

## DEAKTIVASI KATALIS PADA KONVERSI PENTANOL MENJADI PENTANA DENGAN KATALIS Pt/ZEOLIT

*M. Pranjoto Utomo*

*Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY*

### ABSTRAK

Deaktivasi katalis disebabkan oleh adanya proses peracunan, pembentukan kokas, pengendapan logam pada permukaan katalis dan sintering (penggumpalan) katalis. Proses deaktivasi katalis akan menyebabkan menurunnya aktivitas katalis sehingga akan menurunkan jumlah produk yang dihasilkan dari suatu reaksi katalisis.

Deaktivasi katalis Pt/zeolit pada konversi pentanol menjadi pentana dapat dipelajari dari karakter katalis yang sebelum dan sesudah pemakaian. Terjadinya deaktivasi katalis Pt/zeolit pada reaksi konversi pentanol menjadi pentana dapat dilihat dari menurunnya keasaman, luas permukaan, volume total pori, serta distribusi mikropori dan makropori. Proses deaktivasi katalis Pt/zeolit juga berpengaruh terhadap meningkatnya rerata jejari pori dan distribusi makropori.

**Kata kunci:** *katalis Pt/zeolit, deaktivasi, karakter katalis.*

### ABSTRACT

Catalyst deactivation caused by fouling, coke formation, metal deposition on catalyst surface and sintering. Catalyst deactivation process lead to the decreasing of catalytic activities and the product quantities of catalytic reactions.

Deactivation of Pt/zeolite catalyst on the pentanol to pentane conversion could be learned from the characters of the catalyst before and after the reaction. The occurring of Pt/zeolite catalyst deactivation on the reaction of pentanol to pentane conversion learned from the decreasing of acidity, surface area, total pore volume, also micropore and mesopore distribution. Deactivation of Pt/zeolite also influenced to the increasing of pore radii average and macropore distribution.

**Keywords:** *Pt/Zeolite catalyst, deactivation, catalyst characters.*

### PENDAHULUAN

Katalis yang digunakan untuk mengkatalisis suatu reaksi, pada waktu tertentu, akan mengalami penurunan aktivitas. Hal ini berhubungan dengan umur (lifetime) katalis katalis tersebut. Umur katalis didefinisikan sebagai suatu periode selama katalis mampu menghasilkan produk reaksi yang diinginkan lebih besar dari pada produk reaksi tanpa katalis (Hughes, 1984). Secara umum dapat dikatakan bahwa aktivitas katalis akan menurun seiring dengan pemakaiannya dalam reaksi kimia. Semakin besar umur suatu katalis, semakin kecil aktivitas katalis yang bersangkutan. Panjang pendeknya umur katalis ditentukan oleh kecepatan hilangnya aktivitas dan selektivitas katalis (Rylander,

1984). Penurunan aktivitas katalis berhubungan dengan berbagai kondisi operasional katalis dan tipe reaksi yang dikatalisis.

Masalah deaktivasi katalis menarik perhatian banyak pihak. Hal ini dapat dilihat dari banyak publikasi tentang deaktivasi katalis sehingga memungkinkan semakin terbukanya kesempatan untuk mengetahui masalah-masalah yang berhubungan dengan deaktivasi katalis.

Deaktivasi katalis menurut Hughes (1984) disebabkan oleh adanya proses peracunan, pembentukan kokas, pengendapan logam pada permukaan katalis dan sintering (penggumpalan) katalis. Proses deaktivasi katalis akan menyebabkan menurunnya aktivitas katalis sehingga akan menurunkan jumlah produk yang dihasilkan dari suatu reaksi katalisis.

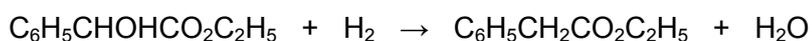
Deaktivasi katalis Pt/zeolit pada konversi pentanol menjadi pentana dapat dipelajari dari karakter katalis yang sebelum dan sesudah pemakaian. Penurunan karakter katalis Pt/zeolit dalam hal luas permukaan, distribusi pori, volume pori, keasaman katalis, dapat dipakai sebagai acuan telah terjadi proses deaktivasi katalis Pt/zeolit pada reaksi konversi pentanol menjadi pentana.

