

## PEMBUATAN KATALIS Pd-Ce / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DAN UJI AKTIVITAS TERHADAP OKSIDASI METANA

Ahmad Suseno<sup>1</sup>, Triyono<sup>2</sup>, Bambang Setiadji<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia, Universitas Diponegoro, Semarang

<sup>2</sup>Jurusan Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

### ABSTRACT

Effects of Ce addition on Pt/ $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts preparation and their catalytic activity on oxidation of methane have been investigated. In this study the catalysts were prepared by impregnating chloride salt solution of palladium and sulphate salt of cerium on  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. Characterization of catalysts was conducted by gas sorption method to determine surface area, pore radius and pore volume. The test of catalytic activity on oxidation of methane, was carried out in a flow reactor system at a temperature range from 350 °C to 600 °C. Products of reaction were analyzed by non-dispersive IR spectroscopy. It was observed that the surface area, pore radius and pore volume decrease with the addition of cerium. The results of oxidation process show that Pd-Ce/  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst can be used for oxidation of methane up to 90,62 % conversion.

Key words: cerium, oxidation of methane, gas sorption method.

### PENDAHULUAN

Salah satu jenis pencemaran lingkungan yang dihadapi umat manusia saat ini adalah masalah pencemaran udara akibat proses-proses industri. Gas buang yang berupa hidrokarbon ringan, CO dan NO<sub>x</sub> terbukti dapat dikendalikan dengan cara mengoksidasi dan mereduksi yaitu menggunakan katalis konverter pada sistem pembuangan gas <sup>(1)</sup>. Katalis konverter merupakan katalis heterogen yang tersusun dari pengemban dan logam aktif. Pada umumnya logam yang digunakan

terdiri atas logam-logam mulia seperti rhodium, platina dan paladium, selain mempunyai aktivitas cukup tinggi pada temperatur rendah, juga memiliki stabilitas dan daya tahan terhadap racun katalis <sup>(2)</sup>. Tingginya biaya untuk pemakaian logam-logam mulia mendorong usaha menggunakan logam-logam mulia dalam jumlah yang sedikit, tetapi aktifitas dan daya tahan katalitiknya tetap terjaga <sup>(3)</sup>. Salah satu upaya yang perlu dilakukan adalah dengan menambahkan logam promotor yang berfungsi untuk

meningkatkan kinerja katalis, diantaranya adalah cerium<sup>(4,5,6)</sup>. Penelitian ini merupakan langkah awal dalam upaya menguasai teknologi tersebut. Penelitian dimulai dengan memilih logam aktif paladium (Pd) untuk proses reaksi oksidasi metana. Pembuatan katalis pada penelitian ini dilakukan dengan metoda impregnasi. Larutan garam yang mengandung logam aktif yang bersifat katalitik yaitu paladium dan logam cerium yang berfungsi sebagai promotor diimpregnasikan pada permukaan pengemban. Pengemban yang dipakai adalah  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berbentuk serbuk. Karakteristik yang akan diteliti meliputi sifat fisik permukaan, sedangkan variabel uji katalis adalah temperatur reaksi.

#### CARA PENELITIAN

**Alat-alat** yang digunakan: timbangan listrik, pengaduk magnet, *elektrik furnace*, pemanas listrik, oven, reaktor kalsinasi dan aktivasi, alat-alat gelas laboratorium, reaktor uji aktivitas, spektrofotometer IR non-dispersive, *Gas Sorption Analyzer NOVA-1000*.

**Bahan** yang digunakan:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 98% (E.Merck), PdCl<sub>2</sub> (59% Pd) 99% (Merck Schuchardt), Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O (E.Merck), asam klorida pekat (HCl 37%), asam sulfat pekat, aquades, Gas N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> (PT Aneka Gas), Gas Metana (PT Aneka Gas), Udara tekan.

**Jalannya Penelitian** meliputi pembuatan katalis, penentuan karakter dan uji aktivitas katalis. Pembuatan

katalis dilakukan dengan membuat larutan garam paladium untuk mendapatkan konsentrasi sebesar 0,5 % dan 1 % b/b serta larutan garam cerium 5 % b/b terhadap berat pengemban. Tahap berikutnya melakukan impreg-nasi larutan garam paladium ke dalam pengemban, kemudian dikeringkan di dalam oven. Pembuatan katalis dengan penambahan cerium dilakukan hanya pada katalis 1% Pd dengan metoda impregnasi yang sama. Hasil ini dikalsinasi pada temperatur 550 °C selama 5 jam. Selanjutnya dioksidasi pada temperatur 350 °C selama 2 jam dan akhirnya direduksi dengan gas hidrogen pada temperatur 400 °C selama 1 jam.

