

Pengaruh Promotor La_2O_3 pada Ketahanan Katalis Co,K/CeO_2 Terhadap Sulfur Untuk "Catalytic Converter" Kendaraan Diesel

M. Nasikin, A. Wahid dan Heru Supriyanto

Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia

Kampus Baru UI Depok, Depok 16424 Tel. 7863516

E-mail: mnasikin@che.ui.edu.

Abstrak

Pertambahan jumlah kendaraan bermotor di Indonesia menyebabkan peningkatan pencemaran udara yang disebabkan oleh emisi gas buang dari kendaraan bermotor, terutama berupa "particulate matter" (PM-10) yang terdapat pada jelaga hasil pembakaran kendaraan diesel. Penggunaan "catalytic converter" pada knalpot kendaraan untuk mengoksidasi karbon dalam jelaga menjadi CO_2 tidak dapat dilakukan di Indonesia karena adanya sulfur dalam minyak solar. Oleh karena itu diperlukan pengembangan katalis yang tahan terhadap sulfur. Pada penelitian ini digunakan katalis Co,K/CeO_2 dengan promotor La_2O_3 , agar katalis tahan terhadap sulfur. CeO_2 digunakan sebagai penyangga dan Co/K sebagai inti aktif.

Preparasi katalis dilakukan dengan metode ko-presipitasi untuk CeO_2 dan metode impregnasi untuk deposisi inti aktif. Luas permukaan katalis dikarakterisasi dengan metode BET sedangkan adanya oksida logam dipermukaan katalis diidentifikasi dengan FTIR. Uji aktivitas katalis dilakukan terhadap oksidasi jelaga dengan kandungan sulfur beragam menggunakan Temperature Programmed Oxidation (TPO) pada suhu 100°C – 500°C .

Hasil penelitian mendapatkan luas permukaan penyangga sebesar $17,5 \text{ m}^2/\text{gr}$, sedangkan spektra FTIR mengindikasikan adanya La_2O_3 dipermukaan katalis yang menunjukkan keberhasilan proses impregnasi. Uji aktivitas terhadap oksidasi jelaga dari solar menunjukkan bahwa katalis tanpa promotor La_2O_3 aktif terhadap oksidasi jelaga akan tetapi mengalami keracunan walaupun kandungan sulfur pada solar hanya 0,5 % berat. Sedangkan katalis dengan La_2O_3 1% berat tahan terhadap sulfur yang terdapat pada solar dengan kadar sulfur sampai 1,5 % berat.

Kata Kunci : Keracunan sulfur, promotor, katalitik konverter untuk disel

Abstract

The increase of vehicle number in Indonesia causes the increase of pollutants in ambien. The pollutant comes from diesel exhaust such as soot that contains particulate matter (PM-10). Catalytic Converter (CC) can't be utilized in Indonesia since diesel fuel contains sulfur. It is needed an effort to improve the catalyst that resist from sulfur poisoning. This research used Co,K/CeO_2 catalyst with La_2O_3 as promotor to improve sulfur resistant, while CeO_2 was used as support and Co/K as active site. Co-precipitation was used to prepare CeO_2 support. In order to deposit active site, impregnation method was used. Then surface area of catalyst was determined by BET method, while FTIR method was used for analyzing the present of metal oxide on catalyst. Activity test of catalyst to oxidize soot that contains sulfur with several concentrations used a Temperature Programmed Oxidation (TPO) with temperature range 100°C – 500°C .

The result shows that surface area of support was $17,5 \text{ m}^2/\text{gr}$. FTIR spectra indicated that La_2O_3 presenced in catalyst that means impregnation process was succesfully done. Activity test of catalyst to oxidize soot from diesel fuel indicated that the catalyst was active but it was poisoned by sulfur although the diesel fuel contains only 0,5 wt% sulfur. Catalyst with 1 % wt La_2O_3 was resist from sulfur poisoning of soot that was produced from diesel fuel with 1,5 %wt sulfur.

Keywords : Sulfur poisoning, promotor, diesel catalytic converter

1. Pendahuluan

Jumlah kendaraan bermotor di kota-kota besar di Indonesia pada umumnya dan Daerah Khusus Ibukota Jakarta pada

khususnya, dari tahun ke tahun terus meningkat. Meningkatnya jumlah kendaraan selain berdampak kemacetan lalu lintas juga berdampak meningkatnya

permintaan konsumsi energi yaitu BBM (Bahan Bakar Minyak). Bahkan kebutuhan BBM dalam negeri pada bulan April-Juli 2000 lalu mencapai 17.550.000 kilo liter, dimana prosentase terbesar ditempati oleh minyak solar yaitu sebesar 39,8% atau 6.988.100 kilo liter..

