

SPEKTRA INFRAMERAH SPESI TERADSORPSI PADA KATALIS Pt/Aerosil

Chairil Anwar

Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi "LEMIGAS"

ABSTRAK

Adsorpsi karbon monoksida, pirolidina dan butilamina pada Pt/Aerosil dan Aerosil dipelajari dengan menggunakan spektroskopi inframerah. Permukaan Pt/Aerosil dan Aerosil pada ruang hampa (10^{-6} mbar) selalu menyerap sinar pada daerah 3730 cm^{-1} yang ditunjukkan oleh munculnya pita tajam pada spektra. Pita serapan ini merupakan serapan dari vibrasi gugus OH yang dikenal sebagai silanol bebas (tidak membentuk ikatan hidrogen). Pita serapan ini akan hilang jika permukaannya ditambahkan amina yang berarti bahwa molekul amina terikat pada gugus OH melalui ikatan hidrogen. Penambahan karbon monoksida tidak mempengaruhi pita serapan ini. Karbon monoksida menimbulkan pita-pita serapan pada daerah antara 2100 cm^{-1} dan 1800 cm^{-1} , hal tersebut menunjukkan bahwa amina dan karbon monoksida teradsorpsi pada sisi yang berbeda, molekul amina terikat pada gugus hidroksil sedangkan karbon monoksida terikat pada platinum.

Kata kunci: Infra merah, Adsorpsi, Katalis

ABSTRACT

The adsorption of carbon monoxida, pyrrolidine and butylamine on Pt/Aerosil and Aerosil were examined by using infrared spectroscopy. The surface of Pt/Aerosil and Aerosil in vacuum (10^{-6} mbar) give a strong band at a 3730 cm^{-1} . This band was due to the absorption of the light by the OH group vibration known as terminal silanol (not forming hydrogen bonding). This absorption band would disappear whenever amine was added to the surface, it means that the amine molecule were bound to the OH group. This absorption band was not influenced by addition of carbon monoxide. Carbon monoxide produced absorption bands is areas between 2100 cm^{-1} and 1800 cm^{-1} . This showed that amine and carbon monoxide were adsorbed at different sites. Amine molecules were bound to the hydroxyl groups while carbon monoxide to Pt.

Keywords: Infrared, Adsorption, Catalyst

PENDAHULUAN

Adsorpsi merupakan langkah yang harus dilalui agar suatu reaksi yang menggunakan jasa katalis heterogen dapat berlangsung. Orientasi molekul teradsorpsi pada permukaan akan menentukan jenis produk yang dihasilkan. Platinum-aerosil (SiO_2) mempunyai banyak pusat aktif yang mungkin membentuk ikatan dengan adsorbat. Dengan adanya kontak antara platinum dengan aerosil maka kepadatan elektron pada platinum akan berubah dan hal ini menyebabkan pula perubahan sifat adsorpsi terhadap adsorbat tertentu. Pergeseran elektron dalam bentuk penurunan tingkat tenaga fermi (pada platinum) dan peningkatan tingkat tenaga fermi (pada aerosil) mengakibatkan perubahan sifat-sifat adsorpsinya (Anderson, 1987). Kaidah kontak antara konduktor dan semikonduktor biasa

digunakan untuk menerangkan perpindahan elektron dari satu materi ke materi yang lain.

Pada katalis heterogen penggunaan spektrometer inframerah sangat bervariasi. Mekanisme suatu reaksi dapat diikuti dengan menggunakan alat ini, demikian juga dengan pergeseran elektron dalam kontak antar padatan. Dalam penelitian ini spektroskopi inframerah digunakan untuk mengetahui posisi dan kondisi adsorbat pada permukaan adsorben. Amina dan karbon monoksida digunakan sebagai adsorbat karena keduanya merupakan inhibitor yang sangat potensial menurunkan aktivitas katalis, di dalam reaksi katalitik pengolahan minyak mentah. Di samping itu sifat adsorpsi karbonmonoksida juga mendasari temuan-temuan baru dalam efisiensi konversi dari katalitik konverter untuk mengatasi gas buang yang dihasilkan dari

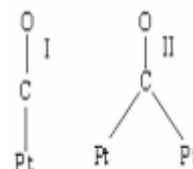
pembakaran bahan bakar kendaraan bermotor (Miller, 2000).

