

TINJAUAN UMUM TENTANG DEAKTIVASI KATALIS PADA REAKSI KATALISIS HETEROGEN

(The study of catalyst deactivation on the heterogeneous catalysis reaction)

M. Pranjoto Utomo dan Endang Widjajanti Laksono

Staf pengajar Jurdik Kimia FMIPA UNY

ABSTRAK

Pemakaian padatan katalis untuk mengkatalisis suatu reaksi kimia heterogen semakin meluas. Seiring dengan waktu pemakaian (time on stream), katalis akan mengalami penurunan aktivitas dan selektivitas. Bila penurunan aktivitas dan selektivitas katalis mengakibatkan jumlah produk yang dihasilkan tidak lebih besar daripada jumlah produk reaksi tanpa katalis, maka katalis tersebut sudah tidak efektif dipakai untuk mengkatalisis suatu reaksi. Bila hal ini terjadi katalis perlu diganti atau kalau memungkinkan diregenerasi. Penurunan aktivitas dan selektivitas disebabkan adanya proses deaktivasi katalis dan menyebabkan katalis mempunyai umur yang tertentu untuk reaksi tertentu pula. Secara umum proses deaktivasi katalis meliputi peracunan, pencemaran dan pengumpalan (sintering) pada katalis.

Kata kunci: katalis, heterogen, deaktivasi

ABSTRACT

The using of solid catalyst on the heterogeneous catalysis reaction, recently, is spread out. The using of catalyst by time lead to decreasing of catalyst activity and selectivity. If the decreasing cause the total amount of products of catalysis reaction are not excess those without catalyst, catalyst to be said ineffective anymore. So, catalyst must be replaced, or if possible, regenerated. The decreasing of activity and selectivity of catalyst caused by deactivation process that makes decreasing of certain catalyst lifetime for certain reaction. Generally, deactivation of catalyst includes the poisoning, fouling and sintering on catalyst.

Keywords: catalyst, heterogeneous, deactivation

PENDAHULUAN

Penggunaan katalis di bidang kimia dan proses industri kimia, dewasa ini semakin meluas. Kebanyakan katalis akan mengalami penurunan aktivitas dan selektivitas seiring dengan waktu pemakaian (*time on stream*) katalis. Berkurangnya atau bahkan hilangnya aktivitas dan selektivitas suatu katalis, merupakan masalah serius pada penggunaan katalis dalam suatu reaksi kimia. Penurunan aktivitas dan selektivitas katalisis suatu katalis terjadi karena katalis terdeaktivasi.

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.

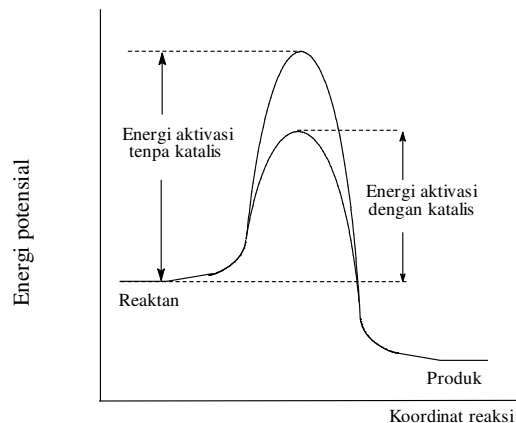
Deaktivasi katalis menurut Hughes (1984) disebabkan oleh adanya proses peracunan, pembentukan kokas, pengendapan logam pada permukaan katalis dan *sintering* (pengumpulan) katalis.

PEMBAHASAN

Katalis

Definisi katalis pertama kali dikemukakan oleh Ostwald sebagai suatu substansi yang mampu mengubah laju reaksi kimia tanpa mengubah besarnya energi yang menyertai reaksi tersebut. Lebih lanjut Ostwald juga mendefinisikan katalis sebagai substansi yang mengubah laju suatu reaksi kimia tanpa didapati sebagai produk akhir reaksi. Menurut Satterfield (1980) konsep dasar katalis adalah zat yang dalam jumlah kecil dapat menyebabkan perubahan yang besar. Definisi katalis yang lebih tepat belum ada karena katalis selalu berkembang dari waktu ke waktu. Akan tetapi definisi katalis yang dapat diusulkan bahwa katalis adalah suatu zat yang dapat meningkatkan laju reaksi tanpa zat tersebut dikonsumsi dalam proses reaksi. Konsep dasar ini berasal dari pendekatan secara kimiawi terhadap katalis, yaitu bahwa reaksi terkatalisis adalah proses siklis dimana katalis membentuk kompleks dengan reaktan, kemudian katalis terdesorpsi dari produk akhirnya kembali ke bentuk semula. Menurut Augustine (1996), katalis adalah substansi yang dapat meningkatkan laju reaksi pada suatu reaksi kimia yang mendekati kesetimbangan dimana katalis tersebut tidak terlibat secara permanen. Kata kunci pada definisi ini adalah permanen, karena terdapat cukup bukti bahwa katalis dan reaktan saling berinteraksi sebelum terjadinya suatu zat antara (*intermediate*) yang reaktif. Dari zat antara tersebut akan terbentuk suatu produk. Interaksi katalis dengan reaktan dapat terjadi secara homogen (mempunyai fasa yang sama) maupun heterogen (mempunyai fasa yang berbeda).