Peningkatan kebutuhan energi tersebut menimbulkan masalah baru terhadap lingkungan hidup disekitarnya. Masalah yang timbul oleh pemakaian BBM adalah semakin tercemarnya udara ambien. Pada tempat-tempat strategis di Jakarta kandungan PM-10 (partikulat dengan ukuran <10 mikron) telah melampaui baku mutu udara ambien yang berlaku, misalnya di Senayan: $0,4130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [1]. Sedangkan baku mutu yang berlaku saat ini untuk kandungan PM-10 pada udara ambien adalah $0,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [2]. Hal ini karena tingginya kandungan PM-10 yang terkandung dalam jelaga pada emisi gas buang kendaraan diesel yaitu sekitar 1,9 gr/liter solar [3].

Tingginya emisi partikulat di udara akan memberikan dampak negatif bagi kesehatan manusia yaitu penyebab timbulnya penyakit kanker. Jika dibandingkan dengan polutan-polutan lain seperti CO, NO_x, SO_x, dan hidrokarbon maka partikulat (PM-10) mempunyai kadar toksisitas paling tinggi [4].

Hal ini karena jelaga dapat dengan mudah mengadsorpsi partikel penyebab kanker [5]. Dan karena ukurannya < 10 μm , maka jelaga dapat dengan mudah terbawa masuk bersama udara yang kita hirup ke paru-paru.

Mengingat begitu besarnya resiko bagi kesehatan maupun keselamatan manusia, maka perlu dilakukan upaya untuk meminimalkan emisi gas buang yang keluar dari kendaraan bermotor salah satunya adalah dengan menggunakan "Catalytic Converter" (CC). CC adalah suatu alat yang dipasang pada sistem pembuangan gas hasil pembakaran, dimana pada alat ini terdapat katalis yang mampu meminimalkan gas hasil pembakaran menjadi gas yang tidak berbahaya.

Permasalahan yang sering dialami oleh katalis adalah terjadinya "poisoning" (keracunan). Racun katalis seperti sulfur atau timbal dapat menutupi inti aktif katalis yang kemudian berdampak terhadap penurunan aktivitasnya.

Katalis Co,K/CeO₂ adalah salah satu katalis yang dikembangkan sebagai CC pada mesin diesel. Katalis ini dibandingkan dengan katalis Pt/SiO₂ dan Cu/K/Mo/Cl mempunyai kelebihan, yaitu dapat bekerja simultan untuk mengoksidasi jelaga dan NO_x secara bersamaan dan mempunyai temperatur pembakaran yang lebih rendah berkisar 250-400 °C [6]. Namun katalis ini mudah teracuni oleh senyawa SO_x yang dikeluarkan oleh hasil pembakaran. Katalis ini tidak dapat dipakai sebagai katalis pada CC di Indonesia karena solar Indonesia masih mengandung sulfur 0,5 % berat [7]. Oleh karena itu diperlukan upaya pengembangan agar katalis pada CC kendaraan diesel tahan terhadap sulfur.

Senyawa La₂O₃ adalah oksida logam yang dapat berperan sebagai penyangga atau promotor pada CC dan dapat meningkatkan ketahanan katalis terhadap senyawa sulfur [5]. Penambahan oksida logam ini pada Co,K/CeO₂ yang dilakukan pada penelitian ini diharapkan dapat mengurangi pengaruh sulfur terhadap katalis.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan katalis yang tahan terhadap sulfur untuk katalitik konverter mesin disel. Katalis yang digunakan ialah katalis yang saat ini telah dipakai secara komersial yaitu Co,K/CeO₂ dengan penambahan La₂O₃ sebagai promotor untuk meningkatkan ketahanan terhadap sulfur.

2. Aktivitas Penelitian

Dalam penelitian ini dilakukan beberapa aktivitas terkait yang akan dijelaskan berikut ini.

2.1 Preparasi Jelaga

Jelaga diperoleh dari pembakaran minyak solar murni pada sebuah gelas beaker.

