hidrokarbon (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>). Kromatografi gas yang kedua dilengkapi dengan kolom kapiler HP-FFAP dengan flame ionisation detector (FID) untuk analisis hidrokarbon teroksigenkan (asam akrilat dan produk samping cair yang lainnya). Pengambilan data kromatografi diulang sebanyak tiga kali untuk memperoleh keakuratan data.



Gambar 3.3. Diagram alir proses reaktor oksidasi selektif propana (Widi, dkk, 2008)

Sebagai hidrokarbon jenuh, propana memiliki reaktivitas rendah di sebagian besar kondisi reaksi. Ini karena kekuatan ikatan C-H yang tinggi dari propana, terutama pada kelompok metil terminal. Tantangan serius dalam oksidasi propana adalah bagaimana mengoksidasi propana dan menghentikan oksidasi pada intermediet C3 berharga tertentu. Selain itu, asam akrilat bukan satu-satunya produk oksidasi parsial C3 dari propana (Skema 3.1). Selain asam akrilat, ada aseton dan asetaldehida yang dapat dioksidasi lebih lanjut dan tidak akan menghasilkan asam akrilat. Banyak jalur oksidasi propana yang berbeda dapat terjadi, seperti yang diilustrasikan dalam Skema 3.1.

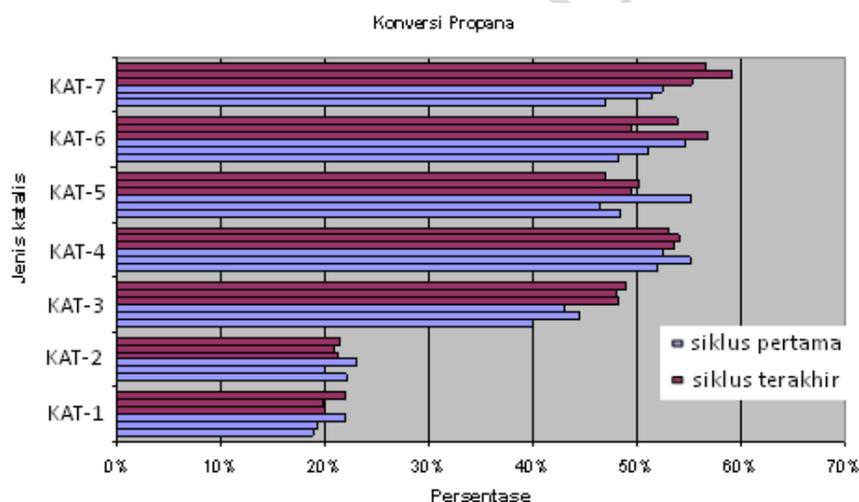


Skema 3.1: Jalur oksidasi propane dan harga entalpi reaksi (kJ/mol)

Ketika mengaplikasikan oksidasi katalitik selektif propane menjadi oksigenat, dua kesulitan utama muncul. Yang pertama adalah, kemungkinan terjadinya oksidasi parsial alkana ringan lainnya, selain itu juga reaktivitas reaktan yang lebih rendah dibandingkan dengan produk yang dihasilkan. Aktivasi reaktan membutuhkan kondisi operasi yang cukup sulit yaitu membutuhkan suhu tinggi (suhu  $400^\circ\text{C}$  atau lebih tinggi), yang dapat merugikan stabilitas produk. Oleh karena itu, reaksi yang dipertimbangkan membutuhkan katalis

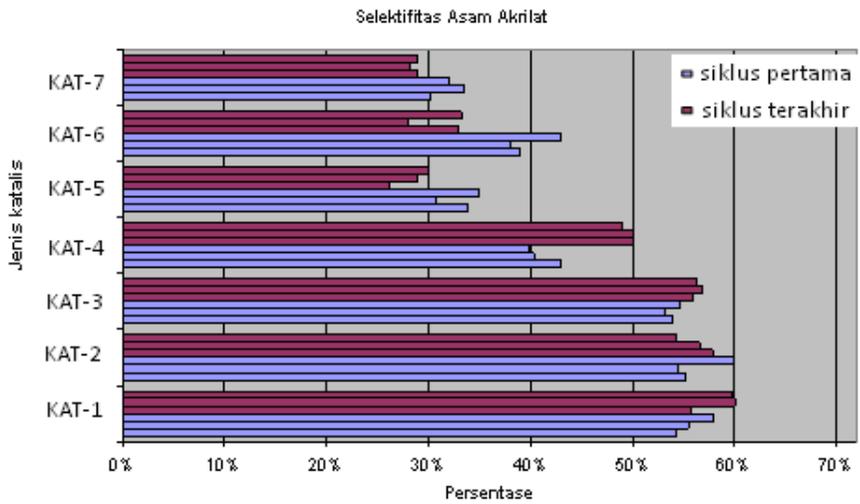
dengan sifat khusus: aktivasi oksidasi parsial propana dan penurunan atau penghambatan oksidasi produk. Kesulitan kedua adalah untuk merancang katalis yang cocok karena hanya sedikit yang diketahui tentang mekanisme reaksi yang terlibat hingga sekarang. Oleh karena itu, tantangan lainnya adalah bagaimana membuat oksidasi propana melalui jalur yang diinginkan ke asam akrilat, sehingga selektivitas tinggi asam akrilat dapat diperoleh.

