

PREPARATION OF NICKEL/ACTIVE CARBON CATALYST AND ITS UTILIZATION FOR BENZENE HYDROGENATION

Pembuatan Katalis Ni/Karbon Aktif dan Pemanfaatannya untuk Hidrogenasi Benzena

ENGGELENA SEPTIAWATI

Chemistry Department FPMIPA, IKIP Jakarta

IIP IZUL FALAH, RHA. SAHIRUL ALIM

Chemistry Dept. FMIPA Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

The research on the preparation of nickel catalyst impregnated on active carbon by two methods has been carried out.

The impregnation of Ni metal was done using nickel (II) chloride as a precursor. The impregnated of Ni metal on samples in A method was made in varying of percentage i.e., 0.5, 1.0 and 2.0% (w/w) as the weight proportion of Ni to active carbon and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. the concentration of Ni that would be impregnated on samples in B method was made close to Ni content of samples in A method determined by atomic adsorption spectrometry. Preparation of nickel/active carbon catalyst with A method was done with dipping the active carbon in the nickel (II) chloride solution followed by filtering and then drying at 110°C for 4 hours, and then calcination by flowing nitrogen and reduction by hydrogen, each at 400°C at 4 hours. The treatments made on samples in A method was also done on samples in B method, the only difference was evaporating all of precursor solution after dipping active carbon in that precursor solution was done in B method. The characterization includes: iodine adsorption test, determination of nickel content by means of atomic adsorption spectrometry, and acidity by adsorption of ammonia methods. Test of catalyst activity was done by means of hydrogenation of benzene to cyclohexane at 150, 200 and 250°C , the pressure of 1 atm and the flow rate of hydrogen 6 ml/minute. The product were analyzed by gas chromatographic method.

The result show that A method produced a catalyst with relatively low nickel content. However the acidity and ability to convert benzene to cyclohexane were relatively high, and it increased as increasing the content of nickel. The temperature of the reaction was achieved at 250°C which gave the yield on conversion of 25.3678%. The catalyst obtained by B method in the same condition of hydrogenation gave only smaller results.

Keywords: Active carbon, nickel catalyst, benzene hydrogenation.

PENDAHULUAN

Salah satu upaya dalam pemenuhan kebutuhan akan katalis adalah telah banyak dilakukannya penelitian tentang pembuatan dan penggunaan katalis sistem logam-pengemban dengan memanfaatkan karbon aktif sebagai pengemban. Kelebihan dari katalis sistem logam-pengemban yaitu mempunyai luas permukaan per gram katalis logamnya menjadi lebih besar dan menghemat katalis logam. Pemilihan pengemban harus didasarkan pada kemampuan bahan tersebut sebagai pengemban yang baik untuk partikel logam, dengan memperhatikan beberapa faktor antara lain: dispersi logam pada pengemban, kestabilan partikel logam dengan pengemban, aktivitas katalitik pengemban dan kestabilan pengemban.

Salah satu metode yang mendispersikan komponen aktif logam ke dalam pengemban adalah metode impregnasi [1]. Impregnasi bertujuan untuk mendistribusikan komponen aktif logam dengan cara yang paling efisien (yaitu dengan dispersi yang merata untuk mendapatkan luas permukaan spesifik yang besar dan aktivitas per berat komponen aktif logam yang maksimum) pada permukaan pengemban. Selama ini dilakukan dua metode impregnasi yang berbeda dengan mempunyai kandungan logam yang berbeda pula. Untuk itu dalam penelitian ini akan dipelajari bagaimana pengaruhnya dua metode impregnasi yang berbeda tetapi mempunyai kandungan logam yang hampir sama pada katalis hidrogenasi.

Reaksi hidrogenasi bersifat eksotermis, tetapi tidak dapat berlangsung spontan karena energi aktivitasnya sangat tinggi.

Pemanasan saja tidak dapat memberikan energi yang cukup untuk membaa semua molekul reaktan pada keadaan tereksitasi. Reaksi ini memerlukan bantuan katalis tertentu supaya dapat berlangsung dengan cepat [2].