## PEMBAHASAN

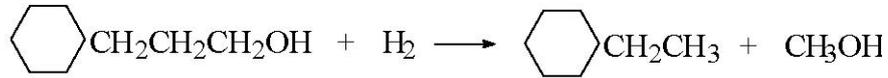
### 1. Konversi Alkohol

Konversi alkohol alifatik menjadi hidrokarbon dapat dilakukan melalui reaksi hidrogenasi dan hidrogenolisis. Senyawa hidrokarbon jenuh terbentuk karena terjadinya reaksi hidrogenolisis (pemutusan ikatan C-O), sedangkan senyawa hidrokarbon tak jenuh terjadi karena reaksi hidrasi. Selain hidrokarbon, hasil lain yang mungkin dihasilkan pada konversi alkohol adalah senyawa aldehyd, yang terjadi melalui reaksi dehidrogenasi.

Menurut Bartok et.al. (1985), reaksi hidrogenolisis adalah reaksi reduksi dengan cara pemutusan ikatan sigma ( $\sigma$ ). Pemecahan molekul sebagai akibat adanya pemutusan ikatan, biasanya terjadi pada ikatan C-C, C-O, C-S maupun C-N, tergantung pada jenis ikatan yang terdapat dalam senyawa organik yang akan direduksi. Apabila pemutusan yang terjadi adalah pemutusan ikatan C-O, maka reaksi hidrogenolisis yang terjadi disebut dengan reaksi hidrideoksigenasi. Salah satu contoh adanya pemutusan ikatan C-O adalah reaksi hidrogenolisis alkohol. Reaksi ini akan mudah terjadi apabila R pada alkohol berupa gugus fenil, karbonil atau karbalkoksi. Alkohol tipe ini mudah terkonversi dengan adanya katalis Ni pada suhu 100 °C sampai dengan 125 °C.



Pada suhu yang cukup tinggi, hidrogenolisis alkohol akan mengalami pemutusan rantai C-C. senyawa 3-sikloheksiprop-1-ol akan terhidrogenolisis menjadi etilsikloheksana sebanyak 80% dengan katalis Raney nikel pada suhu 250°C.



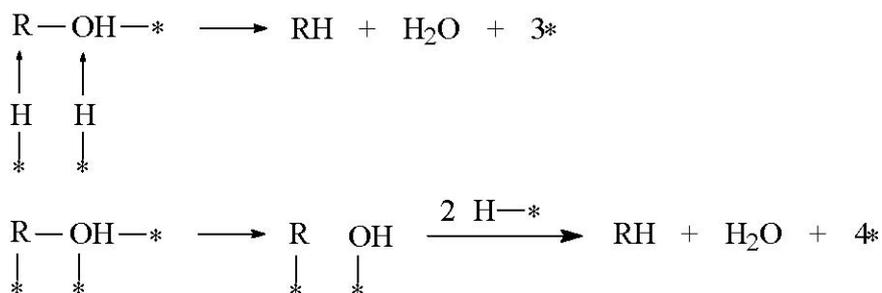
Pada kondisi serupa, oktadekanol menghasilkan heptadekana sebanyak 80% produk.



Pada katalis sistem pengemban, peran logam aktif pada reaksi sangat dominan. Hal ini sebagai akibat diperlukannya suatu interaksi yang kuat antara adsorbat dengan adsorbennya. Interaksi yang kuat ini dipengaruhi oleh jenis logam aktif yang ada, konsentrasi maupun distribusinya. Pada katalis bifungsional, apabila peran logam aktif lemah, maka situs asam pada pengemban akan mengambil alih peran logam aktif tersebut, sehingga produk yang terjadi akan tergantung pada peran pengemban tersebut.

Reaksi hidredeoksigenasi dapat dipelajari dari interaksi yang terjadi antara hidrogen dengan katalis, alkohol dengan katalis dan alkohol dengan hidrogen tanpa katalis. Ikatan platina dengan atom hidrogen merupakan ikatan kimia, karena atom platina pada permukaan logam mempunyai sebagian dari elektron valesi yang tidak digunakan untuk ikatan logam, sehingga elektron-elektron bebeasnya dapat digunakan untuk membentuk ikatan dengan atom lain.

