

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### II. 1. KATALIS

Katalis adalah senyawa yang dapat mempercepat reaksi kimia dan akan muncul kembali pada akhir reaksi. Berdasarkan fasa dari reaktan dan katalis dibedakan menjadi katalis homogen dan heterogen. Katalis heterogen berada pada fasa yang berbeda dengan reaktan dan produknya, biasanya berada pada fasa padat. Keuntungan katalis heterogen adalah produk reaksi dan katalis mudah dipisahkan.

#### II. 2. KATALIS KONVERTER

Katalis konverter merupakan terbesar kedua (dalam hal banyaknya material) dalam penggunaan katalis heterogen yang digunakan untuk pemurnian gas buang kendaraan bermotor<sup>[1]</sup>. Penggunaan katalis berbasis lingkungan semakin penting karena semakin ketatnya regulasi emisi kendaraan bermotor. Kontrol kualitas udara diantaranya meliputi senyawa nitrogen oksida ( $\text{NO}_x$ ), karbon monoksida (CO) dan senyawa-senyawa hidrokarbon (HC)<sup>[3]</sup>, dengan demikian sering digunakan lebih dari satu katalis untuk mengurangi kadar gas-gas tersebut sebagai gas buang. Katalis oksidator digunakan untuk mengontrol emisi hidrokarbon (HC) dan gas CO sedangkan untuk penghilangan  $\text{NO}_x$  menggunakan katalis reduktor<sup>[1]</sup>.

Umumnya katalis yang digunakan untuk pemurnian gas buang kendaraan bermotor menggunakan logam paladium (Pd), platina (Pt) dan rhodium (Rh) sebagai komponen aktif, dimana masing-masing logam mempunyai kemampuan yang berbeda. Logam rhodium mempunyai kemampuan untuk mereduksi  $\text{NO}_x$  menjadi  $\text{N}_2$ , sedangkan logam platina dan paladium digunakan untuk mengkonversi gas CO dan HC. Tetapi karena harganya mahal dan jumlahnya terbatas, maka penggunaan logam-logam tersebut sedikit mungkin dalam katalis, hal ini agar tingkat dispersi logam aktif menjadi tinggi<sup>[2,5]</sup>.

Berdasarkan penelitian sebelumnya logam Pt dan Pd sering digunakan sebagai katalis oksidasi yang terbukti tahan lama untuk pemakaian gas buang kendaraan bermotor. Untuk meningkatkan efektifitas, biasanya digunakan penyangga alumina dikombinasikan dengan penyetabil seperti  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$  dan  $\text{TiO}_2$  untuk meningkatkan stabilitas katalis terhadap suhu<sup>[1]</sup>.

### II. 3. REAKSI PADA KATALIS KONVERTER

Katalis konverter yang efektif memerlukan kemampuan yang tinggi untuk mengkonversi gas  $\text{NO}_x$ , gas CO, dan HC pada komposisi gas buang yang setimbang secara stokiometri. Dimana secara umum, kemampuan katalis mengkonversi CO dan HC akan menurun pada saat perbandingan udara terhadap bahan bakar ( $U/B$ ) menjadi rendah (kaya bahan bakar) sebaliknya konversi  $\text{NO}_x$  menurun pada saat  $U/B$  berubah menjadi tinggi (miskin bahan bakar), karenanya diperlukan kisaran perbandingan  $U/B$  yang lebar agar katalis dapat mengkonversi CO, HC dan  $\text{NO}_x$  dengan baik adalah karakteristik katalis yang diinginkan karena tidak memerlukan kontrol  $U/B$  yang ketat<sup>[2]</sup>.

## II. 4. KATALIS PALADIUM-SERIUM

Salah satu logam golongan VIII B yang digunakan dalam katalis konverter adalah paladium karena lebih tahan lama untuk mengubah gas CO dan hidrokarbon untuk menghasilkan emisi gas buang yang rendah<sup>[6]</sup>. Dalam penggunaan katalis konverter dapat ditambahkan serium sebagai promotor, karena serium mempunyai sifat dapat menyimpan oksigen pada kondisi miskin bahan bakar untuk digunakan pada kondisi kaya bahan bakar, dimana bilangan oksida akan berubah secara siklik antara  $\text{CeO}_2$  dan  $\text{CeO}_{2-x}$ <sup>[7]</sup>. Dengan penambahan serium dapat pula menaikkan aktivitas katalitik dari logam aktif dengan menstabilkan dispersi logam aktif<sup>[2,5]</sup>.

