

# Oksidasi Katalitik Karbon Monoksida pada Katalis Pt-Zeolit Alam Berpromotor Serium

Chairil Anwar<sup>1)</sup> dan Maizar Rahman<sup>2)</sup>

Peneliti Madya<sup>1)</sup>, Peneliti Utama<sup>2)</sup> pada Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi "LEMIGAS"  
Jl. Ciledug Raya Kav. 109, Cipulir, Kebayoran Lama, Jakarta Selatan 12230, Indonesia  
Tromol Pos : 6022/KBYB-Jakarta 12120, Telepon : 62-21-7394422, Faksimile : 62-21-7246150  
Teregistrasi 1 Tanggal 2 Agustus 2011; Diterima setelah perbaikan tanggal 15 Agustus 2011  
Disetujui terbit tanggal: 26 Agustus 2011

## S A R I

Oksidasi katalitik karbon monoksida dilakukan menggunakan katalis yang dipreparasi dari platina (Pt) sebagai logam aktif, promotor logam serium (Ce) dan berpenyangga zeolit alam. Preparasi katalis dilakukan dengan metode impregnasi basah secara bertahap dengan variasi konsentrasi Ce dan urutan impregnasi Ce. Prekursor katalis kemudian dikalsinasi, direduksi dan dikarakterisasi. Hasil karakterisasi menggunakan difraktometer sinar-x menunjukkan adanya perbedaan ukuran partikel dan ragam spesies logam Pt. Aktivitas katalitik pada oksidasi karbon monoksida memberikan hasil konversi terbaik sebesar 99,63% pada temperatur 700°C.

**Kata kunci:** katalis, impregnasi, karakterisasi, aktivitas, oksidasi.

## ABSTRACT

*Catalytic oxidation of carbon monoxide which is applied on the catalyst prepared using platinum (Pt) as an active metal, metal promoter cerium (Ce) and and supported on natural zeolit. Catalyst preparation by gradually wet impregnation method with the variation of Ce concentration and Ce impregnation sequence. Catalyst precursor in the next step and then calcined, reduced and characterized. The characterization results using x-ray diffraction shows the differences in particle size and variety of metal species of Pt. Catalytic activity in oxidation of carbon monoxide showed the best performance of 99.63% at the test temperature of 700 °C.*

**Key words:** catalyst, wet reimpregnation, characterization, activity.

## I. PENDAHULUAN

Pencemaran udara dan pencemaran lingkungan pada umumnya sudah merupakan *issue* global. Sebagian besar pencemar udara sekitar 75% berasal dari gas buang hasil pembakaran tidak sempurna bahan bakar fosil dalam mesin pada sistem transportasi. Pembakaran ini menghasilkan karbon monoksida (CO), nitrogen oksida (NO<sub>x</sub>), sulfur oksida (SO<sub>x</sub>) dan berbagai hidrokarbon (HC), karbon monoksida (CO) merupakan sumber polusi dengan komposisi terbesar yang mencapai 60%<sup>[1]</sup>. Upaya penanganan untuk mengurangi polutan tersebut telah dilakukan antara lain dengan memperbaiki sistem mesin, penggunaan bahan bakar ramah lingkungan dan penggunaan katalis heterogen berbasis lingkungan.

<sup>[1]</sup> Katalis berfungsi untuk menyempurnakan hasil pembakaran<sup>[1,2]</sup> dan dikenal sebagai katalis konverter. Katalis ini selektif dalam memperbaiki kualitas udara antara lain terhadap polutan CO dan senyawa-senyawa organik volatil (hidrokarbon)<sup>[3,4]</sup>.

