

INDONESIAN
JOURNAL
OF APPLIED
CHEMISTRY



JURNAL KIMIA TERAPAN INDONESIA

ISSN : 0853 - 2788 VOL. 7 NO. 1-2, DESEMBER, 1997

PEMBENTUKAN, PENGUJIAN AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS
BEBERAPA KATALIS PREKURSOR DARI SENYAWA
"Ru-KETENILIDINE/SiO₂"

PEMBUATAN SENYAWA AMINA SEKUNDER DENGAN PROSES
HIDROGENASI SENYAWA NITRIL

PRODUKSI ALFA - AMILASE OLEH *ASPERGILLUS ORYZAE*
DALAM MEDIA PATI SAGU (*METROXYLON SP.*)

RADIONUCLIDIC IMPURITIES IN PERTECHNETATE SOLUTION ELUTED
FROM ^{99m}Tc-CHROMATOGRAPHIC GENERATOR LOADED WITH
⁹⁹MO-FISSION PRODUCT

PENENTUAN KECEPATAN PENGENDAPAN UNTUK MERANCANG
UNIT PENGENDAP NATRIUM BENTONIT

ISOLATION AND STRUCTURE ELUCIDATION OF A NEW OLEANOLIC
ACID AND ITS SAPONINS FROM *THYLACOSPERMUM CAESPITOSUM*

KARAKTERISASI DAN UJI PENGOLAHAN (TREATABILITY TEST) AIR
LIMBAH TEKSTIL SECARA BIOLOGI

UJI BANDING METODE ANALISIS KONVENSIONAL DAN
INSTRUMENTAL UNTUK PENENTUAN KALSIMUM DAN FOSFOR

POKOK-POKOK DALAM ANALISA MIKROBIOLOGI PANGAN -
SEBUAH TINJAUAN

PUSAT PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN KIMIA TERAPAN - LIPI



PEMBENTUKAN, PENGUJIAN AKTIFITAS DAN SELEKTIFITAS BEBERAPA KATALIS PREKURSOR DARI SENYAWA "Ru-KETENILIDINE/SiO₂"

Achmad Hanafi Setiawan

Puslitbang Kimia Terapan-LIPI
Kawasan PUSPIPTEK, Serpong 15310

INTISARI

Dengan teknik "Temperature Programmed Desorption-In situ FTIR", telah teridentifikasi katalis prekursor Ru₃CCO/SiO₂, Ru₃C:/SiO₂ dan Ru₃/SiO₂. Dua prekursor katalis terakhir menunjukkan reaksi dapat balik dengan gas CO, sedangkan prekursor Ru₃CCO/SiO₂ agak kurang stabil. Test selektifitas prekursor katalis dengan C₂H₄ pada suhu 373°K menunjukkan bahwa prekursor Ru₃CCO/SiO₂ mempunyai selektifitas terhadap trans-C₄H₈; Ru₃/SiO₂ terhadap cis-C₄H₈ dan Ru₃C:/SiO₂ terhadap C₃H₆.

ABSTRACT

The catalyst precursor of Ru₃CCO/SiO₂, Ru₃C:/SiO₂ and Ru₃/SiO₂ had been identified by "Temperature-Programmed Desorption(TPD)-FTIR-insitu" techniques. The last two precursors show a reversible reaction with CO, but the Ru₃CCO/SiO₂ is rather unstable. Test of precursors with C₂H₄ shows that Ru₃CCO/SiO₂ produced trans-C₄H₈, Ru₃/SiO₂ produced cis-C₄H₈ and the Ru₃C:/SiO₂ yielded C₃H₆ selectively.

PENDAHULUAN

Logam Ru adalah salah satu logam mulia disamping Au, Pt, Pd, Rh, Ir dan Os yang sering dimanfaatkan sebagai katalis inert untuk proses kimia pada kondisi suhu reaksi tertentu ataupun lingkungan yang bersifat korosif¹). Katalis Ru digunakan pada sintesa etilen glikol, reaksi Fischer-Tropsch, hidrogenasi dan metanasi²). Katalis Ru biasanya dibuat dari campuran antara senyawaan yang mengandung Ru dan bahan penyangga (antara lain Al₂O₃, TiO₂ dan SiO₂), yang dimaksudkan untuk memperbesar luas permukaan inti aktif katalis³). Keaktifan katalis dapat dipengaruhi oleh cara pembuatan⁴) dan pemilihan bahan awal yang bebas dari unsur yang dapat menurunkan keaktifannya seperti ion-ion halida. Penggunaan senyawa Ru-gugus organik adalah salah satu alternatif untuk menjamin bersihnya unsur-unsur halida dalam katalis logam Ru, dimana gugus organiknya kemudian dapat dimodifikasi dengan pemanasan bertahap pada suhu yang relatif rendah. Penelitian menunjukkan bahwa teknik pembuatan katalis juga akan mempengaruhi struktur kristal produk katalis⁵),

