

STUDI TENTANG SPESIES LOGAM Ni DARI BEBERAPA KATALIS PREKURSOR Ni/SiO₂ TERKALSINASI DENGAN TPR DAN XRD

Achmad Hanafi Setiawan

Puslitbang Kimia Terapan-LIPI
Kompleks PUSPIPTEK, Serpong, Tangerang 15310.

INTISARI

Tiga jenis spesies Ni dalam katalis prekursor Ni/SiO₂ terkalsinasi (673°K) telah dapat diidentifikasi berdasarkan perbedaan kedapatreduksiannya menggunakan alat "Temperature Programmed Reduction (TPR)". Spesies A adalah spesies yang sangat mudah direduksi, terdiri dari agregat NiO yang berikatan lemah dengan permukaan SiO₂; spesies B adalah spesies yang agak sukar tereduksi, merupakan partikel NiO yang sedikit berinteraksi dengan permukaan SiO₂; dan spesies C adalah spesies yang sangat sukar tereduksi, adalah senyawaan NiO yang berinteraksi kuat dengan permukaan SiO₂ membentuk senyawaan sejenis dengan Nikelhidrosilikat. Spesies A dapat dihasilkan oleh prekursor yang dibuat dengan cara impregnasi maupun penukar ion, sedangkan spesies B dan C hanya dapat dihasilkan oleh prekursor penukar ion. Logam Na yang tertinggal pada prekursor penukar ion-NaOH mengakibatkan penurunan proporsi spesies A dan kenaikan proporsi spesies C. Terdapat indikasi bahwa semakin besar rasio "d-spacing" (XRD) d₂ dan d₃ dalam prekursor tereduksi Ni/SiO₂ menyebabkan semakin besar keaktifan dari katalis.

ABSTRACT

Three different kinds of Ni-containing species have been identified in calcined (673°K) Ni/SiO₂ catalyst precursors according to their different reducibilities during temperature-programmed reduction (TPR). Species A is attributed to an easily reduced species, corresponding to the bulk NiO with little interaction with the silica surface; species B is assigned to a less easily reduced form, due to small NiO particle attached to the silica surface; species C is ascribed to a very difficult to reduce species, reflecting to the strong NiO-silica surface interaction, Nickelhydrosilicate. Species A is obtained by either impregnation and ion exchanged methods, while species B and C are only produced by the ion exchange method. The retained Na in the ion exchanged-NaOH catalyst affected a decreasing in the proportion of species A and a growth of the proportion of species C. The maximum value of intensity ratios of "d-spacing-XRD" of d₂ and d₃ in the reduced precursor Ni/SiO₂ indicated the highest of catalyst activity.

PENDAHULUAN

Katalis nikel dalam penyangga merupakan katalis yang memegang peranan penting dalam berbagai industri antara lain pada industri pupuk dan industri margarin (1,2).

Perbedaan keaktifan katalis dapat diakibatkan oleh adanya perbedaan jenis penyangga dan suhu pengkalsinasian di mana sangat berhubungan erat dengan studi keberadaan/posisi oksida nikel pada permukaan penyangga (3).

Pada studi sebelumnya telah dilaporkan bahwa interaksi antar senyawaan nikel dengan penyangga SiO₂ mempengaruhi terbentuknya jenis senyawa nikel terkalsinasi pada 673°K (4) di mana jenis senyawa nikel tereduksinya mempunyai keaktifan terhadap reaksi aminasi dari etanol yang berbeda (5). Diperkirakan bahwa keaktifan katalis tersebut antara lain sangat ditentukan oleh jenis spesies tertentu dari logam aktif yang terkandung. Teknik karakterisasi dengan alat "Temperature Programmed Reduction (TPR)" di samping merupakan alat yang sangat sensitip terhadap spesies logam pada permukaan penyangga, juga merupakan cara karakterisasi yang tidak dipengaruhi oleh sifat khusus lainnya dari katalis (6). Dengan memonitor gas hidrogen selama proses reduksi akan menghasilkan suatu profil reduksi yang khas untuk tiap jenis katalis prekursor (7), sedangkan morfologi katalis prekursor sebelum dan sesudah proses reduksi dapat dikarakterisasi dengan menggunakan alat X-Ray Diffraction (XRD) Spektroskopi (8).

