

## SINTESES DAN KARAKTERISASI KATALIS Pd/Ce/ ZEOLIT

Taslimah<sup>1)</sup>, Tono Eko Prayitno<sup>2)</sup>, Damin Sumardjo<sup>3)</sup>, Chairil Anwar<sup>4)</sup>.

<sup>1,2,3)</sup> Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro

<sup>4)</sup> Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi "LEMIGAS"

### ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis katalis Pd/Ce/Zeolit, sintesis dilakukan dengan cara impregnasi larutan garam palladium dan serium pada zeolit, kalsinasi dilakukan pada suhu 600°C dengan dialiri N<sub>2</sub> selama 4 jam kemudian O<sub>2</sub> selama 1 jam selanjutnya direduksi dengan H<sub>2</sub> pada 900°C selama 5 jam. Karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan difraktometer sinar-X dan uji katalitik dilakukan terhadap umpan gas CO, banyaknya CO yang terkonversi ditentukan dengan kromatografi gas. Disimpulkan bahwa spesies logam yang terbentuk adalah Pd(0), PdO, PdO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Katalis Pd/Ce/zeolit pada konsentrasi Ce 3% adalah yang terbaik mempunyai ukuran partikel PdO/ Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 279,09/263,69 dengan kemampuan konversi terhadap gas CO 78,789% pada suhu 700°C.

**Kata kunci:** Katalis, impregnasi, kalsinasi

## SYNTHESIS AND CHARACTERISAZION Pd/Ce/ZEOLITE CATALYST

### ABSTRACT

Synthesis and caracterization Pd/Ce/Zeolit catalyst has been done, Synthesis was carried out by reimpregnation palladium and serium salts solution in to zeolite, the product was calcinated at 600°C in N<sub>2</sub> atmosfer for four hours and then O<sub>2</sub> for one hours, then reducted by H<sub>2</sub> at 900°C for five hours. The product was characterize by using X-ray difractometer, the catalytic test to CO gas, it convertion power determinated by gas chromatografi. It was concluded that metal spesies formed were Pd(0), PdO, PdO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Pd/Ce/Zeolite by Ce 3% is the best catalyst, it has PdO/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle size 279.09/263.69 by conversion power to CO gas 78.789% at 700°C.

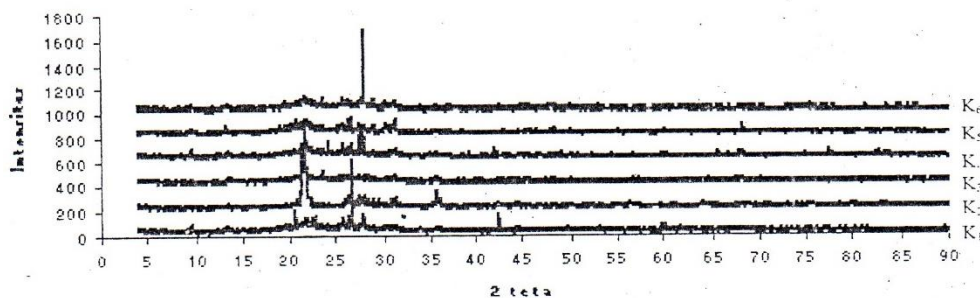
**Key word:** catalyst, impregnation, calsination.

### PENDAHULUAN

Polutan gas buang dari kendaraan bermotor antara lain adalah gas karbon monoksida (CO), oksida nitrogen (NO<sub>x</sub>) dan hidrokarbon (HC) yang keberadaannya dilingkungan tidak diharapkan karena sifatnya yang toksik, karenanya perlu adanya upaya untuk meminimalkan keberadaan gas-gas tersebut di lingkungan.