Fungsi katalis pada reaksi hidrogenasi adalah menyediakan seluruh permukaan untuk mengadsorpsi molekul reaktan. Permukaan katalis akan mengadsorpsi molekul-molekul reaktan secara kimiawi, sehingga terbentuk kompleks kimia tak stabil antara katalis dengan molekul-molekul reaktan. Selanjutnya akan terjadi reaksi antara reaktan-reaktan pada permukaan katalis [3].

EKSPERIMEN

Alat dan bahan

Semua bahan kimia yang digunakan berasal dari Merck dengan kualitas p.a. dan gas didapat dari PT Aneka Gas. Alat-alat gelas dari bahan Pyrex; Spektrometer Serapan Atom HITACHI, Kromatografi Gas SHIMADZU model GC-14B, tanur kalsinasi Thermolyne type 2110 tube furnace, reaktor aktivasi/kalsinasi/reduksi yang terbuat dari stainless steel dengan panjang 45 cm dan diameter 2 cm, reaktor uji katalis dengan panjang 26 cm dan diameter 1 cm.

Prosedur

Karbon aktif yang digunakan sebagai sampel adalah yang lolos ayakan 80 mesh dan tertahan ayakan 100 mesh. Sampel di atas dikeringkan pada suhu 110 °C selama 4 jam, kemudian dimasukkan ke dalam reaktor aktivasi yang terlebih dulu diberi glasswool pada bagian dasarnya, lalu dialirkan gas karbon dioksida. Setelah suhu mencapai 800 °C dibiarkan konstan selama 4 jam. Hasilnya kemudian dicuci dengan HCl 1M.

Preparasi Ni/karbon aktif imp. perendaman (metode A). Larutan nikel (II) klorida 0,5% dimasukkan ke dalam gelas piala yang di dalamnya telah berisi karbon aktif sebanyak 15,677 g, lalu diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 24 jam, disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C selama 4 jam. Mengulangi untuk larutan nikel (II) klorida 1% dan 2%, dengan berat karbon aktif 15,352 dan 14,704 g. sampel-sampel tersebut diberi tanda KA 0,5; KA 1,0 dan KA 2,0.

Preparasi Ni/karbon aktif imp. penguapan semua larutan prekursor (metode B). Tiga macam larutan nikel (II) klorida dan karbon aktif yang akan diimpregnasi disesuaikan dengan kandungan Ni yang terimpregnasi pada sampel metode A yang telah ditentukan dengan spektrometer serapan atom. Selanjutnya diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 24 jam lalu semua larutan prekursor diuapkan dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C selama 4 jam. Sampel-sampel tersebut diberi tanda KB 0,5; KB 1,0 dan KB 2,0.

Aktivitas katalis dilakukan dengan cara sebagai berikut:

Kalsinasi. Sampel katalis kering yang dipreparasi melalui metode A dan B selanjutnya dikalsinasi secara bertahap dan dimasukkan ke dalam kolom gelas, lalu suhu dinaikkan dengan kecepatan alir gas nitrogen 6 ml/menit dan dipertahankan selama 4 jam saat suhu telah mencapai 400 °C.

Reduksi. Terhadap sampel katalis yang telah dikalsinasi melalui pendinginan terlebih dahulu, dilakukan reduksi dan dialiri gas hidrogen dengan kecepatan alir 6 ml/menit dan suhu 400 °C selama 4 jam.

Karakterisasi meliputi (1) uji adsorpsi ion, (2) penentuan kandungan logam Ni dalam karbon dengan spektrometer serapan atom, (3) keasaman ditentukan dengan metode gravimetri gas amoniak teradsorp.