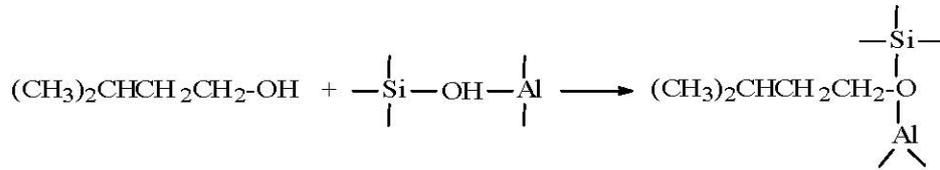
Mekanisme reaksi hidredeoksigenasi pada permukaan katalis menurut Bartok (1985) adalah sebagai berikut:



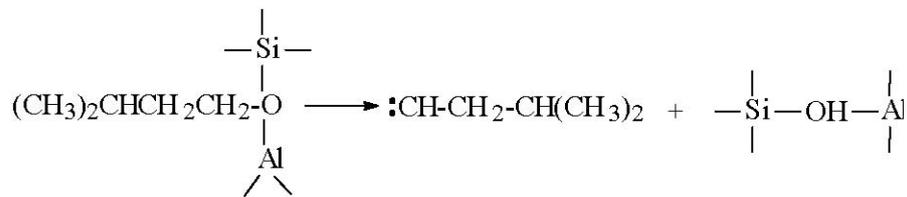
\* = situs aktif katalis

Pada reaksi hidredeoksigenasi, katalis menyediakan seluruh permukaannya untuk terjadinya proses adsorpsi molekul reaktan secara kimiawi sehingga akan terbentuk kompleks yang tidak stabil antara katalis dengan molekul reaktan dan selanjutnya akan terjadi reaksi antara reaktan pada permukaan katalis (Gates, 1979).

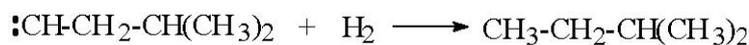
Menurut Chairil Anwar (1993), pembentukan suatu alkana dari 3-metil-1-butanol diduga terjadi karena adanya interaksi alkohol dengan gugus pada zeolit.



Pelepasan hidrokarbon membentuk senyawa karben, yaitu  $:\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , sedangkan zeolit kembali ke bentuk semula.



Dengan adanya katalis Pt yang terdispersi pada zeolit akan menyebabkan iaktan hidrogen yang dialirkan dalam reaktor, yang sekaligus bertindak sebagai gas pembawa, akan teraktifkan. Pengaktifan ikatan hidrogen ini terjadi melalui pembentukan intermediat pada proses adsorpsi hidrogen. Jenis intermediat yang terjadi adalah Pt-H dan selanjutnya akan bereaksi dengan karben membentuk alkana.



## 2. Deaktivasi Katalis

Deaktivasi katalis merupakan penurunan aktivitas dan selektivitas katalis selama pemakaian katalis tersebut. Secara umum, menurut Hughes (1984), ada 3 macam penyebab terjadinya deaktivasi katalis, yaitu:

### a. Peracunan

Peracunan secara umum, walaupun tidak tepat, sering diterapkan pada semua bentuk deaktivasi katalis. Peracunan katalis merupakan deaktivasi katalis yang disebabkan oleh sejumlah kecil material tertentu untuk katalis tertentu dan berkaitan dengan adsorpsi racun pada situs aktif katalis, sehingga akan menghalangi proses adsorpsi reaktan oleh katalis.

Peracunan pada katalis logam didasarkan pada sifat struktur elektron dari racun dalam fasa gas dan elektron dari katalis dalam fasa padat. Peracunan terjadi karena racun diserap oleh situs aktif katalis membentuk kompleks yang teradsorpsi secara kimia. Racun yang efektif pada proses deaktivasi katalis adalah racun yang

mengandung unsur N, P, As, Sb, O, S, Se Te dan molekul yang mengandung ikatan rangkap, misalnya CO.

