

NiO/LaCrO₃ PREPARED BY CITRIC ACID – FREEZE DRYING METHOD FOR NO₂ CONVERSION

Rudy Situmeang

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung
Jl. Sumantri Brojonegoro No. 1 Bandar Lampung 35145

Diterima 28 Agustus 2007, perbaikan 10 Desember 2007, disetujui untuk diterbitkan 27 Desember 2007

ABSTRACT

NiO/LaCrO₃ catalyst was prepared using citric acid – freeze drying method from its' precursor of nitrates. The preparation steps consist of wet impregnation of 6% (b/b) NiO to LaCrO₃, evaporation by freeze drying and calcination. The calcinated solid was then grinded into fine powder before application. To examine its activity, the catalyst was used in NO₂ conversion experiment at different temperatures. The experimental results indicated the dependency of NO₂ conversion on temperature, with the highest conversion (90 % or 1,98 ppm) was achieved at 400 °C. X-ray diffraction examination proved that its crystalline phases consist of NiO cubic structure in a bulk crystalline of LaCrO₃ perovskite structure. Furthermore, FTIR analysis appeared to indicate that both the Lewis and Brønsted-Lowry acid sites were involved in the catalytic conversion of NO₂ and gravimetric analysis showed that .

Keywords: NO₂ decomposition, NiO/LaCrO₃ activity, Lewis and Brønsted-Lowry acid properties

1. PENDAHULUAN

Pada saat ini, regulasi emisi udara sudah semakin ketat dijalankan di banyak negara, terutama pada aktivitas yang menghasilkan gas polutan sebagai menyebabkan efek rumah kaca, hujan asam dan penipisan lapisan ozon stratosfer. Salah satu polutan yang diyakini menginduksi dampak negatif pada lingkungan adalah oksida nitrogen, NO_x. Senyawa NO_x adalah campuran senyawa NO dan NO₂. Kedua senyawa tersebut dihasilkan dari proses pembakaran limbah pertanian, aktivitas industri kimia, kerja pembangkit listrik, kerja mesin bahan bakar diesel dan bensin, dan kerja mesin pesawat terbang. Secara umum, konsentrasi NO_x di atmosfer meningkat dengan laju 0,3 – 0,4 % setiap tahun ¹⁾.

Usaha pencaharian sumber energi baru yang tidak menghasilkan polutan seperti bahan bakar hidrogen dan bahan katalis untuk mengubah polutan NO_x yang dihasilkan oleh bahan bakar fosil menjadi sangat penting. Senyawa oksida nitrogen, NO_x secara termodinamika relatif tidak stabil jika dibanding nitrogen (N₂) dan oksigen (O₂) pada suhu rendah. Saat ini, penguraian langsung NO_x menjadi elemennya (N₂ dan O₂) dengan katalis diyakini sebagai pendekatan terbaik untuk mengeliminasi nitrogen monoksida (NO) dan nitrogen dioksida (NO₂) dari emisi gas hasil aktivitas manusia ²⁻⁵⁾.

Beberapa kajian literatur menunjukkan bahwa usaha penghilangan polutan oksida nitrogen dari semua sumber masih merupakan tantangan besar meskipun kemajuan – kemajuan telah dicapai. Beberapa contoh dapat diberikan seperti sistim katalis LaCoPdO₃ yang mampu mengkonversi 95% NO_x ⁶⁾. Selanjutnya, sistim katalis yang dibangun berdasarkan struktur definit seperti berstruktur spinel (La_{0.66}Sr_{0.34}Co_{0.7}O_{3-δ}, La_{0.4}Sr_{0.6}Mn_{0.4}Ni_{0.6}O_{3-δ}, dan La₂CuO₄/CuO/LaFeO₃) atau perovskit (LaCr_{1-x}Ni_xO₃, LaCrO₃) memberikan aktivitas dan tampilan yang lebih baik dari oksida logamnya ⁷⁻⁹⁾.