Katalis heterogen untuk sistem logam penyangga pada umumnya menggunakan logam-logam transisi. Logam ini memiliki elektron orbital d yang tidak berpasangan sehingga dapat menghasilkan satu atau lebih valensi bebas. Reaktan akan teradsorpsi secara spesifik pada orbital tersebut sehingga terjadi reaksi yang diharapkan. Oksidasi CO hanya aktif pada temperatur di atas 150°C sedangkan konversi 50% dicapai setelah temperatur 350°C. Katalis oksidasi CO harus memiliki kemampuan adsorpsi CO dan O<sub>2</sub>, reaksi oksidasi akan melibatkan adsorpsi atom O<sub>2</sub> pada

permukaan katalis. Dengan demikian kemampuan logam aktif untuk mengadsorpsi dan mendisosiasi  $O_2$  menjadi syarat utama bagi berlangsungnya reaksi oksidasi. Berdasarkan penelitian terdahulu logam Pt dan Pd banyak digunakan sebagai katalis oksidasi yang terbukti tahan lama untuk pemakaian gas buang kendaraan bermotor<sup>[5]</sup>. Untuk lebih efektif, biasanya digunakan penyangga  $\gamma$ -alumina atau zeolit yang dikombinasikan dengan stabilisator seperti  $CeO_2$ . Stabilisator akan meningkatkan stabilitas alumina terhadap temperatur<sup>[3]</sup> dan meminimalkan penggunaan logam aktif<sup>[2,6]</sup>. Platina (Pt) merupakan salah satu logam transisi yang memiliki aktivitas yang tinggi dan selektivitas yang unik, sehingga banyak digunakan sebagai katalis. selektivitas logam Pt bergantung pada ukuran kristal sehingga dengan penempatannya pada penyangga berpori diperlukan untuk mendapatkan dispersi yang tinggi. Fraksi atom platina dengan demikian dapat bereaksi dengan reaktan semaksimal mungkin<sup>[7-9]</sup>. Zeolit merupakan salah satu padatan berpori dengan luas permukaan yang besar dan dapat digunakan sebagai penyangga diantaranya penyangga logam Zn dan Cu untuk reaksi oksidasi<sup>[10]</sup>. Zeolit alam digunakan sebagai penyangga diharapkan mampu menunjang kestabilan termal dari katalis.

Katalis yang telah ada memiliki keterbatasan pada tingginya kandungan logam aktif dan aktivitas pada temperatur yang terlalu tinggi, sehingga mendorong usaha perbaikan katalis<sup>[4-5]</sup>. Usaha untuk meningkatkan aktivitas katalis dilakukan pada penelitian ini yaitu dengan menambahkan promotor serium (Ce). Beberapa hasil eksperimen menunjukkan bahwa penambahan Ce pada katalis logam berpenyangga menyebabkan efek sinergis yang berpengaruh pada dispersi permukaan logam aktif dan sifat katalitiknya<sup>[2,6]</sup>. Selain promotor, proses preparasi seperti: metode impregnasi, kalsinasi dan reduksi sangat menentukan aktivitas katalis yang dihasilkan<sup>[10]</sup>. Penerapan katalis oksidasi Pt/ $Al_2O_3$ / $CeO_2$  untuk mengurangi kadar CO dalam model campuran gas kaya  $H_2$  oleh Görke<sup>[11]</sup> menunjukkan, pada suhu antara  $120^\circ C$  dan  $260^\circ C$  dan rasio  $CO:O_2$  lebih kecil dari 0,7 konversi CO mencapai hingga 98% sedangkan selektivitas untuk  $CO_2$  sebesar 20%-35%. Pada penelitian ini dikembangkan sistem katalis untuk mengoksidasi CO yaitu sistem katalis heterogen berpenyangga zeolit alam. Metode impregnasi bertahap pada penelitian ini diharapkan

dapat menghasilkan dispersi dan ukuran partikel dari logam aktif yang baik sehingga dapat meningkatkan aktivitas katalis.

## II. METODOLOGI PENELITIAN

### A. Bahan Kimia

Bahan yang digunakan meliputi zeolit alam,  $Ce(SO_4)_2 \cdot H_2O$  Merck 1.02274 p.a.,  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (37,7 % Pt) Merck-Scuchardt p.a., HCl 2 M Merck p.a., akuabides, pH meter, udara tekan, gas  $N_2$  (PT. BOC Gases Indonesia), gas  $H_2$  HP Grade (PT. BOC Gases Indonesia), gas CO (PT. BOC Gases Indonesia).

### B. Alat-Alat Penelitian

Alat yang digunakan meliputi alat-alat gelas, timbangan analitik Mettler Toledo AB-204, oven Memmert, furnace 6000 Thermolyne, reaktor kalsinasi-reduksi, reaktor uji aktivitas, difraktometer sinar-X, kromatografi gas.