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengetahui struktur amina teradsorpsi pada permukaan padatan. Lucchessi dkk (1962) mempelajari adsorpsi ammonia pada permukaan gelas berpori. Dari penelitian tersebut diperoleh data mengenai spektra, yang menerangkan bahwa pita serapan pada 2960 cm^{-1} adalah vibrasi OH pada kompleks Si-OH...NH₃. Cant dkk (1965), menyimpulkan bahwa pita pada 3000 cm^{-1} adalah pita serapan yang ditimbulkan oleh vibrasi ikatan yang sama dengan yang dikemukakan Lucchessi. Kedua peneliti juga mendapatkan dua pita serapan tajam pada 3400 cm^{-1} dan 3320 cm^{-1} yang sesuai dengan vibrasi yang sesuai dengan vibrasi stretching ikatan NH dari ammonia yang terikat secara fisika oleh gugus hidroksil. Griffiths dkk. (1967) menginterpretasikan bahwa pita-pita serapan pada 3345 cm^{-1} dan 3280 cm^{-1} merupakan vibrasi ikatan N-H yang terikat secara kimia oleh platinum. Adsorpsi butilamina pada permukaan montmorillonite juga telah dipelajari, diperoleh data bahwa pita serapan pindah dari 1595 cm^{-1} ke daerah antara 1520 dan 1500 cm^{-1} yang berturut-turut merupakan serapan dari vibrasi deformasi gugus -NH₂ dan -NH₃⁺.

Karbon monoksida teradsorpsi pada permukaan logam dan logam oksida, logam dengan padatan pendukung silika atau alumina merupakan subyek penelitian dan Eischens dkk. (1954) dan Eischens dkk. (1958). Untuk menginterpretasikan data, maka spektra senyawa-senyawa logam karbonil digunakan sebagai pembanding untuk pita-pita serapan yang dihasilkan.

Dua macam karbonil monoksida berada dalam kompleks adsorbat-adsorben. Tipe yang pertama terikat melalui atom karbon dengan atom logam tunggal sehingga membentuk struktur linier. Tipe yang kedua atom karbon terikat sebagai

jembatan antara dua atom logam. Struktur linier menyerap sinar pada daerah antara 2100 cm^{-1} dan 2000 cm^{-1} , sedangkan tipe yang kedua menyerap sinar di bawah 1900 cm^{-1} . Eischens dkk menyimpulkan bahwa adsorpsi karbon monoksida pada platinum termasuk tipe yang pertama.

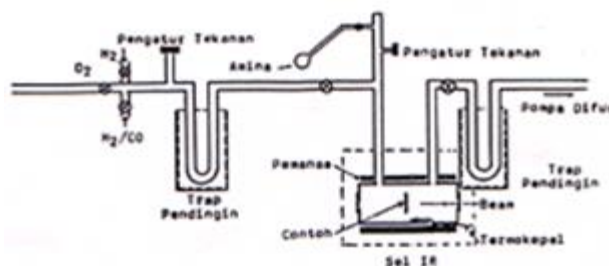


METODE PENELITIAN

Spektrometer inframerah yang digunakan dalam penelitian ini adalah Perkin Elmer model 180. Skema diagram peralatan ditunjukkan pada Gambar 1. Enam puluh mg katalis dibuat pelet dan ditempatkan pada sel yang dapat dihampakan dan dipanaskan sampai 500°C .