Konversi propana didefinisikan sebagai fraksi propana yang bereaksi terhadap propana awal. Selektivitas didefinisikan sebagai propana yang bereaksi dan menghasilkan produk.

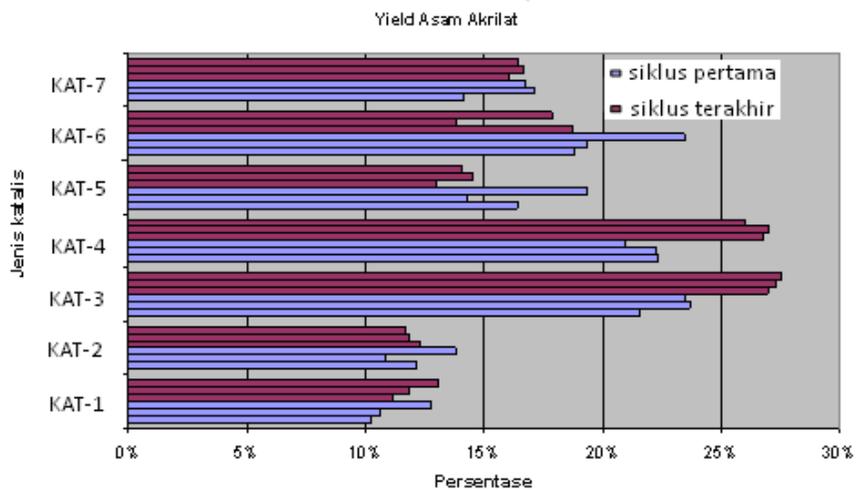


Gambar 3.4. Pengaruh pembuatan katalis terhadap konversi propana dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat

Gambar 3.4, 3.5, dan 3.6 menunjukkan hasil reaksi oksidasi propana menggunakan reaktor nanoflow selama delapan kali siklus reaksi. Pada gambar tersebut hanya ditunjukkan siklus pertama dan siklus terakhir (siklus ke delapan) untuk menunjukkan kestabilan sistem reaksi dan reaktor yang digunakan.



Gambar 3.5: Pengaruh pembuatan katalis terhadap selektivitas asam akrilat dalam reaksi oksidasi propena menjadi asam akrilat



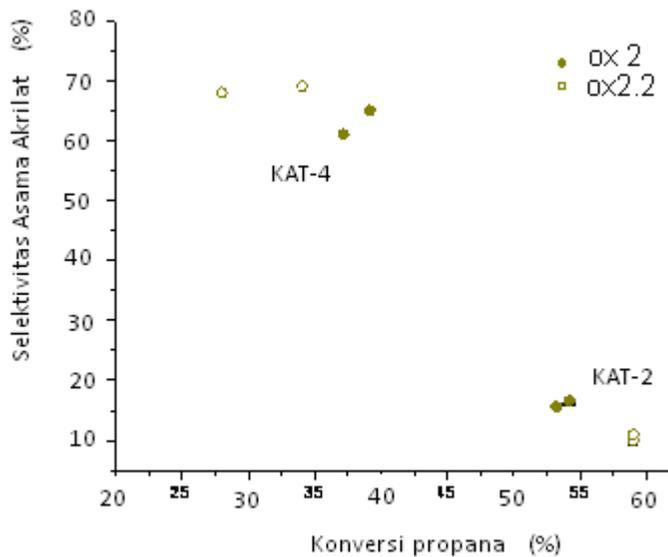
Gambar 3.6. Pengaruh pembuatan katalis terhadap *yield* asam akrilat dalam reaksi oksidasi propena menjadi asam akrilat