Penelitian terdahulu pada katalis NiO/LaCrO₃, yang dipreparasi dengan metode sitrat, menunjukkan aktivitas terhadap konversi NO₂ cukup baik, yaitu 77 % pada temperatur reaksi 400°C tetapi kuantitas [NO₂] terkonversi hanya 0,28 ppm. Permasalahan yang muncul adalah apakah situs aktif katalis yang ada sudah bekerja maksimal pada kuantitas masukan gas NO₂ yang diberikan. Pada kesempatan penelitian kali ini, akan dipelajari perilaku katalis LaCrO₃ berdopan NiO yang dipreparasi dengan metode sol – gel dan freeze – drying dan bagaimana peran situs aktif dalam konversi NO₂ tersebut.

2. METODE PENELITIAN

2.2. Preparasi katalis

Bahan katalis LaCrO₃ dipreparasi dengan bahan baku Cr(NO₃)₃ . 9 H₂O, La(NO₃)₃ . 6 H₂O, aquabidest, dan asam sitrat (produk Mercks dengan kemurnian ~99,9%). Tahapan preparasi meliputi pencampuran, evaporasi dan kalsinasi.

Kalsinasi dilakukan pada 600 °C selama 6 jam dengan laju 2 °C min⁻¹. Padatan hasil kalsinasi dihaluskan sebelum digunakan.

2.2. Uji fasa kristalin secara difraktometri sinar X

Sejumlah kecil cuplikan bahan katalis (~ 50 – 100 mg) diletakkan sebagai lapisan tipis pada spesimen difraksi sinar X. Selanjutnya, alat difraktometer tipe PW1710 dengan anoda Cu, $K_{\alpha} = 1,54245 \text{ \AA}$ dipola pada sudut 2θ (5 – 80°, step size 0,02° dengan waktu 1 detik) dan scan secara kontinu dijalankan untuk mencatat data difraktogram.

2.3. Uji keasaman bahan katalis secara gravimetri dan spektrofotometri infra merah

Setelah pemanasan pada 120°C, cuplikan bahan katalis dimasukkan ke dalam desikator yang telah divakumkan. Selanjutnya ammonia cair dialirkan ke dalam cawan yang telah ditempatkan di dalam desikator tersebut. Setelah 24 jam waktu kontak, cuplikan bahan katalis tersebut dikeluarkan dari desikator dan dianginkan selama 2 jam. Cuplikan selanjutnya ditimbang dan sebagian kecil dicampur dengan bubuk KBr dan sampel kemudian diletakan pada sel kuartz FTIR (Shimadzu) untuk pencatatan spektra infra merah.