dispersi dan luas permukaan inti aktif katalis⁴). Dengan pemanasan bertahap diharapkan terjadi proses desorpsi dari gugus organiknya secara bertahap pula, sehingga akan menghasilkan beberapa kerangka spesifik yang masih mencerminkan struktur senyawa induknya⁶). Telah dilaporkan pula penelitian sintesa katalis senyawa Ru-gugus organik⁷⁻¹¹) dimana atom Ru berada dalam bentuk logam tunggal maupun sebagai logam campuran yang antara lain membentuk ikatan dengan gugus karbonil. Sedangkan beberapa penelitian lainnya¹²⁻¹⁵) telah mempelajari sintesa senyawaan Ru yang diperuntukkan khusus sebagai bahan awal pada pembuatan katalis. Shriver dkk¹¹) telah berhasil mensintesa senyawa dari tiga atom logam dari kelompok logam transisi (Ru, Os, Co, Fe) dengan gugus ketenilidin, dan ditemukan bahwa ligan CCO sangat stabil terikat pada ketiga atom logamnya. Sebagai contoh adalah senyawa H₂[Ru₃(CO)₉CCO] yang terbentuk dari 3 buah atom Ru yang terikat selain dengan gugus CO(karbonil) juga dengan ligan CCO(ketenil).

Kedua jenis ikatan CO tersebut dalam kimia organometalik dapat dibedakan karena mempunyai perbedaan kestabilan terutama dengan keberadaan tiga atom Ru tersebut⁸), sedangkan dalam spektroskopi vibrasi, kedua jenis puncak CO tersebut dapat diamati secara spesifik pada rentang angka gelombang 1800-2200 cm⁻¹¹⁶). Dengan demikian teknik "Temperature-programmed desorption (TPD)-Insitu-FTIR" merupakan salah satu metoda yang cocok untuk mengidentifikasi keberadaan jenis molekul CO pada permukaan katalis prekursor setelah mengalami tahapan pemanasan.

Dalam tulisan ini akan dipelajari keberadaan ligan ketenil dari senyawaan (PPN)₂[Ru₃(CO)₉CCO] yang termodifikasi melalui proses desorpsi dengan program pemanasan, kemudian perubahan ligan ketenil pada prekursor katalis yang terbentuk diidentifikasi dengan alat FTIR, PPN adalah singkatan dari Bis(triphenil phosphin) nitrogen(+). Prekursor katalis yang dihasilkan kemudian diuji keaktifannya dengan adsorpsi-desorpsi molekul CO, sedangkan kemampuan selektifitasnya diidentifikasi dengan menggunakan alat "micro catalyst test" yang dihubungkan langsung dengan GC, dalam suatu sistem tertutup dan C₂H₄ digunakan sebagai umpan.

PERCOBAAN

1. Bahan-bahan:

Garam ketenilidin dengan formula $(PPN)_2[Ru_3(CO)_9 CCO]$, diperoleh dari hasil penelitian Prof. M. Ichikawa, Hokaido University. Gas CO, C_2H_4 , H_2 , cis- dan trans- C_4H_8 , dan C_3H_6 (kemurnian 99.99%), pelarut CH_2Cl_2 ; silika gel (Aerosil 300, Luas permukaan: $280 m^2/g$) dan KBr untuk FTIR adalah hasil produksi THS-Tokyo. Larutan induk 1% dibuat dengan melarutkan garam ketenilidin dengan CH_2Cl_2 yang didestilasi segar dalam atmosfer ruang gas He.

2. Alat:

Alat FTIR Pelkin Elmer, Model 1720, dengan resolusi $2 cm^{-1}$ dipakai untuk mengukur spektra IR dari contoh. Disain sel-FTIR untuk pemeriksaan secara "in-situ" ditunjukkan pada Gambar 1. Posisi disk dalam sel tersebut dapat diatur sehingga suhunya dapat diprogram dengan kenaikan panas yang terkendali. Sel inipun dapat divakumkan ataupun diisi dengan berbagai macam gas pada tekanan 1 atm.

