

KAJIAN TENTANG DEAKTIVASI KATALIS

Dewi Yuanita Lestari

Jurusan Pendidikan Kimia UNY

Abstrak

Kajian ini ditujukan untuk mempelajari deaktivasi katalis. Penggunaan katalis dalam berbagai reaksi kimia maupun proses industri semakin meningkat. Hampir semua katalis heterogen yang banyak digunakan dalam proses industri mengalami penurunan aktivitas (terjadi deaktivasi) setelah digunakan dalam periode waktu tertentu.

Beberapa penyebab penurunan kemampuan waktu pakai katalis adalah terjadinya peracunan katalis (*poisoning*), terjadinya pengotoran (*fouling*) pada permukaan katalis, terjadinya penggumpalan (*sintering*). Peracunan katalis terjadi karena terdapat beberapa unsur tertentu dalam senyawa yang diumpankan ke dalam reaktor teradsorpsi dengan mudah secara kimia ke permukaan katalis sehingga menutupi situs aktif katalis dalam melakukan fungsinya. Pengotoran pada permukaan katalis terjadi karena adanya sejumlah besar material (pengotor) yang mengendap dan teradsorpsi secara fisik maupun kimia pada permukaan katalis sehingga akan mengurangi luas permukaan katalis. Keadaan ini terjadi karena adanya reaksi-reaksi samping yang menghasilkan pengotor (*foulant*), seperti terjadinya pengendapan senyawa-senyawa karbon yang terbentuk selama proses. Penggumpalan pada sistem katalis logam pengemban diakibatkan karena terjadinya kerusakan struktur pengemban yang disebabkan temperatur operasi yang terlalu tinggi. Penggumpalan tersebut akan mengurangi luas permukaan kontak, dengan demikian aktivitas katalis menurun.

Beberapa penelitian menunjukkan bahwa periode waktu berkurangnya aktivitas katalis ini bervariasi tergantung pada kondisi operasi dan jenis reaksi. Umur pakai atau waktu pakai katalis sangat dipengaruhi oleh jenis reaktan yang digunakan, di samping tekanan dan temperatur yang digunakan dalam proses.

Kata kunci: katalis, deaktivasi, waktu pakai

PENDAHULUAN

Penggunaan katalis dalam berbagai reaksi kimia maupun proses industri semakin meningkat. Kemampuan katalis untuk meningkatkan kecepatan reaksi kimia menyebabkan proses kimia dengan menggunakan katalis bersifat lebih ekonomis. Katalis ditambahkan dalam sistem reaksi untuk mempercepat reaksi. Fungsi katalis di dalam reaksi adalah menyediakan situs aktif untuk mempertemukan reaktan-reaktan serta menyumbangkan tenaga dalam bentuk panas sehingga akan memudahkan molekul reaktan untuk melewati tenaga pengaktifan. Situs aktif yang berperan dalam proses reaksi dapat berasal dari logam-logam yang terdeposit pada pengemban atau dapat pula berasal dari pengemban sendiri.

Kemampuan suatu logam atau senyawa kimia untuk mengkatalisis reaksi kimia diukur dari aktivitas katalis yang biasanya dinyatakan dalam persentase konversi atau jumlah produk yang dihasilkan dari jumlah reaktan yang digunakan dalam waktu reaksi tertentu. Aktivitas katalis sangat bergantung pada sifat kimia logam, di samping luas permukaan dan distribusi pori.

Katalis mempunyai "umur pakai". Umur pakai katalis atau waktu pakai katalis dapat

didefinisikan sebagai periode selama katalis dapat memproduksi produk yang diinginkan dengan hasil yang tidak jauh berbeda dengan kondisi awal. Umur pakai atau waktu pakai katalis sangat dipengaruhi oleh jenis reaktan yang digunakan, di samping tekanan dan temperatur yang digunakan dalam proses. Pada reaksi perengkahan katalitik terhadap umpan petroleum, aktivitas katalis dapat turun secara drastis hanya dalam waktu kontak beberapa detik saja. Hal yang berbeda terjadi pada proses katalitik sintesis amonia dan reforming nafta menggunakan katalis Pt. Dalam proses tersebut waktu pakai katalis dapat mencapai 1 tahun. Waktu pakai katalis yang sangat bervariasi ini menimbulkan perhatian tersendiri bagi para peneliti maupun pengguna katalis dalam hal desain dan operasi reaksi.

