

KINERJA KATALIS Ag/Al₂O₃ UNTUK REDUKSI NO_x DENGAN ETHYLENE

Rakhman Sarwono^{*)} dan Blasius Hangkoso Adi Wicaksono

Pusat Penelitian Kimia – LIPI, Komplek PUSPIPTEK, Serpong- Tangerang (15314)

Telp.:(021)-7560929, Fax.:(021)-7560549

^{*)}Penulis korespondensi: rach014@lipi.go.id

Abstrak

NO_x merupakan hasil samping dari suatu reaksi pembakaran. NO_x merupakan gas yang beracun sangat berbahaya terhadap kesehatan manusia dan hewan bila terhirup pada waktu bernafas. Untuk mengurangi kadar NO_x pada gas buang, banyak penelitian diarahkan pada reduksi NO_x dengan katalis secara selektif dengan hidrokarbon dan oksigen berlebihan. Katalis yang digunakan adalah katalis alumina (Al₂O₃) yang didapat dari katalis komersial (AlO1-7) dan katalis hasil sintesa (ALOA). Katalis Ag/Al₂O₃ didapat dengan memasukkan logam Ag ke dalam alumina (Al₂O₃) dengan cara impregnasi dengan larutan perak nitrat. Katalis diuji aktifitasnya pada reaktor fixed bed yang diluarnya terdapat pemanas yang bisa diatur suhunya. Reaktan seperti gas NO, C₂H₄ dan oksigen dimasukkan kedalam reaktor dengan laju yang ditentukan. Hasil reaksi dianalisa dengan gas chromatography dan dicatat pada recorder, selanjutnya bisa ditentukan kuantitas dan prosentase konversinya. Katalis alumina ALOA mempunyai kemampuan mereduksi NO dengan konversi sekitar 40-45% gas NO menjadi N₂. Loading logam perak (Ag) kedalam Al₂O₃ sebesar 2-3% berat menambah daya reduksi NO menjadi sekitar 45-50% pada suhu 500°C. Pada umpan NO + C₂H₄ + O₂ reaksi reduksi terjadi pada suhu 300°C, sedangkan pada umpan NO + C₂H₄ (tanpa oksigen) reaksi reduksi baru terjadi pada suhu 450°C, dengan demikian adanya oksigen sangat berperan dalam proses reduksi NO_x. Reaksi peruraian C₂H₄ menjadi CO_x berkebalikan dengan kinerja katalis pada proses reduksi NO_x

Kata kunci: alumina, konversi, logam perak, NO_x

Abstract

NO_x gas is resulted from the burning reaction. NO_x gas is poison that is very harmful to the health of creature and man kind when they bread. Reduction of NO_x concentration in the emission gas is spent a lot of intention. Many researches have been conducted in order to reduce the NO_x concentration using catalytic selective reaction with excess hydrocarbon and oxygen. Many alumina catalysts (AlO1-7) were used, that are collected from commercial and synthesis of alumina catalysts (ALOA). Ag/Al₂O₃ catalysts was resulted from impregnation of metal Ag into alumina catalyst. Catalysts were tested of their activities in the fixed bed reactor, equipped with temperature programmable heater. Reactant such as NO, C₂H₄ and oxygen was entered the reactor in the certained flow rate. Reaction gas was analysis using gas chromatography and the result was recorded by recorder in order to count the conversion and presentation. Alumina catalyst ALOA has ability to convert NO into N₂ about 40-45%. Ag/Al₂O₃ with 2-3% metal Ag loaded has ability to convert NO into N₂ about 45-50% at temperature of 500°C. Feed of NO + C₂H₄ + O₂ has reduction reaction occurred at temperature of 300°C, while feed of NO + C₂H₄ (without oxygen) has reduction reaction occurred at temperature of 450°C. It is clear that oxygen has important role in the reduction reaction of NO. Decomposition reaction of C₂H₄ into CO_x is opposite performance with the NO_x reaction processes.