### C. Preparasi Katalis

Preparasi katalis dilakukan dengan metode impregnasi basah secara bertahap. Pada tahap pertama 20 gram zeolit direndam dalam garam I selama 24 jam pada temperatur kamar, kemudian dikeringkan pada temperatur  $120^\circ C$  dan selanjutnya dikalsinasi pada temperatur  $500^\circ C$  dengan gas  $N_2$  selama 4 jam dan udara tekan 1 jam. Tahap kedua yaitu hasil pada tahap I direndam dalam larutan garam II selama 24 jam pada temperatur kamar, kemudian dikeringkan pada temperatur  $120^\circ C$ . Hasil tahap I dan II dikalsinasi pada temperatur  $500^\circ C$  dengan mengalirkan gas  $N_2$  selama 4 jam dan udara tekan selama 1 jam. Selanjutnya katalis direduksi dengan gas  $H_2$  pada temperatur  $400^\circ C$  selama 3 jam. Preparasi di atas adalah untuk preparasi I. Untuk

**Tabel 1**  
**Preparasi dan Identitas Katalis**

Kondisi	Preparasi I	Preparasi II
Prosedur	$Ce_1-Pt$ ( $K_1$ )	$Pt-Ce_1$ ( $K_4$ )
	$Ce_2-Pt$ ( $K_2$ )	$Pt-Ce_2$ ( $K_5$ )
	$Ce_3-Pt$ ( $K_3$ )	$Pt-Ce_3$ ( $K_6$ )
Konsentrasi garam Pt (garam II)	0,1%	0,1%
Konsentrasi garam Ce (garam I)	5%	5%
	10%	10%
	15%	15%

preparasi II, impregnasi garam II dilakukan pada tahap pertama.

#### D. Karakterisasi Katalis

Karakter katalis ditentukan dengan difraktometer sinar-x berperangkat lunak Automatic Powder Diffraction (APD). Kondisi operasi 40 kV dan 30 mA menggunakan radiasi  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ ) dengan interval pencatatan  $0,02^\circ 2\theta / 0,25$  detik. Data dari difraksi sinar-x diolah lebih lanjut untuk menentukan: identifikasi komponen logam, ukuran partikel logam platina.

#### E. Aktivitas Oksidasi Katalitik

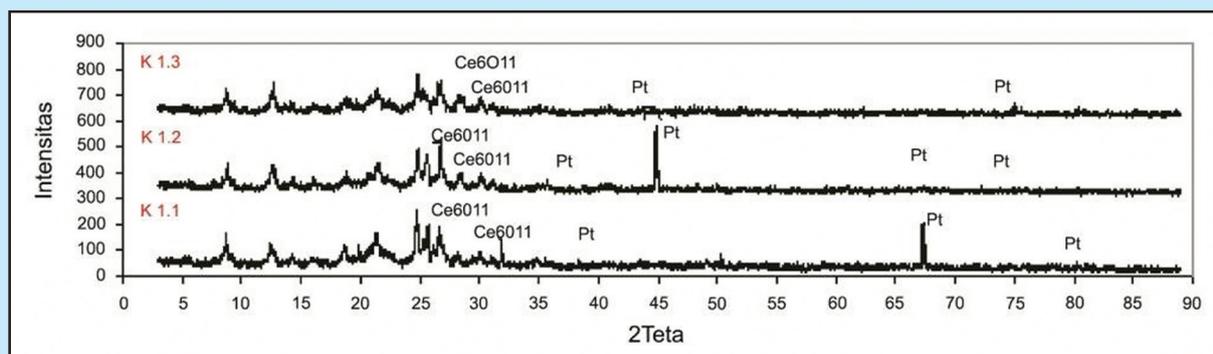
Uji aktivitas katalitik dilakukan dengan mengalirkan gas CO (20 mL/menit) dan udara tekan (10 mL/menit) ke dalam reaktor uji aktivitas yang berisi 5 gram sampel katalis pada temperatur 300, 500, 700°C. Hasil konversi didasarkan pada pengurangan CO yang dianalisis dengan kromatografi gas Varian 3700.