Aktivitas katalis dari katalis Ni/karbon aktif metode A dan B yang telah dibuat diuji terhadap reaksi hidrogenasi benzena dalam reaktor alir. Uji aktivitas katalis dimaksudkan untuk mengetahui apakah katalis yang telah dibuat mempunyai kemampuan mengkatalisis suatu reaksi atau tidak.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji adsorpsi iod

Dengan asumsi adsorpsi hanya membentuk lapisan tunggal, banyaknya iod yang dapat diadsorpsi dapat dihitung berdasarkan rumus isotherm Langmuir.

$$\frac{1}{m} = \left(\frac{1}{k \cdot b}\right) \left(\frac{1}{c}\right) \left(\frac{1}{b}\right)$$

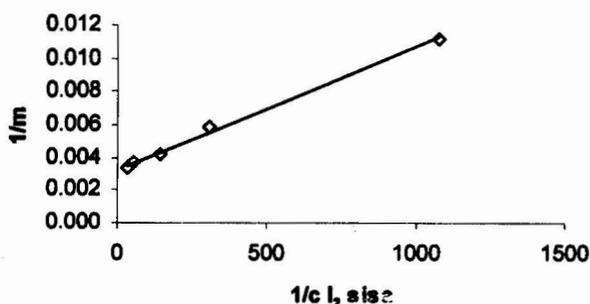
untuk data-data adsorpsi maksimum karbon awal, karbon setelah aktivasi serta karbon setelah diaktivasi dan dicuci dapat dilihat pada Tabel 1 dan grafik hubungan 1/c lawan 1/m dari masing-masing sampel.

Tabel 1. Adsorpsi I₂ maksimum karbon awal

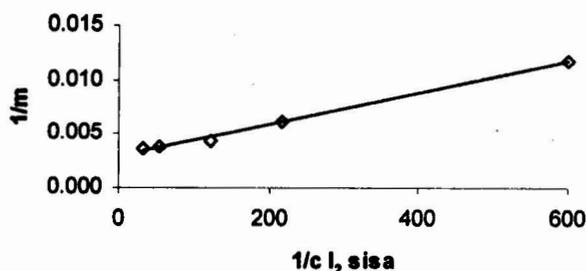
Konsentrasi I ₂ (M)	Vol. Rerata Na ₂ S ₂ O ₃ sebelum adsorpsi I ₂ (ml)	Vol. Rerata Na ₂ S ₂ O ₃ sesudah adsorpsi I ₂ (ml)	Massa karbon yang direndam (g)	I ₂ teradsorp (mg/g) {m}	Konsentrasi I ₂ sisa (M) {c}	$\frac{1}{m} \times 10^{-3}$	$\frac{1}{c}$
0,075	15,133	12,833	0,4899	296,696	0,0282	3,37	35,461
0,060	12,200	10,067	0,4974	271,004	0,0173	3,69	57,804
0,045	9,067	7,200	0,4895	241,036	0,0071	4,15	142,653
0,030	6,133	4,800	0,4964	169,703	0,0033	5,89	307,692
0,015	3,033	2,333	0,4954	89,296	0,0009	11,20	1075,269

Tabel 2. Adsorpsi I₂ maksimum karbon setelah diaktivasi.

Konsentrasi I ₂ (M)	Vol. Rerata Na ₂ S ₂ O ₃ sebelum adsorpsi I ₂ (ml)	Vol. Rerata Na ₂ S ₂ O ₃ sesudah adsorpsi I ₂ (ml)	Massa karbon yang direndam (g)	I ₂ teradsorp (mg/g) {m}	Konsentrasi I ₂ sisa (M) {c}	$\frac{1}{m} \times 10^{-3}$	$\frac{1}{c}$
0,075	15,133	12,967	0,4979	274,921	0,0317	3,64	31,546
0,060	12,200	10,133	0,4996	261,462	0,0188	3,83	53,192
0,045	9,067	7,233	0,4955	233,909	0,0081	4,28	122,850
0,030	6,133	4,867	0,4967	161,676	0,0046	6,21	217,865
0,015	3,033	2,367	0,4975	84,600	0,0017	11,82	598,802



Gambar 1. Grafik 1/c lawan 1/m dari karbon awal



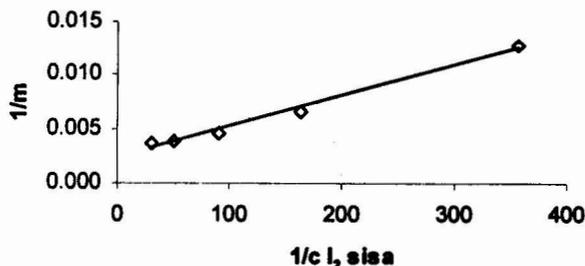
Gambar 2. Grafik 1/c lawan 1/m dari karbon setelah diaktivasi

Dari Gambar 1 diperoleh harga r-nya adalah 0,99796; harga 1/(k.b) adalah $7,47303 \times 10^{-6}$ dan harga 1/b-nya adalah

0,00324, sehingga diketahui kemampuan maksimum karbon awal mengadsorpsi iodium adalah 308,6026 mg/g.