Keywords: alumina, conversion, metal Ag, NO_x

PENDAHULUAN

NO_x merupakan hasil samping dari suatu reaksi pembakaran. NO_x merupakan gas yang beracun sangat berbahaya terhadap kesehatan manusia dan hewan bila terhirup pada waktu bernafas. Di udara NO_x bereaksi

dengan air membentuk asam, yang akan turun sebagai hujan asam, bila kadar asamnya cukup tinggi sangat berpengaruh terhadap tumbuh-tumbuhan dan bangunan yang terkena hujan asam tersebut. Untuk mengurangi kadar NO_x pada gas buang, banyak penelitian

diarahkan pada reduksi NO_x dengan katalis secara selektif (SCR) dengan hidrokarbon dan oksigen berlebihan.

Katalis pertama dipakai untuk reaksi *selective catalytic reduction* (SCR) adalah katalis Cu yang di *loading* ke zeolite (Iwamoto *et al.*, 1991; Sato *et al.*, 1991; Held *et al.*, 1990). Katalis Cu/ZSM-5 tersebut mudah tidak aktif karena adanya uap air pada gas buang. Kemudian untuk mendapatkan katalis yang lebih baik selalu diusahakan oleh para peneliti.

Katalis yang mendapat perhatian adalah katalis alumina. Alumina sangat stabil terhadap panas dibandingkan dengan zeolite.

Katalis Cu-Al₂O₃ yang diperoleh dengan cara impregnasi mempunyai kemampuan untuk mereduksi NO lebih tinggi dibandingkan dengan cara xerogel (Chen *et al.*, 1999). Namun katalis Cu-Al₂O₃ yang disintesa secara xerogel tahan terhadap adanya uap air dalam mereduksi NO. Katalis Ag/Al₂O₃ dilaporkan sebagai katalis yang aktif untuk reduksi NO dengan cara SCR (Miyadera, 1993), dan sangat resistance terhadap SO₂ atau H₂O (Miyadera, 1997). Species Ag sangat aktif untuk CH₄-SCR untuk NO (She, 2005).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kinerja katalis alumina murni maupun yang dimuati dengan logam Ag yang berasal dari komersial maupun sintasa sendiri untuk mereduksi NO_x menjadi N₂.