Logam berat (Hg, Pb, Bi, Sn, Zs, Cd, Cu) dapat menurunkan aktivitas katalis. Toksisitas logam berat berkaitan dengan kelima sub orbital d yang terisi elektron secara penuh atau paling sedikit terisi oleh satu pasangan elektron. Toksistas tidak akan terjadi apabila unsur tidak mempunyai orbital d atau walaupun memiliki orbital d, orbital d-nya kosong. Elektron pada orbital d, berperan pada proses terjadinya ikatan intermetalik antara logam berat dengan katalis yang akan menyebabkan adanya toksisitas.

#### **b. Pencemaran**

Tipe proses pencemaran katalis yang paling umum adalah pembentukan kokas (endapan karbon) dan pengendapan logam pada permukaan katalis. Pembentukan kokas umumnya terjadi pada katalis yang digunakan dalam proses fraksinasi minyak bumi atau reaksi yang menggunakan senyawa organik sebagai umpan. Kokas terbentuk selama reaksi katalisis, dan bukan merupakan pengotor.

Secara umum, kokas bisa berasal dari reaktan ataupun produk. Kokas dapat terjadi karena hasil samping reaksi ataupun produk suatu reaksi. Kokas yang merupakan hasil damping suatu reaksi disebut pencemaran pencemaran yang berlangsung secara paralel. Sedangkan kokas yang terbentuk sebagai hasil (produk) reaksi disebut pencemaran secara seri (konsektif)

Perbedaan utama antara peracunan dan pencemaran katalis dapat adalah:

- Peracunan. Berkurangnya ukuran partikel katalis akan menyebabkan meningkatnya luas permukaan partikel katalis. Luas permukaan partikel katalis yang besar akan lebih bisa mengakomodasikan racun, karena proses peracunan terjadi pada lapisan aktif yang tipis di dekat permukaan luar partikel katalis.
- Pencemaran. Pencemaran katalis, terutama pembentukan kokas, terjadi pada situs katalis yang memiliki laju reaksi paling besar. Bertambahnya jumlah endapan yang relatif besar, akan menutup situs aktif katalis.

#### **c. Sintering (Penggumpalan)**

Sintering merupakan proses deaktivasi termal, yaitu proses fisik yang berkaitan dengan:

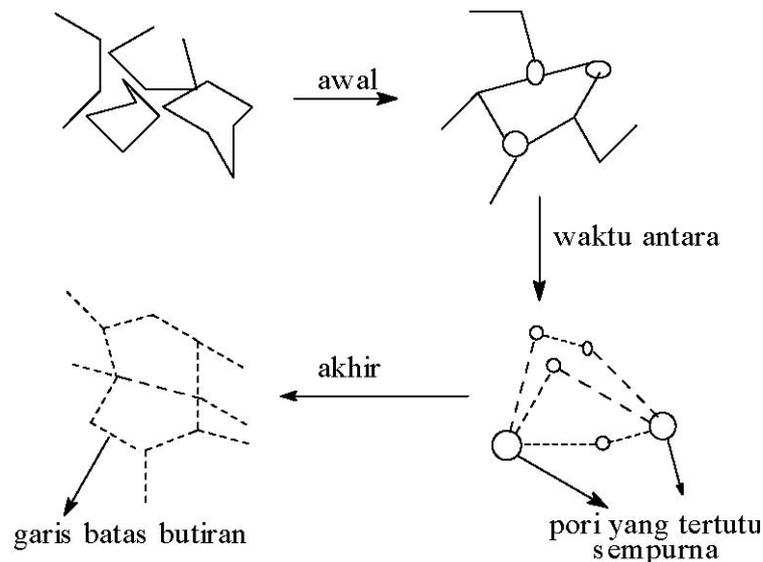
- hilangnya area material pengembang atau basa oksida
- hilangnya penyebaran kristal logam pada katalis logam pengemban
- penurunan komponen logam dalam katalis.

Pada kasus katalis bifungsi, misalnya platina teremban dalam alumina, penyimpangan suhu dari suhu daerah operasional akan menurunkan area kedua komponen katalis, yakni platina dan alumina.