Katalis meningkatkan laju reaksi dengan cara mempengaruhi energi pengaktifan suatu reaksi kimia. Keberadaan katalis akan menurunkan energi pengaktifan, sehingga reaksi dapat berjalan dengan cepat. Diagram reaksi tanpa dan dengan katalis disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram Reaksi Tanpa dan Dengan Katalis

Reaksi Katalisis Heterogen

Reaksi katalisis heterogen adalah reaksi yang menggunakan katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan fasa reaktannya. Reaksi katalisis heterogen biasanya menggunakan

katalis padatan dimana interaksi terjadi di permukaan padatan/gas atau cairan/padatan. Pusat aktivitas katalis terjadi di permukaan pori padatan katalis. Agar interaksi reaktan dengan pusat aktif katalis dapat berlangsung, reaktan harus berpindah dari fasa cair ke permukaan katalis.

Menurut Augustine (1996), reaksi katalisis heterogen memiliki tahapan-tahapan yang lebih kompleks dibandingkan dengan reaksi katalisis homogen. Hal ini terjadi karena pada reaksi katalisis heterogen katalis tidak terdistribusi merata ke dalam media reaksi. Lima tahap penting pada reaksi katalisis heterogen agar reaksi berjalan sempurna yaitu:

- a. Transpor reaktan ke permukaan katalis
- b. Interaksi (adsorpsi) reaktan pada katalis.
- c. Reaksi pada permukaan katalis yang melibatkan satu atau lebih reaktan teradsorpsi.
- d. Desorpsi produk dari permukaan katalis
- e. Transpor produk menjauh dari katalis.

Menurut Triyono (1998), inti dari reaksi katalisis terjadi pada tahap ketiga, akan tetapi tahap kedua dan keempat termasuk dalam perubahan kimia, sehingga data kecepatan reaksi yang diamati melingkupi data dari ketiga tahap tersebut. Pengukuran energi aktivasi merupakan aplikasi dari kombinasi ketiga tahap tersebut. Tahap kedua, ketiga dan keempat merupakan penentu laju reaksi dengan ciri-ciri:

- a. Laju reaksi sebanding dengan massa katalis atau konsentrasi komponen aktif
- b. Laju reaksi tidak dipengaruhi oleh pengadukan
- c. Energi pengaktifan biasanya lebih besar dari 25 kJ.mol^{-1} .

Adsorpsi reaktan pada situs aktif katalis akan melepaskan energi dalam bentuk panas, sehingga akan mempermudah molekul reaktan melewati energi aktivasi. Panas yang dilepaskan pada proses adsorpsi berkaitan dengan kekuatan adsorpsi reaktan pada permukaan katalis. Kekuatan adsorpsi reaktan pada permukaan katalis sangat menentukan aktivitas katalis tersebut. Jika adsorpsi yang terjadi sangat lemah, energi yang dilepaskan juga kecil, sehingga hanya sebagian kecil fraksi permukaan yang ditempati oleh reaktan, dan pada akhirnya reaksi berjalan dengan lambat (Gasser, 1985).

Adsorpsi terjadi karena adanya interaksi gaya permukaan padatan dengan molekul-molekul adsorbat. Energi adsorpsi yang dihasilkan bergantung pada tipe adsorpsi yang terjadi. Energi adsorpsi yang dihasilkan bergantung pada adsorpsi yang terjadi. Tipe adsorpsi ini merupakan fungsi logam dan fungsi pereaksi. Adsorpsi gas pada permukaan padatan katalis dapat dikelompokkan menjadi dua kategori, yaitu adsorpsi fisik (fisisorpsi) dan adsorpsi kimia (kemisorpsi). Adsorpsi fisik terjadi karena adanya gaya molekuler, dimana interaksi molekul-molekul gas terhadap padatan katalis bersifat reversibel, sehingga semua molekul gas yang teradsorpsi secara fisik akan dilepaskan kembali dengan menaikkan temperatur atau menurunkan tekanan. Adsorpsi kimia terjadi karena adanya interaksi tumpang tindih orbital molekul di permukaan padatan dengan molekul adsorbat. Adsorpsi kimia bersifat irreversibel, sehingga untuk melakukan desorpsi diperlukan energi yang jauh lebih besar dibandingkan energi desorpsi pada adsorpsi fisik.