2.2 Preparasi penyangga CeO₂

Metode presipitasi digunakan dalam preparasi penyangga ini dengan menggunakan Ce(SO₄)₂·4H₂O dan NaOH 2M. Pengadukan dilakukan terhadap campuran kedua senyawa tersebut hingga terbentuk endapan kuning muda. Setelah pengadukan, larutan dan endapan dipisahkan. Endapan didekantasi dengan aquades dan NaOH 0,001 M, kemudian diuapkan sehingga diperoleh gel katalis.

Gel katalis dikalsinasi berturut-turut pada suhu 120 °C dan 550 °C selama 3 jam dan 10 jam. Serbuk hasil kalsinasi dioksidasi dengan dialirkan campuran gas O₂ dan N₂ dengan laju masing-masing 60 ml/mnt dan 240 ml/mnt selama 1 jam.

2.3 Preparasi Katalis

Impregnasi digunakan untuk deposisi Co maupun K pada penyangga CeO₂ menggunakan larutan KOH, Co(NO₃)₂ dan La₂O₃ dengan volume yang sesuai dengan komposisi katalis yang diinginkan. Impregnasi dilakukan dalam larutan dengan melakukan pengadukan sambil dipanaskan pada suhu 120 °C hingga terbentuk pasta. Pasta dikalsinasi dengan pemanasan pada suhu 400 °C selama 3~4 jam.

2.4 Uji Aktivitas Katalis

Pengujian aktivitas katalis dilakukan dengan menggunakan "Temperature Programmed Oxidation (TPO)". Sebelum reaksi, terhadap katalis dialirkan gas N₂ pada suhu 120 °C dengan laju alir 30 ml/mnt selama 1 jam. Kemudian proses dilanjutkan dengan mengalirkan udara tekan kedalam reaktor dengan laju alir 30 ml/mnt. Suhu oksidasi diset pada 100 - 500 °C.

Produk berupa gas dianalisis dengan Gas Chromatography (GC) yang dilengkapi kolom karbon aktif.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Hasil penelitian ini akan dibahas dari berbagai sisi dan akan diuraikan berikut ini.

3.1 Karakter Katalis

Tabel 1 menunjukkan bahwa jelaga mempunyai luas permukaan yang cukup besar. Data ini dapat menjelaskan bahwa permukaan jelaga sangatlah "porous". Dampak dari permukaan yang "porous" tersebut memudahkan suatu zat untuk teradsorpsi kepermukaannya, misalnya hidrokarbon. Hal ini yang menyebabkan mengapa emisi jelaga berbahaya terhadap kesehatan, seperti telah dijelaskan sebelumnya.

Luas permukaan penyangga CeO₂ setelah kalsinasi adalah sebesar 17,5 m²/gr. Angka itu mendekati luas permukaan penyangga yang pernah dipreparasi oleh peneliti sebelumnya [6], dengan luas permukaan BET sebesar 18 m²/gr.

Tabel 1
Luas Permukaan
Katalis, Penyangga dan Jelaga

Senyawa	Luas Permukaan, m ² /gr
Jelaga [6]	55
Jelaga [5]	300
Penyangga CeO ₂	17,5
Katalis A : Co,K/CeO ₂	1,34
Katalis B : 1 % La ₂ O ₃ pada Co,K/CeO ₂	10,21
Katalis C : 2 % La ₂ O ₃ pada Co,K/CeO ₂	9,18

Katalis Co,K/CeO₂ mempunyai luas permukaan 1,34 m²/gr. Penambahan promotor La₂O₃ sebesar 1 % menyebabkan kenaikan luas permukaan menjadi 10,21 m²/gr yang mengindikasikan bahwa promotor tersebut menyebabkan bentuk katalis semakin "porous". Berkurangnya luas permukaan katalis setelah penambahan 2 % La₂O₃ disebabkan karena terisinya sebagian pori oleh promotor La₂O₃.

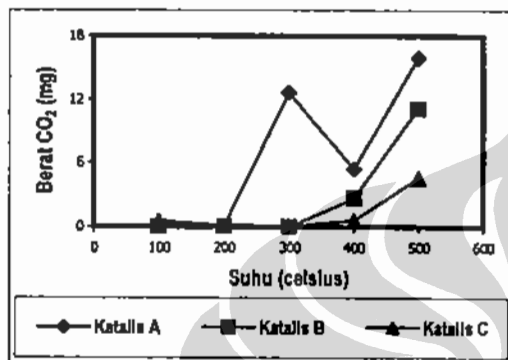
3.2 Aktivitas Katalis

Aktivitas katalis diuji terhadap kemampuannya untuk mengoksidasi karbon dalam jelaga menjadi CO₂. Dua macam kandungan sulfur dalam jelaga digunakan untuk menguji pengaruh promotor La₂O₃ terhadap peningkatan ketahanan katalis

terhadap sulfur. Kedua macam jelaga tersebut yaitu:

- Jelaga hasil pembakaran minyak solar murni dengan kandungan sulfur 0,5 % berat (jelaga α)
- Jelaga dari solar dengan sulfur 1,5 % berat (jelaga β)

3.2.1 Aktivitas Katalis Terhadap Jelaga α



Gambar 1

Pengaruh Suhu Terhadap Produk CO_2 pada uji aktivitas katalis dengan jelaga α

Gambar 1 menunjukkan bahwa pada $T = 200^\circ\text{C}$ katalis belum aktif untuk mengoksidasi jelaga (karbon) menjadi CO_2 yang ditampilkan dengan belum terbentuknya CO_2 .

Sedangkan ketika suhu reaksi mencapai 300°C terlihat semua katalis sudah aktif. Pada suhu ini katalis A lebih aktif dibandingkan katalis lain yaitu menghasilkan CO_2 sebesar 12,66 mg. Suhu ini merupakan suhu optimum katalis A untuk mengoksidasi jelaga seperti dilaporkan juga oleh peneliti sebelumnya [6]. Suhu ini dapat dipilih sebagai suhu operasi katalitik konverter kendaraan bermotor. Terbentuknya produk CO_2 dari reaksi ini sampai $>10\text{mg}$ (konversi C sekitar 60%) menunjukkan bahwa katalis ini sangat aktif mengoksidasi karbon dari jelaga.

Pada suhu 400°C katalis A masih mempunyai aktivitas yang lebih besar dari katalis lain walaupun katalis ini memiliki luas permukaan yang paling kecil seperti ditunjukkan oleh Tabel 1. Pada suhu 400°C ini terlihat pula bahwa katalis A (tanpa

promotor) mengalami penurunan aktivitas yang mengindikasikan terjadinya deaktivasi akibat adanya sulfur pada jelaga walaupun untuk jelaga α ini kadar sulfur hanya 0,5% berat. Di lain pihak aktivitas katalis B dan katalis C lebih kecil dari katalis A yang berarti penambahan promotor La_2O_3 justru menurunkan aktifitas katalis. Adanya senyawa oksida Lantanida bersamaan dengan inti aktif oksida logam akan menurunkan selektivitas adsorpsi inti aktif [6]. Oleh karena itu, walaupun penambahan La_2O_3 diharapkan dapat meningkatkan ketahanan katalis terhadap racun sulfur, faktor terjadinya penurunan aktivitas katalis juga harus mendapat perhatian untuk kemudian dilakukan optimasi terhadap kedua fenomena yang saling melemahkan tersebut.

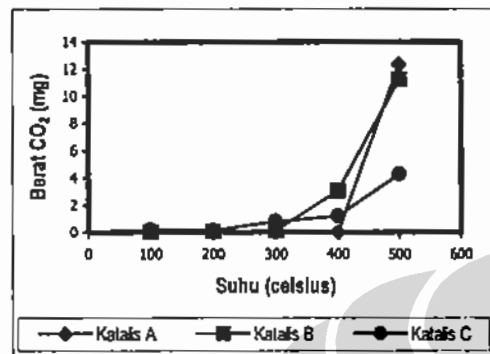
Gambar 1 juga menunjukkan bahwa katalis B dan C (dengan promotor), terlihat tidak teracuni oleh sulfur karena aktivitasnya bertambah seiring kenaikan suhu. Fenomena ini membuktikan bahwa adanya promotor La_2O_3 meningkatkan ketahanan katalis Co,K/CeO_2 . Ditinjau dari syarat katalis untuk industri, stabilitas yang tinggi merupakan prioritas. Oleh karena itu, terjadinya penurunan aktivitas katalis akibat penambahan promotor tetapi menyebabkan stabilitas katalis menjadi sangat tinggi terhadap racun katalis lebih dipilih sebagai pengembangan katalis yang sesuai dengan tujuan penelitian ini.