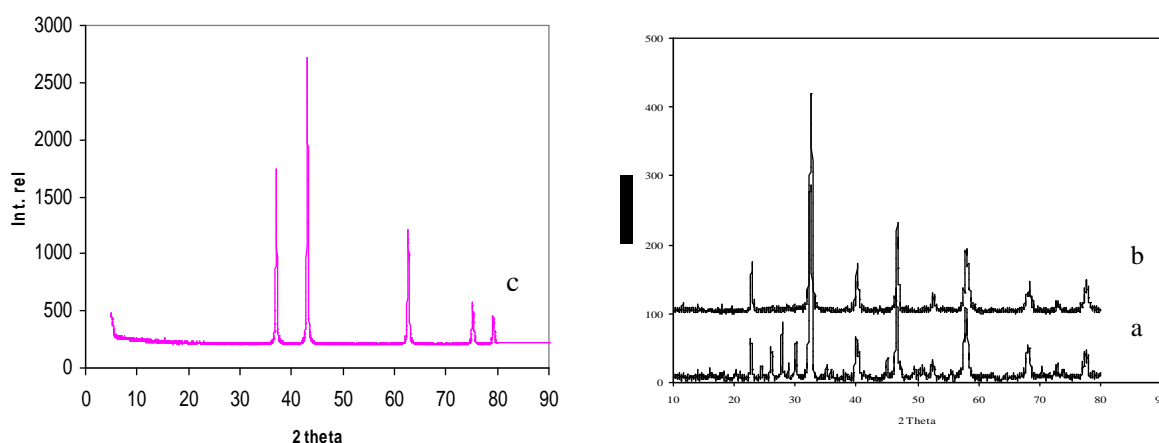
2.4. Uji katalitik reduksi senyawa NO₂

Uji katalitik reduksi senyawa NO₂ dipelajari dalam aliran di reaktor yang dioperasikan pada tekanan rendah. Padatan katalis (200 mg) dikondisikan pada 600°C selama 1 jam dengan aliran campuran gas H₂ – Ar dan selanjutnya didinginkan hingga 300°C dalam aliran gas argon. Gas untuk reaksi terdiri dari campuran gas NO₂ dan Ar yang dilewatkan pada tabung U _eactor. Laju alir gas dibuat 5 L/jam dan rentang temperatur reaksi dari 300 hingga 550°C (per kenaikan 50°C). Proses reaksi dipantau secara simultan dengan cara produk gas dilewatkan ke dalam pereaksi Griess–Salzmann. Larutan kompleks berwarna merah yang terbentuk dianalisis secara spektrofotometri sinar tampak.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Difraktogram Bahan Katalis

Pola difraktogram katalis NiO/LaCrO₃ ditunjukkan pada Gambar 1 di bawah ini. Secara umum, bahan katalis yang dikalsinasi pada 600°C berbentuk amorf dan memiliki fasa kristalin, yaitu NiO, Cr₂O₃, La₂O₃, LaCrO₄ and LaCrO₃. Penggunaan campuran gas H₂ dan Ar sebagai perlakuan awal selama 1 jam pada 600°C, fasa kristalin yang ada adalah LaCrO₃ yang berstruktur orthorhombic (JCPDF 24-1016) dan NiO yang berstruktur kubus (JCPDF 47-1049). Puncak fasa kristalin NiO tampak pada pada daerah 2θ sebesar 44,5 dan 62° meskipun intensitas lemah. Hal ini membuktikan fasa NiO terdistribusi pada fasa kristalin LaCrO₃.

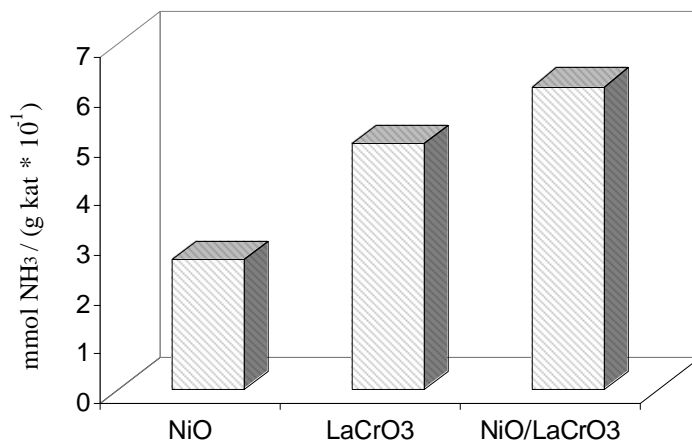


Gambar 1. Difraktogram katalis NiO/LaCrO₃ (a) sebelum reduksi dengan H₂/Ar, (b) setelah reduksi dengan H₂/Ar selama 1 jam pada 600 °C, dan (c) fasa kristalin NiO

Identifikasi lebih lanjut bahan katalis 6%NiO/LaCrO₃, dengan menggunakan program Rietveld, didapatkan parameter $a = 5,536 \text{ \AA}$, $b = 5,4794 \text{ \AA}$, dan $c = 7,7941 \text{ \AA}$ (goodness of fitting, $\chi^2 = 1,306$ dan volum kisi = $236,426 \text{ \AA}^3$). Selanjutnya bahan katalis tersebut digunakan untuk kajian reaksi dekomposisi NO₂.