### III. HASIL DAN PEMBAHASAN

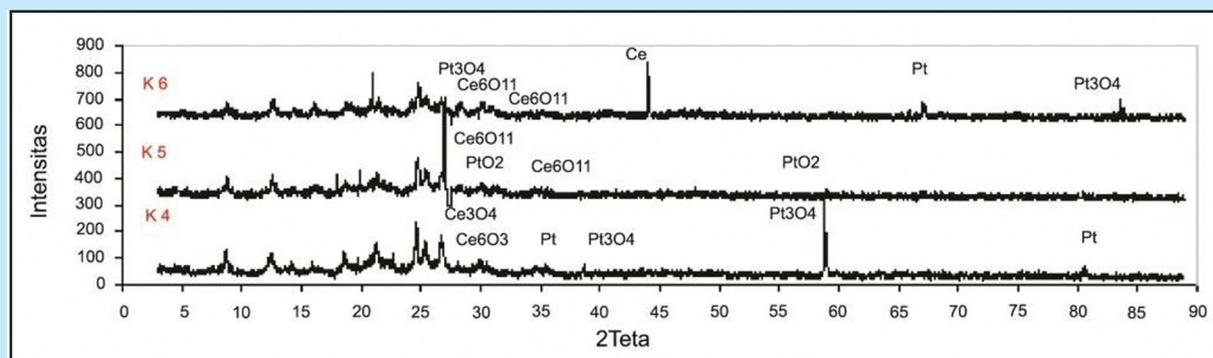
#### A. Analisis Spesies Logam

Preparasi katalis yang dilakukan dengan metode impregnasi basah secara bertahap bertujuan mendispersikan garam logam ke penyangga zeolit. Pada proses preparasi katalis dilakukan kalsinasi agar terjadi dekomposisi garam logam supaya terbentuk spesies oksida logam sehingga diperoleh katalis PtO/zeolit atau CeO/zeolit, sedangkan reduksi bertujuan membentuk spesies logam aktif<sup>[12]</sup>. Analisis terhadap difraktogram sinar-x katalis digunakan untuk melihat keberhasilan impregnasi pada preparasi katalis. Keberadaan spesies logam Pt dan Ce pada zeolit dengan metode impregnasi basah secara bertahap diketahui secara kualitatif dari nilai d spesifik yang dimiliki logam Pt dan Ce pada sudut  $2\theta$  tertentu.

Gambar 1 merupakan difraktogram katalis yang dipreparasi dengan tahapan impregnasi logam Ce terlebih dahulu. Analisis difraktogram menunjukkan, bahwa pada katalis  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  spesies logam aktif Pt berada dalam bentuk logamnya. Keberadaan ini



Gambar 1  
Difraktogram Katalis  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ .



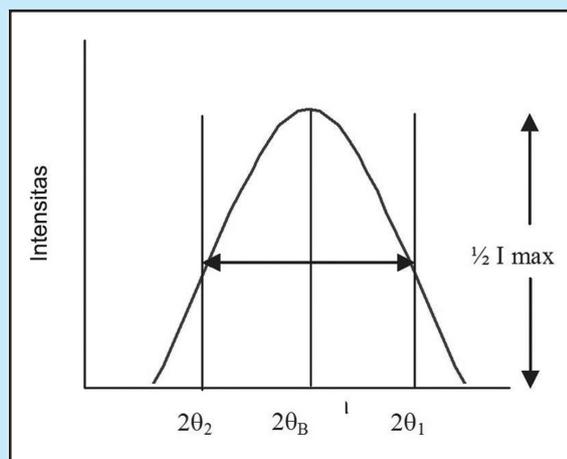
Gambar 2  
Difraktogram Katalis  $K_4$ ,  $K_5$ ,  $K_6$ .

diduga karena logam Pt menempati posisi kosong yang tidak ditempati oleh Ce dan interaksi antara logam Pt dan Ce tidak terjadi sehingga Pt akan lebih mudah tereduksi pada temperatur 500°C dibandingkan Ce.

