

Penggunaan Metode Gas Injeksi Dengan NH₃ Dan CO₂ Sebagai *Precipitating Agent* pada Preparasi Katalis CuO/ZnO/Al₂O₃

M. Nasikin, Tania S.U., dan Nidyaningsih
Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia
Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok - 16424
e-mail:mnasikin@eng.ui.ac.id

Abstrak

Aktivitas katalis hidrogenasi CO₂ menjadi metanol pada tekanan dan suhu rendah masih menjadi kendala. Oleh karena itu perlu dicoba sebuah metode injeksi gas pada preparasi katalis yang dapat memberi campuran lebih homogen dengan adanya gelembung gas yang dapat memperbaiki proses difusi. Metode injeksi menggunakan gas NH₃ dan CO₂ menyebabkan terbentuknya ion CO₃²⁻ atau OH sebagai "precipitating agent". Metode preparasi ini diharapkan memberikan ukuran partikel inti aktif yang lebih kecil dibandingkan metode kopresipitasi konvensional (titrasi) dan meningkatkan dispersi.

Pada penelitian ini, katalis CuO/ZnO/Al₂O₃ dengan komposisi 50%:45%:5% dipreparasi dengan metode kopresipitasi menggunakan injeksi gas NH₃ yang diuapkan dari larutannya pada suhu 60°C dalam aliran CO₂ atau menggunakan gas CO₂ dengan N₂ sebagai gas carrier. Gas CO₂ sedikit larut dalam air, Gas NH₃ dapat memberikan kondisi basa dalam larutan garam nitrat sehingga membantu kelarutan gas CO₂ dalam air.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa gas NH₃ bersama-sama dengan gas CO₂ ataupun dengan carrier gas N₂ mengendapkan ion-ion logam (Cu, Zn dan Al) pada temperatur dan tekanan normal. Analisa dengan FTIR diketahui bahwa injeksi gas CO₂ dan NH₃ menghasilkan campuran endapan logam-karbonat dan logam-hidroksida sedangkan injeksi gas NH₃ menghasilkan endapan logam-hidroksida. Metode injeksi gas menghasilkan dispersi inti aktif yang lebih besar (4,64-7,11%) dan luas permukaan yang lebih kecil (7,43-18,24 m²/g) dibandingkan dengan metode kopresipitasi konvensional.

Abstract

Performance of hydrogenation catalyst at lower pressure and temperature to produce methanol from CO₂ is expected to be improved. It is needed to utilize a preparation method such gas injection to give effect in preparation step. Gas injection method can improve the diffusion property of the precipitating agent and gives more smaller particle size of active site.

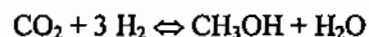
In this work, catalyst CuO/ZnO/Al₂O₃ (50:45:5 wt%) was prepared by co-precipitation to combine with injection of NH₃ to the preparation step. As precipitating agent, NH₃ came from evaporation of its solution heated at 60°C in CO₂ flow or precipitating agent of CO₂ with N₂ carrier.

As a result, mixture of NH₃ and CO₂ or with N₂ carrier deposited metal cations (Cu, Zn and Al) at ambient temperature and pressure. Injection of NH₃ and CO₂ gave deposit as carbonate or hydroxide salt, on the other hand, injection of NH₃ gave hydroxide salt. This method resulted catalyst with higher surface area but lower dispersion in comparison to conventional co-precipitation method.

1. Pendahuluan

Hidrogenasi katalitik CO₂ menjadi metanol memiliki prospek yang cerah karena permintaan pasar terhadap metanol yang tinggi. Namun demikian sampai saat ini masih banyak kendala dalam menghasilkan metanol melalui reaksi

hidrogenasi katalitik CO₂ yang reaksinya sebagai berikut:



$$\Delta H^{298} = -49,47 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

Berdasarkan reaksi di atas, reaksi hidrogenasi bersifat eksotermis dan

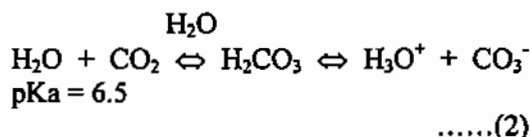
reversible. Keseimbangan konversi reaksi ke arah pembentukan metanol akan berlangsung baik pada suhu rendah dan tekanan tinggi, tetapi dengan laju reaksi yang lambat. Untuk mengatasi kendala dari aspek kinetik, diperlukan pengembangan katalis yang dapat bekerja efektif pada suhu rendah dan tekanan tinggi, namun dapat memacu berlangsungnya reaksi [1].