Alat GC dengan "Thermal Conductivity Detector" dipasang secara on-line dengan "micro-catalyst test" rakitan lokal, dalam sistim tertutup digunakan untuk menguji selektifitas prekursor katalis dengan umpan C_2H_4 dan mengidentifikasi masing-masing produk yang dihasilkan. Diagram skematik alat ini dapat dilihat pada Gambar 2.

3. Pengukuran spektra IR:

(a) Penyangga SiO_2 sebagai spektra "reference"

Silika gel ($10 mg$) dipreskan ($250 psi$) pada suatu disk ($d:20 mm$) dan dimuatkan pada sel IR kwarsa yang dilengkapi dengan jendela NaCl. Sel tersebut kemudian divakumkan selama 2 jam sambil dipanaskan pada suhu $673^{\circ}K$. Setelah dingin, spektranya direkam pada rentang angka gelombang 1600 sampai $2400 cm^{-1}$ dan selanjutnya dijadikan spektra "reference".

(b) Spektra Ru-ketenilidin

Larutan induk Ru-ketenilidin ($1 mL$) diimpregnasikan pada disk penyangga SiO_2 , kemudian dialiri gas He selama 15 menit. Setelah itu divakumkan selama 2 jam pada suhu kamar dan selanjutnya spektra IR direkam pada rentang angka gelombang seperti butir (a) di atas. Spektra yang dihasilkan kemudian dikoreksi dengan spektra "reference" menghasilkan Spektra 3.a yang dipandang sebagai spektra Ru-ketenilidin murni.

(c) Spektra prekursor Ru-ketenilidin setelah pemanasan pada suhu 373, 423, 473 dan $523^{\circ}K$

Disk pada poin (b) di atas kemudian dipanaskan dengan kecepatan $7^{\circ}K/menit$ sampai mencapai suhu yang telah ditetapkan sambil dilakukan pemvakuman. Pada suhu tersebut proses pemvakuman terus dilanjutkan selama 1 jam dan kemudian sel tersebut didinginkan hingga mencapai

suhu kamar dan spektranya dibaca dengan FTIR pada rentang angka gelombang seperti (a) dan (b) di atas. Setelah dikoreksi dengan spektra "reference" menghasilkan Spektra 3.b, 3.c, 3.d dan 3.e berturut-turut sebagai hasil pemanasan 373, 423, 473 dan $523^{\circ}K$. Spektra 3.a sampai dengan 3.d kemudian dikumpulkan dalam Gambar 3.

(d) Spektra prekursor Ru_3 :

Sel-FTIR pada butir (c) diisi dengan gas H_2 dan kemudian dipanaskan pada suhu $523^{\circ}K$ selama 2 jam. Setelah dingin, spektra prekursor Ru_3 : diperiksa pada FTIR dan sisa gas dalam sel dianalisa kandungan CH_4 dengan GC.

4. Pengujian keaktifan prekursor katalis dengan adsorpsi-desorpsi CO:

Setelah masing-masing spesies dibuat secara individual seperti pada butir 3, ke dalam sel-FTIR tersebut dimasukkan 10 torr gas CO. Suhu pemanasan diatur sama dengan suhu pembuatan masing-masing prekursor ($373, 523^{\circ}K$ dan $H_2/523^{\circ}K$ dianggap sebagai suhu pengikatan CO) selama 1 jam. Setelah sel didinginkan hingga mencapai suhu kamar, spektranya dibaca di FTIR pada angka gelombang $1600-2400 cm^{-1}$. Disk tersebut kemudian dipanaskan kembali pada suhu pengikatan CO di atas selama 2 jam sambil divakumkan dan setelah didinginkan pada temperatur kamar spektra IR nya dievaluasi kembali pada angka gelombang seperti di atas. Spektra-spektra yang dihasilkan dikumpulkan pada Gambar 4.a-c.