Untuk katalis yang dipreparasi dengan impregnasi logam Pt terlebih dahulu disajikan pada Gambar 3. Analisis difraktogram menunjukkan bahwa Pt pada katalis K<sub>4</sub>, K<sub>5</sub>, K<sub>6</sub> masih berada dalam bentuk oksida. Seperti yang dilaporkan Yao<sup>[6]</sup>, terdapatnya Ce di samping logam Pt yang dimpregnasikan terlebih dahulu pada permukaan katalis dapat menunjang transfer muatan dari logam Pt ke Ce menghasilkan keadaan oksidasi lebih tinggi pada logam Pt. Untuk Ce pada seluruh katalis berada dalam bentuk oksida kecuali pada K<sub>6</sub> terdapat Ce dalam bentuk logamnya. Hal ini diperkuat dari penelitian yang dilaporkan Harrison et al.<sup>[8]</sup> bahwa, reduksi Ce terjadi pada temperatur diatas 800°C namun proses reduksi ini cepat mengalami reaksi reversibel ke bentuk oksidanya.

### B. Ukuran Partikel

Penentuan ukuran partikel logam platina dilakukan dengan menggunakan pendekatan persamaan Scherrer. Puncak spesifik dari logam platina diperbesar hingga dihasilkan kurva sebagai berikut:



Gambar 3  
Kurva Penentuan Ukuran Partikel

Data yang didapat dari perbesaran kurva dimasukkan ke dalam persamaan Scherrer:

$$\sigma = \frac{K\lambda}{B \cos\theta_B}$$

di mana

$\sigma$  = ukuran partikel

$K$  = konstanta kekesaran permukaan sampel = 0,92

$\lambda$  = panjang gelombang sinar-x yang digunakan = 1,54051 Å

$\theta_B$  = sudut Bragg

$B$  = lebar difraksi yang sebenarnya ( $1/2 (2\theta_1 - 2\theta_2)$ ) dalam radian.

Hasil perhitungan ukuran partikel dari logam Pt dengan pendekatan persamaan Scherrer<sup>[14]</sup> pada masing-masing katalis disajikan pada Tabel 2.

Dari Tabel 2 ditunjukkan ketidakteraturan ukuran partikel Pt yang dihasilkan. Katalis K<sub>2</sub> dengan konsentrasi (Ce, 10%) dan K<sub>4</sub> (Ce, 5%) menghasilkan ukuran partikel Pt pada K<sub>2</sub> yang lebih kecil sedang pada K<sub>3</sub> (Ce, 15%) dan K<sub>4</sub> (Ce, 5%) menghasilkan ukuran Pt pada K<sub>4</sub> yang lebih besar. Hal ini diduga ada batas konsentrasi maksimum dari Ce untuk membentuk spesies aktif dari logam. Dari kedua parameter ini diketahui bahwa konsentrasi Ce dan tahapan penempatan logam pada impregnasi bertahap mempengaruhi komponen logam pada katalis dan ukuran partikel logam Pt yang terbentuk pada katalis.

### C. Aktivitas Katalitik

Aktivitas katalitik didasarkan pada banyaknya CO yang berkurang, dengan persamaan:

$$\% \text{Konversi O} = \frac{\% \text{Mol O}_{\text{awal}} - \% \text{Mol O}_{\text{akhir}}}{\% \text{Mol O}_{\text{awal}}} \times 100\%$$

Tabel 2  
Tabel Ukuran Partikel Logam Platina pada Penambahan Serum

Katalis	Logam	% Ce	Ukuran (nm)
K <sub>1</sub>	Pt	5	785,64
K <sub>2</sub>	Pt	10	590,03
K <sub>3</sub>	Pt	15	789,92
K <sub>4</sub>	Pt	5	930,01
K <sub>5</sub>	Pt	10	389,16
K <sub>6</sub>	Pt	15	894,85