Penelitian dan pengembangan katalis hidrogenasi katalitik CO₂ menjadi metanol terfokus pada pengembangan katalis dengan berbasis Cu dan Zn karena kedua komponen tersebut telah dilaporkan aktif dalam sintesis metanol, dan beberapa komponen seperti Al, Cr, Mn, Pd dan Ga yang menunjang kinerja katalis dipakai sebagai promotor untuk membentuk katalis multikomponen [2]. Peningkatan kinerja katalis dapat juga dilakukan dengan memberikan efek tertentu pada saat preparasi katalis. Salah satu metode adalah menggunakan gas injeksi sebagai precipitating agent untuk memperbaiki dispersi katalis yang dihasilkan dari metode kopresipitasi konvensional dimana senyawa pengendap dimasukkan secara titrasi.

Injeksi gas ke dalam larutan menyebabkan campuran yang lebih homogen karena adanya gelembung gas dapat memperbaiki sifat difusi gas dalam larutan. Tahap selanjutnya ialah terjadinya reaksi gas-larutan antara gas NH₃ dan gas CO₂ dengan ion logam dalam larutan garam nitrat. Teknik pengendapan ini dapat mengendapkan partikel inti aktif katalis dengan ukuran yang relatif kecil sehingga menghasilkan dispersi yang besar.

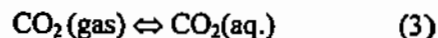
Gas CO₂ sebagai Precipitating Agent

Gas CO₂ bersifat asam, bila dilarutkan dalam air pada Normal Temperature Pressure (NTP) memberikan larutan 0,04 M dimana asam karbonat hanya sebagian diionisasi [3]:

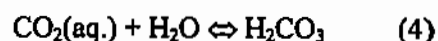


Menurut Yamamuro[4], reaksi pembentukan gas CO₂ menjadi ion karbonat sebagai precipitating agent terjadi dalam beberapa tahap, yaitu:

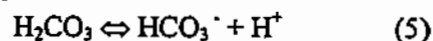
Pelarutan



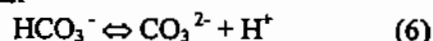
Berikatan dengan air



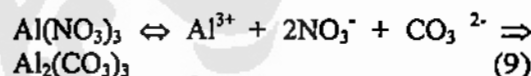
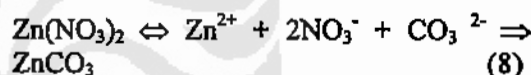
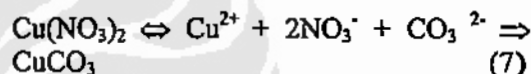
Ionisasi



Disosiasi

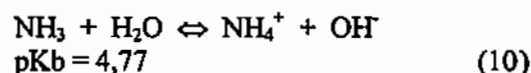


Ion karbonat yang terbentuk akan bereaksi dengan ion-ion logam dan menghasilkan endapan yang berfungsi sebagai inti aktif pada katalis. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



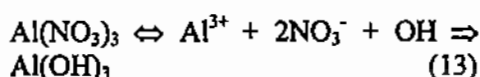
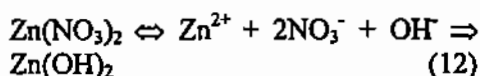
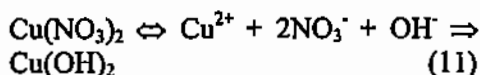
Gas NH₃ sebagai Precipitating Agent

Larutan amoniak dalam air bersifat basa kuat dan terjadi desosiasi dengan persamaan berikut:



Dengan terjadinya reaksi serta pengendapan seperti pada persamaan (7)-(8), maka pada preparasi dengan injeksi gas terjadi reaksi yang sama dengan pada metode kopresipitasi konvensional. Oleh karena itu, tujuan penggunaan metode gas injeksi ialah mengendapkan ion logam melalui proses:

1. Perubahan pH. Kenaikan pH akibat injeksi gas NH₃ menyebabkan terjadi reaksi antara gas CO₂ dengan ion logam terlarut menjadi karbonatnya.
2. OH⁻ dari larutan amonian sebagai zat pengendap dan bereaksi dengan ion-ion logam membentuk endapan logam hidroksida dengan persamaan:



2. Pengujian

2.1. Bahan

Garam karbonat dari Cu, Zn dan Al digunakan dalam penelitian ini untuk diendapkan sebagai inti aktif. Gas NH₃ didapatkan dari penguapan larutan NH₄OH. Gas CO₂ dan N₂ dipakai sebagai *carrier*.