Umur Katalis

Umur katalis didefinisikan sebagai suatu periode selama katalis menghasilkan produk yang diinginkan lebih besar dibandingkan dengan produk reaksi tanpa katalis (Hughes, 1984). Pada kebanyakan katalis, aktivitas akan menurun dengan tajam pada awalnya, lalu tercapai keadaan dimana aktivitas katalis menurun jauh lebih lambat dan selektivitas katalis menjadi jelek. Umur katalis dapat dijadikan acuan dalam pemilihan katalis, sehingga biaya proses produksi dapat ditekan. Dalam beberapa reaksi, katalis hanya dapat digunakan sekali dan dalam reaksi lain bisa berulang kali tanpa perlu diregenerasi. Umur katalis sulit diestimasi tanpa melakukan penelitian yang mendalam. Secara umum, aktivitas katalis akan menurun seiring dengan penggunaannya. Umur katalis ditentukan oleh kecepatan hilangnya aktivitas dan selektivitas katalis dalam mengkatalisis suatu reaksi (Rylander, 1985).



Umur katalis dipengaruhi oleh deaktivasi katalis. Deaktivasi katalis menyebabkan penurunan aktivitas dan selektivitas katalis. Penurunan aktivitas dan selektivitas katalis yang terjadi secara terus-menerus pada waktu tertentu akan menyebabkan katalis tidak dapat digunakan lagi untuk mengkatalisis reaksi atau dengan kata lain, katalis tersebut telah mati. Semakin besar proses deaktivasi yang terjadi, semakin pendek umur suatu katalis.

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 sering dihubungkan dengan kontaminasi, misalnya senyawaan belerang pada aliran umpan dalam proses fraksinasi minyak bumi, yang sering juga disebut sebagai peracunan oleh pengotor. Kebanyakan proses peracunan katalis adalah proses *irreversibel* (tidak dapat balik), sehingga katalis yang telah teracuni harus diganti atau diregenerasi bila memungkinkan. Secara prinsip, dimungkinkan upaya untuk menghilangkan pengotor yang bertindak sebagai racun katalis dari aliran material dasar (*raw material*) suatu reaksi atau dengan menggunakan pelindung katalis (*catalyst guard*). Tetapi untuk menurunkan kadar pengotor dalam material dasar (misalnya, menurunkan kadar senyawa belerang sebesar 1 ppm dalam reaksi metanasi terkatalisis oleh nikel) membutuhkan dana yang cukup besar. Oleh karena itu usaha yang dilakukan adalah mentoleransi kadar pengotor sampai batas tertentu.

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 unsure 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

Secara umum, jumlah material yang berperan dalam proses deaktivasi katalis pada proses pencemaran lebih banyak dibandingkan pada proses peracunan. 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 samping suatu reaksi disebut pencemaran pencemaran yang berlangsung secara paralel. Sedangkan kokas yang terbentuk sebagai hasil (produk) reaksi disebut pencemaran secara seri (konsekutif)

Karena adanya asosiasi intrinsik secara kimiawi, pencemar katalis tidak dapat

dihilangkan dengan cara memurnikan umpan ataupun dengan pemakaian pelindung katalis (*catalyst guard*). Sepanjang reaksi kimia berlangsung, kokas akan terbentuk. Pembentukan kokas dapat diminimalkan dengan cara pemilihan kondisi reaktor dan pengoperasiannya yang tepat, atau dengan cara memodifikasi katalis yang digunakan.

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:

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

Berdasarkan tipe katalis yang digunakan, proses *sintering* dapat dibedakan menjadi dua. Tipe pertama adalah katalisnya merupakan material tipe pengembang dengan daerah suhu operasional normal sampai tinggi, misalnya SiO_2 , Al_2O_3 . Pengoperasian katalis tipe ini pada suhu tinggi akan menyebabkan hilangnya luas permukaan katalis yang berakibat pada berubahnya struktur pori, sehingga akan menurunkan aktivitas katalis. Tipe kedua adalah katalis dengan bahan aktifnya adalah logam yang diimbangkan pada pengembang oksida dengan daerah suhu operasional tinggi, misalnya platina yang diimbangkan pada silika atau alumina. Pada tipe kedua ini, *sintering* terjadi tidak hanya karena pengurangan area pengembang, tetapi juga karena hilangnya penyebaran logam pada katalis yang pada akhirnya menyebabkan turunnya aktivitas katalis. Lebih lanjut *sintering* tipe kedua dapat terjadi pada suhu operasional di bawah suhu minimum yang bisa menyebabkan terjadinya hilangnya area. Pada kasus katalis bifungsi, misalnya platina terdistribusi dalam alumina, penyimpangan suhu dari suhu daerah operasional akan menurunkan area kedua komponen katalis, yakni platina dan alumina.