Sebelum adsorpsi dilakukan, katalis terlebih dahulu dioksidasi pada 350°C di bawah aliran oksigen selama 2 jam, kemudian direduksi pada 400°C dengan aliran hidrogen selama 1 jam, dan terakhir divakumkan. Setelah didinginkan sampai mencapai suhu kamar, adsorbat dimasukkan ke dalam sel sampai 30 mbar, keadaan adsorbat berada sebagai fasa gas. Spektra diambil pada keadaan ini dan juga selama desorpsi. Desorpsi dilakukan pada berbagai temperatur dengan jalan pemompaan (pengurangan tekanan) atau dengan aliran gas hidrogen. Kedua cara tersebut dilakukan pada rentang temperatur kamar sampai dengan 400°C . Regenerasi katalis dilakukan dengan cara oksidasi pada 350°C selama 2 jam, divakumkan dan direduksi dengan gas hidrogen pada 400°C selama 1 jam.

Gas karbonmonoksida (99,997%), hidrogen (99,999%), helium (99,996%) dan oksigen (99,995%) dari Messer-Giesheim. Pirrolina (89,0%) dan butilamina (99%) dan Fluka.

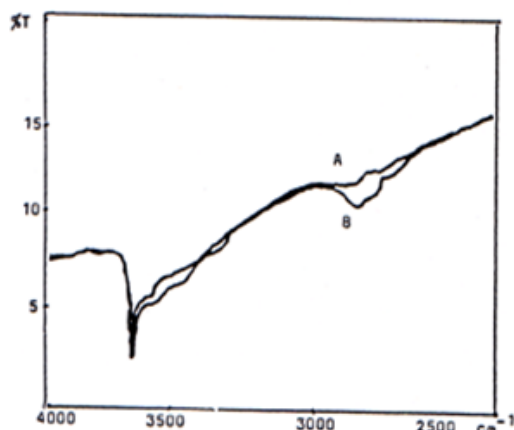


Gambar 1. Skema Diagram Alat Spektroskopi Inframerah

HASIL DAN PEMBAHASAN

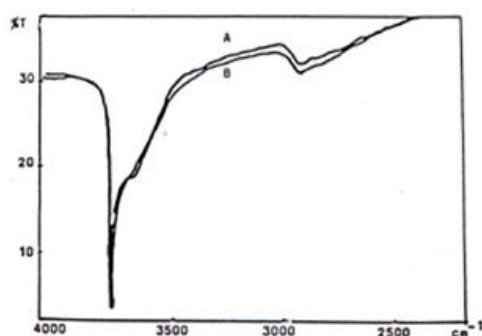
Amina (Pirolidina dan Butilamina)

Katalis mempunyai serapan inframerah tajam pada daerah bilangan gelombang 3730 cm^{-1} . Spektra ini merupakan karakteristik dari gugus silanol yang tidak membentuk ikatan hidrogen.



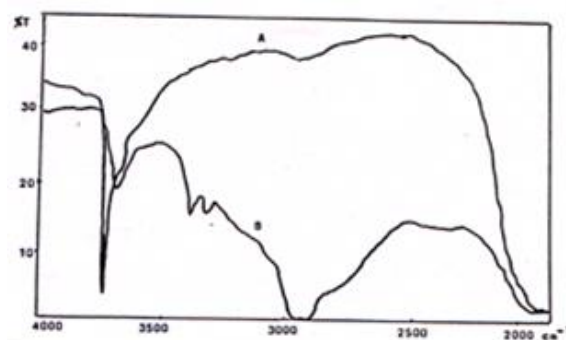
Gambar 2. Spektra Inframerah Dari Pt/Aerosil A: pada 400°C ; B: pada temperatur kamar

Perubahan intensitas serapan pada daerah antara 3700 dan 3300 cm^{-1} akan terjadi bila katalis dipanaskan sampai dengan temperatur 400°C , perubahan intensitas ini disebabkan oleh terlepasnya molekul air dari padatan pendukung.