2.2. Preparasi Katalis

Preparasi katalis dilakukan dengan melarutkan garam karbonat secara bersama-sama dalam labu Erlenmeyer 250 cc, sedangkan larutan NH₄OH dimasukkan dalam Erlenmeyer yang lain. Untuk menguapkan NH₃, suhu Erlenmeyer dipertahankan pada 60°C dan dengan mengalirkan CO₂ atau N₂ sebagai gas *carrier*. Uap NH₃ dalam gas *carrier* dialirkan ke dalam Erlenmeyer yang berisi larutan garam karbonat. Terdapat dua macam aliran uap NH₃, aliran tunggal bila CO₂ dan NH₃ dialirkan bersama-sama, dan aliran ganda bila merupakan aliran terpisah.

Endapan yang terbentuk dari proses tersebut diatas lalu dikeringkan pada suhu 120°C selama 5 jam dan dikalsinasi pada suhu 350°C selama 5 jam, sehingga didapatkan katalis multikomponen CuO/ZnO/Al₂O₃.

2.3. Karakterisasi Katalis

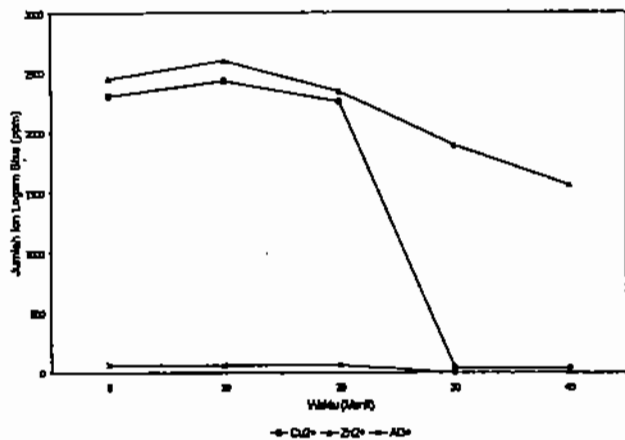
Terhadap katalis tersebut dilakukan karakterisasi mengenai: kandungan logam dengan AAS, ikatan kimia senyawa yang terbentuk dengan FTIR, luas permukaan dengan metode BET serta dispersi inti aktif dan ukuran pori dengan metode adsorpsi isotermal.

3. Hasil Dan Pembahasan

3.1. Konsentrasi Larutan Ion-ion Logam

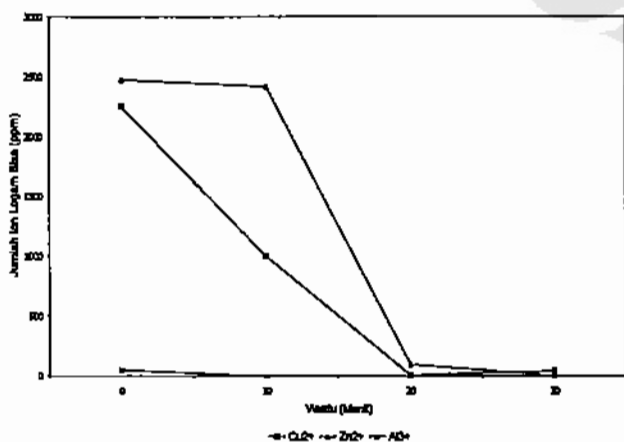
Untuk rangkaian alat injeksi gas satu aliran, Gambar 1 menunjukkan aliran gas NH₃ dalam CO₂ yang dialirkan ke dalam amoniak (T=60°C), mulai mengendapkan ion-ion logam pada t = 20 menit dengan pH 5, waktu yang dibutuhkan untuk mencapai pH = 7 adalah 40 menit. Sedangkan Gambar 2 menunjukkan gas N₂ sebagai *carrier* yang dialirkan ke dalam amoniak (T=60°C), mulai mengendapkan ion-ion logam pada t = 10 menit dan pH 5. Waktu yang dibutuhkan pada sistem ini untuk mencapai pH = 7 adalah 20 menit.