Interaksi antara paladium dan serium sangat kompleks, adanya serium dekat dengan logam aktif pada permukaan katalis akan menimbulkan transfer elektron dari logam aktif ke serium yang akan menghasilkan tingkat oksidasi yang lebih tinggi dari logam aktif tersebut, sebaliknya bilangan oksidasi serium akan berubah ke tingkat yang lebih rendah, dengan demikian reduksi dari  $\text{Ce}^{4+}$  ke  $\text{Ce}^{3+}$  akan semakin mudah, sebaliknya laju reduksi PdO akan menurun. Untuk serium dengan kandungan rendah, valensi serium akan mendekati  $\text{Ce}^{3+}$ <sup>[7,8,9]</sup>. Serium (III) dapat meningkatkan stabilitas alumina karena dapat mengisi kekosongan oktahedral pada transisi fasa alumina<sup>[8]</sup>.

Serium juga dapat mengubah sifat katalitik katalis, dimana lapisan oksigen dari serium pada batas logam-serium memberikan oksigen ke logam aktif untuk reaksi oksidasi, sedangkan bagian yang tereduksi akan mengadsorpsi NO. Bagian yang tereduksi tersebut akan dioksidasi NO, menghasilkan  $\text{N}_2$  dan melengkapi

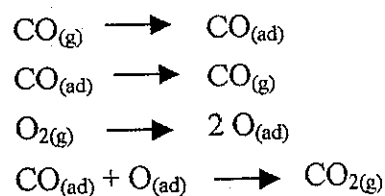
siklus oksidasi-reduksi. Dengan demikian serium menaikkan reduksi NO secara nyata, hal ini sangat penting karena secara umum paladium tidak aktif untuk disosiasi NO<sup>[7]</sup> walaupun peneliti terdahulu melaporkan reduksi NO dengan hidrokarbon pada paladium dapat dilakukan<sup>[3,10]</sup>.

Dalam penggunaannya katalis konverter sangat bergantung pada kondisi kerja gas buang kendaraan. Beberapa hal yang dapat mempengaruhi kerja katalis adalah; efek panas, walaupun katalis konverter didesain untuk kerja pada kondisi panas (berkisar pada 1000 K) setelah beberapa lama akan mengalami penurunan luas permukaan dari logam aktif ataupun perubahan struktur penyangga katalis. Efek racun dari timbal dan sulfur yang terdapat pada bahan bakar dapat mengganggu aktivitas katalis oksidator, dengan demikian perlu kondisi tertentu agar katalis dapat bekerja secara optimal<sup>[1,2,11]</sup>.

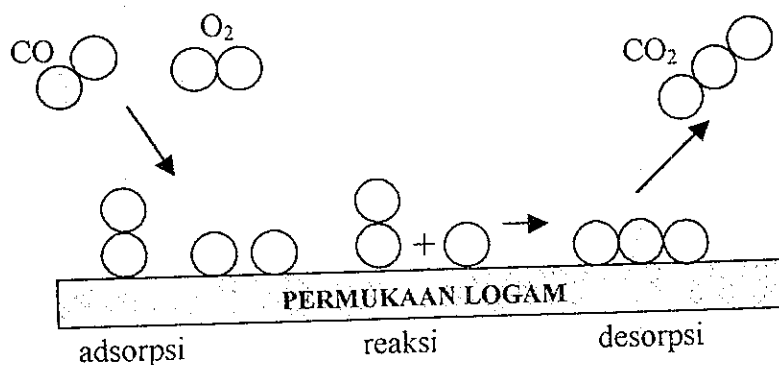
## II. 5. MEKANISME REAKSI KATALIS PADA PALADIUM

Hasil penelitian sebelumnya dapat dibuktikan bahwa reaksi katalitik pada logam paladium untuk mengoksidasi gas CO berjalan menurut mekanisme Langmuir-Hinselwood<sup>[6]</sup>.

Mekanisme Langmuir-Hinselwood adalah sebagai berikut:



Jika digambarkan secara sederhana, adalah sebagai berikut:

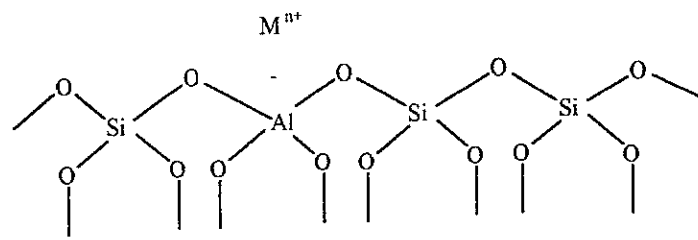


Gambar 2.1. Skema mekanisme reaksi oksidasi gas CO<sup>[12]</sup>

Secara skematik gambar diatas merupakan mekanisme reaksi oksidasi gas CO melalui mekanisme Langmuir-Hinselwood, gas CO akan teradsorpsi secara molekular pada permukaan aktif sedangkan oksigen secara disosiatif. Molekul karbon monoksida yang teradsorpsi akan bereaksi dengan atom oksigen dan membentuk gas karbon dioksida, yang kemudian akan didesorpsi dari permukaan.