Gambar 3. Spektra Inframerah Dari Aerosil A: pada 400°C ; B: pada temperatur kamar

Pada Gambar 2 dan Gambar 3 disajikan spektra inframerah dari katalis Pt/Aerosil dan spektra inframerah Aerosil. Pada penelitian ini sifat-sifat permukaan katalis dan pusat aktif permukaan di mana adsorbat teradsorpsi dapat ditunjukkan. Interaksi yang terjadi antara molekul amina dengan aerosil atau dengan platinum-aerosil akan sangat ditentukan oleh keberadaan dan jenis gugus hidroksil pada permukaan katalis. Gugus hidroksil merupakan tempat terikatnya molekul amina pada permukaan katalis.



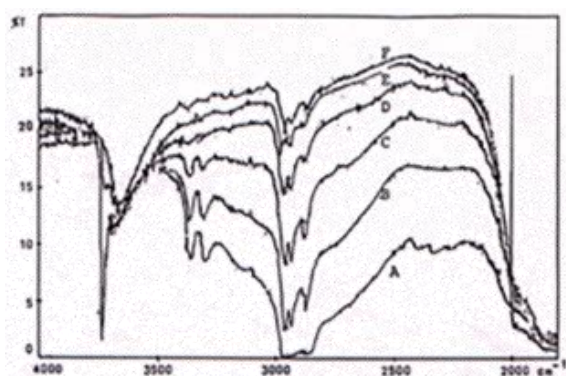
Gambar 4. Spektra Inframerah Aerosil A: Permukaan vakum; B. 30 mBar amina.

Pada Gambar 4 dapat dilihat bahwa pita serapan pada daerah 3730 cm^{-1} sepenuhnya hilang dengan penambahan amina. Dengan cara pemvakuman dan menaikkan temperatur pita ini secara lambat akan berangsur-angsur muncul kembali.

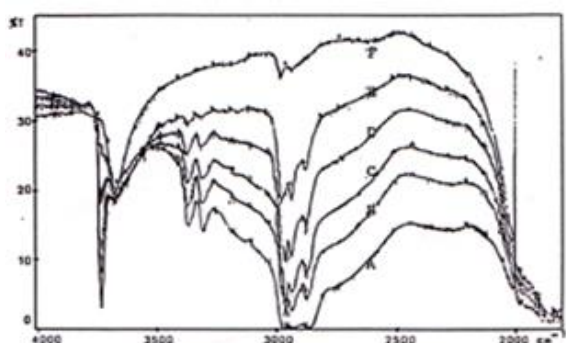
Sifat sorpsi atau untuk mengetahui apakah molekul amina teradsorpsi secara disosiatif atau tidak, maka kecepatan desorpsi yang dilakukan secara pemvakuman dibandingkan dengan kecepatan desorpsi menggunakan aliran hidrogen. Bila adsorpsi terjadi secara disosiatif maka hidrogen diperlukan di dalam proses desorpsi. Jadi desorpsi oleh aliran hidrogen harus lebih cepat apabila dibandingkan dengan desorpsi secara pemvakuman.

Pengamatan selama percobaan yang dilakukan pada penelitian ini ternyata bahwa desorpsi oleh

aliran hidrogen lebih tidak efisien dibandingkan dengan desorpsi secara pemvakuman. Spektro inframerah dari proses desorpsi butilamina pada silika untuk berbagai temperatur permukaan dan berbagai temperatur di bawah aliran hidrogen disajikan pada Gambar 5 dan Gambar 6. Spektro A merupakan fasa gas sedangkan spektra B, C, D, E berturut-turut temperatur desorpsi secara pemvakuman dan desorpsi di bawah aliran hidrogen pada 50°C, 60°C, 70°C, 80°C dan F setelah regenerasi. Dengan demikian hidrogen tidak diperlukan pada proses desorpsi atau adsorpsi molekul amina adalah tidak dissociatif.