Tujuan pokok dari studi ini adalah menemukan informasi tentang fenomena pembentukan spesies Ni-aktif pada permukaan penyangga SiO₂ dari proses reduksi katalis prekursor Ni/SiO₂ yang dibuat dengan cara impregnasi, penukar ion-NaOH dan penukar ion-Amonia.

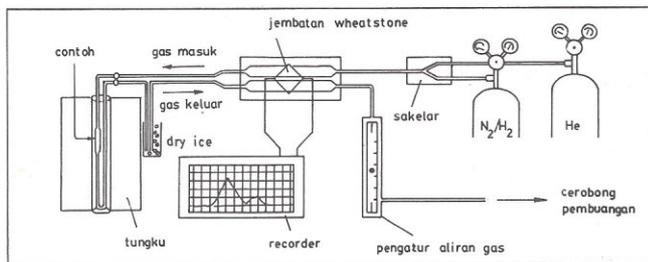
PERCOBAAN

Pembuatan contoh prekursor katalis:

Contoh 5% (w/w) NiO/SiO₂ dibuat dengan cara impregnasi dan cara penukar ion (metoda NaOH dan amonia) mengikuti cara yang diterangkan pada pustaka 5, dengan menggunakan bahan dasar Nikel (II) nitrat heksahidrat (Jansen Chimica) dan silika gel, Gasil 35, (Crosfield Chemicals). Setelah dikeringkan dalam oven pada suhu 383°K selama 12 jam, contoh tersebut kemudian dikalsinasi dalam tungku pada suhu 673°K selama 4 jam.

Pengujian contoh dengan menggunakan alat "Temperature Programmed Reduction (TPR)"

Skema dari alat yang dipakai dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Skematik-diagram alat Temperature Programmed Reduction.

Cara kerja:

Contoh katalis (0.2 g) dimasukkan ke dalam "sample holder" pada alat TPR. Kemudian contoh tersebut dialiri gas helium (BOC Ltd.) dengan kecepatan 34 mL/menit pada suhu kamar. Setelah 15 menit, aliran diganti dengan campuran 6% gas hidrogen dalam gas nitrogen (BOC Ltd.) pada kecepatan yang sama. Selanjutnya temperatur tungku diprogramkan naik dari temperatur kamar sampai dengan 983°K dengan kecepatan 20°K/menit. Air yang terbentuk selama proses reduksi diserap dengan penangkap aseton yang didinginkan dengan "dry ice" dan ditempatkan sebelum "Thermal Conductivity Detector (TCD)". Kecepatan penyerapan gas hidrogen oleh contoh dihitung sebagai fungsi dari kenaikan temperatur dan waktu, yang didasarkan dari hasil kalibrasi tanggapan TCD dengan 50 mikroliter gas hidrogen.

Jumlah total logam nikel yang terkandung pada permukaan contoh dihitung dengan menggunakan rumus:

$$N_{(Ni)} = \frac{Ac \times Sc}{Ak \times Sk} \times N_{(H_2)}$$

di mana:

$N_{(Ni)}$ = jumlah atom nikel yang terbentuk pada percobaan.