Karakterisasi katalis dilakukan dengan adsorpsi gas nitrogen. Metoda adsorpsi gas dengan persamaan BET digunakan untuk menentukan luas permukaan, volume pori dan jejari pori. Uji aktivitas katalis dilakukan pada reaktor sistem alir yang terbuat dari bahan stainless steel. Pada penelitian ini sebagai umpan adalah metana serta udara sebagai sumber oksigen. Besarnya konsentrasi metana dan hasil konversi dianalisis dengan spektroskopi IR non-dispersif pada berbagai temperatur reaksi secara kontinyu

#### HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi dengan katalis heterogen pada dasarnya merupakan fenomena permukaan, sehingga sifat-sifat permukaan yang meliputi: luas

permukaan, volume pori, jejari pori dan distribusi ukuran pori memegang peranan penting. Selanjutnya katalis ini dikaji pengaruh-nya terhadap konsentrasi logam aktif yang berbeda serta pengaruh penambahan promotor Ce terhadap aktivitas katalitik pada oksidasi metana.

#### Sifat Permukaan

Hasil pengukuran terhadap karakter permukaan katalis diperlihatkan pada tabel 1. Hasil pengukuran di atas menunjukkan adanya perbedaan harga ke tiga karakter pada masing-masing

katalis. Perbedaan ini muncul karena komposisi dan konsentrasi logam dari sampel katalis yang berbeda. Hasil pengukuran terhadap konsentrasi logam aktif ternyata telah memperlihatkan adanya pengaruh terhadap sifat geometri pori, bahwa dengan penambahan logam aktif ke dalam pengemban dapat mengakibatkan penurunan atau bertambahnya luas permukaan spesifik, volume pori total serta rerata jejari pori, sebagaimana yang diperlihatkan pada tabel 1.

Tabel 1. Hasil penentuan sifat-sifat permukaan

| Nama Sampel                       | Luas permukaan jenis(m <sup>2</sup> /gram) | Volume total pori (cc/gram x10 <sup>-3</sup> ) | Rerata jejari pori (Angstrom) | Konst. BET |
|-----------------------------------|--|--|-------------------------------|------------|
| γ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 130,78                                     | 195,32   | 29,87                         | 96,99      |
| Pd 0,5%                           | 124,63                                     | 203,13   | 32,59                         | 69,47      |
| Pd 1,0%                           | 125,97                                     | 205,79   | 32,67                         | 92,68      |
| Pd 1,0% -<br>Ce 5%                | 110,37                                     | 164,63   | 29,83                         | 146,04     |

Penurunan luas permukaan terjadi sebagai akibat adanya logam aktif yang terdistribusi tidak hanya di permukaan luar saja (*exterior*) tetapi juga permukaan bagian dalam (*interior*) sehingga sebagian pori akan tertutupi oleh logam-logam aktif. Selain itu perlakuan panas selama proses kalsinasi memungkinkan terjadinya perubahan pada tekstur pori sebagaimana dirangkum pada tabel.2, dapat menyebabkan pori-pori membesar sehingga menurunkan total

luas permukaan. Namun demikian meningkatnya luas permukaan katalis juga dapat terjadi jika distribusi logam aktif yang ditambahkan diatas pengemban tersebar lebih merata dengan ukuran partikel yang lebih kecil. Meningkatnya ukuran pori-pori dapat dibuktikan dengan terjadinya kenaikan rerata jejari pori dari sampel katalis. Hasil penelitian yang dilakukan oleh <sup>(7,8)</sup> juga mempunyai kecenderungan yang sama meskipun dengan logam aktif yang berbeda.

Adapun bertambahnya konsentrasi logam aktif dari Pd 0,5 % wt. sampai Pd 1,0 % wt. tidak memberikan perubahan yang berarti terhadap luas permukaan dan rerata jejari pori. Tetapi katalis dengan penambahan logam cerium sebanyak 5 % wt. (Pd 1,0%-Ce 5%) dibandingkan tanpa

cerium (Pd 1,0 % ) justru mengalami penurunan luas permukaan cukup besar hingga 12,38 %, diikuti dengan menurunnya volume total pori sebesar 20,00 %. Sementara bertambah atau berkurangnya volume total pori tidak hanya ditentukan oleh luas permukaan dan rerata jejari porisaja.