Pemakaian katalis yang berulang-ulang akan menyebabkan aktivitas katalis akan semakin menurun (terjadi deaktivasi). Terjadinya deaktivasi ini tentu merupakan proses yang kurang menguntungkan secara ekonomis sehingga efeknya harus diminimalkan. Berbagai teknologi dibuat untuk meminimalkan deaktivasi katalis sehingga katalis tidak perlu sering diregenerasi (D'Aguiño, 2002). Pada kebanyakan katalis, aktivitas katalis akan turun secara tajam pada awal proses dan kemudian akan mencapai kondisi di mana penurunan aktivitas katalis berjalan lambat terhadap waktu. Beberapa penyebab penurunan aktivitas katalis adalah terjadinya pengotoran (*fouling*) pada permukaan katalis, terjadinya peracunan katalis (*poisoning*), terjadinya penggumpalan (*sintering*)

PEMBAHASAN

Pengotoran (*fouling*)

Pengotoran pada permukaan katalis terjadi karena adanya sejumlah besar material (pengotor) yang mengendap dan teradsorpsi secara fisik maupun kimia pada permukaan katalis sehingga akan mengurangi luas permukaan katalis. Keadaan ini terjadi karena adanya reaksi-reaksi samping yang menghasilkan pengotor (*foulant*).

Menurut Silva *et al.* (2004), Reaksi molekul organik pada padatan katalis selalu diikuti dengan pembentukan produk sekunder dengan massa molekul yang relatif tinggi yang terdeposisi pada permukaan katalis. Senyawa tersebut dikenal sebagai kokas yang akan membloking akses menuju situs aktif sehingga akan menyebabkan deaktivasi. Laju deaktivasi bergantung pada beberapa faktor: tipe reaksi, temperatur, tekanan, tipe katalis, proses deaktivasi (blokade pada pori atau penutupan situs aktif).

Yuanita (2009) mempelajari tentang deaktivasi dan umur katalis Ni/zeolit alam aktif dalam proses hidrogenasi metil oleat. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa penggunaan katalis pada laju alir gas hidrogen 20 mL/menit secara berulang-ulang mengakibatkan terjadinya penurunan jumlah produk alkohol yang terbentuk. Turunnya jumlah produk stearil alkohol ini kemungkinan disebabkan adanya deposisi kokas pada situs aktif katalis yang menurunkan aktivitas katalis. Semakin sering katalis digunakan maka jumlah kokas yang terdeposisi akan semakin banyak sehingga aktivitasnya semakin menurun. Umur katalis Ni/zeolit alam aktif pada proses hidrogenasi metil oleat dapat diprediksi dengan cara membuat grafik konversi metil oleat menjadi stearil alkohol terhadap perulangan. Grafik konversi metil oleat menjadi stearil alkohol terhadap perulangan adalah berupa garis lurus. Umur katalis ditentukan dengan asumsi bahwa katalis dikatakan mati pada saat tingkat konversi sama dengan nol. Hasilnya menunjukkan bahwa katalis Ni/zeolit alam aktif dapat digunakan untuk proses hidrogenasi metil oleat menjadi stearil alkohol sebanyak 46 proses. Dapat dikatakan bahwa setelah pemakaian katalis sebanyak 46 proses atau setelah 1380 menit (pada masing-masing proses selama 30 menit) maka katalis tersebut sudah tidak dapat lagi digunakan untuk mengkatalisis reaksi hidrogenasi katalitik metil oleat menjadi stearil alkohol atau dengan kata lain katalis akan mati.