5. Pengujian selektifitas prekursor katalis dengan menggunakan alat "Microcatalyst test-GC":

Dilakukan pembuatan masing-masing prekursor katalis (setara dengan 1% Ru) dalam 100 mg silika gel dalam reaktor gelas pada "microcatalyst sistem". Gas C_2H_4 (1 atm) kemudian dimasukkan pada sistem. Setelah reaktor dipanaskan sampai dengan suhu tertentu (373 dan $423^{\circ}K$), kemudian gas etilen disirkulasi melalui reaktor tersebut. Cuplikan diambil setelah waktu reaksi berjalan 90 menit dan 18 jam dan langsung dideteksi dengan GC. Kurva yang dihasilkan dibandingkan dengan kurva standar C_3H_6 , cis- C_4H_8 dan trans- C_4H_8 (Gambar 5) dan hasil perhitungan % kandungan masing-masing produk dikumpulkan pada Tabel 1 dan 2.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Identifikasi pembentukan prekursor katalis Ru/ SiO_2

Hasil pengamatan yang disajikan pada Gambar 3, menunjukkan bahwa spektra prekursor katalis pada suhu kamar menghasilkan tiga puncak (Gambar 3.a) yaitu puncak utama pada $1998 cm^{-1}$; puncak kecil-kecil pada 2068 dan $2031 cm^{-1}$. Puncak utama diidentifikasi sebagai cerminan ligan ketenil yang terikat pada 3 logam Ru, sedangkan puncak lainnya adalah sebagai molekul CO yang terkait langsung dengan 1 atau 2 atom Ru.

Setelah pemanasan dengan kondisi vacuum pada 373°K selama 1 jam (Gambar 3.b), puncak pada 1977 cm⁻¹ terlihat jelas, sedangkan puncak pada 2103 cm⁻¹ dan puncak yang lainnya sangat kecil sekali dibandingkan dengan intensitas puncak utamanya. Informasi ini memberikan indikasi bahwa gugus CO yang terikat langsung pada 1 dan 2 atom Ru berinteraksi lemah sedangkan ligan ketenil yang merupakan molekul CO yang berikatan dengan gugus karbida mempunyai interaksi yang lebih kuat, sehingga pada pemanasan s/d 373°K ini diperkirakan terjadi reaksi desorpsi sebagai berikut:



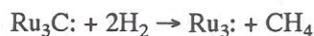
Dengan demikian, hasil desorpsi prekursor katalis senyawa Ru-gugus/SiO₂ pada suhu 373°K mempunyai rumus molokul Ru₃CCO (prekursor A).

Pada pemanasan dari suhu kamar s/d 433°K dan 473°K (Gambar 3.c dan 3.d), intensitas semua puncak makin berkurang dan akhirnya pada pemanasan s/d 523°K (Gambar 3.e) tidak ada satupun puncak yang terdeteksi. Sehingga pada suhu ini diperkirakan bahwa semua molokul CO sudah dibebaskan menurut reaksi:



Dari reaksi ini terlihat bahwa hasil desorpsi prekursor katalis senyawa Ru-gugus/SiO₂ pada suhu 523°K adalah senyawa Ru karbida (Ru₃C:) dan dinyatakan sebagai prekursor B.

Prekursor katalis bentuk logam Ru (prekursor C) terbentuk setelah prekursor katalis B dihidrogenasi dengan gas H₂ pada suhu 523°K dibuktikan dengan analisa produk gas dengan GC ditemukan adanya gas CH₄. Dengan demikian reaksi yang telah terjadi diperkirakan mengikuti reaksi:



2. Pengujian aktifitas dan selektifitas masing-masing spesies pada suhu 393°K dalam waktu 90 menit

Hasil pengamatan kemampuan menyerap dan kemudian membebaskan kembali gas karbonmonoksida (lihat Gambar 4.a-c) digunakan untuk menginterpretasi kedadapbalikan reaksi dan merupakan indikator keaktifan masing-masing prekursor katalis yang dihasilkan. Sedangkan % hasil produk dengan etena (C₂H₄) sebagai umpan (lihat Tabel 1 dan 2) digunakan sebagai dasar interpretasi daya selektifitas dari masing-masing prekursor.