Tabel 2. Distribusi (%) volume pori pada berbagai daerah ukuran pori

| Nama Sampel                              | % Volume pori pada berbagai ukuran pori (A°) |       |       |       |       |        |
|--|--|-------|-------|-------|-------|--------|
|  | < 10   | 10-20 | 20-30 | 30-40 | 40-60 | 60-200 |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,45   | 39,38 | 31,96 | 16,50 | 6,83  | 0,83   |
| Pd 0,5%                                  | 3,61   | 39,90 | 27,95 | 17,45 | 9,45  | 1,61   |
| Pd 1,0%                                  | 5,12   | 37,31 | 27,75 | 17,57 | 10,74 | 1,50   |
| Pd 1,0% -Ce 5%                           | 8,63   | 47,02 | 22,93 | 10,30 | 7,23  | 3,86   |

Perubahan sebelum dan sesudah logam aktif ditambahkan dengan konsentrasi yang berbeda dapat mengubah komposisi volume pori pada tiap-tiap daerah jejari pori seperti pada tabel 2. Adanya perubahan seperti inilah yang memberikan kontribusi besar terhadap meningkatnya atau menurunnya volume pori total dari masing-masing sampel setelah ditambahkan logam paladium atau promotor cerium. Parameter lain yang menyolok perbedaannya terdapat pada harga konstanta BET (C) seperti pada tabel .1, dimana sampel dengan penambahan logam cerium (Pd 1,0% - Ce 5%) memberikan harga C tinggi. Menurut Mikhail dan Robens <sup>(9)</sup>,

Lowell dan Shields <sup>(10)</sup>, harga konstanta BET (C) mempunyai korelasi dengan harga panas adsorpsi permukaan padatan katalis, sehingga perbedaan harga konstanta BET yang cukup besar antara katalis dengan penambahan cerium (146,04) dan tanpa penambahan (92,68) dapat memberikan petunjuk tentang adanya perbedaan tekstur permukaan kedua sampel tersebut. Secara termodinamik peristiwa adsorpsi gas pada padatan adalah bersifat eksotermis (Campbell, 1988), berarti ada panas yang dihasilkan dari peristiwa adsorpsi tersebut. Kemampuan suatu padatan untuk mengadsorpsi suatu gas atau dikenal dengan istilah panas adsorpsi,

juga dipengaruhi oleh sifat geometri pori meliputi luas permukaan yang tersedia, volume pori dan jejari pori. Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa penambahan logam cerium berpengaruh terhadap tekstur permukaan katalis sehingga energi adsorpsi permukaan juga akan berubah.

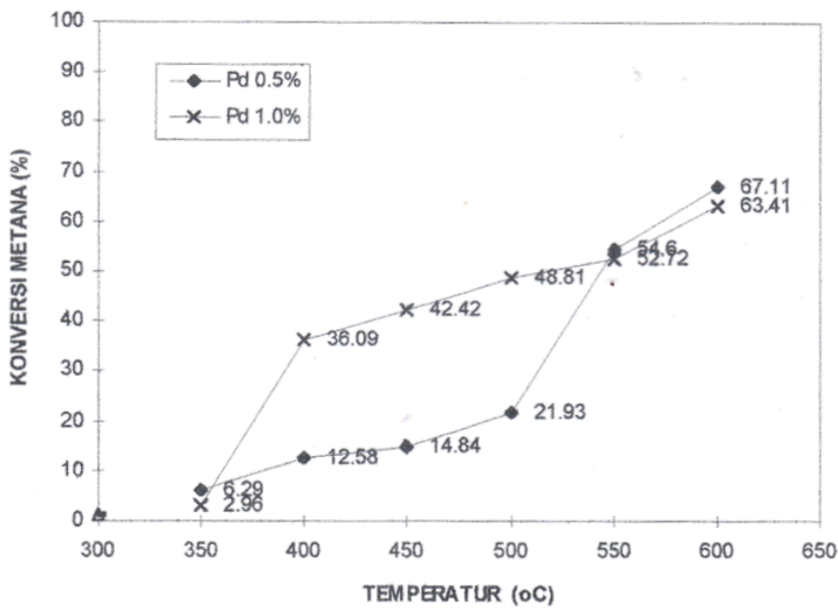
**Uji Aktivitas Katalis**

Maksud dari aktivitas dalam penelitian ini ialah suatu parameter yang menyatakan seberapa besar

katalis dapat mengubah (mengkonversi) senyawa umpan menjadi senyawa hasil reaksi.