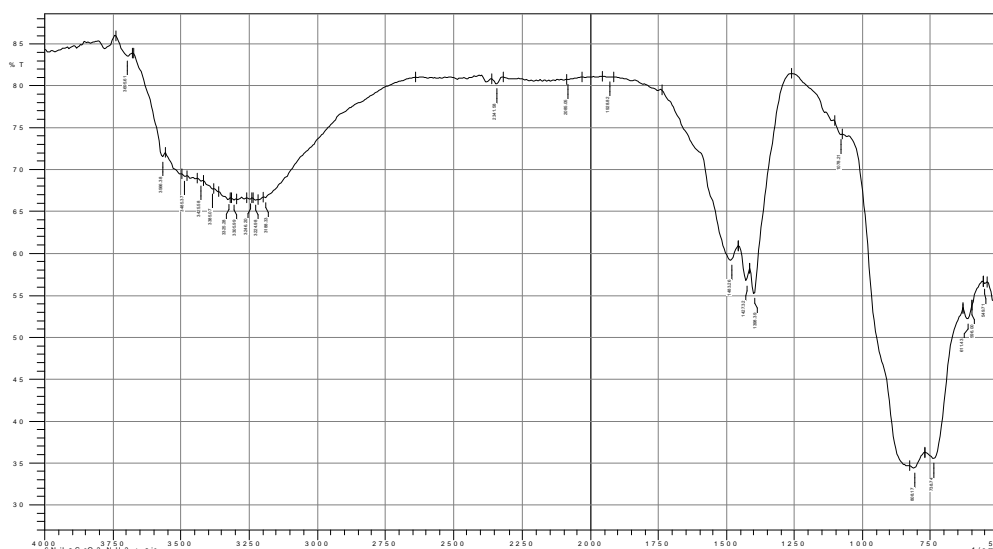
3.2. Keasaman bahan katalis secara gravimetri dan spektrofotometri infra merah

Keasaman bahan katalis NiO/LaCrO₃ bertambah jika dibandingkan dengan keasaman masing-masing bahan katalis NiO dan LaCrO₃ seperti ditunjukkan pada Gambar 2 di bawah ini. Secara kuantitatif, kenaikan keasaman akibat penambahan dopan NiO pada LaCrO₃ adalah sebesar 24%. Distribusi keasaman (brønsted-Lowry dan Lewis) dari bahan katalis tersebut selanjutnya diamati dengan menggunakan spektrofotometer infra-merah.



Gambar 2. Perbandingan keasaman katalis NiO, LaCrO₃ dan NiO/LaCrO₃

Analisis spektrofotometer infra merah pada bahan katalis NiO/LaCrO₃ yang mengadsorpsi ammonia dilakukan untuk mengetahui keasaman situs aktifnya. Vibrasi kedua bentuk -NH₃ dan -NH₄⁺ dari ammonia teradsorpsi pada bahan katalis memberikan informasi adanya masing-masing situs asam Brønsted-Lowry dan asam Lewis. Hasil spektra NiO/LaCrO₃ ditunjukkan pada Gambar 3, yang dipindai dari bilangan gelombang 450 – 4000 cm⁻¹. Daerah spektra 3100 – 3700 cm⁻¹ merujuk pada vibrasi tarik-ulur dan di bawah 2500 cm⁻¹ berkaitan dengan vibrasi tekuk (*bending* dan *rocking*).