## II. 6. ZEOLIT YANG TERHIDROTHERMAL

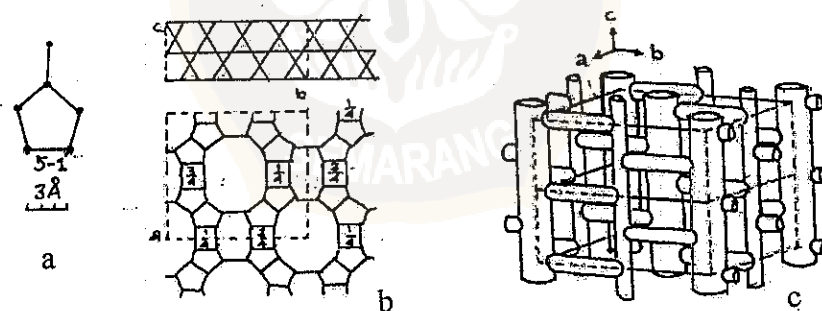
Zeolit merupakan kristal berongga yang terbentuk oleh jaringan alumina silikat terhidrat, mempunyai struktur relatif teratur dengan rongga didalamnya terisi oleh ion logam alkali atau alkali tanah sebagai penyeimbang muatan. Kerangka dasar zeolit terdiri dari unit-unit tetrahedral  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  dan  $(\text{SiO}_2)^{4-}$ . Mempunyai formula umum sel satuan zeolit yaitu  $M_n (\text{AlO}_2)_n (\text{SiO}_2)_m$ . Struktur kerangka zeolit dapat digambarkan sebagai berikut<sup>[13]</sup>:



Karakteristik beberapa zeolit alam:

### 1. Mordenit (MOR)

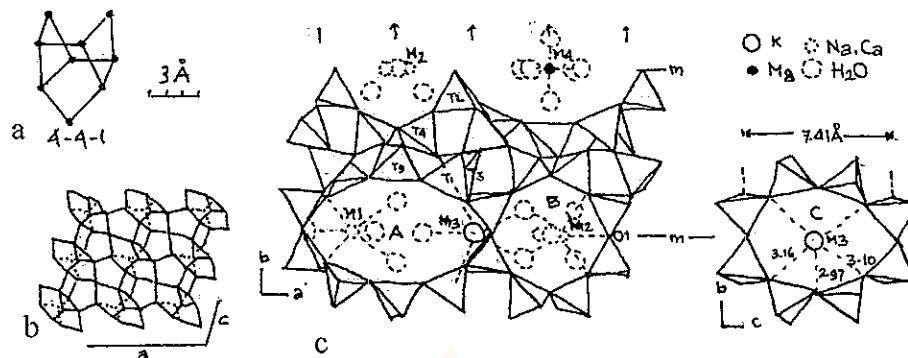
Mordenit merupakan salah satu mineral zeolit yang banyak terdapat di alam di mana kandungannya bisa mencapai 70 % atau lebih dengan campuran berupa kuarsa, klorida atau klinoptilolit. Rasio  $Si/Al$  pada mordenit sebesar 4,5 – 5,5. Kation-kation yang dapat ditukar adalah kalsium dan natrium dalam rasio yang berbeda-beda, sedangkan kalium dan magnesium ada dalam jumlah sedikit. Parameter unit sel dari sel mordenit sederhana antara  $a = 1,811$ ,  $b = 2,046$  dan  $c = 0,752$  nm dimana kristal mordenit berbentuk ortorombik.