MATERIAL DAN METODA

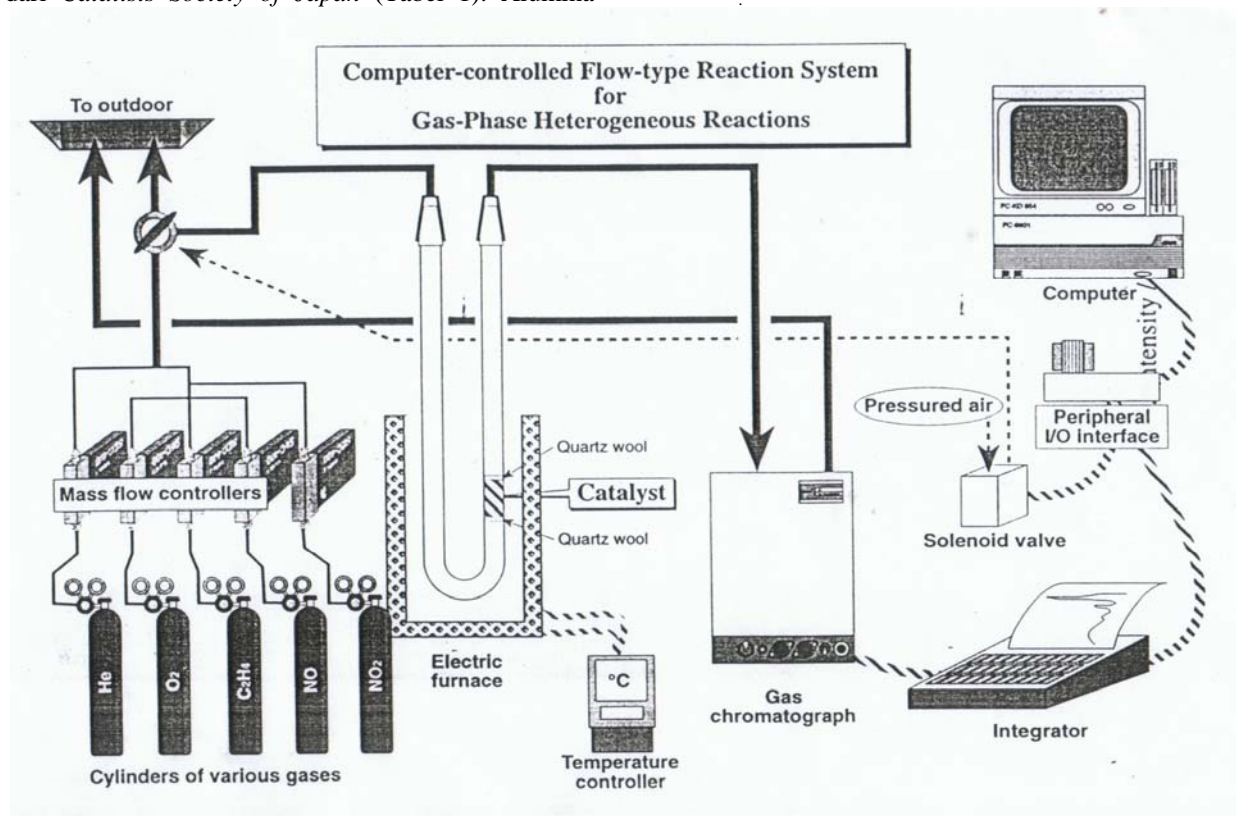
Material

Tujuh katalis alumina (ALO1-7) yang diperoleh dari *Catalisis Society of Japan* (Tabel 1). Alumina

murni (ALOA) yang diperoleh dengan memanaskan *precursor* alumina tri-isopropoxide pada suhu 600°C selama 24 jam. Muatan logam Ag secara impregnasi pada alumina tersebut dengan larutan perak nitrate (AgNO₃). Selanjutnya contoh dikeringkan pada suhu 120°C selama 18 jam dan dilanjutkan pemanasan pada suhu 500°C selama 4 jam pada udara. Setelah itu contoh di gerus dengan *agate pot dan balls*, dicetak menjadi pelet kemudian digerus lagi dan diayak dengan ukuran 30-42 mesh.

Uji Aktifitas Katalis

Peralatan uji katalis seperti Gambar 1. Reaktan NO + C₂H₄ + O₂ dan reaktan lainnya yang diperlukan, dialirkan melewati *reactor fixed bed* yang telah diisi katalis yang akan diuji aktifitasnya. Supaya katalis tetap ditempat (*fixed bed*) katalis disangga oleh *quartz wool* dibawah dan diatasnya pada pipa stainless steel ID 6 mm. Pengujian aktifitas katalis dilaksanakan pada berat katalis W = 0,4 gram, laju alir reaktan F = 130 cm³.min⁻¹ atau W/F = 0,18 g.cm³.sec⁻¹, dan pada selang temperatur 300-800°C. Campuran gas reaktan adalah campuran gas (NO atau NO₂ dengan konsentrasi antara 1000 atau 0 ppm; O₂ dengan konsentrasi antara 2 atau 0%; C₂H₄ dengan konsentrasi antara 500 atau 0 ppm; He penyeimbang sehingga laju alir tetap sebesar 130 cm³.min⁻¹) dilewatkan melewati katalis bed. Sebelum uji aktifitas katalis dilaksanakan, katalis dikalsinasi lebih dulu pada suhu 500-1000°C selama 4 jam pada udara dan dipanaskan pada media He (30 cm³.min⁻¹) pada 300°C selama 0,5 jam.



Gambar 1. Skema peralatan uji aktifitas Katalis.

Gas yang keluar hasil reaksi dianalisa secara otomatis menggunakan *gas chromatography* dengan kolom 5A (3 m; pemisahan untuk N₂, O₂, CO₂ dan NO) dan Porapak Q kolom (3 m; pemisahan untuk CO₂, C₂H₄, dan N₂O). Aktifitas katalis untuk mereduksi NO dihitung dalam bentuk konversi NO menjadi N₂, karena N₂O yang terbentuk diabaikan dalam prosentase tersebut. Gas hasil reaksi antara NO + O₂ dianalisa menggunakan alat FT-IR dengan cell gas. Pengambilan contoh dilakukan dua kali pada selang temperatur yang dipantau.

Karakterisasi

Luas permukaan katalis dianalisa dengan metode BET menggunakan N₂ cair. Sedangkan struktur kristal dianalisa dengan menggunakan metode *X-ray diffraction*.