Dari gambar-gambar tersebut di atas sangat jelas menunjukkan bahwa proses pemilihan atau penjarangan katalis yang telah dipersiapkan dengan metode yang berbeda akan memberikan hasil reaksi yang berbeda pula. Proses pemilihan ini dapat berlangsung dengan relatif cepat dan data akurat, karena dalam setiap proses penjarangan menggunakan reaktor nanoflow dapat dilakukan secara paralel terhadap 12 reaktor sekaligus dengan menunjukkan data yang stabil. Dengan hasil yang dapat diperoleh dengan cepat ini, maka studi terhadap pembuatan material katalis juga dapat dilakukan secara intensif dan lebih cepat. Terhadap katalis yang digunakan dalam reaksi ini juga dapat diamati bahwa secara umum katalis dari keluarga KAT-1 dan KAT-2 menunjukkan selektivitas yang tinggi, namun kurang aktif (ditunjukkan oleh selektivitas terhadap asam akrilat yang tinggi, namun konversi propana yang rendah). Hal ini mungkin disebabkan oleh adanya penambahan material pengemban ke katalis oksida logam. Penambahan material pengemban ini di satu sisi sangat penting untuk menjaga stabilitas situs aktif katalis, namun di sisi lain juga dapat mengurangi konsentrasi situs aktif sebab secara keseluruhan jumlah sisi aktif dalam suatu berat katalis juga akan berkurang dengan adanya penambahan material pengemban tersebut.

Namun hasil yang berbeda ditunjukkan oleh KAT-3 sampai dengan KAT-7 dimana setelah proses pencucian material dan pengeringan, aktivitas katalis lebih meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa proses pencucian memegang peranan sangat penting dalam hal mempertahankan situs aktif katalis dan pada saat yang sama juga membersihkan kelebihan material pengemban. Berdasarkan hasil karakterisasi situs aktif yang memegang peranan sangat penting pada proses oksidasi katalitik propana menjadi asam akrilat adalah suatu struktur pada katalis yang disebut sebagai fasa-M1 (*M1-phase*). Selain fasa tersebut juga ada fasa-M2 (*M2-phase*) yang diyakini bertanggung jawab terhadap reaksi total oksidasi menjadi karbon dioksida. Melalui proses pencucian dan pengeringan kembali, diyakini fasa-M2 akan terbawa pelarut selama proses pencucian dan material katalis tetap

mempertahankan sebagian besar fasa-M1nya. Dengan demikian, *M1-phase* merupakan faktor penting namun bukan faktor eksklusif dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat.

Hal lain yang juga dapat dijelaskan dari reaksi di atas adalah ketika lebih banyak propana diubah, semakin sedikit asam akrilat yang diperoleh, dan semakin banyak CO<sub>x</sub> dihasilkan. Oleh karena itu, meningkatnya konversi propana cenderung mengarah pada oksidasi total propana.



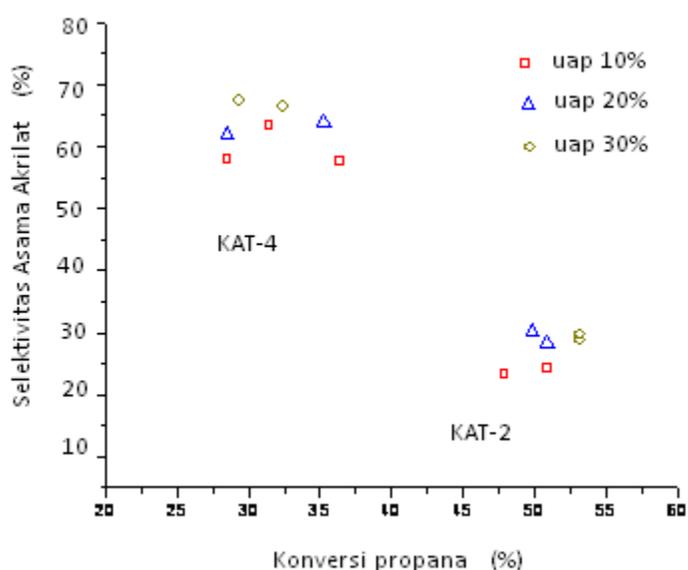
Gambar 3.7. Pengaruh konsentrasi oksidan terhadap konversi propana dan selektivitas asam akrilat dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat

Gambar 3.7 menunjukkan bahwa peningkatan jumlah oksidan diikuti oleh peningkatan konversi propana dan/atau selektivitas asam akrilat.