Hasil analisa terhadap logam yang mengendap dapat diambil kesimpulan awal yaitu gas CO₂ dan gas NH₃ mampu bertindak sebagai *precipitating agent* untuk mengendapkan ion Cu, Zn dan Al pada temperatur kamar dan tekanan normal. Pada kondisi yang sama, dengan injeksi gas yang berbeda yaitu gas CO₂-NH₃ dan gas N₂-NH₃ memerlukan waktu dua kalinya untuk mencapai pH = 7, sehingga memberikan jenis endapan yang berbeda. Pengendapan dengan *precipitating agent* gas NH₃ sebagai *carrier* gas N₂ berlangsung lebih cepat dan sempurna dibandingkan dengan gas CO₂ yang diinjeksikan bersama dengan gas NH₃. Gas CO₂ bersama dengan gas NH₃ diperkirakan dapat membentuk endapan logam-karbonat.



Gambar 1. Pengaruh waktu presipitasi terhadap konsentrasi ion-ion logam dalam larutan garam karbonat. (Metode preparasi: kopresipitasi dengan precipitating agent gas CO_2 dan NH_3 pada $T=60^\circ C$).

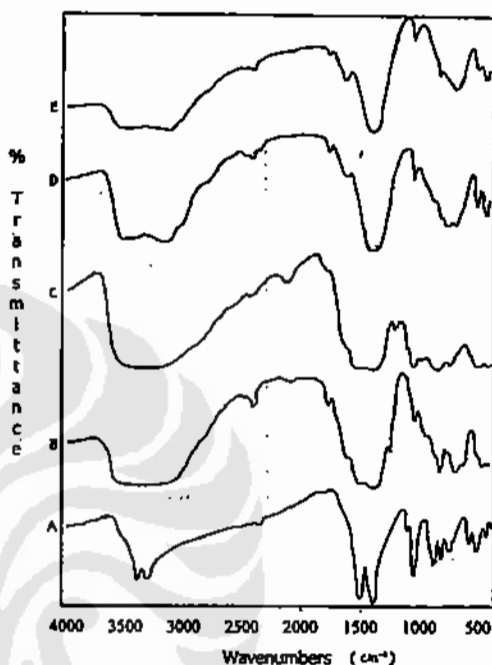
Kedua gambar tersebut mengindikasikan bahwa suasana basa lebih mempercepat pengendapan dan akan terbentuk endapan hidroksida. Hal ini disebabkan oleh harga Ksp logam hidroksida yang lebih kecil dari garam lainnya. Akan tetapi, apabila dikehendaki untuk mendapatkan endapan karbonat, sistem yang menggunakan gas CO_2 harus diaplikasikan. Sistem ini memerlukan waktu yang lebih lama karena Ksp garam karbonat yang lebih besar serta pH larutan menjadi turun akibat sifat asam gas CO_2 .



Gambar 2. Pengaruh waktu presipitasi terhadap konsentrasi ion-ion logam dalam larutan garam karbonat (Metode preparasi: kopresipitasi dengan precipitating agent gas N_2 sebagai carrier dan NH_3 pada $T=60^\circ C$).

3.2. Senyawa Kimia dalam Katalis

Gambar 3 menampilkan spektrum infra merah sampel katalis sebelum proses kalsinasi dan sebagai pembanding dipergunakan spektrum infra merah standar $CuCO_3$ dan $CuCO_3.Cu(OH)_2.H_2O$. Spektrum infra merah pada Gambar 3 dapat diuraikan sebagai berikut:



Keterangan gambar:

- A : Standar $CuCO_3$
- B : Rangkaian ganda (gas CO_2 dan gas NH_3)
- C : Standar $CuCO_3.Cu(OH)_2.H_2O$
- D : Rangkaian tunggal (gas CO_2 dan gas NH_3)
- E : Rangkaian tunggal (gas N_2 carrier dan gas NH_3)

Gambar 3. Spektrum infra merah sampel katalis dan standar

Gambar 3(A) mengindikasikan bahwa $CuCO_3$ memberikan serapan utama IR pada pada panjang gelombang: Cu-O dalam gugus siklik 3316 cm^{-1} dan 3409 cm^{-1} , O=C- 1504 cm^{-1} , CO_3^{2-} 879 cm^{-1} dan -O-Cu-O- 748 cm^{-1} . Sedangkan dari Gambar 3(C), didapatkan informasi bahwa CuO mempunyai puncak utama serapan Cu-O dalam gugus siklik 3409 cm^{-1} , -OH stretching 3270 cm^{-1} , -Cu-O dari $Cu(OH)_2$ 2113 cm^{-1} , dan =C-O 1403 cm^{-1} .