HASIL DAN DISKUSI

Sifat-sifat katalis alumina dan alumina yang dimuati logam Ag terlihat pada Tabel 1.

Pemilihan katalis Alumina

Katalis alumina yang belum dimuati logam Ag juga mampu mereduksi NO menjadi N₂ seperti terlihat pada Grafik 2 dan Tabel 1. Katalis Al₂O₃ yang didapat dari suatu perusahaan tertentu dengan cara preparasi yang tidak bisa diungkapkan karena merupakan rahasia perusahaan tersebut yang diberi nama katalis ALO1 sampai ALO7. Katalis ALO6 dan ALOA mempunyai konversi yang cukup tinggi sekitar 40%, sedangkan katalis lainnya lebih rendah. Konversi maksimum tersebut berlangsung pada temperatur sekitar 550-600°C.

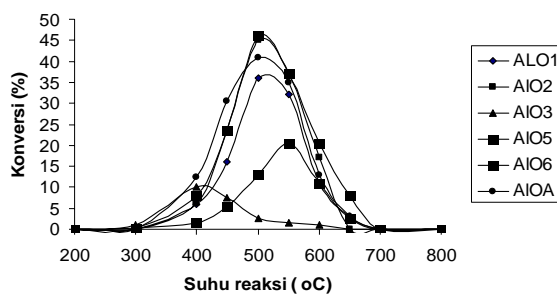
Konversi NO menjadi N₂ juga tidak tergantung dari luas permukaan katalis, seperti terlihat pada Grafik 2 dan Tabel 1. ALO2 dengan luas permukaan 234 m²/g dan mempunyai konversi maksimum hanya sekitar 15%. Sedangkan ALO6 dengan luas permukaan 141 m²/g mempunyai konversi maksimum sekitar 40%. Aktifitas katalis sangat dipengaruhi bahan pengotor (impurities) seperti adanya unsur Na dan S pada katalis (Uchijima, 1991).

Pengaruh adanya muatan logam Ag pada katalis terhadap konversi NO menjadi N₂ tidak begitu besar dengan pola yang sama (Grafik 2b), cuma temperatur mulainya konversi bergeser sedikit lebih awal.

Tabel 1. Luas permukaan, rata-rata radius pori-pori, dan volume pori-pori.

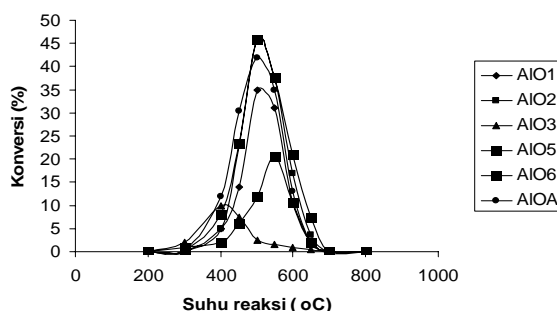
Katalis	Luas Permukaan (m ² .g ⁻¹)	Rata-rata radius pori-pori (mm)	Volume pori-pori (cm ³ .g ⁻¹)	Katalis (Ag: 3%)	Luas permukaan (m ² .g ⁻¹)	Volume pori-pori (cm ³ .g ⁻¹)
ALO1	158	7,9	0,62	Ag/ALO1	168	0,45
ALO2	234	4,3	0,64	Ag/ALO2	265	0,73
ALO3	120	5,8	0,47	Ag/ALO3	150	0,34
ALO4	149	7,2	0,73	-	-	-
ALO5	204	3,5	0,42	Ag/ALO5	227	0,35
ALO6	141	-	-	Ag/ALO6	156	0,40
ALO7	145	-	-	-	-	-
ALOA	145	3,5	0,38	Ag/ALOA	235	0,29

Konversi NO menjadi N₂



(a)

Konversi NO menjadi N₂ pada katalis alumina yang dimuati logam Ag (3%)