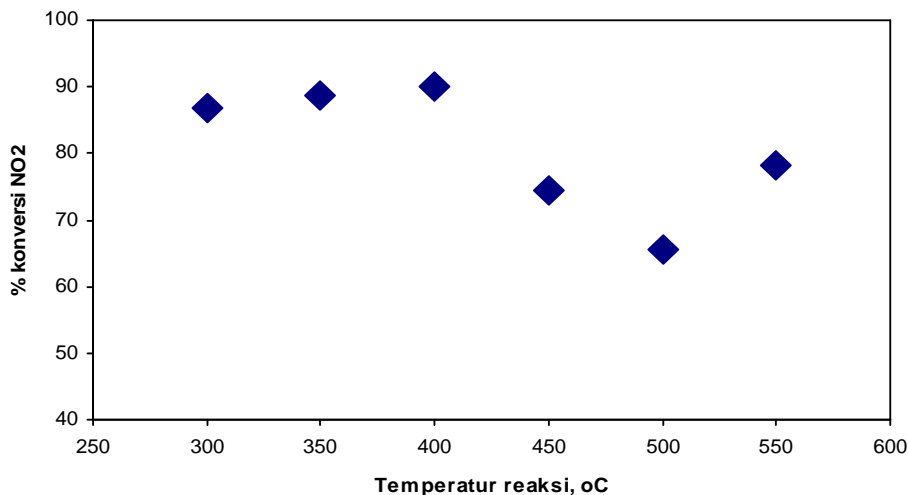


Gambar 3. Spektra FTIR katalis NiO/LaCrO₃ setelah perlakuan dengan ammonia, NH₃

Pembentukan ion ammonium (asam Brønsted-Lowry) ditunjukkan oleh bilangan gelombang pada 1427,32 dan 1398,39 cm⁻¹ (%A= 44), sedangkan spesies terkoordinasi merujuk pada situs asam Lewis terlihat pada bilangan gelombang 1483,26 cm⁻¹ (%A= 42). Puncak yang muncul pada 596,00 dan 549,71 cm⁻¹ merujuk masing-masing pada deformasi O-Cr-O dan vibrasi tarik-ulur Cr-O¹⁰. Sedangkan puncak yang muncul pada 808,17 ; 738,74 dan 611,43 cm⁻¹ merupakan informasi yang diberikan oleh deformasi dan vibrasi tarik-ulur interaksi O – Cr – O dan O - Cr dari fasa kristalin LaCrO₃ dengan O – Ni – O dan Ni – O fasa kristalin NiO.

3.3. Reduksi senyawa NO₂

Ekspimen reduksi senyawa NO₂ tanpa katalis menunjukkan bahwa konversi NO₂ yang berlangsung pada rentang temperatur reaksi tidak teramati. Sebaliknya, dengan adanya bahan katalis NiO/LaCrO₃, diperoleh aktivitas katalitik konversi NO₂ pada rentang temperatur reaksi yang dilakukan seperti ditunjukkan pada Gambar 4 di bawah ini. Pola yang ditunjukkan katalis NiO/LaCrO₃ pada konversi senyawa NO₂ (dimana [NO₂]₀ = 2,2 ppm) adalah: (1) Konversi NO₂ bertambah meskipun kecil pada rentang temperatur 300 - 400°C, dan konversi maksimum dicapai pada temperatur 400°C. Perilaku katalis menyatakan bahwa energi yang dibutuhkan untuk pemutusan ikatan N-O pada senyawa NO₂ sesuai pada rentang temperatur tersebut. (2) konversi NO₂ mengalami penurunan pada rentang temperature 450 - 550°C dan minimum pada 500°C. Hal ini terjadi karena reaksi konversi NO₂ berlangsung secara eksotermis, sehingga kenaikan temperatur permukaan katalis akan mengakibatkan reaksi sebaliknya, pembentukan NO₂ dan/atau interaksi situs aktif katalis dengan molekul NO₂ menjadi relatif lebih cepat.



Gambar 4. Aktivitas NiO/LaCrO₃ pada konversi NO₂ .

Berdasarkan proporsi intensitas relatif antara situs asam Brønsted-Lowrey dan asam Lewis dari spektra infra merah (Gambar 2) tampaknya hampir sama (masing – masing A = 44% dan 42%) tetapi energinya berbeda (E proporsional pada bilangan gelombang, ν), kedua situs berperan aktif dalam mengkonversi senyawa NO₂. Hal ini dibuktikan bahwa konversi NO₂ menjadi N₂ dan O₂ terjadi jika kekuatan pengikatan -N dan -O (molekul NO₂) pada katalis berbeda³⁾ .