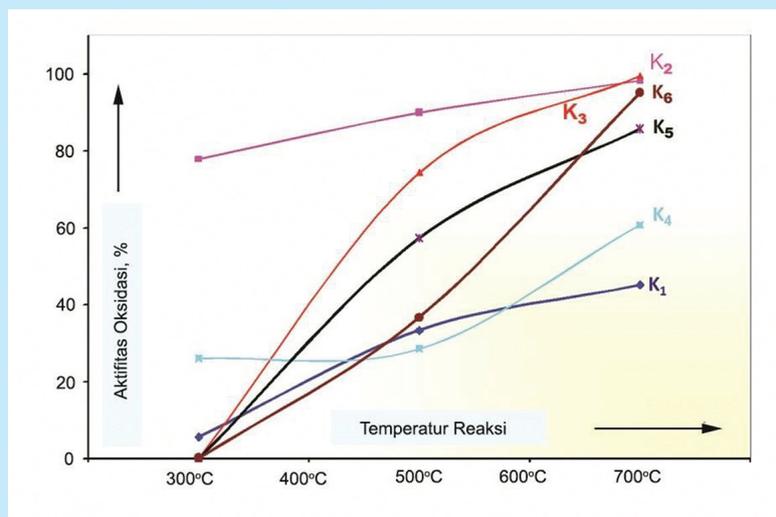
Hasil uji aktivitas oksidasi katalitik karbon monoksida (CO) untuk masing-masing katalis dipaparkan pada Tabel 3.

Dari Gambar 4 terlihat aktivitas oksidasi katalitik CO meningkat seiring naiknya temperatur. Selain itu juga diketahui untuk katalis dengan konsentrasi Ce yang sama, impregnasi Ce terlebih dahulu memberikan hasil konversi yang lebih baik dibandingkan katalis dengan tahapan impregnasi Pt terlebih dahulu. Diduga Ce yang diimpregnasikan lebih dahulu berinteraksi sinergis dengan logam Pt, memberikan dispersi yang baik pada permukaan sedangkan pada katalis dengan tahapan sebaliknya, logam Pt kemungkinan tertutupi logam Ce sehingga sisi aktif tertutupi dan aktivitasnya menjadi lebih rendah. Penambahan serium dapat menaikkan aktivitas katalitik dari logam aktif dengan menstabilkan dispersi logam aktif<sup>[5]</sup> dan berperan sebagai penyimpan oksigen, di mana bilangan oksida akan berubah secara siklik antara  $CeO_2$  dan  $CeO_{2-x}$ <sup>[14]</sup>.

Dalam penelitian ini secara umum aktivitas katalis cenderung rendah pada temperatur rendah kecuali pada katalis  $K_2$ . Dari difraktogram sinar-x ditunjukkan puncak-puncak spesifik logam Pt lebih banyak muncul dengan intensitas lebih baik dari katalis lainnya. Dalam hal ini diduga proses reduksi logam aktif berlangsung dengan baik. Katalis  $K_6$  hanya aktif pada temperatur tinggi, diperkirakan promotor dapat berperan pada temperatur tinggi. Puncak spesifik Ce atau mungkin  $CeO_2$  juga hanya terdeteksi pada katalis  $K_6$ , puncak spesifik dari logam aktif muncul sebagai Pt dan Pt oksida. Hal yang sama untuk oksidasi karbon monoksida pada temperatur rendah dengan katalis yang mengandung cerium oksida sebagai promotor pada platinum sebagai logam aktif dikemukakan oleh Slavinskaya<sup>[15]</sup>. Platina

Tabel 3  
Data Aktivitas Oksidasi CO

Temperatur Reaksi	Aktivitas, %					
	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$	$K_6$
300 °C	5,63	77,97	5,49	26,02	27,22	0,09
500 °C	33,34	89,94	74,35	28,53	57,26	36,68
700 °C	45,17	98,20	99,63	60,70	85,76	95,14

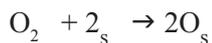
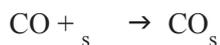


Gambar 4  
Grafik Aktivitas Oksidasi Katalitik

tidak menunjukkan aktivitas pada suhu rendah karena hanya logam dan oksida ( $PtO$ ,  $PtO_2$ ) nanopartikel dibentuk pada permukaan  $CeO_2$ .