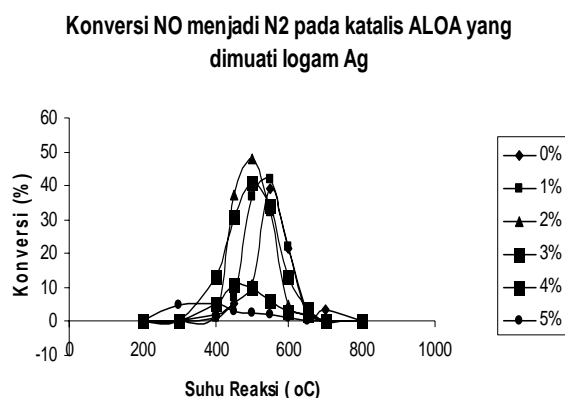
(b)

Gambar 2. Konversi NO menjadi N₂ pada katalis alumina (a) dan alumina yang dimuati logam Ag (b)

Pengaruh Muatan Logam Perak

Logam perak di loading ke katalis alumina (ALOA) dengan prosentasi 0-5% berat, seperti terlihat pada Gambar 3. Muatan logam perak 1-3% berat menunjukkan kinerja yang paling baik, dengan konversi sekitar 45% pada temperatur reaksi 500°C. Dibandingkan dengan katalis alumina murni, ada suatu penurunan temperatur reaksi.

Muatan logam perak pada katalis alumina tidak memperbaiki kinerja untuk mereduksi NO menjadi N₂ secara menyakinkan, terlihat konversi paling tinggi hanya naik menjadi 45% dibandingkan dengan konversi pada alumina murni paling tinggi sekitar 40%, jadi penambahan hanya 5%.



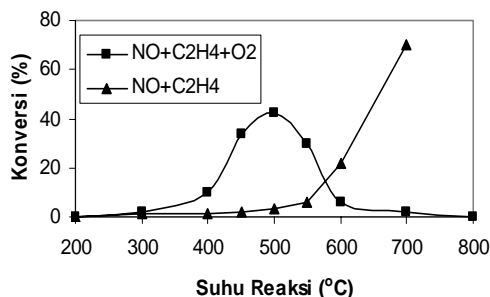
Gambar 3. Konversi NO menjadi N₂ pada katalis ALOA dengan muatan logam Ag.

Dengan adanya muatan logam Ag bisa menggeser temperatur reaksi menjadi lebih rendah dibandingkan dengan katalis alumina murni. Peranan yang menonjol dari adanya logam perak adalah konversi maksimum bergeser dari temperatur 550-600°C ke temperatur 500°C.

PERANAN OKSIGEN

Untuk membedakan ada tidaknya pengaruh adanya oksigen maka campuran umpan dibedakan antara NO + C₂H₄ + O₂ dan NO + C₂H₄. Adanya oksigen dalam umpan, reaksi reduksi mulai terjadi pada suhu 350-400°C dan konversi maksimum pada suhu 500°C dan menurun lagi setelah mencapai maksimum. Sedangkan bila tidak ada oksigen dalam umpan reaksi reduksi baru mulai pada suhu yang lebih tinggi yaitu pada suhu 450-500°C (Gambar 4). Tanpa adanya oksigen dalam umpan reaksi berjalan lambat, namun konversi semakin meningkat dengan meningkatnya temperatur reaksi.

Konversi NO menjadi N₂ pada katalis Ag(3%) ALOA

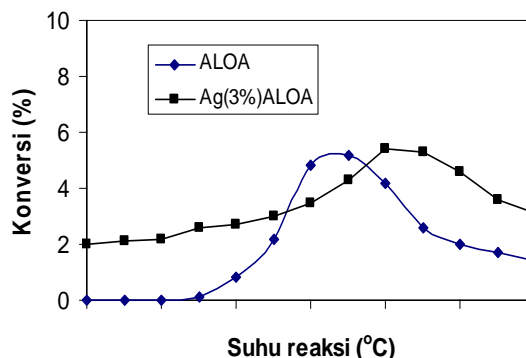


Gambar 4. Konversi NO menjadi N₂ dengan adanya O₂ pada Katalis Ag/ALO A

Gambar 4 menunjukkan aktifitas katalis ALOA dan Ag (3% w)/ALO A untuk reaksi NO + O₂. Reaksi oksidasi NO menjadi NO₂ lebih mudah pada katalis Ag/ALO A dibandingkan pada katalis ALO A, hal ini menunjukkan bahwa species Ag membantu aktifitas