Gambar 2.3. a. unit penyusun sekunder, b. lembaran cincin-6 dan hubungan dalam struktur, dan c. skema ilustrasi saluran intrakristalin mordenit

Pada larutan basa kuat mordenit tidak stabil sehingga dengan menggunakan metode hidrotermal pada suasana basa mordenit dapat dimodifikasi untuk membersihkan saluran dan meningkatkan sifat katalitiknya.<sup>[4]</sup>

## 2. Klinoptilolit (HEU)



Gambar 2.4. a. unit penyusun sekunder, b. susunan dari unit 4-4-1 dalam struktur kerangka, dan c. komponen utama dalam struktur klinoptilolit

Klinoptilolit merupakan mineral zeolit dari kelompok Heulandit yang banyak terdapat di alam, yang diperkaya oleh kalsium (Ca) dan sedikit barium (Ba) dan stronsium (Sr). Struktur Ca-klinoptilolit mempunyai rasio  $\text{Si}/\text{Al}$  4,0 – 4,5 terdekomposisi pada 450 – 550 °C. Parameter unit sel dari sel klinoptilolit sederhana bervariasi antara  $a = 1,762$ ,  $b = 1,791$ ,  $c = 0,739$  nm, dan  $\beta = 116,3^\circ$  dimana kristal klinoptilolit berbentuk monoklinik. Klinoptilolit akan berkurang lebih dari 50 % pada kalsinasi dengan suhu 400 °C dan pada larutan basa kuat struktur tidak stabil walaupun pada suhu rendah<sup>[4]</sup>.

Pada zeolit, distribusi silikon dan aluminium dalam kristal tidak homogen. Distribusi aluminium dapat berubah tergantung pada metode dealuminasi yang dilakukan. Pada proses hidrotermal terhadap mordenit yang telah dilakukan oleh

J. Haas et. al<sup>[14]</sup>, dijelaskan bahwa proses hidrotermal pada suhu uap menengah (723-773 K) akan menghasilkan kation aluminium, seperti  $AlO^+$  dan meningkatkan rasio  $Si/Al$  pada daerah permukaan kristal zeolit.

## II. 7. KARAKTERISASI KATALIS

### 1. Kristalinitas zeolit<sup>[15]</sup>

Prinsip dari penentuan kristalinitas didasarkan pada luasan dibawah kurva dengan aturan trapesoidal. Kristalinitas dihitung melalui persamaan:

$$\% \text{ Kristalinitas} = \frac{\text{Luas area } 2\theta \text{ pada } 18 - 40^\circ \text{ sampel}}{\text{Luas area } 2\theta \text{ pada } 18 - 40^\circ \text{ standar}} \times 100 \% \quad \dots(1)$$

Sebagai standart digunakan luas area dari zeolit alam. Luasan difraktogram yang dihitung pada daerah kisaran sudut difraksi  $18 - 40^\circ$  karena pada kisaran tersebut nilai  $2\theta$  memberikan nilai intensitas yang besar.

### 2. Identifikasi komponen mineral zeolit serta spesi paladium dan serium.

Identifikasi dilakukan dengan mencocokkan data nilai  $d$  dengan nilai  $d$  spesifik logam standar yang memiliki intensitas maksimum (3 puncak utama) dari Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) dengan koreksi 0,01 – 0,02 %<sup>[16]</sup>.

### 3. Ukuran partikel spesi logam.

Dari identifikasi logam diketahui puncak-puncak yang merupakan puncak karakteristik dari masing-masing logam. Dengan pembesaran difraktogram maka didapat kurva yang digunakan untuk penentuan ukuran partikel logam menggunakan persamaan Scherrer<sup>[16]</sup>.



$$t = \frac{K\lambda}{B \cos\theta_B} \quad \dots(2)$$

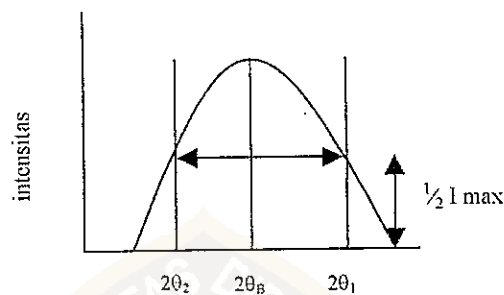
**Keterangan :** t = ukuran partikel

K = konstanta kekasaran permukaan sampel = 0,92

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

$\theta_B$  = sudut Bragg

B = lebar difraksi yang sebenarnya ( $\frac{1}{2} (2\theta_1 - 2\theta_2)$ ) dalam radian



Gambar 2.5. Kurva ukuran partikel difraksi sinar x

## II. 8. UJI KATALITIK

Uji katalitik dilakukan dengan mengalirkan gas CO ( $20 \text{ mL/menit}$ ) dan  $\text{O}_2$  ( $10 \text{ mL/menit}$ ) ke dalam reaktor uji katalitik yang berisi 3 gram sampel katalis pada suhu 300, 500, dan 700 °C. Produk yang dihasilkan dianalisa dengan kromatografi gas.<sup>[17]</sup>