Ac = luas puncak dari contoh (cm²);

Sc = kepekaan rekorder untuk contoh (mV);

Ak = luas puncak yang diperoleh pada kalibrasi (cm²);

Sk = kepekaan rekorder pada kalibrasi (mV);

$N_{(H_2)}$ = jumlah molekul hidrogen yang disuntikkan pada kalibrasi;

Dengan asumsi bahwa semua contoh mempunyai bentuk kristal nikel(II) oksida sehingga pada proses reduksi akan berubah sempurna menjadi bentuk logamnya berdasarkan reaksi: $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$, maka secara teoritis atom nikel yang terbentuk dapat dihitung dengan rumus:

$$N_{(Ni-teoritis)} = \frac{a}{100 b} \times c$$

di mana:

$N_{(Ni-teoritis)}$ = Jumlah atom nikel terbentuk secara teoritis;

- a = % Ni pada contoh yaitu 5.29% (impregnasi); 3.37% (penukar ion-NaOH) dan 4.78% (penukar ion-amonia) (2);
- b. = Berat Atom Ni (58.69).
- c = Berat contoh.

Tingkat reduksi dari masing-masing contoh dihitung dengan membandingkan jumlah atom nikel yang terbentuk secara percobaan dan teoritis dengan rumus:

$$\% \text{ reduksi} = \frac{N_{(Ni-percobaan)}}{N_{(Ni-teoritis)}} \times 100 \%$$

Pengujian contoh sebelum dan sesudah percobaan TPR dengan menggunakan alat X-Ray Diffraction (XRD).

Philips XRD menggunakan filter Ni dengan radiasi $Cu\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) pada trayek 10 sampai dengan 90°2 θ digunakan untuk menguji contoh sebelum dan sesudah percobaan TPR. "XRD-d-spacing" (d_n) dihitung dengan rumus:

$$d_n = 1.5405/2\text{Sin}\theta$$

di mana:

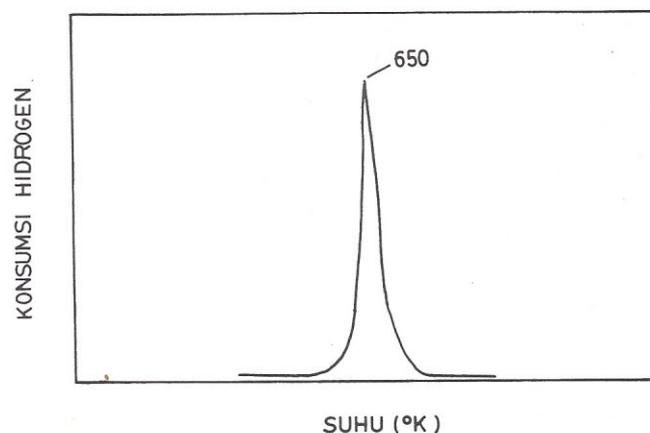
n = nomor puncak kurva XRD;

2θ = posisi puncak kurva XRD

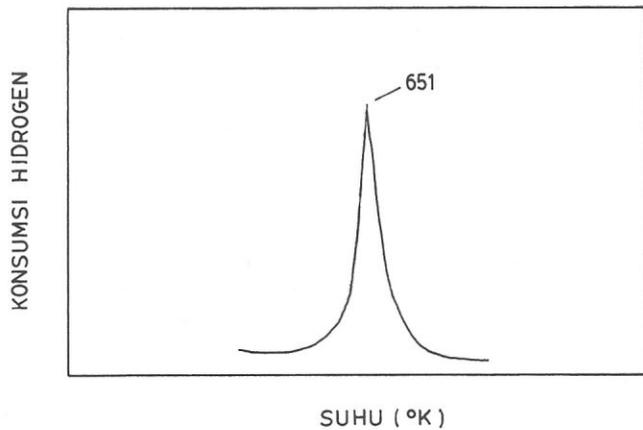
yang kemudian digunakan untuk menginterpretasikan bentuk kristalnya dengan cara dibandingkan dengan data dari JCPDS-Powder Diffraction File (9).