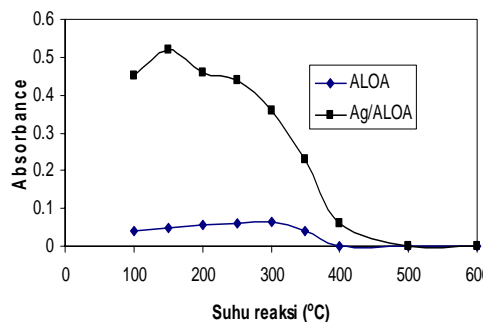
katalis untuk proses oksidasi. Ini bisa dipahami bahwa katalis Ag/ALO A mempunyai daya serap terhadap NO₂ yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis ALO A (Gambar 6). Katalis di atas kehilangan kemampuan mengabsorpsi pada suhu 400°C untuk katalis ALO A dan suhu 500°C untuk katalis Ag/ALO A.

Reaksi oksidasi NO menjadi NO₂ pada katalis ALOA dan Ag/ALO A



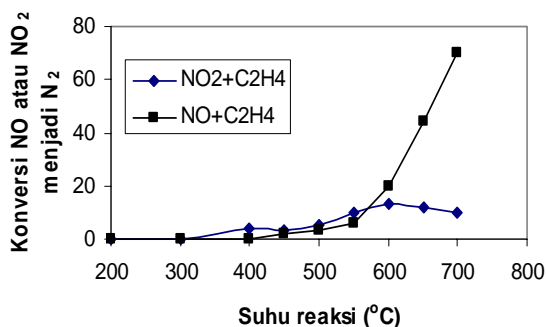
Gambar 5. Reaksi oksidasi NO menjadi NO₂ pada katalis Ag/ALO A dan ALO A

Absorpsi NO₂ pada katalis ALOA dan Ag/ALO A



Gambar 6. Perubahan sifat absorpsi NO₂ pada katalis Ag/ALO A dan ALO A

Konversi NO atau NO₂ menjadi N₂ pada katalis Ag/ALO A



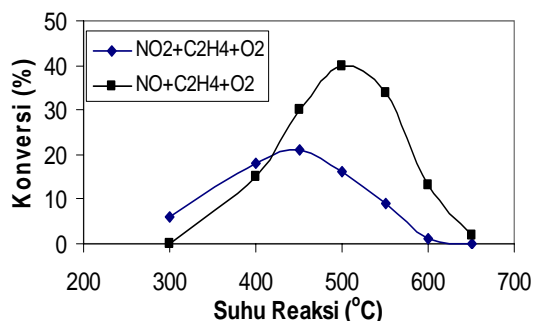
Gambar 7. Aktifitas katalis Ag/ALO A pada reaksi NO₂ + C₂H₄ dan NO + C₂H₄

Gambar 7 menunjukkan aktifitas katalis Ag/ALOA untuk reaksi $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ dan $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4$.

Gambar tersebut menunjukkan bahwa reaksi pada $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ mulai terjadi reaksi pada suhu yang lebih rendah sekitar 300°C , dengan kenaikan temperatur reaksi tidak menunjukkan kenaikan konversi yang berarti. Pada reaksi $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4$ reaksi mulai terjadinya pada suhu 400°C , dengan kenaikan temperatur terjadi peningkatan konversi yang sangat tinggi.

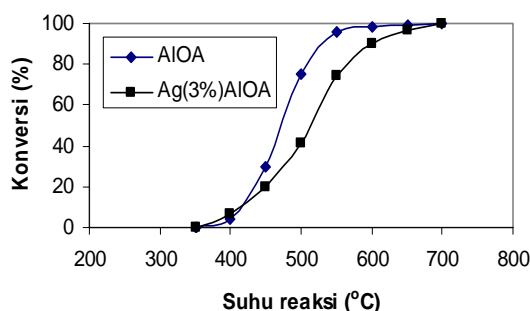
Pada temperatur rendah ($300\text{-}400^\circ\text{C}$) reaksi $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ lebih tinggi dari pada $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$. Sedangkan pada temperatur tinggi ($400\text{-}600^\circ\text{C}$), reaksi $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ lebih tinggi dari pada reaksi $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$. Bisa diasumsikan bahwa pada temperatur rendah reaksi $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ memegang peranan, sedang pada temperatur tinggi terjadi reaksi peruraian $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Ada juga kemungkinan adanya reaksi reduksi sebagian dari $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_x$ ambil bagian pada temperatur tersebut. Peruraian NO_2 pada katalis Ag/ALOA dan ALOA dimulai pada suhu 300°C dan mengalami kenaikan sangat tinggi sampai suhu 600°C . Konversi peruraian $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ pada kedua katalis tersebut menunjukkan tidak banyak perbedaan, katalis ALOA memberi konversi dekomposisi yang lebih tinggi (Gambar 9).