Laju sintering meningkat dengan cepat seiring dengan meningkatnya temperatur. Secara umum proses sintering yang terjadi pada katalis teremban oksida dengan daerah operasional suhu tinggi meliputi tiga tahap, yaitu:

- Tahap I, terjadi pertumbuhan partikel-partikel dari area kontak membentuk leher.
- Tahap II, merupakan tahap intermediet, yaitu terjadinya persinggungan atau titik potong di antara leher-leher tersebut membentuk pori yang tertutup.
- Tahap III, terjadi pertumbuhan lebih lanjut dari partikel-partikel area kontak tersebut akan menghilangkan pori tertutup pada Tahap II.

Mekanisme proses sintering pada katalis dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Mekanisme Sintering

### 3. Deaktivasi Katalis Pt/Zeorit pada Konversi Pentanol Menjadi Pentana

Salah satu cara untuk mengetahui terjadinya proses deaktivasi dalam reaksi katalis adalah membandingkan karakter katalis sebelum dan sesudah digunakan pada reaksi katalisis. Karakter katalis Pt/Zeorit sebelum dan setelah digunakan pada reaksi konversi pentanol menjadi pentana disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. menunjukkan bahwa setelah digunakan untuk mengkatalisis reaksi konversi pentanol menjadi pentana, keasaman, luas permukaan, volume total pori, distribusi mikropori dan distribusi makropori katalis Pt/zeolit mengalami penurunan.

Sedangkan rerata jejari pori dan distribusi makropori katalis Pt/zeolit mengalami peningkatan.

Tabel 1. Karakter Katalis Pt/Zeorlit Sebelum dan Setelah Reaksi Konversi Pentanol Menjadi Pentana

Karakter Katalis		Sebelum Reaksi	Setelah Reaksi
Keasaman		3,51 mmol/gram	2,12 mmol/gram
Luas permukaan		63,70 m <sup>2</sup> /gram	48,69 m <sup>2</sup> /gram
Volume total pori		4,99.10 <sup>-4</sup> cc/gram	3,21.10 <sup>-4</sup> cc/gram
Rerata jejari pori		18,75 Å	20,14 Å
Distribusi pori	Mikropori	44,41%	10,35%
	Mesopori	41,83%	32,71%
	Makropori	13,76%	56,94%

Penurunan keasaman katalis Pt/zeolit (dari 3,51 mmol/gram menjadi 2,12 mmol/gram) diduga terjadi karena terjadinya pencemaran katalis dengan terbentuknya kokas (coke). Pembentukan kokas pada katalis merupakan fungsi waktu reaksi. Pada awal pembentukan endapan, laju pembentukan kokas pada logam berlangsung dengan cepat. Kecepatan pembentukan kokas akan menurun dan berlangsung kontinyu sebelum akhirnya naik secara tajam. Kenaikan tajam ini terjadi karena terbentuknya kokas pada pengemban. Kokas yang terbentuk akan menutupi situs aktif pada permukaan katalis. Keasaman merupakan penggambaran akan banyaknya situs asam yang terdapat pada permukaan katalis. Dengan tertutupnya situs aktif pada permukaan katalis akan menurunkan keasamaan dari katalis tersebut.

Luas permukaan katalis Pt/zeolit sebelum dan setelah pemakaian adalah 63,70 m<sup>2</sup>/gram dan 48,69 m<sup>2</sup>/gram. Sedangkan volume total pori sebelum dan sesudah pemakaian katalis adalah 4,99.10<sup>-4</sup> cc/gram dan 3,2.10<sup>-4</sup> cc/gram. Pengoperasian reaksi katalisis pada suhu tinggi akan menyebabkan terjadinya pertumbuhan partikel-partikel area kontak, yang dibatasi oleh kanal-kanal pada katalis, membentuk leher di antara area kontak tersebut. Pertumbuhan selanjutnya akan terjadi titik-titik potong antara leher-leher tersebut dan membentuk pori tertutup. Pertumbuhan area kontak lebih lanjut akan menghilangkan pori tertutup tersebut dan akan didapatkan area kontak baru yang mempunyai luas permukaan yang lebih kecil. Penghilangan kanal atau pori yang ada

akan menurunkan volume total pori. Selain itu, pembentukan kokas dan pengendapan logam selama berlangsungnya reaksi juga akan berpengaruh terhadap penurunan volume pori. Pembentukan kokas dan pengendapan logam terkonsentrasi pada daerah sekitar mulut pori. Pada proses lebih lanjut, kokas akan menutupi pori sehingga akan menyebabkan turunnya volume pori.