**Pengaruh konsentrasi logam aktif**

Penambahan konsentrasi logam aktif ke dalam pengemban tentunya mempunyai maksud untuk meningkatkan jumlah situs aktif pada padatan katalis <sup>(11)</sup>, sehingga luas permukaan dan ukuran pori pengemban sebagai tempat logam aktif tersebut menjadi parameter yang penting.



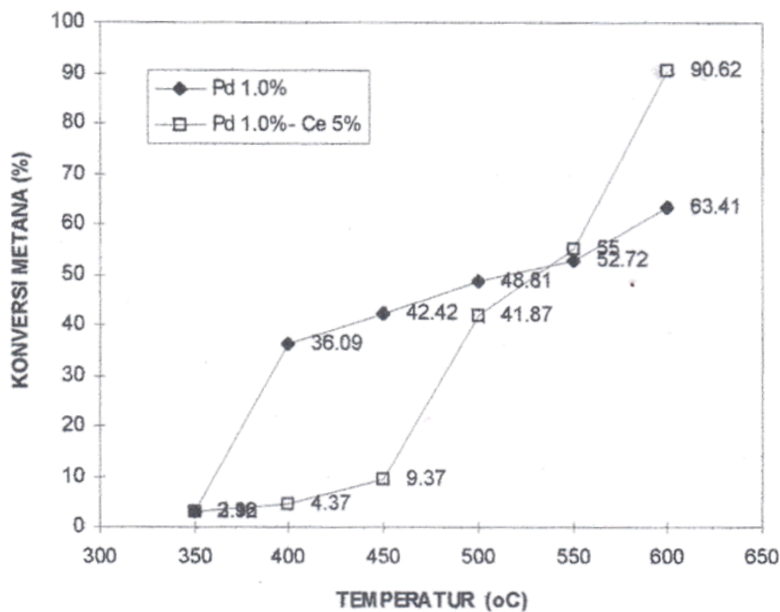
Gambar 1. Grafik pengaruh konsentrasi logam paladium terhadap konversi pada berbagai temperatur

Hasil pengukuran dengan jumlah konsentrasi logam aktif yang berbeda tentunya akan memberikan pengaruh tertentu terhadap sifat geometri pori sebagaimana yang diperlihatkan pada

tabel 1. Hasil kajian pengaruh konsentrasi logam Pd terhadap aktivitas oksidasi metana disajikan pada gambar.1, dimana aktivitas sangat dipengaruhi oleh kondisi

temperatur reaksi dan konsentrasi logam dalam katalis. Aktivitas katalitik dengan senyawa umpan metana terlihat pada katalis Pd 1,0% memberikan aktivitas lebih baik dibandingkan katalis Pd 0,5% pada temperatur reaksi dibawah 550 °C. Meningkatnya aktivitas seiring dengan meningkatnya konsentrasi logam Pd secara teoritik disebabkan oleh bertambahnya jumlah situs aktif dalam katalis. Tetapi pada reaksi di atas temperatur 550 °C terjadi penurunan aktivitas untuk katalis Pd 1,0%. Jika

dianalisis dari parameter luas permukaan dan jejari pori antara katalis Pd 1,0% dan katalis Pd 0,5% tidak jauh berbeda (tabel.1) walaupun konsentrasi logam aktifnya jauh berbeda. Hal ini menunjukkan bahwa impregnasi pada katalis Pd 1,0% tidak terdistribusi dengan baik dibanding katalis Pd 0,5%, dengan kata lain telah terjadi penumpukan logam aktif pada katalis Pd 1,0% sehingga memungkinkan proses sintering berlangsung lebih mudah khususnya pada reaksi temperatur tinggi



Gambar 2. Grafik pengaruh cerium pada katalis paladium terhadap konversi pada berbagai temperatur

Hasil karakterisasi pada tabel.1 juga memperlihatkan bahwa penambahan konsentrasi logam aktif dapat memperbesar luas permukaan dan berkurangnya rerata jejari pori diduga

disebabkan oleh terdispersinya logam aktif yang semakin banyak pada permukaan pori-pori katalis. Hasil penelitian yang dilakukan oleh<sup>(3,12,13,14)</sup>

me-nunjukkan kecenderungan yang sama dengan hasil penelitian ini.

#### **Faktor penambahan logam cerium**

Hasil uji katalitik memperlihatkan adanya aktivitas yang meningkat cukup besar untuk katalis dengan cerium (Pd 1,0% -Ce 5%) dibanding tanpa cerium (Pd 1,0%), khususnya pada daerah temperatur 550°C - 600°C seperti pada gambar 2.