Gas CO dapat diubah menjadi gas CO<sub>2</sub> yang tidak berbahaya dengan cara oksidasi, namun oksidasi CO pada kondisi normal agak lambat. Perubahan dari CO menjadi CO<sub>2</sub> dapat dipercepat dengan menggunakan katalis logam transisi seperti platina, paladium atau phodium (Coulstone, *et.al*, 1992). Penggunaan palladium (Pd) secara langsung sebagai katalis kadang-

kadang tidak efektif, hal ini dikarenakan terjadinya penumpukan partikel-partikel sehingga ada bagian-bagian yang tertutupi akibatnya luas permukaan tidak maksimal dan interaksi yang terjadi tidak optimal. Untuk meningkatkan efektifitas penggunaan katalis dapat dilakukan dengan menggunakan media untuk mendispersikan logam agar luas permukaan katalis meningkat, dengan demikian dapat diharapkan interaksi yang terjadi dapat lebih banyak antara reaktan dan katalis. Bahan sebagai media pendispersi katalis logam umumnya digunakan oksida-oksida atau dapat juga berupa silikat (Cordatos, *et.al.*, 1996; Monteiro, *et.al.*, 1995). Zeolit alam merupakan salah satu jenis mineral yang tersusun dari silikat dan aluminat yang mempunyai stabilitas termal cukup baik pada suhu tinggi.



Gambar 1. Difraktogram Katalis K<sub>1</sub>-K<sub>6</sub>

Berdasarkan sifat tersebut diperkirakan zeolit dapat berperan sebagai media pendispersi logam Pd sebagai katalis untuk mengkonversi gas CO menjadi CO<sub>2</sub>.

### METODA PENELITIAN.

Preparasi katalis Pd/Ce/Zeolit terdiri dari dua tahap:

**Tahap Pertama:** Zeolit termodifikasi (20 g) direndam dalam 17 mL larutan garam PdCl<sub>2</sub> (59%) selama 40,5 jam pada suhu kamar dan dikeringkan pada 120°C selama 6,5 jam, sampel dikalsinasi pada suhu 600°C dengan dialiri gas N<sub>2</sub> selama 4 jam dan dialiri gas O<sub>2</sub> selama 1 jam dengan laju alir gas 10 mL/menit. Sampel yang diperoleh direndam dalam larutan garam Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O dengan variasi konsentrasi 3%, 5% dan 7% selama 40,5 jam kemudian dikeringkan pada 120°C selama 6,5 jam selanjutnya dikalsinasi kembali kemudian direduksi dengan gas H<sub>2</sub> pada 900°C selama 5 jam dengan laju alir yang sama

**Tahap Kedua:** Karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan difraktometer sinar-X, uji katalitik dilakukan dengan menggunakan umpan gas CO dan udara tekan sebagai sumber O<sub>2</sub> dengan laju alir 20 dan 10 ml/menit selama 10 menit pada suhu 300, 400 dan 700°C, banyaknya gas CO yang terkonversi ditentukan dengan kromatografi gas.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Zeolit yang digunakan sebagai bahan pendukung logam preparasi katalis Pd/Ce/Zeolit adalah zeolit alam yang telah dimodifikasi dengan perlakuan asam dan perlakuan hidrotermal

dengan TBABr. Dispersi logam pada bahan pendukung dilakukan secara bertahap agar dispersi logam mencapai optimal dan kalsinasi juga dilakukan bertahap agar logam yang telah terdispersi berubah menjadi bentuk oksidanya sehingga pada tahap dispersi berikutnya logam yang telah masuk tidak terlepas kembali ke dalam larutan.

Karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan difraktometer sinar-X untuk menentukan keberadaan spesies logam dalam katalis (Cullity, 1978; Monteiro, *et.al*, 1995), difraktogram disajikan pada gambar 1.

Dengan membandingkan harga d dari puncak-puncak difraktogram dengan harga d standar dari JCPDS, spesies logam palladium dan serium yang ada adalah sebagai berikut:

Tabel 1. Spesies logam yang terbentuk pada katalis

Identitas sampel	Bentuk spesies logam		
	Paladium	Serium	
Pd/Ce	K <sub>1</sub>	PdO, PdO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	K <sub>2</sub>	PdO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	K <sub>3</sub>	PdO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ce/Pd	K <sub>4</sub>	PdO, PdO <sub>2</sub> , Pd	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ce <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
	K <sub>5</sub>	PdO, Pd	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ce <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
	K <sub>6</sub>	PdO, Pd	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Katalis Pd/Ce adalah katalis dengan urutan pendispersian logam Pd kemudian Ce. Logam Pd dan Ce didispersikan dalam bentuk larutan garam kloridanya, pada proses kalsinasi logam Pd akan berubah menjadi bentuk oksidanya (PdO), pada kalsinasi berikutnya terbentuk PdO<sub>2</sub> sebagai oksida utamanya dan oksida dari serium

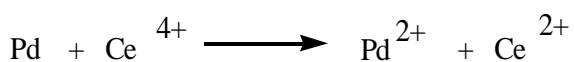
(CeO<sub>2</sub>) tetapi karena diikuti reduksi oksida cerium dan palladium akan mengalami perubahan menjadi Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan PdO. Pada konsentrasi garam serium 3% spesies logam PdO<sub>2</sub> yang ada tidak dapat tereduksi seluruhnya sehingga masih didapatkan spesies PdO<sub>2</sub>.