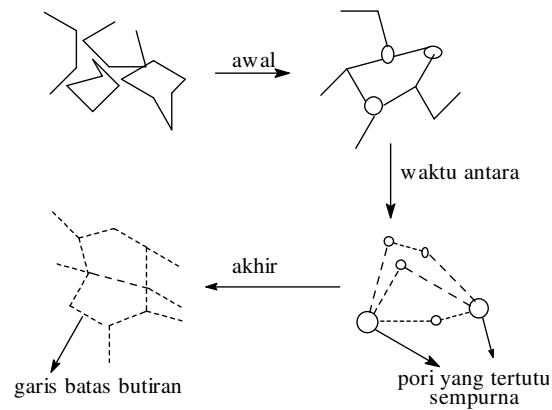
Beberapa mekanisme pada proses *sintering* adalah:

- Penguapan – kondensasi. Karena tekanan uap lebih besar daripada tekanan pada permukaan cembung ataupun cekung pada permukaan katalis, akan terjadi kecenderungan penguapan, dari partikel penyusun katalis ke permukaan cekung di antara partikel.
- Difusi volume. Difusi atom terjadi dari partikel satu ke partikel yang berdekatan.
- Difusi permukaan. Mekanisme difusi permukaan mencakup migrasi atom ke permukaan partikel
- Difusi butiran di daerah batas antar butiran

Laju *sintering* meningkat dengan cepat seiring dengan meningkatnya temperatur. Secara umum proses *sintering* yang terjadi pada katalis terdistribusi 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 2

Gambar 2. Mekanisme *Sintering*

PENUTUP

Pemakaian katalis dalam proses industri kimia akan meningkatkan lajur reaksi yang pada akhirnya dapat meningkatkan kuantitas produk hasil reaksi. Pemakaian katalis tertentu untuk mengkatalisis reaksi tertentu pada suatu ketika akan tidak efektif lagi. Artinya produk yang dihasilkan dari reaksi terkatalisis tidak jauh melebihi dari jumlah produk yang dihasilkan dari reaksi tanpa katalis. Bila kondisi ini tersebut tercapai, maka katalis perlu diganti atau kalau memungkinkan diregenerasi.

Penurunan aktivitas dan selektivitas katalis (deaktivasi katalis) disebabkan oleh adanya proses peracunan, pencemaran dan *sintering* (penggumpalan). Deaktivasi katalis merupakan masalah tersendiri yang harus dipecahkan. Deaktivasi katalis dapat diminimalkan dengan cara pemakaian umpan yang relatif murni, pemilihan kondisi reactor dan pengoperasian yang tepat.

Berdasarkan penyebab deaktivasi katalis, diharapkan adanya usaha-usaha untuk meminimalkan laju penurunan aktivitas dan selektivitas suatu katalis, sehingga pemakaian katalis dalam reaksi maupun industri kimia akan semakin efektif.

DAFTAR PUSTAKA

- Augustine. R.L., 1996, *Heterogenous Catalysis for Chemist*, Marcel Dekker, New
- Gasser, R.P.H. (1985). *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metal*. Clarendon Press. Oxford.
- Hegedus, L.L., Aris, R., Bell, A.T., Boudart, M., Chen, N.Y., Gates, B.C., Haag, W.O., Somorjai, G.A., Wei, J., 1987, *Catalyst Design*, John Wiley & Sons Inc., Canada.
- Hughes, R. (1984). *Deactivation of Catalyst*. Academic Pres Inc. London
- Rylander, P.N. (1985). *Hydrogenation Methods*. Academic Press Inc. London
- Satterfield, C.N., 1980, *Heterogeneous Catalyst in Practice*, Mc Graw Hill Book Company, New York.
- Triyono, 1998, *Pemanfaatan Limbah Minyak Fusel Menjadi Hidrokarbon Dengan Cara Konversi Menggunakan Katalis Pt/Zeolit*, Laporan Pelaksanaan Riset Unggulan Terpadu (RUT), V.2/VI.I, FMIPA UGM, Yogyakarta.