Proses yang melibatkan atom karbon dalam umpan maupun produknya, pada kondisi tertentu, akan memiliki kecenderungan besar terjadi deposisi kokas. Secara umum, molekul dengan jumlah atom karbon yang lebih banyak dan atau yang memiliki gugus aromatik cenderung lebih mudah menghasilkan deposisi kokas. Waktu yang diperlukan agar jumlah deposisi kokas meningkat hingga aktivitas katalis turun pada level terendah sangat bervariasi sesuai dengan reaksi yang dilakukan. Proses deaktivasi yang sangat cepat akibat deposisi kokas terjadi pada fluid *bed cracking catalyst*. Karena proses deaktivasinya cepat, maka sistem tersebut membutuhkan regenerasi secara kontinu.

Beberapa katalis yang terdeaktivasi akibat deposisi kokas dapat diregenerasi. Regenerasi dapat dilakukan dengan oksidasi pada kondisi *mild* (Schulz dan Ming, 1998). Namun prosedur ini harus dilakukan secara hati-hati sebab proses oksidasi ini bersifat eksotermis sehingga bila tidak hati-hati, katalis dapat mengalami kerusakan.

Pembentukan kokas dapat terjadi secara paralel maupun konsekutif.

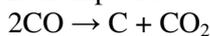


Pada deposisi kokas secara paralel, konsentrasi reaktan yang semakin tinggi akan menyebabkan deposisi kokas menjadi semakin banyak. Hal ini terjadi karena reaktan merupakan prekursor terbentuknya kokas. Sedangkan pada pembentukan kokas secara konsekutif, deposisi kokas dalam jumlah besar terjadi ketika konsentrasi produk B tinggi. Hal ini terjadi karena produk B merupakan prekursor intermediet dari kokas (Hughes, 1984).

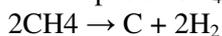
Menurut Satterfield (1980), pada katalis non logam, kokas yang terdeposit mengandung sejumlah hidrogen dan rumus empirisnya dapat dituliskan sebagai CH_x di mana x bervariasi antara 0,5 sampai 1. Pada katalis logam, kokas biasanya tidak mengandung hidrogen atau mengandung hidrogen dalam jumlah yang sangat sedikit yang bergantung pada temperatur reaksi.

Berbagai reaksi dapat menghasilkan kokas tetapi prosesnya secara umum dapat digambarkan sebagai dekomposisi CO, CH_4 , atau reaksi gas. Reaksinya adalah sebagai berikut:

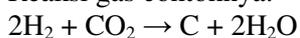
Dekomposisi CO:



Dekomposisi CH_4 :



Reaksi gas contohnya:



Menurut Silva *et al.* (2004), pada zeolit, penyebab utama deaktivasi adalah deposisi kokas dalam pori dan pada permukaan luar katalis. Kinetika penghilangan kokas pada beberapa zeolit HZSM-12 dengan rasio molar silika/alumina yang berbeda-beda dapat dipelajari melalui pengukuran termogravimetri. Katalis digunakan untuk reaksi perengkahan n-heptana pada temperatur 723 K. Prosedur untuk data non-isotermal termogravimetri dilakukan dengan aplikasi Ozawa-Flynn-Wall dan model kinetik Vyazovkin. Model ini menyediakan perhitungan energi aktivasi dari proses regenerasi katalis menggunakan integral dinamis kurva termogravimetri yang diperoleh dengan beberapa laju pemanasan. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa kuantitas kokas yang terbentuk pada sampel HZSM-12 menurun dengan meningkatnya rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ material.

Peracunan (*poisoning*)

Peracunan katalis terjadi karena terdapat beberapa unsur tertentu dalam senyawa yang diumpungkan ke dalam reaktor yang teradsorpsi dengan mudah secara kimia ke permukaan katalis sehingga menutupi situs aktif katalis dalam melakukan fungsinya. Senyawa racun katalis ini teradsorpsi pada katalis secara lebih kuat dibandingkan dengan reaktan sehingga aktivitas katalis menjadi terganggu.

a. Peracunan pada katalis logam

Teori tentang peracunan katalis didasarkan pada sifat struktur elektronik dari racun katalis dalam fasa gas dan katalis logam dalam fasa padat. Konsep ini melihat bahwa racun katalis teradsorpsi pada situs aktif logam membentuk kompleks terkemisorpsi. Katalis logam yang mudah teracuni adalah logam golongan VIII dan IB (Cu, Ag, Au)