Meskipun reaksi stoikiometri menggambarkan bahwa 2 mol oksigen diperlukan untuk 1 mol propana untuk diubah menjadi asam

akrilat, hasilnya menunjukkan bahwa lebih banyak oksigen (2,2 mol untuk tiap mol propana) dalam reaksi memberikan hasil yang lebih baik. Fenomena ini dapat dijelaskan dengan asumsi tentang bagaimana katalis bekerja, bahwa jumlah molekul oksigen yang terlibat pada reaksi lebih dari jumlah oksigen dalam rasio stoikiometri. Molekul oksigen diperlukan selama pembentukan intermediet reaktif dan juga selama pembentukan produk yang diinginkan.



Gambar 3.8. Pengaruh konsentrasi uap air terhadap konversi propana dan selektivitas asam akrilat dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat

Gambar 3.8 mendeskripsikan bahwa umumnya peningkatan konsentrasi uap dan jumlah oksidan (gambar 3.7) menyebabkan peningkatan konversi propana dan/atau selektivitas asam akrilat. Sebagai akibatnya, peningkatan konsentrasi uap juga memaksa untuk meningkatkan hasil asam akrilat. Gambar 3.8 menjelaskan juga bahwa sebagian besar katalis memiliki kecenderungan memberikan konversi

propana yang sama, yaitu rasio oksidan/umpan yang lebih tinggi, semakin tinggi pula konversi propana. Sementara selektivitas untuk asam akrilat, tren perlahan menurun dengan meningkatnya rasio oksidan/umpan. Meskipun tidak termasuk dalam mekanisme reaksi, air tampaknya memainkan peran penting dalam reaksi. Ketika air tidak diumpankan ke reaksi, propana dan  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  ( $\text{CO}_x$ ) dapat diperoleh sebagai produk dominan dan memberikan tidak terlalu banyak produk asam akrilat. Dengan demikian air dapat memacu terjadinya oksidasi propana (yang merupakan produk antara) lebih lanjut, dan karenanya akan dilanjutkan oksidasinya membentuk asam akrilat. Air juga dapat meningkatkan konsentrasi gugus hidroksil pada permukaan katalis dan memfasilitasi reaksi antara spesies acryloil teradsorpsi dan gugus hidroksil untuk membentuk asam akrilat. Selain itu air juga dapat meningkatkan desorpsi asam akrilat atau asam asetat dari permukaan katalis untuk mencegahnya teroksidasi lebih lanjut menjadi  $\text{CO}_x$ . Penambahan uap air memudahkan terjadinya desorpsi produk dan meningkatkan selektivitas terhadap asam. Uap juga digunakan untuk menghambat pembentukan kokas pada katalis terutama ketika reaksi berlangsung di bawah suhu  $330^\circ\text{C}$ . Sekali lagi, ketika air tidak ada atau hanya ada dalam jumlah yang sangat kecil, asam akrilat yang teradsorpsi dapat bertahan lebih lama di permukaan katalis, sehingga meningkatkan kemungkinan teroksidasi lebih jauh ke  $\text{CO}_x$ .

Untuk pengembangan lebih lanjut sistem katalitik ini, perlu dilakukan fokus bahasan terhadap dua hal. Yang pertama adalah bahwa sangat penting untuk merancang metode sintesis termasuk melakukan penambahan pengembangan terhadap fase aktif. Hal ini penting dilakukan untuk memaksimalkan stabilitas hidrotermal dan untuk mengoptimalkan manajemen panas di seluruh situs aktif katalis. Sehubungan dengan fase aktif itu menjadi jelas bahwa satu fase sangat penting (fasa-M1) karena satu jenis situs aktif lainnya (fasa-M2) mampu melakukan oksidasi total secara sehingga memungkinkan terbentuk oksidasi total menjadi  $\text{CO}_x$ . Untuk tujuan ini, selain

penambahan pengemban perlu juga dilakukan pencucian dan pembentukan struktur permukaan yang tepat melalui metode pengeringan dan kalsinasi yang sesuai. Kemudian yang kedua adalah bahwa sangat penting menentukan parameter-parameter reaksi selama berlangsungnya proses katalitik. Hal ini bertujuan untuk dapat menentukan kondisi reaksi yang paling sesuai untuk mendapatkan *yield* asam akrilat yang paling optimal.