Pada katalis Ce/Pd logam Ce didispersikan lebih dulu dihasilkan Pd (0) dan Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub> di samping PdO, PdO<sub>2</sub> dan Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Terbentuknya spesies Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub> diduga karena pada kalsinasi terbentuk Ce (IV) atau terbentuknya CeO<sub>2</sub> dengan diikuti reduksi, pada saat reduksi belum sempurna terjadi agregasi atau penggabungan molekul-molekul CeO<sub>2</sub> dengan hasil reduksi membentuk agregat Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub> yang cukup stabil, agregat Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub> merupakan gabungan dari 4 mol CeO<sub>2</sub> dan 1 mol Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Spesies Pd (0) dihasilkan pada semua tipe katalis Ce/Pd hal ini kemungkinannya disebabkan karena Pd (II) didispersikan setelah serium hanya mengalami satu tahap kalsinasi diduga spesies oksida yang terbentuk utamanya PdO sehingga pada proses reduksi dihasilkan Pd (0)

Jika dilihat dari harga potensial standar reduksi palladium 0,907 V sedang untuk serium 1,700 V, maka Ce<sup>4+</sup> akan lebih mudah mengalami reduksi dibanding Pd<sup>2+</sup> maka jika kedua logam tersebut berinteraksi akan terjadi reaksi redoks berikut:



Pada proses reduksi palladium mulai tereduksi pada suhu sekitar 170°C oleh adanya hydrogen menjadi Pd (0), selanjutnya terjadi interaksi dengan Ce (IV) teroksidasi lagi menjadi PdO, pemanasan lanjut hingga 900°C diduga akan mempercepat reaksi redoks antara Pd (0) dengan Ce (IV) (Cordatos, et.al, 1996; Gasser, 1985).



adanya interaksi Pd(0) dengan Ce<sup>4+</sup> akan mengakibatkan reduksi serium semakin mudah dan sebaliknya reduksi PdO berkurang.

Penentuan ukuran spesies logam dalam katalis dilakukan berdasarkan pengukuran dengan

difraktometer sinar-X menggunakan persamaan Scherrer (Cullity, 1978), diperoleh hasil sebagai berikut:

Tabel 2. Ukuran Partikel spesies logam

Identitas sampel	Ukuran spesies logam (nm)	
	PdO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pd/Ce	K <sub>1</sub>	279,09
	K <sub>2</sub>	373,28
	K <sub>3</sub>	156,71
Ce/Pd	K <sub>4</sub>	369,98
	K <sub>5</sub>	268,81
	K <sub>6</sub>	304,99

Spesies logam yang ditentukan ukurannya hanya PdO dan Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karena oksida-oksida tersebut yang ada pada setiap tipe katalis yang dibuat. Pada katalis Pd/Ce variasi konsentrasi garam serium tidak memberikan pola kecenderungan yang tertentu pada ukuran partikel oksida logam yang ditentukan tetapi pada katalis Ce/Pd variasi konsentrasi serium menghasilkan ukuran partikel yang relatif seragam hal ini menunjukkan bahwa distribusi serium dalam zeolit hampir merata sehingga distribusi Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hampir seragam sedangkan ukuran dari PdO perbedaannya cukup signifikan hal ini menunjukkan distribusi palladium tidak merata dan kemungkinan sintering yang terjadi juga tidak sama. Sintering dapat terjadi setelah reduksi di mana partikel oksida yang sejenis saling bertumpuk sehingga membentuk agregat yang ukurannya lebih besar akibatnya luas permukaannya menjadi relatif lebih kecil bila dibandingkan oksida logam tersebar merata.