Untuk Gambar 2 harga r yang diperoleh adalah 0,99687; harga 1/(k.b) adalah $1,47573 \times 10^{-5}$ dan harga 1/b-nya adalah 0,00293, sehingga diketahui bahwa kemampuan maksimum karbon setelah diaktivasi mengadsorpsi iodium adalah 340,9523 mg/g.

Pada Gambar 3 diperoleh harga r-nya adalah 0,99492; harga 1/(k.b) adalah $2,88675 \times 10^{-5}$ dan harga 1/b-nya adalah 0,00234, sehingga diketahui kemampuan maksimum karbon setelah diaktivasi dan dicuci HCl 1M adalah 428,0662 mg/g.



Gambar 3. Grafik 1/c lawan 1/m dari karbon setelah diaktivasi dan dicuci HCl

Tabel 3. Adsorpsi I₂ maksimum karbon setelah diaktivasi dan dicuci HCl 1M.

Konsentrasi I ₂ (M)	Vol. Rerata Na ₂ S ₂ O ₃ sebelum adsorpsi I ₂ (ml)	Vol. Rerata Na ₂ S ₂ O ₃ sesudah adsorpsi I ₂ (ml)	Massa karbon yang direndam (g)	I ₂ teradsorpsi (mg/g) {m}	Konsentrasi I ₂ sisa (M) {c}	$\frac{1}{m} \times 10^{-3}$	$\frac{1}{c}$
0,075	15,133	13,000	0,4987	270,298	0,0324	3,70	30,864
0,060	12,200	10,200	0,4898	258,049	0,0193	3,88	51,814
0,045	9,067	7,367	0,4992	215,211	0,0111	4,65	90,090
0,030	6,133	4,933	0,4999	151,701	0,0061	6,59	163,934
0,015	3,033	2,433	0,4887	77,589	0,0028	12,89	357,143

Dari ketiga adsorben yang digunakan dalam penelitian ini, yang paling baik adalah karbon aktif setelah diaktivasi dan dicuci dengan HCl 1M. ini dimungkinkan karena aktivasi dapat menghilangkan atau mengurangi zat-zat semacam tar, dan lain-lain yang menutupi pori-pori karbon aktif, dan pencucian dengan HCl 1M dapat mengurangi kandungan logam-logam yang terdapat pada karbon aktif sehingga memperkirakan pori-pori karbon aktif tersebut lebih terbuka dan membuat situs aktifnya lebih banyak serta menambah kemampuan daya serapnya.

Kandungan logam Ni dalam katalis

Hasil perhitungan jumlah logam Ni dalam katalis yang dikonversikan dalam persen berat per gram katalis disajikan dalam Tabel 4.

Dari sejumlah logam Ni yang diimpregnasi tidak semuanya dapat terimpregnasi dalam karbon aktif. Tabel 4 menunjukkan bahwa jumlah logam Ni yang menempel pada katalis meningkat dengan meningkatnya konsentrasi larutan nikel (II) klorida yang digunakan. Hal ini dimungkinkan karena selama proses kalsinasi, impregnasi dan pengeringan terjadi penguapan air dan senyawa lain yang terdapat dalam pengemban, sedangkan logam Ni relatif tidak berkurang selama proses-proses tersebut. Dengan demikian maka perbandingan Ni terhadap berat katalis bertambah besar.

Tabel 4. Kandungan logam Ni dalam tiap gram katalis.