Hasil penelitian juga telah dipelajari efek kinetiknya. Parameter kinetik untuk oksidasi propena ditentukan dengan mengikuti pembentukan produk sebagai fungsi konsentrasi propena, oksigen, dan air pada kondisi reaksi yang diperlukan untuk rezim operasi diferensial (konversi reaktan lebih rendah dari 10-15% pada setiap suhu yang digunakan). Produk yang diperoleh terdiri dari propena, akrolein, isopropil alkohol, asam asetat dan akrilat, dan karbon oksida. Karena selektivitas yang sangat rendah untuk akrolein dan isopropil alkohol (lebih rendah dari 1%), pembentukan produk ini tidak diselidiki lebih lanjut dalam studi kinetik ini. Dalam percobaan ini, karbon oksida hanya disebut karbon dioksida, karena tidak ada karbon monoksida yang terdeteksi selama reaksi pada suhu reaksi. Dari penelitian yang telah dilakukan, diperoleh data seperti ditunjukkan pada tabel 3.4.

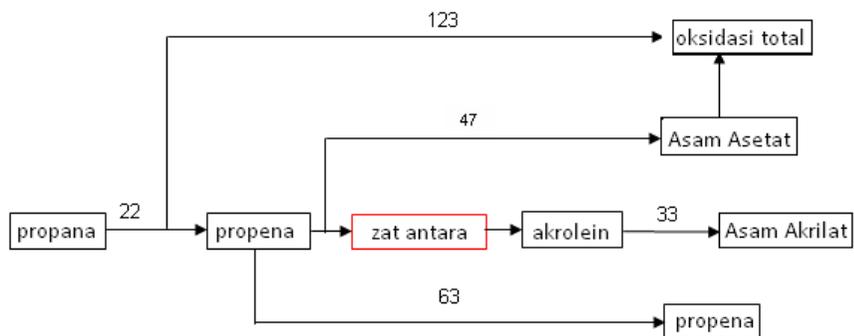
Tabel 3.4. Hasil uji kinetika oksidasi selektif propena menggunakan katalis MoVTeNb

Proses	Orde terhadap		Energi aktivasi (kJ mol <sup>-1</sup> )
	Propena	Oksigen	
Penghilangan propena	1	0,24	21,8
Pembentukan propena	1	0	62,7
Pembentukan CO <sub>x</sub>	1	0,21	123,2
Pembentukan asam asetat	0,22	0,24	46,9
Pembentukan asam akrilat	0,5	0,11	32,9

Dalam studi kinetik ini (Tabel 3.4), dapat ditunjukkan bahwa produk antara (propena) mudah teroksidasi lebih jauh ke produk lain, seperti asam asetat dan akrilat. Pembebasannya sebagai produk

samping yang stabil adalah dengan energi aktivasi yang secara signifikan lebih tinggi daripada reaksi propena keseluruhan. Hal ini dikonfirmasi oleh selektivitas yang sangat rendah terhadap propena selama reaksi. Dengan kata lain, katalis yang digunakan dalam penelitian ini sangat aktif untuk mengonversikan produk antara ke produk lain. Hal lain yang dapat dijelaskan dari tabel 3.4 adalah oksidasi total produk asam akrilat menjadi CO<sub>x</sub> sangat sulit terjadi karena pembentukannya dan desorpsi membutuhkan energi aktivasi yang lebih kecil dibandingkan dengan energi aktivasi untuk pembentukan CO<sub>x</sub> yang jauh lebih tinggi. Hal ini juga menunjukkan bahwa dalam proses katalitik ini situs fasa-M1 katalis (untuk oksidasi selektif propena menjadi asam akrilat) jauh lebih aktif daripada situs fasa-M2 (untuk oksidasi total). Asam asetat diyakini merupakan hasil dari zat antara isopropil alkohol setelah penambahan molekul air, sedangkan asam akrilat akan dihasilkan dari penambahan oksigen terhadap zat antara tersebut. Dibandingkan dengan data untuk pembentukan asam asetat, jelas bahwa reaksi pembentukan asam akrilat sangat terhalang oleh desorpsi dari katalis.

Berdasarkan data dan pembahasan di atas, maka dapat diusulkan suatu jalur reaksi oksidasi propena menggunakan katalis MoVTeNb seperti gambar 3.9.