Tabel 1 Katalis logam yang mudah teracuni

Katalis logam yang mudah teracuni			
Golongan VIII			Golongan IB
Fe	Co	Ni	Cu
Ru	Rh	Pd	Ag
Os	Ir	Pt	Au

Racun yang sangat efektif dalam proses deaktivasi katalis logam adalah:

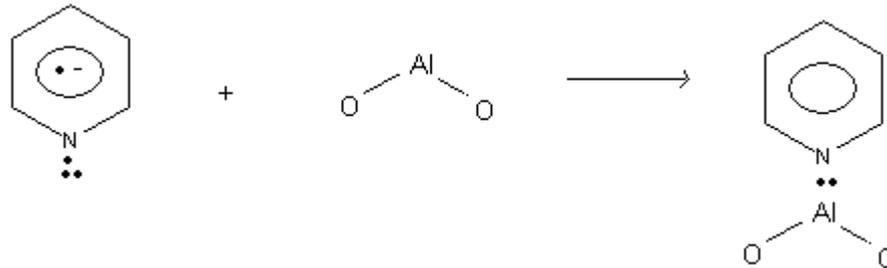
1. Molekul yang mengandung unsur-unsur golongan VB dan VIB seperti N, P, As, Sb dan O, S, Se, Te.
Toksitas senyawa golongan VB dan VIB terjadi akibat adanya *unshared electron pairs* yang akan memudahkan terjadinya kemisorpsi. Senyawa seperti H₂S, PH₃ dan sulfida organik adalah bersifat racun katalis sedangkan senyawa yang tidak memiliki *lone electron pairs* seperti asam sulfonat tidak bersifat sebagai racun katalis.
2. Senyawa logam berat
Logam berat yaitu merkuri, timbale, bismuth, timah, cadmium, dan tembaga dapat mengurangi aktivitas katalis. Toksitas logam berat berkaitan dengan semua orbital 5d yang terisi oleh pasangan electron atau paling tidak berisi satu electron pada orbital d. Toksitas tidak teramati bila tidak ada elektron pada orbital d. Elektron pada orbital d ini yang terlibat dalam ikatan antara logam berat dan katalis (*intermetallic bond*) yang dapat menyebabkan terjadinya peracunan katalis.
3. Molekul yang memiliki ikatan rangkap seperti CO, senyawa cyanogens dan molekul organik yang teradsorpsi kuat.

b. Peracunan pada katalis non logam

Penelitian yang banyak dilakukan tentang peracunan katalis non logam adalah pada katalis perengkahan. Biasanya katalis tersebut berupa oksida asam yang berperan dalam proses isomerisasi, perengkahan, serta reaksi yang melibatkan ikatan rangkap. Kebanyakan katalis perengkahan adalah alumina, silika, silika-alumina. Senyawa yang mengandung nitrogen merupakan racun untuk katalis tersebut.

Menurut Mills (1950), Pada katalis silika-alumina yang digunakan untuk perengkahan kumena, efektivitas peracunan oleh senyawa organik-nitrogen sesuai dengan urutan: *quinaldine*>*quinoline*>*pyrrole*>*piperidine*>*decylamine*>*aniline* . Urutan ini tidak sesuai dengan urutan sifat kebasaaan di mana menurut prediksi basa yang paling kuat akan dapat menetralkan situs asam. Faktanya *piperidine* adalah basa yang paling kuat tetapi ternyata bukan merupakan racun katalis yang paling efektif. Mekanisme peracunan oleh basa organik diperkirakan terjadi karena kemisorpsi racun katalis pada ion aluminium atau silikon pada katalis yang tidak berkoordinasi

secara penuh. Kompleks teradsorpsi ini membentuk asam Lewis pada permukaan. Hal ini dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Mekanisme peracunan katalis (Mills, 1950)