Dengan membandingkan Gambar 3(A) dan 3(C) terhadap Gambar 3(D) didapat informasi bahwa rangkaian tunggal untuk gas injeksi NH_3 dan CO_2 terutama menghasilkan ikatan -O-Cu-O- maupun

ikatan OH. Hal ini mengindikasikan terbentuknya campuran endapan logam-karbonat dan logam-hidroksida. Gambar 3(E) mengindikasikan bahwa NH_3 dengan N_2 carrier mengendapkan garam hidroksida sedangkan pada rangkaian ganda dengan NH_3 dan CO_2 sebagai *precipitating agent* mengendapkan garam karbonat.

3.3. Dispersi Cu dan Luas Permukaan Katalis

Tabel 1.
Dispersi Cu dan luas permukaan katalis

| <i>Precipitating agent</i> | Dispersi Cu (%) | A (m^2/g) |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| Rangkaian alat injeksi gas tunggal | | |
| Gas CO_2 & gas NH_3 | 4,64 | 7,43 |
| Gas NH_3 | 5,55 | 7,85 |
| Rangkaian alat injeksi gas ganda | | |
| Gas CO_2 & gas NH_3 | 7,11 | 18,24 |

Tabel 1 menunjukkan teknik pengendapan menggunakan injeksi gas menyebabkan dispersi Cu menjadi lebih besar dibandingkan dengan menggunakan metode titrasi larutan Na_2CO_3 . Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya, titrasi larutan Na_2CO_3 dengan komposisi Cu = 50 % didapat dispersi Cu sekitar 3,6%. Kenaikan dispersi ini mengindikasikan bahwa injeksi gas menghasilkan partikel Cu lebih kecil akibat perbaikan fenomena difusi zat pengendap pada larutan. Dengan dispersi yang lebih tinggi, katalis akan memiliki kinerja yang lebih baik dari segi aktivitas maupun selektivitas sehingga metode preparasi ini dapat dipertimbangkan untuk dikaji lebih lanjut.

4. Kesimpulan

Teknik pengendapan menggunakan injeksi gas pada temperatur dan tekanan kamar, mengendapkan ion logam yang terdapat dalam larutan karbonat seperti metode preparasi kopresipitasi. Injeksi gas CO_2 dan gas NH_3 mengendapkan campuran logam-karbonat dan logam-hidroksida, sedangkan injeksi gas NH_3 hanya mengendapkan logam-hidroksidanya dan menghasilkan dispersi inti aktif yang lebih besar tetapi luas permukaan lebih kecil dibandingkan dengan metode titrasi.

Daftar Pustaka

1. Twigg, Martyn V., "Catalyst Hand Book", Second edition, Wolfe Publishing Ltd., 1989, p.33-34 ; 41 ; 442-444.
2. Budiyo, "Preparasi, Karakterisasi, Aktivitas dan Stabilitas Katalis $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dalam Reaksi Hidrogenasi CO_2 menjadi Metanol" Skripsi, Depok: Jurusan Gas dan Petrokimia FTUI, 1999.
3. Satterfield, Charles N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", Second edition, Mc. Graw Hill, 1991, p.93 - 95 ; 134-139 ; 179-182.
4. Yamamuro, Masumi "Petrotech", 1993, p.58-61
5. Skoog, Douglas A. dan West, Donald M., "Principles of Instrumental Analysis", Second edition, New York Holt, Rinehart and Winston Inc., 1971, p.131 - 168.
6. Brady, James E., "Kimia Universitas Asas dan Struktur Jilid 1", Edisi ke Lima, Jakarta Penerbit Erlangga, 1994, hal.268-297 ; 548-549.
7. Setiono, L. dan Pudjaatmaka, H., "Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semikro Bagian 1 dan 2", Edisi ke Lima, Jakarta PT. Kalman Media Pusaka, 1985.