Kode sampel	% Ni yang terimpregnasi per gram katalis	% berat Ni per gram katalis
KA 0,5	84,80	0,424
KA 1,0	70,30	0,703
KA 2,0	49,75	0,995
KB 0,5	92,69	0,393
KB 1,0	98,86	0,695
KB 2,0	97,79	0,973

Pada Tabel 4 juga menunjukkan bahwa sampel-sampel metode B menunjukkan nilai-nilai yang lebih rendah dibandingkan metode A, tetapi apabila ditinjau nilai % Ni yang terimpregnasi terlihat lebih tinggi. Hal ini dikarenakan konsentrasi larutan nikel (II) klorida yang digunakan pada metode B sudah merupakan konsentrasi-konsentrasi maksimum yang dapat teradsorpsi oleh sampel karbon yang digunakan. Adanya pengurangan kandungan Ni dalam katalis pada metode B dibandingkan dengan metode A, disebabkan banyak faktor antara lain kurang tepatnya penimbangan kristal NiCl₂·6H₂O sehingga konsentrasi larutan nikel (II) klorida yang seharusnya tidak tercapai.

Keasaman katalis

Hasil perhitungan jumlah keasaman dari semua katalis termuat dalam Tabel 5. Terlihat pada Tabel 5 sampel katalis metode B memiliki keasaman yang lebih rendah dibandingkan sampel katalis metode A. Pada metode B dilakukan penguapan semua larutan prekursor, hal ini menunjukkan bahwa perlakuan panas sebelum reduksi cukup berperan dalam pembentukan situs aktif. Senyawa logam teradsorpsi secara lemah sehingga perlakuan panas sangat berpengaruh terhadap dispersi logam pada permukaan pengemban. Hasil analisis keasaman dengan cara penimbangan ini hanya memberi informasi adanya gugus asam dalam sampel padatan dalam jumlah tertentu.

Pada metode A, secara teoritis profil konsentrasi logam nikel pada permukaan karbon setelah perendaman merata. Menggunakan cara perendaman, pengeringan pada suhu 110 °C selama 4 jam, dilanjutkan dengan kalsinasi dan reduksi masing-masing pada suhu 400 °C selama 4 jam, menyebabkan banyak logam nikel yang menempel pada permukaan karbon aktif dan keasaman katalis meningkat dengan meningkatnya konsentrasi logam pada permukaan katalis. Semakin banyak logam

nikel yang ada pada permukaan, keasaman katalis juga meningkat.

Tabel 5. Keasaman katalis nikel/karbon aktif.

Sampel	Kandungan logam (%)	Berat sampel (g)	Berat amoniak teradsorp (g)	Keasaman (mmol/g)
Karbon	0,000	0,4981	0,0075	0,8841
KA 0,5	0,424	0,4993	0,0130	1,5288
KA 1,0	0,703	0,4987	0,0145	1,7073
KA 2,0	0,995	0,4899	0,0163	1,9537
KB 0,5	0,393	0,4994	0,0104	1,2228
KB 1,0	0,695	0,4979	0,0136	1,6039
KB 2,0	0,973	0,4897	0,0152	1,8233

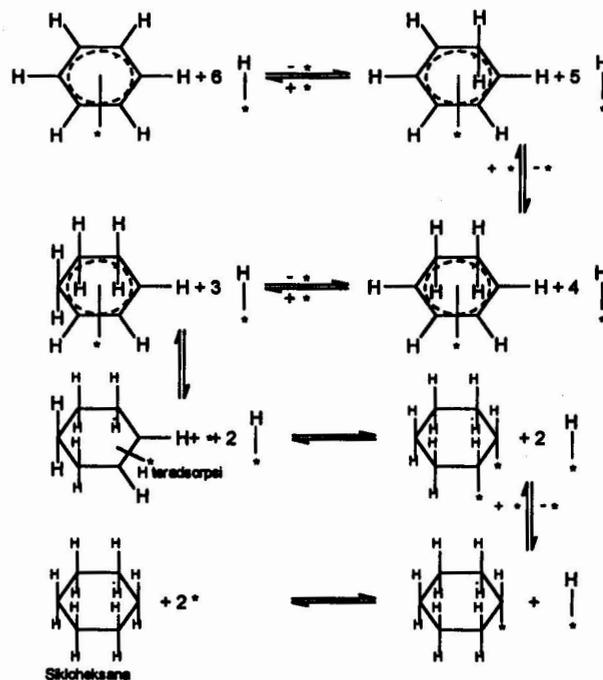
Pada metode B, logam nikel yang teradsorpsi pada pengembangan meningkat dengan naiknya konsentrasi larutan prekursor yang diimpregnasikan walaupun terlihat nilainya lebih kecil bila dibandingkan metode A, tetapi apabila ditinjau dari persentase nikel yang terimpregnasi nilainya lebih besar dibandingkan metode A. adanya perlakuan penguapan semua larutan prekursor yang berarti memberikan perlakuan panas menyebabkan meningkatnya frekuensi tumbukan antar senyawa logam maupun antar logam dengan permukaan karbon aktif yang disebabkan energi kinetik senyawa logam yang teradsorpsi secara lemah. Keadaan ini memungkinkan pula terbentuknya kumpulan logam yang bersifat stabil atau yang dikenal dengan sintering. Dengan demikian dapat dikatakan ternyata perlakuan penguapan semua larutan prekursor dapat menyebabkan logam-logam tersebut tidak aktif atau dengan kata lain bahwa situs aktif dari metode B lebih sedikit dari pada metode A.