HASIL DAN PEMBAHASAN

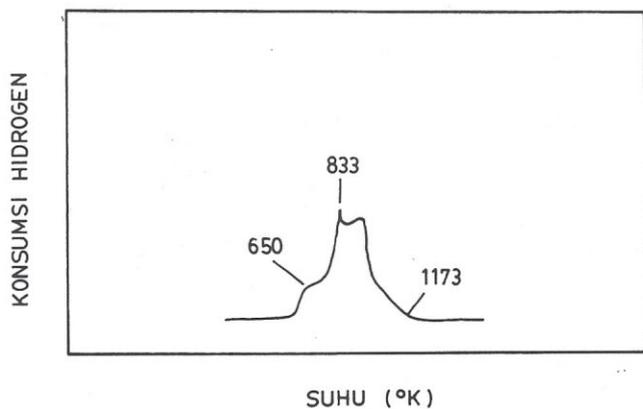
Profil TPR sebagai hubungan antara konsumsi gas hidrogen dan suhu pada masing-masing contoh ditunjukkan oleh gambar 2.a-d. Jumlah atom Ni yang terbentuk dari hasil percobaan dan teoritis serta perkiraan % reduksi dari masing-masing prekursor dikumpulkan pada tabel 1. "XRD-d-spacing" yang dihasilkan dari pengujian masing-masing prekursor dan data beberapa kristal yang dikutip dari JCPD-Powder Diffraction File disusun pada Gambar 3.



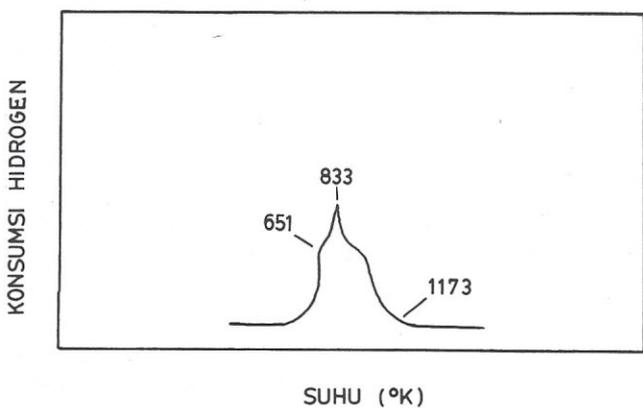
Gambar 2.a. Kurva konsumsi gas hidrogen-TPR dari standar NiO dengan kecepatan kenaikan suhu 20°K per menit.



Gambar 2.b. Kurva konsumsi gas hidrogen-TPR dari contoh impregnasi dengan kecepatan kenaikan suhu 20°K per menit.



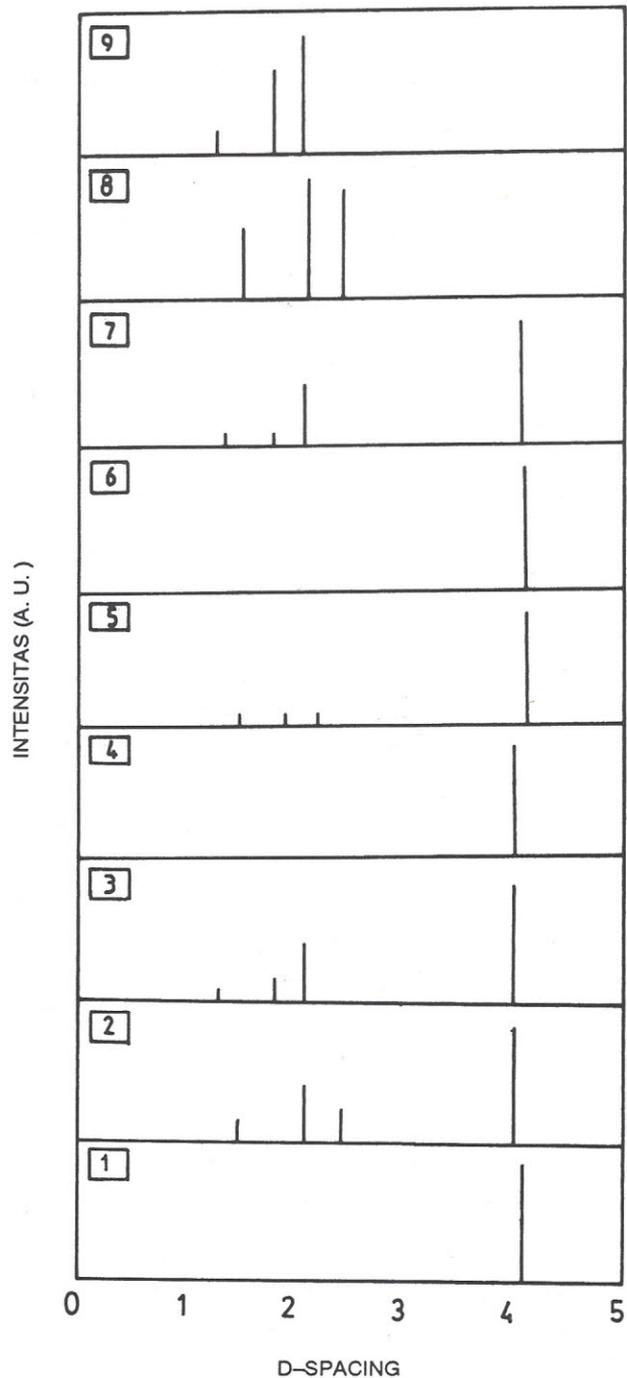
Gambar 2.c. Kurva konsumsi gas hidrogen-TPR dari contoh penukar ion-NaOH dengan kecepatan kenaikan suhu 20°K per menit.