Hubungan ukuran partikel logam Pt dan aktivitas katalis pada temperatur 500°C terlihat kecenderungan bahwa, ukuran partikel yang semakin besar menghasilkan % konversi CO yang semakin rendah. Pada temperatur 500°C aktivitas terbesar diberikan oleh katalis  $K_2$ , hal ini disebabkan katalis  $K_2$  mempunyai ukuran partikel yang lebih kecil dengan asumsi semakin banyak sisi aktif dari logam yang terbentuk dan Pt berada dalam bentuk logam sehingga akan lebih aktif dibandingkan katalis lain dengan ukuran partikel yang besar dan terdapat dalam bentuk oksida. Pada kondisi ini laju desorpsi  $CO_2$  sangat tinggi sehingga setelah terbentuk  $CO_2$  akan segera meninggalkan permukaan katalis, dengan demikian adsorpsi  $CO_2$  dapat diabaikan. Oksigen

di sisi lain teradsorpsi secara terpisah, dalam hal mana pada permukaan katalis kemisorpsi atom  $O_2$  bersifat tetap sedangkan CO bersifat mobil. Kinetika reaksi oksidasi CO mengikuti mekanisme Langmuir-Hinshelwood, yaitu tahap penentu laju adalah rekasi antara CO dan  $O_2$  yang teradsorpsi. Sebagaimana yang dikemukakan Gates<sup>[7]</sup>, hal ini dapat digambarkan dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



#### IV. KESIMPULAN

Proses tahapan impregnasi logam dan konsentrasi serium mempengaruhi keadaan logam dan ukuran partikel logam Pt yang terbentuk pada katalis. Dari sisi penambahan serium katalis  $K_2$  adalah yang terbaik, mempunyai dispersi Pt paling merata. Katalis  $K_2$  dan katalis  $K_3$  dengan kandungan serium 10 % dan 15% dengan tahapan impregnasi pertama menghasilkan aktivitas oksidasi terbaik. Katalis  $K_2$  pada temperatur 500 °C dan  $K_3$  pada 700 °C mampu mengkonversi CO menjadi  $CO_2$  berturut-turut sebesar 89,94 % dan 99,63 %.

#### KEPUSTAKAAN

1. **Cordatos, H. and Gorte, R. J.**, 1996, *J. Catal.*, Vol. 159, p.112.
2. **Cullity, B. D.**, 1978, *Elements of X-Ray Diffraction*; 2nd ed, Adison-Wesley Inc, California.
3. **Forger, K.**, 1984, In *Catalysis Science and Technology*; Anderson, J. R., Boudart, M., Eds., Springer-Verlag, Berlin, Vol. 6, p. 237-249.
4. **Gasser, R. P. H.**, 1985, *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*, Oxford, New York.
5. **Gates, B. C.**, 1979, *Chemistry of Catalytic Processes*; Mc. Graw Hill: New York.
6. **Görke O. and Pfeifera, P.**, 2011, *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 36, p. 4673-4681.
7. **Hamdan, H.**, 1992, *Introduction to Zeolit: Synthesis, Characterization and Modification*; Universitas Teknologi Malaysia, Malaysia, p. 1-34.
8. **Hamilton, R. S. and Harrison, R. M.**, 1991, *Studies in Environmental Science-Highway Pollution*, Elsevier Science, New York, Vol. 14, p. 378-379.
9. **Harrison, B., Diwel . A. F. and Hallet, C.**, 1988, *Platinum Metal Rev.* 2, 32, p. 73-83.
10. **Hightower, J. W.**, 1976, *Catalysts for Automobile Emission Control* (B. Delmon et. al. Eds), Elsevier, Amsterdam, p. 615.
11. **Slavinskaya E. M., et al.**, 2011, *Chemistry and Materials Science, Kinetics and Catalysis* Vol. 52, No. 2, p. 282-295. Pleiades Publishing Ltd.
12. **Taylor, K. C.**, 1984, *Automobile Catalytic Converters*, General Motors Research Laboratories Warren, Michigan, p.138-144.
13. **Vesecky, S. M., Paul J. and Goodman D. W.**, 1996, *J. Phys. Chem.*, Vol.100, p.15242.
14. **Williamson, V. B., Summer, J. C. and Scaparo, J. A.**, 1992, *Automotive Catalyst Strategies for Future Emmision system*, Allied-Signal Automotive Catalyst Co, Tulsa.
15. **Yao, H. C. and Yu F. F.**, 1984, *J. Applied Catalysis*, Vol. 2, p. 34.