a. Prekursor A : Ru₃CCO

Kurva IR yang disajikan oleh prekursor A ini (Gambar 4.a) menunjukkan bahwa spesies ini masih mampu menyerap molokul CO ditunjukkan dengan bertambah tinggi-

nya puncak pada 2068 cm⁻¹, (Gambar 4.a.2) diidentifikasi sebagai aktifnya 3 atom Ru yang berikatan dengan atom C. Setelah dilakukan pemanasan selama 1 jam pada suhu 373°K (Gambar 4.a.3), intensitas gugus CO ini tidak sama dengan intensitas awal (Gambar 4.a.1). Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa prekursor A ini agak kurang stabil. Sedangkan Tabel 1 dan 2 menunjukkan bahwa keselektifan reaksi inti aktif pada prekursor A dengan etena (C₂H₄) sebagai umpan pada suhu 373°K dan 423°K dalam waktu 90 menit dan 18 jam, prekursor ini dapat menghasilkan reaksi dimerisasi membentuk campuran produk trans- dan cis-butena (C₄H₈) yang dalam semua kombinasi temperatur dan waktu reaksi selalu menghasilkan trans-butene yang dominan. Dengan demikian prekursor Ru₃CCO dapat dikatakan selektif terhadap produksi trans-butene.

b. Prekursor B : Ru₃C:

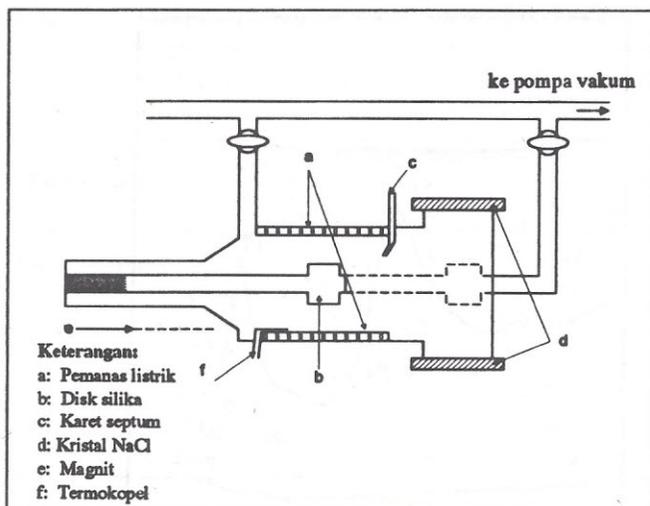
Kurva IR yang disajikan oleh prekursor B (Gambar 4.b) menunjukkan bahwa permukaan prekursor ini dapat menyerap gas CO terlihat pada puncak baru pada 1979 cm⁻¹, gas CO menyerang gugus karbida yaitu atom C yang berikatan dengan 3 atom Ru. Setelah dilakukan pemanasan kembali selama 1 jam pada suhu 523°K dan didinginkan sampai temperatur kamar, kurva IR yang dihasilkan (Gambar 4.b.3) ternyata sama dengan kurva IR dari prekursor segar Ru₃C: (Gambar 4.b.1). Dari fenomena ini dapat disimpulkan bahwa prekursor B dapat menyerap dan membebaskan CO secara dapat balik mengikuti reaksi:



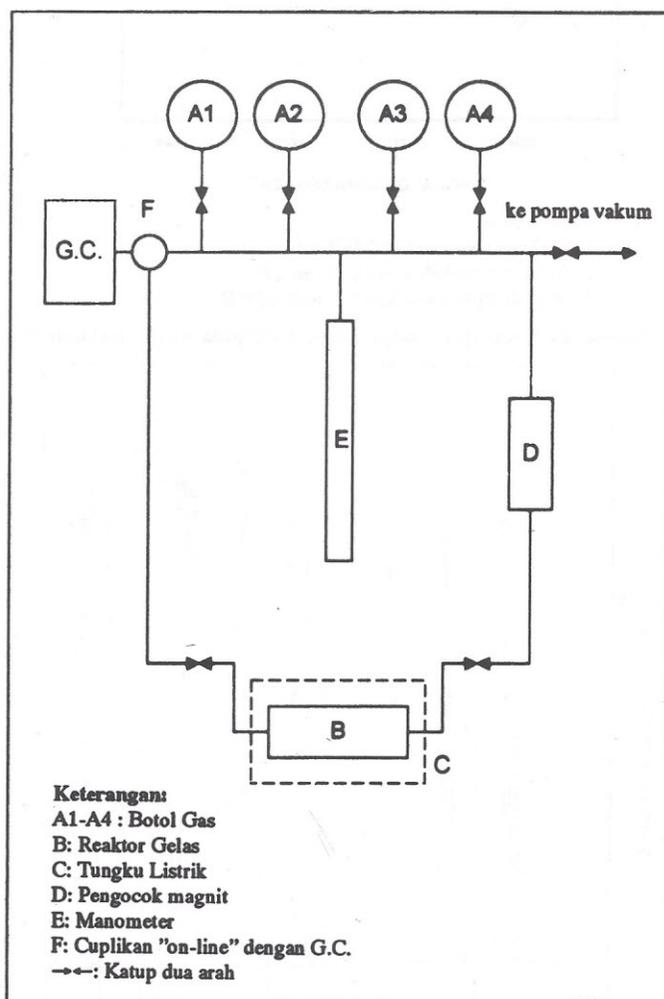
Hasil ini juga menerangkan bahwa gugus karbida Ru₃C: lebih kuat dan stabil menyerap molekul CO bila dibandingkan dengan prekursor Ru₃CCO. Hasil pengujian selektifitas dengan molekul C₂H₄ pada suhu 373°K dan 423°K selama 90 menit dan 18 jam (Tabel 1 dan 2) menunjukkan bahwa prekursor Ru₃C: selektif terhadap reaksi homolog dengan produk tunggal propena (C₃H₆).