Pada suhu reaksi 500°C , katalis A terlihat menghasilkan CO_2 yang tinggi walaupun pada suhu sebelumnya telah mengalami deaktivasi, dan kedua katalis yang lain juga menunjukkan peningkatan aktivitas yang serupa. Mengingat suhu 500°C adalah kondisi dimana jelaga dapat terbakar dengan sendirinya (non katalitik) [5] maka peningkatan CO_2 pada suhu ini bukan dihasilkan oleh reaksi katalitik melainkan berasal dari reaksi non katalitik tersebut. Hal ini yang menyebabkan fenomena seakan-akan katalis A kembali aktif pada suhu tinggi. Adanya peristiwa non katalitik pada suhu ini menyebabkan kuantitas hasil reaksi tidak dapat dijadikan data untuk menentukan aktivitas katalis.

Oleh karena itu, proses oksidasi jelaga sebaiknya dilakukan dibawah suhu 500°C .

3.2.2 Aktivitas Katalis Terhadap Jelaga β

Gambar 2 berikut ini adalah grafik hasil uji aktivitas katalis terhadap jelaga dengan kandungan sulfur sebesar 1,5 % berat.



Gambar 2.

Pengaruh Suhu terhadap Produk CO_2 pada Uji aktifitas katalis terhadap jelaga β

Pada suhu reaksi 300°C , katalis B dan C mulai aktif, sebaliknya katalis A masih terlihat belum aktif. Meskipun produk CO_2 yang dihasilkan oleh katalis B pada suhu ini relatif sedikit yaitu 0,13 mg, tetapi hasil ini mengindikasikan bahwa katalis B sangat lebih aktif dari katalis A yang tanpa promotor. Oleh karena itu, perbedaan aktivitas katalis dengan dan tanpa promotor ini mengindikasikan kembali bahwa penambahan La_2O_3 1% berat pada katalis B dan 2% pada katalis C mampu menaikkan resistansi katalis terhadap sulfur walaupun kadar sulfur dalam jelaga memiliki konsentrasi yang tinggi (1,5%).

Pada Gambar 1 terlihat bahwa katalis A sangat aktif pada suhu 300°C dan menjadi tidak aktif (terdeaktivasi) pada apabila sulfur pada jelaga mencapai 1,5%berat (Gambar 2). Hal ini membuktikan kembali kuatnya pengaruh promotor La_2O_3 terhadap peningkatan ketahanan katalis terhadap keracunan sulfur.

Sedangkan produk CO_2 pada suhu 500°C yang dihasilkan ketiga katalis adalah akibat adanya reaksi non-katalitik seperti dijelaskan sebelumnya.

4. Kesimpulan

Dari kegiatan penelitian ini dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut:

1. Luas permukaan BET penyangga CeO_2 adalah $17,5 \text{ m}^2/\text{gr}$ yang menunjukkan keberhasilan prosedur preparasi pada penelitian ini.
2. Katalis Co,K/CeO_2 sangat aktif untuk mengoksidasi karbon dalam jelaga hasil pembakaran solar.
3. Tanpa promotor La_2O_3 , katalis Co,K/CeO_2 teracuni oleh sulfur yang terkandung sebesar 0,5 % berat dalam jelaga hingga mengalami penurunan aktivitas sekitar 50%. Kandungan sulfur 1,5% membuat katalis menjadi tidak aktif sama sekali.
4. 1 % La_2O_3 meningkatkan resistansi katalis Co,K/CeO_2 terhadap sulfur sampai 1,5 % berat sulfur dalam jelaga.
5. Katalis 1% La_2O_3 , Co,K/CeO_2 mempunyai suhu oksidasi jelaga $200\text{--}300^\circ\text{C}$ yang dapat dipilih sebagai suhu operasi katalitik konverter pada kendaraan bermotor.

Daftar Acuan

1. Studi Pemanfaatan Bensin Premium Tanpa Timbal, Departemen Pertambangan dan Energi, 1999.
2. SK Menteri KLH/II/1991.
3. BPPT-KFA, Assesment of The Emission Coeficients of /the Traffic Sector in Java, Januari, 1991.
4. Srikandi Fardiaz, "Polusi Air dan Udara", Kanisius, Yogyakarta, 1995.
5. J. Van Doorn, "Effect of Suppot Material on The Catalytic Combustion of Diesel Soot Particulates", Applied Catal.: B. Enviromental, Vol. 1, 1992.
6. E.E Miro, "Catalytic Combustion of Diesel soot on Co, K Supported Catalysts", Catal. Today, 53, pp. 631-638, 1999.
7. Studi Distribusi Minyak Solar dan Minyak Tanah di Indonesia, Departemen Pertambangan dan Energi, 1999.