Gambar 5. Spektro Inframerah Desorpsi Butilamina Secara Pemvakuman



Gambar 6. Spektro Inframerah Desorpsi Butilamina Di Bawah Aliran Hidrogen

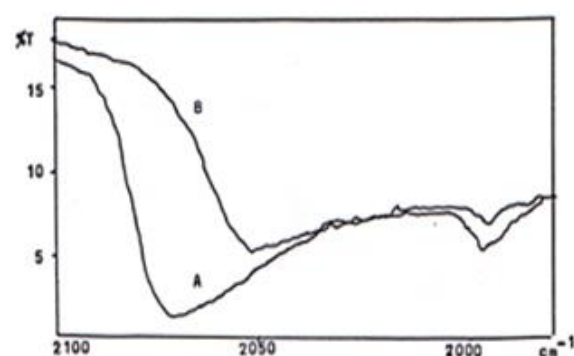
Karbon Monoksida

Selain pada daerah antara 2100 dan 2000 cm^{-1} dalam penelitian ini pita serapan juga terjadi pada daerah di bawah 1900 cm^{-1} yang merupakan karakter serapan oleh karbonil yang terikat sebagai jembatan. Pada sistem platinum-silika ini, karbonil dapat terikat dalam dua tipe. Hal ini antara lain disebabkan oleh perubahan

valensi atom logam oleh pengaruh padatan pendukung yang dalam hal ini adalah silika. Ikatan logam-karbon terbentuk oleh kontribusi elektron dari adsorben dan adsorbat.

Pita serapan frekuensi tinggi merupakan vibrasi stretching karbon-oksigen struktur II. Pada ikatan Pt-C struktur II ini kedua elektron ikatan berasal dari karbon monoksida. Pada struktur I partisipasi elektron dari subkulit d atom logam diperlukan, sebagai hasilnya ikatan karbon dengan logam menjadi lebih kuat sedangkan ikatan antara karbon dengan oksigen menjadi lebih lemah dan memberikan serapan dengan frekuensi lebih rendah.

Dengan demikian padatan pendukung menjadi pendorong penggunaan elektron pada subkulit d pada metal untuk berikatan dengan molekul karbon monoksida. Kesimpulan ini didukung oleh hasil dari Blyholder (1964) dengan mempelajari pengaruh penambahan hidrogen pada serapan karbon monoksida yang teradsorpsi pada platinum. Dari penelitian tersebut disimpulkan bahwa hidrogen berlaku sebagai donor elektron pada logam. Sebagai hasilnya memperbesar penggunaan elektron pada subkulit d dan menurunkan frekuensi serapan karbon monoksida.



Gambar 7. Spektro Inframerah Karbon monoksida Teradsorpsi A. Platinum, B. Platinum SiO_2

KESIMPULAN

Pada katalis Pt/ SiO_2 , molekul amina terikat pada gugus silanol bebas, tidak dissociatif dan sebagian besar terikat pada silika. Kontak antara platinum dengan silika mengakibatkan sifat

adsorpsi platinum terhadap CO berubah. Pt-CO linier pada Platinum, sedangkan Pt-CO linier dan Pt-CO-Pt (jembatan) terjadi pada sistem silika-platinum-karbonmonoksida.

DAFTAR PUSTAKA

Anderson, J.B.F., Burch, R., and Cairns, J.A., 1987, *Journal of Catalysis*, 107, 351-363.

Blyholder, G., 1964, *J. Phys. Chem.*, 68, 2772.

Cant, N.W. and Little, L.H., 1965, *Can. J. Chem.* 43, 1252.

Eischens, R.P., Francis, S.A., and Pliskin, W.A., 1956, *J. Phys. Chem.*, 60, 1854.

Eischens, R.P., and Pliskin, W.A., 1958, *Advanced in Catalysis*, Vol.X,p.1, Academic Press Inc., New York.

Pliskin, W.A., and Francis, S.A., 1954, *J. Chem. Phys.*, 22, 1786.

Griffiths, D.W.L., Hallam, H.E. and Thomas, W.J., 1967, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 3361.

Lucchesi, P.J., Carter, J.L. and Yates, D.J.C., 1962, *J. Phys. Chem.*, 66, 1451.

Miller., 2000, *Method and apparatus for reducing polutants*, US Patent 6,012, 283.