c. Prekursor C : Ru₃:

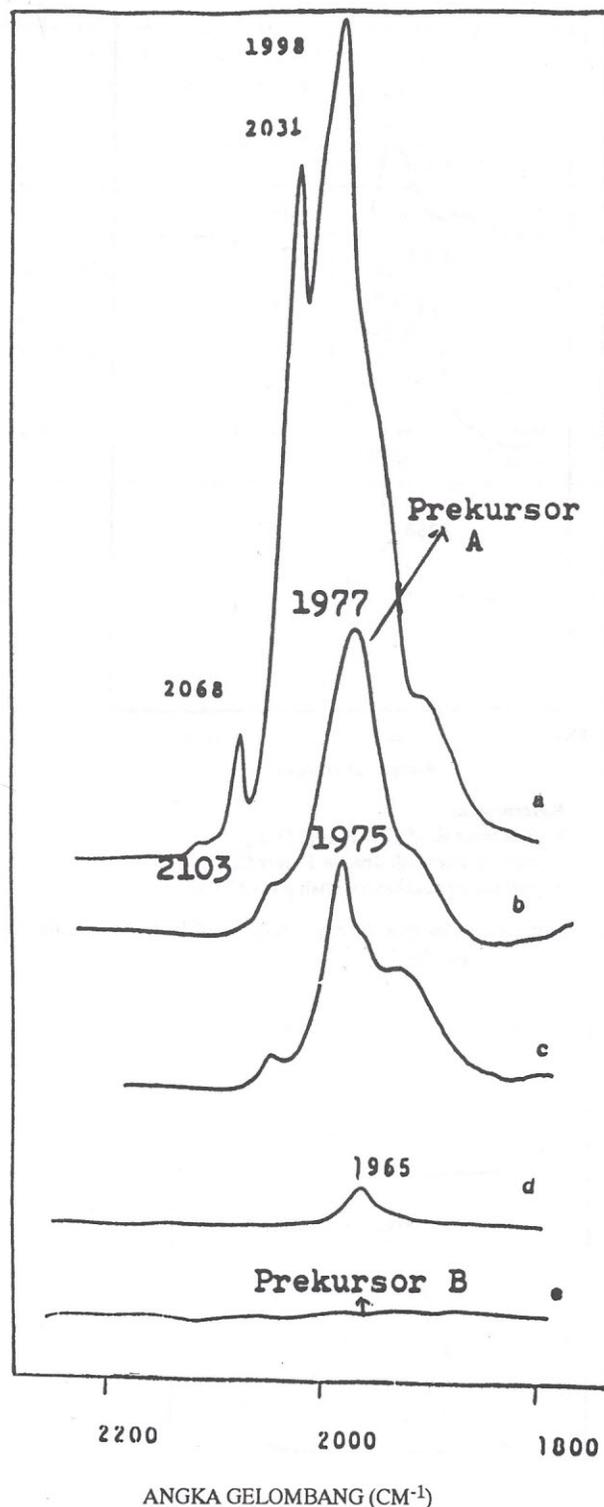
Kurva IR yang dihasilkan oleh reaksi prekursor C dengan gas CO (Gambar 4.c) menunjukkan bahwa prekursor ini dapat menyerap CO yang ditunjukkan dengan dua puncak, V_∞ = 1972 cm⁻¹ dan V_∞ = 1708 cm⁻¹ yang diidentifikasi sebagai bentuk "multi bonded CO: Ru₃-CO", dan "titled CO: Ru₃-CO-Ru₃" yang menunjukkan bahwa logam Ru pada prekursor ini mempunyai keaktifan yang sangat tinggi. Setelah dilakukan pemanasan kembali selama 1 jam pada suhu 523°K (Gambar 4.c.3), ternyata kurva IR-nya sama dengan kurva Ru₃C: segar (Gambar 4.c.1). Dari fenomena ini dapat disimpulkan bahwa prekursor Ru₃: dapat menyerap dan membebaskan CO secara dapat balik.