Konversi NO menjadi N_2 pada katalis Ag/AIOA



Gambar 8. Aktifitas katalis Ag/ALOA pada reaksi $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ dan $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$

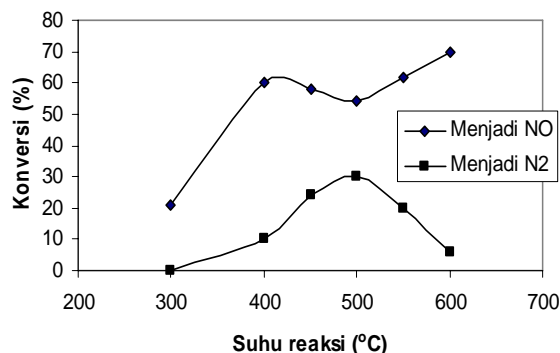
Dekomposisi NO_2 menjadi NO pada katalis AIOA dan Ag/AIOA



Gambar 9. Aktifitas katalis Ag/ALOA dan ALOA pada dekomposisi NO_2 menjadi NO

Peruraian NO_2 menjadi NO atau N_2 juga dilihat pada aktifitas katalis Ag/ALOA dan ALOA. Peruraian NO_2 menjadi NO lebih tinggi dari pada menjadi N_2 secara menyakinkan (Gambar 10).

Konversi NO_2 menjadi NO atau N_2

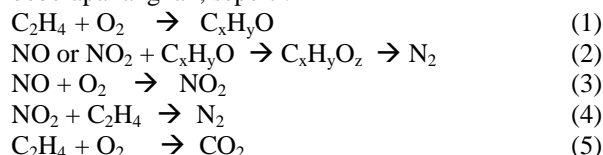


Gambar 10. Aktifitas Natalis Ag/AIOA dan AIOA pada reaksi konversi NO_2 menjadi NO dan N_2

Konversi C_2H_4 Menjadi CO_x

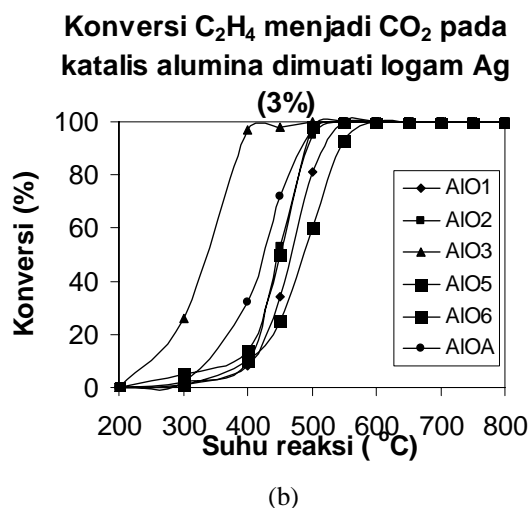
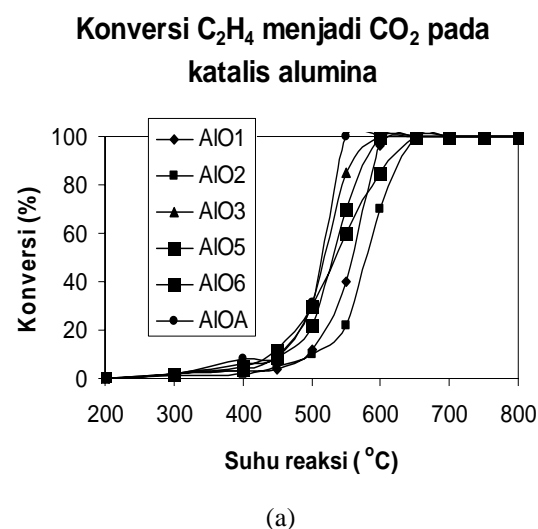
Katalis alumina atau yang dimuati logam Ag mempunyai kemampuan yang baik dalam konversi C_2H_4 menjadi CO_x , seperti terlihat pada Gambar 11. Konversi C_2H_4 menjadi CO_x mencapai 100% pada suhu sekitar 600°C pada kedua katalis tersebut.