Proses sintering akan menghasilkan area hasil sintering yang secara fisik mempunyai ukuran yang lebih besar dibandingkan area sebelum terjadinya sintering. Kenaikan ukuran area tersebut tentu saja akan menyebabkan kenaikan rerata jejari pori dari 18,75 Å menjadi 20,14 Å atau terjadi kenaikan sebesar 6,90%.

Pori yang dominan pada katalis Pt/zeolit sebelum pemakaian adalah mikropori (44,41%) dan mesopori (41,83%). Distribusi kedua pori tersebut lebih besar dibandingkan makropori yang hanya 13,76%. Distribusi mikropori yang besar pada katalis akan meningkatkan kecenderungan terjadinya pengendapan kokas di sekitar mulut pori dan selanjutnya akan menyumbat mulut pori. Pada proses selanjutnya kokas akan mendesak masuk ke dalam pori sehingga pori dengan ukuran kecil (mikropori dan mesopori) akan tertutup oleh kokas. Hal ini akan menyebabkan terjadinya penurunan distribusi mikropori dan mesopori pada katalis setelah pemakaian. Distribusi mikropori pada katalis Pt/zeolit setelah pemakaian adalah 10,35% (terjadi penurunan 76,69%), sedangkan mesopori 32,71% (terjadi penurunan 21,80%). Selain penyumbatan pori oleh kokas, penyebab menurunnya distribusi mikropori adalah hilangnya kanal-kanal kecil karena terjadinya proses sintering. Mikropori dan mesopori sebagian hilang karena terdesak oleh pertumbuhan dan penggabungan area kontak di sekitar pori tersebut, sehingga distribusinya akan menurun.

Distribusi makropori pada katalis Pt/zeolit setelah pemakaian mengalami peningkatan dari 13,76% menjadi 56,94% (terjadi kenaikan 75,83%). Hal ini disebabkan karena pembentukan kokas tidak sampai menyumbat makropori. Selain pembentukan kokas, area baru hasil sintering mempunyai pori yang lebih besar sehingga akan meningkatkan distribusi makropori. Selain itu, terjadinya penurunan distribusi mikropori dan mesopori juga berperan dalam meningkatkan distribusi makropori.

## **KESIMPULAN**

Penurunan aktivitas dan selektivitas (deaktivasi) katalis Pt/zeolit dalam mengkatalisis reaksi konversi pentanol menjadi pentana diduga disebabkan oleh adanya proses pencemaran dan sintering (penggumpalan). Hal itu dapat dilihat dari berubahnya karakter katalis Pt/zeolit setelah pemakaian. Penurunan karakter katalis Pt/zeolit setelah

pemakaian terjadi pada keasaman, luas permukaan, volume total pori, distribusi mikropori dan makropori. Kenaikan karakter katalis Pt/zeolit setelah pemakaian terjadi pada rerata jejari pori dan distribusi makropori.

#### **DAFTAR PUSTAKA**

- Bartok, M. et.al. (1985). *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*. John Willey & Sons. Chicester.
- Chairil Anwar (1993). *Sintesis dan Karakterisasi Katalis Zeolit pada Konversi Metanol Menjadi Hidrokarbon*. Tesis. Pascasarjana UGM. Yogyakarta.
- Gates, B.C. (1979). *Chemistry of Catalytic Process*. Mc. Graw Hill Book Co. New York.
- Hughes, R. (1984). *Deactivation of Catalyst*. Academic Pres Inc. London
- Rylander, P.N. (1985). *Hydrogenation Methods*. Academic Press Inc. London