Sejumlah kecil organosulfur merupakan pengotor dalam bahan baku *oleochemical* yang dapat mengakibatkan deaktivasi katalis tembaga yang digunakan untuk hidrogenolisis ester menjadi *fatty alcohol*. Brand *et al.* (1999) mempelajari deaktivasi katalis Cu/SiO₂ dan Cu/ZnO/SiO₂ akibat adanya sulfur pada hidrogenolisis metil palmitat dalam fasa cair. Laju deaktivasi sangat cepat dan meningkat sebagai fungsi keberadaan komponen sulfur sebagai berikut: *octadecanethiol* \approx *dihexadecyl disulfide* < *benzyl isothiocyanate* < *methyl p-toluene sulfonate* < *dihexadecyl sulfide* < *di-benzothiophene*. Proses deaktivasi berlangsung dengan cepat karena terbentuk sulfida pada permukaan selama kondisi proses hidrogenolisis. Umur katalis yang menggunakan seng sebagai promotor adalah dua kali lebih lama dibandingkan dengan katalis Cu/SiO₂. Hal ini terjadi karena terbentuknya seng sulfida pada permukaan katalis.

Dalam reaksi hidrogenasi metil ester asam lemak menggunakan katalis CuCrO₄ terdapat 2 tipe racun katalis yaitu racun katalis yang menurunkan aktivitas sementara dan racun yang menurunkan aktivitas secara permanen. Contoh racun katalis yang dapat menurunkan aktivitas sementara adalah air, sabun, asam lemak, gliserin, dan gliserida. Sedangkan zat yang dapat menurunkan aktivitas katalis secara permanen contohnya adalah senyawa yang mengandung halogen, sulfur, dan fosfor (Thakur *et al.*, 1999).

penggumpalan (*sintering*)

Penggumpalan pada sistem katalis logam pengemban diakibatkan karena terjadinya kerusakan struktur pengemban yang disebabkan temperatur operasi yang terlalu tinggi. Penggumpalan tersebut akan mengurangi luas permukaan kontak, dengan demikian aktivitas katalis menurun.

Terdapat 2 tipe sintering berdasarkan tipe katalis yang digunakan. Tipe pertama yaitu jika katalis adalah material yang mempunyai luas permukaan tinggi seperti SiO₂ atau Al₂O₃ atau silica alumina termasuk zeolit. Penggunaan katalis tersebut pada temperature tinggi dapat menyebabkan berkurangnya atau bahkan hilangnya luas permukaan spesifik diikuti dengan perubahan struktur pori. Hal ini dapat menyebabkan aktivitas katalis menjadi turun. Tipe kedua adalah bila sisi aktif katalis berupa logam yang diemban pada suatu padatan pendukung yang memiliki luas permukaan tinggi. Pada jenis ini sintering tidak hanya terjadi akibat pengurangan luas area tetapi juga akibat hilangnya disperse dari Kristal logam. Hilangnya area dari sisi aktif ini menyebabkan aktivitasnya turun secara tajam. Sintering tipe kedua ini dapat terjadi pada temperatur yang lebih rendah dibanding sintering tipe pertama. (Hughes, 1984)

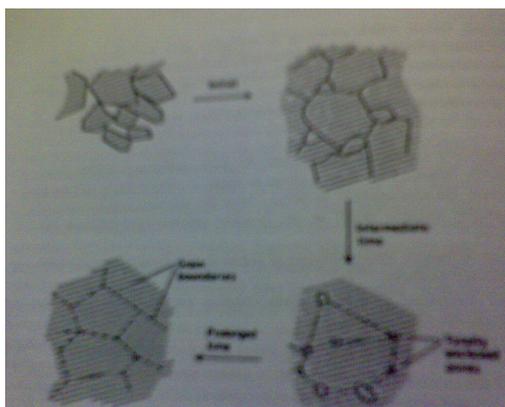
Energi aktivasi pada proses sintering yang terukur dari eksperimen adalah tinggi sehingga laju sintering naik secara cepat dengan naiknya temperatur. Proses sintering dapat digambarkan sebagai berikut: mula-mula partikel-partikel kecil saling mendekat kemudian membentuk

intermediet dimana partikel-partikel tadi bergabung namun masih terdapat celah antarpartikel yang membentuk pori kecil. Selanjutnya bila proses reaksi katalitik terus berlanjut maka pori yang merupakan celah antarpartikel ini akan hilang dan hanya menyisakan batas antarpartikel (grain boundaries). Hal ini dapat dilihat pada gambar 2.