Reaksi yang terjadi pada reaksi reduksi NO pada katalis alumina dan alumina yang dimuati logam Ag terjadi tidak pada satu langkah namun melalui beberapa langkah, seperti:



Dari langkah-langkah reaksi tersebut di atas dapat dipahami, bila langkah (5) diperbesar maka akan menghalangi langkah (4), yang menyebabkan rendahnya konversi NO menjadi N_2 . Dalam kenyataan (Gambar 11) menunjukkan bahwa reaksi No. 5 laju konversinya tinggi, dengan sendirinya reaksi No. 4 akan terhambat, padahal reaksi ini diharapkan bisa berlangsung dengan baik.

Hidrokarbon banyak yang teroksidasi menjadi CO_2 (Gambar 11) akibatnya jumlah hidrokarbon untuk mereduksi NO menurun, sehingga laju reaksi No. 4 juga berkurang. Untuk mengetahui laju oksidasi terhadap hidrokarbon sebagai reduktor maka perlu dicoba beberapa hidrokarbon yang lain seperti, metan, etan dan lainnya untuk mengetahui kinerja reduksinya.



Gambar 11. Konversi hidrokarbon menjadi CO₂ pada katalis alumina (a) dan alumina yang dimuati logam Ag (b)

KESIMPULAN

Katalis alumina bisa mereduksi NO menjadi N₂ dengan konversi maksimum sekitar 40% pada temperatur reaksi sekitar 600°C. Adanya muatan logam Ag pada katalis alumina meningkatkan konversi maksimum menjadi sekitar 45% dan juga menurunkan temperatur reaksi pada temperatur sekitar 500°C. Konversi NO menjadi N₂ pada katalis alumina dan alumina yang dimuati logam Ag mempunyai pola peruraian yang sama (kurva mirip).

Muatan logam Ag sebesar 1-3% w pada katalis ALOA memberi konversi yang paling tinggi. Laju reaksi pada katalis alumina atau dengan muatan logam Ag tidak tergantung dari luas permukaan dan volume pori-pori katalis. Peranan logam Ag adalah menurunkan temperatur reaksi dibandingkan katalis tanpa muatan logam. Pola konversi NO menjadi N₂ mempunyai pola berkebalikan dengan konversi C₂H₄ menjadi CO_x.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Tada Akio serta Ass. Prof. Okazaki Noriyasu, salah satu Professor katalis terkemuka pada Department of Applied and Environmental Chemistry, Kitami Institute of Technology, Kitami 090-Japan atas bimbingannya kepada penulis selama mengikuti studi disana.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen, L., Horiuchi, T., Osaka, T., and Mori, T., (1999), Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al₂O₃ catalysts: influents of catalyst preparation method, *Appl. Catal. B*, 259-
- Held, W., Koenig, A., Richter, T., and Puppe, L., (1990), *SAE Paper*, 900496.
- Iwamoto, M., Yahiro, H., Shundo, S., Yu-u, Y., and Mizuno, N., (1991), Influence of sulfur dioxide on catalytic removal of nitric oxide over copper ion-exchanged ZSM-5 zeolite, *Appl. Catal.*, 69, L15-
- Miyadera, T., (1993), Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds, *Appl. Catal.*, B 2, 199.
- Miyadera, T., (1997), Selective reduction of nitric oxide with ethanol over alumina-supported silver catalysts, *Appl. Catal.*, B 13, 157.
- Sato, S., Yu-u, Y., Yahiro, H., Mizuno, N., and Iwamoto, M., (1991), Cu-ZSM-5 zeolite as highly active catalysts for removal of nitrogen monoxide from emission of diesel engines, *Appl. Catal.*, 70, L1.
- She, X. and Flytzani-Stephanopoulos, M., (2005), *Poster-Advances in Environmental Technology* (09011), October.
- Uchijima, T., (1991), *Catalytic Science and Technology*, 1, Kodansha, 393-