Gambar 2.d. Kurva konsumsi gas hidrogen-TPR dari penukar ion-amonia dengan kecepatan kenaikan suhu 20°K per menit.

Tabel 1: Perhitungan atom Ni yang terbentuk secara percobaan dan teoritis dan % reduksi per 0.1 gr contoh pada proses reduksi dari masing-masing katalis prekursor Ni/SiO₂.

Cara pembuatan	Atom Ni x 10 ⁻⁶		% Reduksi
	Percobaan	Teoritis	
Impregnasi	97.70	103.65	94.26
Penukar ion-NaOH	4.46	56.77	7.85
Penukar ion-Amonia	11.91	95.78	12.43



Gambar 3. Skematik "XRD-d-spacing" dari: 1. Silika gel; 2. Contoh impregnasi sebelum TPR; 3. Contoh impregnasi sesudah TPR; 4. Contoh penukar ion-NaOH sebelum TPR; 5. Contoh penukar ion-NaOH sesudah TPR; 6. Contoh penukar ion-amonia sebelum TPR; 7. Contoh penukar ion-amonia sesudah TPR; 8. Bunsenite sintesis; 9. Logam nikel.

Pengujian contoh Nikel oksida standar dengan TPR

Kurva TPR yang dihasilkan oleh contoh standar ini hanya menghasilkan sebuah puncak pada 650°K (Gambar 2.a), yang mencerminkan bahwa NiO murni hanya dapat menghasilkan satu spesies logam nikel yang mudah tereduksi.

Contoh impregnasi

Kurva TPR yang dihasilkan oleh contoh ini (Gambar 2.b), juga menghasilkan hanya sebuah puncak dengan maksimumnya pada 651°K. Puncak ini diinterpretasikan sebagai spesies nikel yang mudah tereduksi (spesies A), menyerupai reduksi dari NiO seperti yang terkandung dalam NiO murni. Dengan demikian kurva ini juga menguatkan anggapan bahwa interaksi yang terbentuk antara NiO dengan penyangga SiO₂ pada prekursor yang dibuat secara impregnasi sangatlah lemah (4). Tabel 1 menerangkan bahwa % reduksi dari contoh ini adalah sebesar 94% yang berarti agregat yang terjadi mudah dan hampir dapat dikatakan dapat direduksi dengan sempurna. Hasil ini hampir sama dengan hasil percobaan dari Houlla *dkk.* (10) di mana diasumsikan bahwa sebagian besar spesies nikel pada contoh ini berada dalam kondisi yang mudah tereduksi. Pengujian dengan XRD memperlihatkan bahwa contoh sebelum percobaan TPR mempunyai struktur kristal NiO sejenis dengan kristal bunsenit dengan skala hkl d₂(200), d₃(111) dan d₄(220) dalam rasio perbandingan (5:3:1) sedangkan contoh setelah percobaan TPR mempunyai struktur kristal sama dengan kristal logam nikel sintesis dengan skala hkl d₂(200), d₃(111) dan d₄(222) dalam rasio perbandingan (2:5:1), dengan demikian peristiwa reduksi contoh yang dibuat secara impregnasi melibatkan perubahan dominasi nikel (II) oksida (200) menjadi logam nikel (111).