Hasil ini juga menunjukkan bahwa aktivitas katalitik dapat ditingkatkan pada konsentrasi logam aktif yang tetap. Meningkatkan konsentrasi logam aktif tidak selalu diikuti dengan aktivitas yang lebih tinggi, sebab hasil penelitian terdahulu yang dilakukan oleh <sup>(15)</sup> menunjukkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi logam aktif justru mempercepat terjadinya deaktivasi permukaan logam khususnya pada reaksi-reaksi dengan senyawa umpan hidrokarbon. Meningkatnya aktivitas katalitik dengan penambahan cerium dapat pula difahami telah terjadi interaksi sinergis antara cerium dan paladium sebagai

katalis oksidasi metana sehingga kemampuan katalitiknya meningkat dan hal ini sesuai dengan hasil penelitian <sup>(6)</sup> yang ditandai dengan meningkatnya kemampuan mengkemisorpsi hidrogen (*hidrogen uptake*). Hasil karakterisasi juga menunjukkan adanya penurunan luas permukaan, volume pori dan jejari pori tabel.1 akibat penambahan cerium yang diduga telah menyebabkan tertutupnya pada sebagian pori oleh dispersi logam yang lebih meningkat, sehingga penurunan tersebut terjadi.

#### **Kesimpulan**

Dari hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan :

1. Paladium sebagai logam aktif dan Cerium sebagai material promotor dapat didisipasikan pada  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan metoda impregnasi.
2. Katalis dengan penambahan cerium pada katalis Pd/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memiliki kinerja terbaik pada reaksi oksidasi metana dan mampu meng-konversi hingga 90,62 % pada suhu 600 °C.

Williamson, V.B., Summer, J.C. and Scaparo, J.A., 1992, *Automotive Catalyst Strategies for Future Emmision systems*, Allied-Signal Automotive Catalyst Co, Tulsa, Oklahoma

Bell, A.T., 1987, Supports and Metal-Support Interaction, in Hegedus, L.L.(ed), *Catalyst Design : Progress and Perspectives*, John Wiley & Sons, Inc, New York

#### **DAFTAR PUSTAKA**

Campbell, I.M., 1988, *Catalysis at Surfaces*, Chapman and Hall, London.

Taylor, K.C., 1984, *Automobile Catalytic Converters*, General Motors Research laboratories Warren, Michigan, hal 138-144.

- Harrison, B., Diwell, A.F. and Hallett, C., Promoting Platinum Metals by Ceria, *Platinum Metal Rev.*, 1988, 32, (2)
- Nunan, J.G., Silver, R.G. and Bredley, S.A., 1992, Effect of Ce on Performance and Physicochemical Properties of Pt-Containing Automotive Emission Control
- Catalysts, in *Catalytic Control of Air Pollution*, Crucq, A., Eds, Elsevier: New York, Vol. , page 83-86
- Anwar, C., Holisoh dan Witono, H., 1996, *Impregnasi dan Sifat Permukaan Katalis Ni-Mo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Lembaran publikasi Lemigas, Vol.30, no. 3, PPTM, Jakarta
- Kirszensztejn, P., Foltynowicz, Z. and Wachowski, L., 1991, Peculiar Pore Structure of Coke Coating Formed on Pt-Sn/ $\gamma$ -Alumina Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2276-2279
- Mikhail, R.S. and Robens, E., 1983, *Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surface*, John Wiley and Sons, New York.
- Lowell, S. and Shields, J.E., 1984, *Powder Surface Area and Porosity*, Second edition, Chapman and Hall, New York.
- Thomas, J.M. and Lambert, R.M., 1980, *Characterisation of Catalysts*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester
- Bahri, S., 1995, *Pengaruh Kandungan Logam Pt dan Temperatur Kalsinasi dalam Pembuatan Katalisator Pt/ $\gamma$ -Alumina terhadap Aktifitas Katalitik Reaksi Dehidrogenasi Sikloheksana*, Tesis Pasca sarjana UGM, Yogyakarta.
- Salim, A., 1995, *Modifikasi Zeolit Alam sebagai Pengembangan Platinum untuk Katalis Oksidasi Langsung n-Pentana*, Tesis Pasca Sarjana UGM, Yogyakarta.
- Joharmawan, R., 1997, *Pembuatan, Karakterisasi dan Uji Aktivitas Pt-Zeolit dan Pd-Zeolit sebagai Katalis Oksidasi Hidrokarbon Ringan*, Tesis Pasca Sarjana UGM, Yogyakarta.
- Beltramini, J.N. and Datta, R., 1991, Coke Deposition on Naphta Reforming Catalysts : Influence of The Hydrocarbon Feed, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 44, No. 2, 345-348.