Gambar 1: Disain sel-FTIR

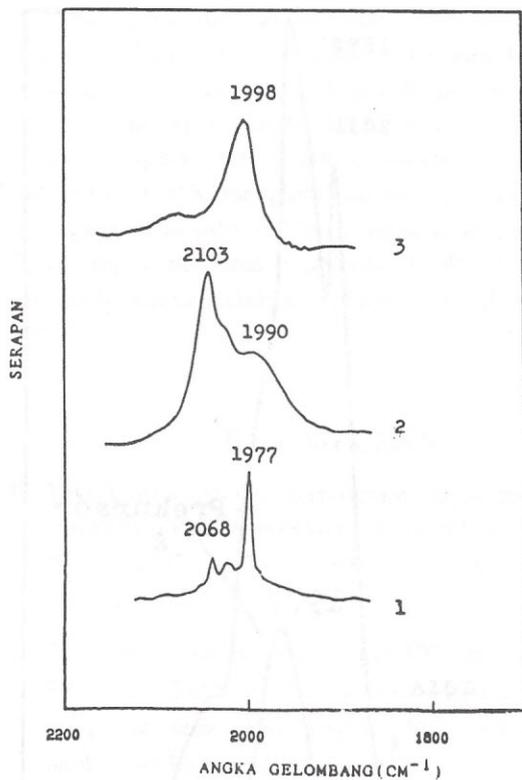


Gambar 2: Diagram skematik dari sistem mikrokatalitik reaktor.



Keterangan:
 a: Suhu kamar
 b: Setelah pemanasan 373°K
 c: Setelah pemanasan 433°K
 d: Setelah pemanasan 473°K
 e: Setelah pemanasan 523°K

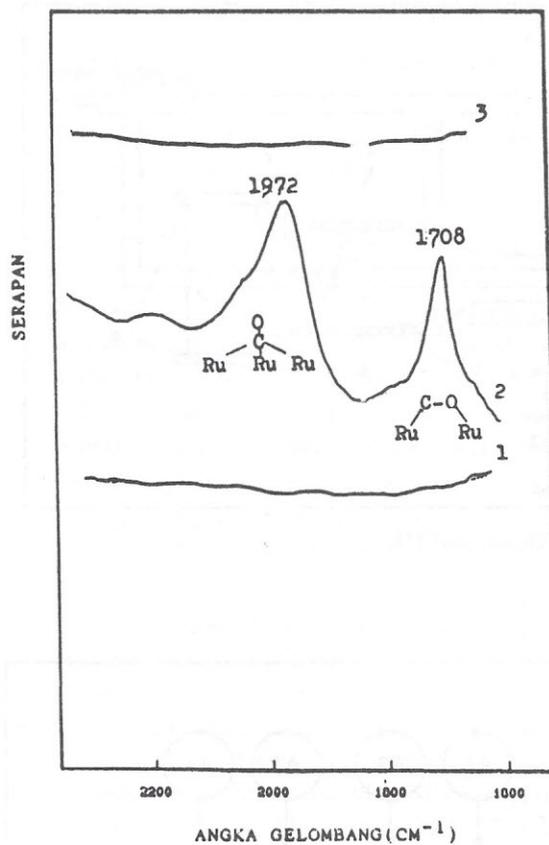
Gambar 3: Spektra prekursor katalis Ru/SiO₂ pada suhu kamar s/d 523°K setelah dikoreksi dengan spektra SiO₂.