Trisunaryanti, Triyono, dan Taufiyanti (2002) mempelajari tentang deaktivasi dan regenerasi katalis *cr/zeolit* alam aktif untuk proses konversi metil isobutil keton. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa katalis terdeaktivasi setelah 5 kali pemakaian untuk proses konversi metil isobutil keton pada temperature 400°C. Terjadinya deaktivasi katalis salah satunya disebabkan oleh turunnya luas permukaan spesifik, volume pori, dan keasaman katalis.

Meminimalkan deaktivasi adalah aspek yang sangat penting dalam mendesain reaksi. Stabilitas katalis terhadap sintering dapat dicapai dengan pemilihan material yang tepat meliputi padatan pendukung/pengembangan sehingga meminimalkan migrasi pada permukaan. Peracunan katalis lebih sulit untuk dihindari karena biasanya melibatkan pengotor dalam umpan dan berbagai kemungkinan reaksi dapat terjadi akibat adanya pengotor pada umpan. Secara umum ada 3 cara untuk meminimalkan terjadinya peracunan pada katalis yaitu:

1. Pemurnian umpan hingga pada tingkatan efek peracunannya dapat diabaikan
2. Menggunakan *guard reactor* atau reaktor penjaga yang dapat berfungsi secara selektif menghilangkan racun katalis sebelum sampai pada reaktor utama.
3. Mendesain reaktor agar efek peracunannya minimal.



Gambar 2 proses terjadinya sintering (Hughes, 1984)

KESIMPULAN

Beberapa penelitian menunjukkan bahwa periode waktu berkurangnya aktivitas katalis bervariasi tergantung pada kondisi operasi dan jenis reaksi. Umur pakai atau waktu pakai katalis sangat dipengaruhi oleh jenis reaktan yang digunakan, di samping tekanan dan temperatur yang digunakan dalam proses. Oleh karena itu perlu dilakukan desain reaksi yang meliputi pemilihan pengembangan, umpan, jenis reaktor, kondisi operasi seperti temperatur dan tekanan agar dapat meminimalkan proses deaktivasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Brand, D.S., Sai, U. A., Poels, E. K., and Bliet, A., 1999, Sulfur Deactivation of Fatty Ester Hydrogenolysis Catalyst, *J. Catal.*, vol.186, No. 1
- D'Aquino, R., 2000, For Catalyst Regeneration, Incentives Anew, *J. Chemical Engineering*, 107

- Hughes, R., 1984, *Deactivation of Catalyst*, Academic Press Inc. Ltd., London
- Satterfield, C.N., 1980, *Heterogenous Catalysis in Practices*, New York: McGraw-Hill Book Co
- Schulz, H., dan Ming, W., 1998, Deactivation and Thermal Regeneration of Zeolite HZSM-5 for Methanol Conversion at Low Temperatur, *Microporous and Mesoporous Material*, 29
- Silva, A.O.S., Souza, M.J.B., Aquino, J., Fernandez V.J. Jr, and Araujo A.S., 2004, Coke Removal of The HZSM-12 Zeolite With Different Silica/Alumina Ratio (Kinetic Study), *J. Therm. Anal. Cal.*, Vol 75
- Thakur, D., Roberts, B., Rieke, R.D., and White, T., 1999, Fatty Methyl Ester Hydrogenation to Fatty Alcohol : Reaction inhibition by Glycerine & Monoglyceride, *JAOCS*, vol. 76, No.8
- Trisunaryanti, W., Triyono, Taufiyanti, F., 2002, Deaktivasi dan Regenerasi Katalis Cr/Zeolit Alam Aktif untuk Proses Konversi Metil Isobutil Keton, *Gama Sains IV (2)*.
- Yuanita, D., 2009, *Hidrogenasi Katalitik Metil Oleat Menjadi Stearil Alkohol Menggunakan Katalis Ni/Zeolit Alam*, Prosiding Seminar Nasional Kimia UNY.