Uji aktivitas katalis

Banyak faktor yang mempengaruhi laju pembentukan suatu hasil reaksi dalam reaksi katalitik. Dalam pembahasan ini akan ditekankan pada sebagian faktor yaitu faktor jumlah logam, keasaman dan suhu reaksi.

Untuk mengetahui hasil yang terjadi dari konversi benzena melalui reaksi katalitik Ni ini, terhadap produk yang didapatkan dilakukan analisis dengan menggunakan kromatografi gas (GC). Tujuan dari analisis tersebut adalah untuk mengetahui produk reaksi dan sisa reaktan yang tidak bereaksi secara kuantitatif. Dari data kromatogram terlihat adanya dua puncak, yang masing-masing waktu retensinya sesuai dengan waktu retensi dari benzena murni dan sikloheksana murni yaitu berkisar antara

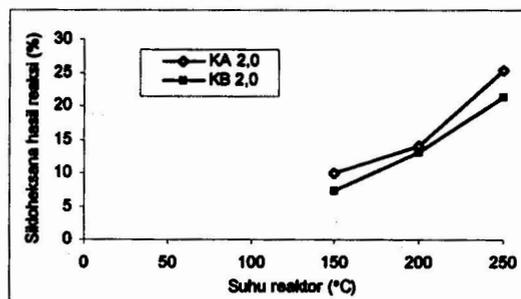
8,352 dan 8,446, sehingga disimpulkan bahwa kedua senyawa tersebut adalah benzena dan sikloheksana. Diramalkan mekanisme reaksi yang terjadi pada reaksi tersebut adalah



Pada Tabel 6 dan gambar 4 disajikan hubungan metode impregnasi terhadap aktivitas katalis.

Tabel 6. Hubungan metode impregnasi terhadap aktivitas katalis.

Sampel	Suhu reaktor (°C)	Sikloheksana (%)
KA 2,0	150	9,9299
	200	14,0239
	250	25,3678
KB 2,0	150	7,3107
	200	13,0212
	250	21,3315



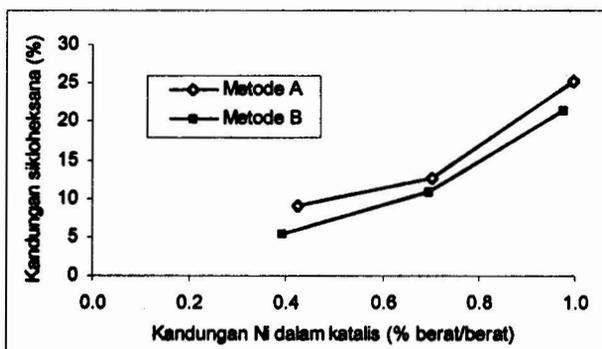
Gambar 4. Hubungan metode impregnasi terhadap aktivitas katalis

Adanya perlakuan penguapan semua larutan prekursor pada proses impregnasi (metode B) menyebabkan terjadinya sintering dari senyawa logam yang teradsorpsi. Hal ini memungkinkan terbentuknya kumpulan logam yang bersifat stabil, yang berarti situs aktif dari katalis tersebut menjadi sedikit dan menyebabkan aktivitasnya menjadi berkurang. Perlakuan perendaman pada suhu kamar (metode A) dapat memungkinkan terjadinya difusi senyawa logam secara merata pada permukaan katalis dan menyebabkan dispersi logam lebih baik.