Gambar 3.9. Jalur reaksi oksidasi propena menggunakan katalis MoVTeNb yang diusulkan

Reaksi keseluruhan terdiri dari tiga jalur proses paralel. Satu jalur utama dari reaksi berurutan mengarah ke produk yang diinginkan (asam akrilat). Ada satu langkah reaksi yang sangat sulit yang mungkin adalah oksidasi hidrokarbon teraktifkan (zat antara). Hal ini disimpulkan dari deteksi adanya sejumlah kecil propena dalam komposisi produk samping, yang mungkin lebih lanjut dapat menjadi propena teraktifkan (*allylic intermediate*). Desorpsi propena akan bersaing dengan *allylic intermediate* menjadi reaksi berkelanjutan untuk membentuk akrolein yang aktif. Oksidasi ini harus memiliki energi aktivasi yang sama atau lebih tinggi dari 63 kJ/mol yang merupakan energi untuk pembentukan propena. Jalur reaksi paralel lainnya adalah pembakaran total, yang merupakan proses aktif tertinggi dalam jalur keseluruhan. Hal ini merupakan karakteristik yang sangat baik dari katalis oksidasi, sebab dengan energi aktivasi yang sangat tinggi oksidasi total menjadi proses yang sangat tidak mungkin. Pembentukan asam asetat muncul dari percabangan dari reaksi berkelanjutan yang bersaing dengan desorpsi propena. Jalur ini kemungkinan berasal dari akibat adanya kelebihan air sebagai umpan, yang selanjutnya dapat menghasilkan hidrokarbon aktif tak jenuh membentuk 2-propanol. Asam asetat diketahui merupakan produk yang berasal dari pengikatan karbon-karbon yang dapat berasal dari 2-propanol. Munculnya asam asetat adalah indikasi lain dari tingginya energi penghalang pada penambahan oksigen ke hidrokarbon yang diaktifkan. Penambahan oksigen inilah yang akan memacu terbentuknya asam akrilat.

Jalur reaksi yang diusulkan ini sesuai dengan keberadaan beberapa situs aktif yang berbeda pada katalis aktif. Proses katalitik akan membutuhkan dua situs aktif, satu untuk oksidasi total (dikenal sebagai fasa-M2) dan satu situs lainnya untuk oksidasi parsial atau oksidasi selektif (dikenal sebagai fasa-M1), karena produk lainnya adalah rantai samping dari saluran oksidasi parsial. Berdasarkan studi di awal pembahasan, diyakini bahwa metode pencucian katalis bermanfaat untuk kinerja aktivitas katalitik pada reaksi ini. Dalam hal

ini metode pencucian adalah untuk membersihkan sebagian bentuk Mo-oksida murni. Dapat diasumsikan bahwa Mo-oksida murni adalah situs untuk oksidasi total, sedangkan oksida campuran Mo-V mungkin merupakan bahan aktif untuk oksidasi parsial/selektif. Ini disimpulkan dari fungsi murni Mo-V oksida dalam pembentukan asam akrilat dari propena. Penambahan Nb dan Te ke sistem katalis mungkin hanya berperan dalam penataan atau penstabilan situs aktif dan tidak berperan secara langsung terhadap sistem oksidasi propena (Widi, dkk, 2008, 2009a, 2009b; Widi, 2010, 2012, 2014; Widi and Abd Hamid, 2014).

Pemaparan di atas dapat didukung dengan hasil pengamatan terhadap reaksi oksidasi selektif propena menggunakan material katalis yang serupa, namun sebelum diaplikasikan terlebih dahulu material katalis tersebut dicuci menggunakan air hingga beberapa waktu, kemudian dikeringkan dan dikalsinasi ulang. Pencucian ini dimaksudkan untuk mengurangi fasa-M2 yang mendorong ke arah reaksi oksidasi total. Diharapkan dengan berkurangnya fasa-M2 secara total dalam material katalis akan lebih didominasi fasa-M1 yang mendorong ke arah oksidasi selektif, sehingga akan lebih banyak dihasilkan produk yang diinginkan. Tabel 3.5 menunjukkan hasil studi kinetika oksidasi selektif propena menggunakan katalis MoVTeNb yang telah dicuci terlebih dahulu.

Tabel 3.5. Hasil uji kinetika oksidasi selektif propena menggunakan katalis MoVTeNb dengan pencucian

Proses	Orde terhadap		Energi aktivasi (kJ mol <sup>-1</sup> )
	Propana	Oksigen	
Penghilangan propena	1	0,21	27,3
Pembentukan propena	1	0	40,9
Pembentukan COx	1	0,31	177,3
Pembentukan asam asetat	0,83	0,42	91,6
Pembentukan asam akrilat	0,49	0,09	30,3

Dengan melihat dan membandingkan hasil uji kinetika yang ditunjukkan oleh tabel 3.4 dan 3.5 dapat dilihat bahwa orde reaksi