Pada konsentrasi garam serium encer ukuran partikel PdO dan Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> baik pada katalis Pd/Ce maupun katalis Ce/Pd hampir sama dibandingkan pada konsentrasi garam yang lebih tinggi, hal ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi garam 3% distribusi serium maupun palladium dalam zeolit praktis merata dan menghasilkan ukuran partikel yang hampir sama. Dilihat dari besarnya ukuran partikel PdO dan Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada katalis Pd/Ce lebih kecil

dibanding ukuran partikel PdO dan Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada katalis Ce/Pd maka katalis yang paling baik adalah katalis Pd/Ce pada konsentrasi serium 3%, karena ukurannya paling kecil dan ukuran partikel PdO dan Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hampir sama karena dengan ukuran partikel yang kecil akan memberikan luas permukaan yang besar sehingga pada aplikasinya diharapkan dapat terjadi kontak yang lebih banyak dengan reaktan. Uji katalitik katalis dilakukan terhadap umpan gas CO dan udara tekan sebagai sumber O<sub>2</sub> dengan variasi suhu diperoleh hasil sebagai berikut (Cordatos, 1996; Coulstone, 1992).

Tabel 3. Tingkat Konversi katalis terhadap gas CO

Tipe katalis		% Pengurangan CO pada Suhu		
		300 °C	500 °C	700 °C
Pd/Ce	K <sub>1</sub>	37,978	47,71	78,789
	K <sub>2</sub>	1,283	10,725	17,929
	K <sub>3</sub>	0,992	3,617	5,200
Ce/Pd	K <sub>4</sub>	0,365	1,211	2,570
	K <sub>5</sub>	0,147	1,510	4,068
	K <sub>6</sub>	0,404	0,806	0,811

Dari tabel di atas terlihat tidak ada pola kecenderungan tertentu dari% pengurangan gas CO dalam kaitannya dengan ukuran partikel katalis, hal ini kemungkinan disebabkan karena terjadinya sintering menyebabkan luas permukaan efektif dari katalis menjadi lebih kecil sehingga interaksi dengan reaktan tidak optimal. Interaksi yang terjadi diperkirakan gas CO mula-mula terserap pada permukaan logam aktif dari permukaan logam Pd oksigen yang dialirkan akan akan terserap melalui permukaan serium megalami disosiasi selanjutnya berinteraksi dengan CO yang terserap menghasilkan CO<sub>2</sub> (Coulstone, *et. al.*, 1992; Gasser, *et.al.*, 1985).

Secara umum kenaikan suhu reaksi meningkatkan% pengurangan CO, hal ini sesuai bahwa kenaikan suhu akan mempercepat CO teroksidasi menjadi CO<sub>2</sub> sehingga pada waktu yang sama maka pada suhu yang tinggi akan lebih banyak CO yang diubah menjadi CO<sub>2</sub>.

Dari semua katalis yang diuji katalis Pd/Ce dengan konsentrasi garam serium 3% dengan ukuran partikel Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terkecil, maka suplai oksigen dapat lebih optimal memberikan% konversi CO menjadi CO<sub>2</sub> yang paling besar, konversi tertinggi yakni 78,789% dicapai pada suhu 700°C.

### KESIMPULAN

1. Spesies logam yang terbentuk adalah Pd (0), PdO, PdO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Ce<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.
2. Katalis Pd/Ce/Zeolit dengan konsentrasi garam Ce 3% adalah yang terbaik dengan ukuran partikel PdO/ Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 279,09/263,69 dan kemampuan konversi gas CO 78,789% pada suhu 700°C.

### DAFTAR PUSTAKA

- Cordatos, H. and R.J. Gorte, 1996, CO, NO, and H<sub>2</sub> Adsorption on Ceria Supported Pd, *J. Catal*, 159, 112.
- Coulstone, George W, and Gary L. Haller, 1992, Kinetics and Mechanism of Carbon Monoxide Oxidation on Platinum, Palladium, and Rhodium Foils, *J. American Chemical Society*.
- Cullity, B.D., 1978, *Element of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, London.
- Gasser, R.P.H, 1985, *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*.
- Monteiro, R.S, Fabio Bellot Noronha, Lidia Chaloub Dieguez and Martin Scmal, 1995, Characterization of Pd-CeO<sub>2</sub> Interaction on Alumina Support and Hydrogenation of 1,3-Butadiene, *Appl. Catal. A: General.*, 131,89