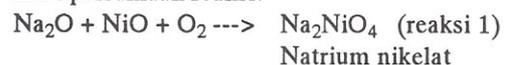
Contoh penukar ion-natrium hidroksida

Kurva TPR dari contoh ini (Gambar 2.c) menghasilkan tiga puncak yang diidentifikasi masing-masing sebagai puncak pada suhu rendah (kurang dari 650°K), puncak pada 834°K yang merupakan puncak utama dan puncak pada suhu tinggi (daerah 873 dan 1173°K). Dari perhitungan (Tabel 1) ternyata hanya 7.85% dari total NiO yang dapat tereduksi sehingga kemungkinan ion Ni (II) hanya terikat pada permukaan silika sebagai suatu lapisan tipis nikelhidrosilikat yang sangat resistan terhadap proses reduksi. Puncak yang muncul pada suhu 650°K diidentifikasi sebagai hasil proses reduksi dari "bulk" NiO yang berinteraksi lemah dengan penyangganya, dan diperkirakan sejenis dengan puncak yang dihasilkan oleh contoh impregnasi (spesies A). Pembentukan bagian NiO yang mengandung spesies yang mudah direduksi tergantung pada peran pendispersian NiO selama proses pengeringan, pengkalsinasi dan pereduksian (3). Puncak yang muncul selanjutnya adalah pada suhu 834°K, yang diperkirakan sebagai bentuk spesies logam nikel hasil reduksi dari partikel NiO yang sedikit berinteraksi dengan

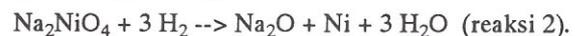
permukaan penyangga SiO₂ (spesies B). Sedangkan puncak yang muncul pada suhu paling tinggi (spesies C), diidentifikasi sebagai bentuk spesies nikel hidrosilikat (4) meskipun Unmuth *dkk.* (11) memperkirakan sebagai nikel silikat yang terbentuk pada interfase kristal NiO dan silika di mana ion Ni (II) yang terletak pada permukaan silikat akan lebih sulit direduksi dari pada "bulk" nikel oksidanya. Rendahnya kedapatreduksian yang ditunjukkan oleh puncak tersebut mencerminkan adanya interaksi yang kuat antar penyangga SiO₂ dengan logam Ni (4,10). Penelitian lain (12), memperlihatkan bahwa logam natrium memberi pengaruh dalam menghalang-halangi terjadinya proses reduksi dari oksida logam-logam transisi.

Dengan membandingkan hasil kedua kurva TPR dari contoh penukar ion, besar kemungkinan 0.09% (w/w) logam Na yang tertinggal pada prekursor yang dibuat dengan cara penukar ion-NaOH (5) mempunyai pengaruh dalam proses reduksi tersebut yaitu dengan memperkecil proporsi spesies A dan memperbesar proporsi spesies C. Hal ini dapat dianalogikan dengan hasil kerja Houlla *dkk.* (10) yang meneliti tentang pengaruh kadar Na dalam NiO yang disuportkan ke dalam alumina dengan cara impregnasi pada proses reduksi. Mereka menemukan bahwa penambahan jumlah Na menghasilkan pengurangan luas dari puncak yang menunjukkan spesies nikel yang mudah direduksi dan penambahan luas puncak dari spesies yang menunjukkan Ni (II) aluminat. Hal inipun memberi tanda bahwa beberapa senyawa mudah direduksi termasuk Ni yang mempunyai bilangan oksidasi lebih tinggi dan dapat diterangkan sebagai berikut:

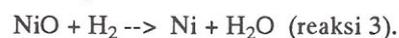
a. Pada proses kalsinasi (673°K), diperkirakan terbentuk oksida dari Na dan Ni di mana dengan adanya kelebihan oksigen akan membentuk senyawa Na-nikelat mengikuti persamaan reaksi:



b. Pada proses reduksi, natrium nikelat bereaksi dengan gas hidrogen mengikuti reaksi:



Bila kita bandingkan dengan reduksi nikel (II) oksida murni pada reaksi:



ternyata reduksi dari natrium nikelat mengkonsumsi 3 molekul gas hidrogen per atom nikel (reaksi 2) di mana pada reduksi nikel oksida murni dikonsumsi hanya 1 molekul tiap atom nikel (reaksi 3). Penambahan konsumsi gas hidrogen pada reaksi 2 ini ditunjukkan dengan bertambahnya intensitas dari puncak NiAl₂O₄ yang timbul pada daerah suhu tinggi (antara 833-1173°K). Dengan menganalogkan hasil ini, Na-nikelat mungkin terbentuk bersama Na₂O dan Ni-hidrosilikat selama proses kalsinasi pada 673°K.

Keberadaan spesies Ni yang sukar direduksi juga ditunjukkan oleh hasil penelitian penulis sebelumnya (5)

yang memperlihatkan bahwa pada contoh prekursor penukar ion-NaOH direduksi pada 673°K, menunjukkan ketidak-aktifan katalis tersebut pada tes reaksi aminasi dari etanol. Pada suhu pereduksian lebih tinggi (773°K) prekursor katalis menunjukkan keaktifan yang besarnya hampir sama dengan yang dihasilkan oleh prekursor yang dibuat dengan cara impregnasi padahal % total reduksi dari prekursor yang dibuat dengan cara penukar ion-NaOH duabelas kali lebih kecil dari prekursor yang dibuat dengan cara impregnasi (Tabel 1). Pengujian XRD dari contoh sebelum percobaan dengan TPR memperlihatkan bahwa contoh tidak mengandung kristal NiO sedangkan dari contoh setelah percobaan TPR menunjukkan perbandingan "d-spacing" d_2 , d_3 dan d_4 dalam rasio (1:1:1).

Contoh penukar ion-amonia

Kurva TPR dari contoh ini memberikan tiga puncak yang pemisahannya kurang sempurna yaitu puncak pada temperatur 653, 833 dan antara 873 dan 1173°K dan diidentifikasi sebagai puncak dari spesies A, B dan C. Puncak-puncak tersebut dapat diinterpretasikan sebagai peningkatan interaksi logam nikel dengan penyangga silika (4). Tabel 1 menunjukkan reduksi hanya berlangsung terhadap 12.43% dari Ni spesies yang tersedia. Rendahnya kedapatreduksian dari contoh ini dibanding dengan contoh yang dihasilkan dengan cara impregnasi dapat diinterpretasikan adanya proses penstabilan Ni (II) melalui pendistribusian dan interaksi yang kuat dengan penyangga (5).

Dari Tabel 1 itu juga dapat dilihat bahwa % reduksi dari prekursor yang dibuat dengan cara penukar ion-amonia sebesar delapan kali lebih kecil dari prekursor yang dibuat dengan cara impregnasi, akan tetapi keaktifan/g katalis terhadap reaksi aminasi dari etanol (5) menunjukkan dua kali lebih besar. Data tersebut di atas dapat diinterpretasikan bahwa komposisi spesies nikel yang dihasilkan dengan cara penukar ion-amonia mempunyai keaktifan yang paling tinggi dibanding dengan komposisi spesies nikel yang dibuat dengan cara lain. Pengujian dengan XRD pada contoh sebelum diperiksa dengan TPR tidak menunjukkan adanya kristal NiO, tetapi dari contoh setelah pemeriksaan dengan TPR memperlihatkan perbandingan "d-spacing" d_2 , d_3 dan d_4 pada rasio (5:1:1). Membandingkan rasio intensitas "d-spacing" d_2/d_3 dari ketiga contoh katalis prekursor Ni/SiO₂ ternyata contoh penukar ion-amonia ini mempunyai nilai yang paling besar. Dengan demikian kemungkinan ada hubungan yang kuat antara rasio d_2/d_3 dengan keaktifan katalis.