Keterangan:

- 1: Prekursor Ru_3CCO segar ($173^\circ K$)
- 2: Setelah ditambah dengan 10 torr CO
- 3: Setelah dipanaskan kembali pada $373^\circ K$

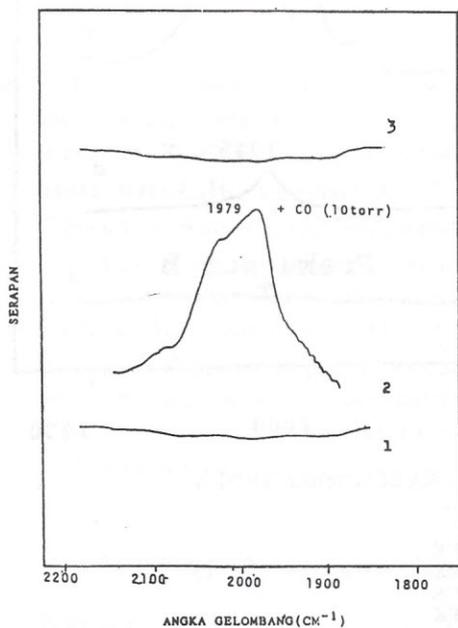
Gambar 4.a.: Adsorpsi-desorpsi molekul CO pada katalis prekursor A.



Keterangan:

- 1: Prekursor Ru_3C segar ($523^\circ K$)
- 2: Setelah ditambah dengan 10 torr CO
- 3: Setelah dipanaskan kembali pada $523^\circ K$

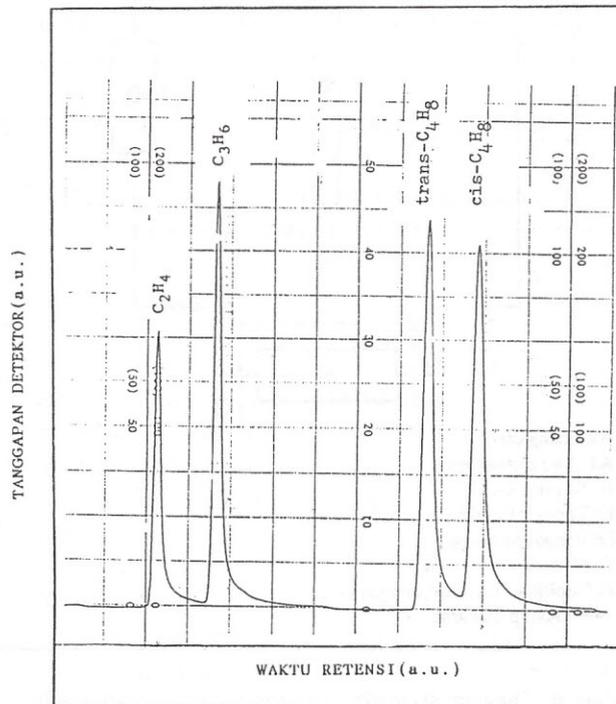
Gambar 4.c.: Adsorpsi-desorpsi molekul CO pada katalis prekursor C.



Keterangan:

- 1: Prekursor Ru_3C : segar ($523^\circ K$)
- 2: Setelah ditambah dengan 10 torr CO
- 3: Setelah dipanaskan kembali pada $523^\circ K$

Gambar 4.b.: Adsorpsi-desorpsi molekul CO pada katalis prekursor B.



Gambar 5: Kurva GC dari standar C_2H_4 , C_3H_6 , $trans-C_4H_8$ dan $cis-C_4H_8$.

Tabel 1: Produk yang dihasilkan (%) dari masing-masing katalis prekursor Ru pada reaksi dengan C_2H_4 pada suhu 373°K dengan waktu kontak 90 menit (a) dan 18 jam (b).

Katalis prekursor	Produk terhadap umpan (%)		
	C_3H_6	trans- C_4H_8	cis- C_4H_8
Ru ₃ CCO/SiO ₂ (a)	-	0.16	0.04
(b)	-	0.10	0.03
Ru ₃ C/SiO ₂ (a)	0.33	-	-
(b)	0.16	-	-
Ru ₃ /SiO ₂ (a)	-	0.03	0.07
(b)	-	0.01	0.02

Tabel 2: Produk yang dihasilkan (%) oleh masing-masing katalis prekursor pada reaksi dengan C_2H_4 pada suhu 423°K dalam waktu 90 menit (a) dan 18 jam (b).

Katalis prekursor	Produk terhadap umpan (%)		
	C_3H_6	trans- C_4H_8	cis- C_4H_8
Ru ₃ CCO/SiO ₂ (a)	-	0.21	0.08
(b)	-	0.10	0.05
Ru ₃ C/SiO ₂ (a)	0.49	-	-
(b)	0.21	-	-
Ru ₃ /SiO ₂ (a)	-	0.08	0.09
(b)	-	0.05	0.04