Secara umum terlihat bahwa aktivitas katalis sangat dipengaruhi oleh jumlah kandungan logam dan keasaman katalis. Hal ini terlihat pada Tabel 7 dan Gambar 5.

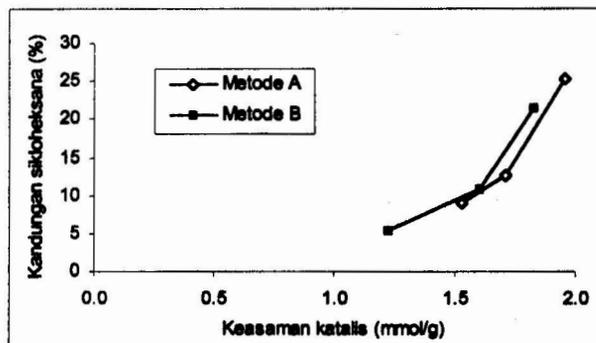
Tabel 7. Hubungan kandungan Ni dan keasaman katalis terhadap aktivitas katalis pada suhu reaktor 250 °C

Sampel	Kandungan Ni dalam katalis (%)	Keasaman katalis (mmol/g)	Kandungan Sikloheksana (%)
KA 0,5	0,424	1,5288	9,0155
KA 1,0	0,703	1,7073	12,6733
KA 2,0	0,995	1,9537	25,3678
KB 0,5	0,393	1,2228	5,4383
KB 1,0	0,695	1,6039	10,7219
KB 2,0	0,973	1,8233	21,3315



Gambar 5. Hubungan kandungan Ni dalam katalis dengan aktivitas

Kuantitas keasaman katalis menunjukkan kemampuan katalis dalam mengadsorpsi basa, sehingga apabila keasaman semakin tinggi diharapkan kemampuan untuk mengadsorpsi peraksi juga semakin tinggi. Gambar 6 menunjukkan hubungan positif antara keasaman katalis dengan aktifitas katalis, yaitu semakin tinggi keasaman katalis semakin tinggi kemampuan katalis untuk mengkonversi benzena pada suhu percobaan 250 °C.



Gambar 6. Hubungan keasaman katalis dengan aktivitas katalis

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan ini dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Katalis Nikel untuk hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dapat dibuat dengan cara impregnasi senyawa nikel (II) klorida pada karbon aktif.
2. Kemampuan maksimal karbon aktif terhadap iodium untuk karbon aktif awal adalah 308,6026 mg/g, karbon setelah diaktivasi adalah 340,9523 mg/g, dan karbon setelah diaktivasi dan dicuci HCl 1M adalah 428,0662 mg/g.
3. Keasaman katalis Ni/karbon aktif semakin tinggi apabila kandungan logam Ni-nya juga semakin besar. Aktivitas katalis juga semakin besar dengan bertambahnya keasaman katalis.
4. Suhu reaksi hidrogenasi benzena yang dapat menghasilkan sikloheksana dengan konversi tertinggi pada range 150-250 °C dengan menggunakan katalis Ni/karbon aktif dicapai pada suhu 250 °C.

DAFTAR PUSTAKA

1. Foger, K., 1984, *Dispersed Metal Catalyst, CSIRO Div. Of Material Science, Catalyst and Surface Science Lab., University of Melbourne, Australia.*
2. Pudjaatmaka, A.H., dan Surdia, N.M., 1983, *Kimia Organik* (terjemahan dari Fessenden, R.J., dan Joan, S., 1981, *Organic Chemistry*, Willard Grant Press, Boston), Jilid 1, Edisi ke-2, Erlangga, Jakarta.
3. Gates, B.C., Katzer, J.R., dan Schuit, G.C.A., 1979, *Chemistry of Catalytic Processes*, 1st Edition, McGraw-Hill Book Company, New York.