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Bahan katalis NiO/LaCrO₃ yang dipreparasi dengan metode *sol gel – freeze drying* ternyata fasa kristalin LaCrO₃ berstruktur perovskit dengan kubus fasa kristalin NiO di dalamnya dan relatif lebih aktif untuk konversi NO₂ pada rentang temperatur (300 to 550 °C) dibanding katalis NiO/LaCrO₃ yang terpreparasi melalui metode sitrat⁹⁾. Aktivitas maksimum NiO/LaCrO₃ adalah 90 % konversi NO₂ atau 1,98 ppm NO₂ pada temperatur 400 °C. Situs asam katalis yang terlibat pada konversi NO₂ adalah kedua situs asam Lewis dan Brønsted-Lowry. Mengingat hasil konversi yang terjadi, maka selanjutnya perlu dilakukan eksperimen konversi NO_x (NO dan NO₂) dengan tambahan gas buangan lain secara kontinyu melalui penggunaan metode analisis kromatografi gas – spektroskopi massa terhadap hasil katalisis sebagai upaya memahami mekanisme reaksi yang terjadi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini terlaksana karena didukung oleh dana riset DIKTI (Riset Fundamental dengan No. 023/FPPP/PPT3M/IV/2005) dan telah membantu tugas akhir dua orang mahasiswa FMIPA kimia Universitas Lampung.

DAFTAR PUSTAKA

1. Turek, T., Markus, K., Baha, M. A-Z and Meinhard, S. 2001. the effect o NO_x on catalytic decomposition of nitrous oxide over Fe-MFI Zeolites. *Catal. Comm.*, **2**: 273 – 276.

2. Kureti, S., Apostolescu, N., Geiger, B., Hizbullah, K., Jan, M.T., Reichert, D., Schott, F. and Weisweiler, W. 2006. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts. *Applied Catalysis B : Environmental* **62**: 104 – 114.
3. Burch, R., Breen, J.P. and Meunier, F.C. 2002. A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under Lean-Burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Appl. Catal. B : Environmental* **29** : 283-303.
4. Yan, Qjie., Hou, W., Wang, X. and Wang, X. 2002. Preparation, characterization and activity of novel silica-pillared layered titanoniobate supported copper catalysts for direct decomposition of NO. *Appl. Catal. B : Environmental* **35**: 185-193.
5. Stephanopoulos, M. Flytzani., and X. She. 2006. The role of Ag-O-Al species in silver-alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with methane. *J. Catal.* **237**: 79 – 93.
6. Tanaka, H., Noritaka, M., and Makoto, M. 2002. Catalytic activity and structural stability of La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{1-x}Fe_xO₃ perovskite catalysts for automotive emission control. *Applied Catalysis A*: 1 – 12.
7. Klavana, D., Tofan, C. and Kirchnerova, J. 2002. Direct Decomposition of nitric oxide over perovskite-type catalysts : Part I. Activity when oxygen is added to the feed. *Applied Catalysis* **223**: 275-286.
8. Stojanovic M., Hoverkamp, R.G., Mims, C.A. Mondallal, H. and Jacobson, A.J 1997. Synthesis and Characterization of LaCr_{1-x}Ni_xO₃ perovskite Catalysts. *Journal of Catalysis* **165**: 315-323.
9. Situmeang, R. 2003. LaCrO₃ prepared by citric acid method for NO₂ conversion *Jurnal Sains dan Teknologi* **10**: 55-62.
10. Zheng, W., Pang, W., Yao Meng, G. and Peng, D. 1999. Hydrothermal synthesis and characterization of LaCrO₃. *J. Mater. Chem.*, **9**: 2833 – 2836.