KESIMPULAN

1. Perbedaan cara pembuatan prekursor katalis dapat mempengaruhi terbentuknya spesies yang dihasilkan. Pembuatan secara impregnasi hanya menghasilkan satu jenis spesies logam Ni yang mudah direduksi (spesies A), sedangkan pembuatannya secara penukar ion

menghasilkan tiga jenis spesies yaitu spesies yang mudah tereduksi (spesies A), spesies yang agak sukar tereduksi (spesies B) dan spesies yang paling sukar tereduksi (spesies C).

2. Logam natrium yang tertinggal pada katalis prekursor yang dibuat dengan metoda penukar ion-natrium hidroksida cenderung menurunkan proporsi spesies A dan menaikkan proporsi spesies C.
3. Perbandingan rasio intensitas d_2 dan d_3 yang maksimal pada katalis prekursor Ni/SiO₂ tereduksi diperkirakan berhubungan erat dengan tingginya keaktifan katalis.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Dr. D. Stirling, Dr. M. Keane dan A. Chamber, Glasgow University, atas kesempatan berdiskusi dan juga kepada P₃KT-LIPI atas kesempatan untuk menyelesaikan pendidikan di Universitas tersebut.

DAFTAR PUSTAKA

1. G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis, Principle and applications*; claredon Press: Oxford, 78-9 (1974).
2. I.M. Campbell, *Catalysis at surfaces*; Chapman and Hall: Cambridge, 200 (1988).
3. Y. Chen, L.F. Zhang, J.F. Lin and J.S. Jin, *Catalytic Science and Technology*, ed. S. Yoshida, N. Takezawa and T. One, Kadansha, Tokyo, 291 (1991).
4. A. H. Setiawan, Studi tentang interaksi antara logam dan penyangganya pada katalis prekursor Nikel (II) oksida dalam silika, dengan menggunakan alat UV-vis spektroskopi, "Diffuse Reflectance Spectroscopy", CHNS-analyzer, IR, XRD dan Termogravimetry, Proceeding HKI, Yogyakarta, 1995. In Press.
5. A.H. Setiawan, Carbon Monoxide Chemisorption-Characterization and Testing of Prepared Nickel Catalysts for Amination of Ethanol, *Ind.J.App.Chem.*, 4, 6-12 (1995).
6. N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, Temperature Programmed Reduction, *Catal.Rev.Sci.Eng.*, 24 (2), 234 (1982).
7. B. Mile, D. Stirling, M. Zammit, A. Lovell and M. Webb, Location of nickel oxide and nickel in silica supported catalyst, *J. Catal.*, 114, 217-25 (1988).
8. A.R. West, *Basic Solid State Chemistry*, Wiley, New York, 132 (1988).
9. Powder Diffraction File, Joint Committe on Powder Diffraction Standard (JSPDS)-ICDD, Copyright (c), 1986.
10. M. Houalla, F. Delannay, I. Matsuura and B. Delmon, Physicochemical Characterization of Impregnated and Ion-exchanged Silica-supported Nickel Oxide, *J.C.S. Faraday I*, 76, 2128-41 (1980).
11. E.E. Unmuth, L.H. Schwartz and J.B. Butt, Iron Alloy Fischer-Tropsch Catalysts, *J.Catal.*, 61, 242-51 (1980).
12. F. Delannay, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*; Marcel Dekker; New York, 64 (1984).