

Karakterisasi Katalis CuO/ZnO/Al₂O₃ Dengan Temperature Programmed Desorption (TPD)

M. Nasikin,¹ Agustina Eliyanti², David Arto¹

¹Departemen Teknik Gas dan Petrokimia

Fakultas Teknik Universitas Indonesia Kampus UI Depok, Depok 16424

²PERTAMINA, Pusat Pengendalian Mutu, Pulogadung, Jakarta

e-mail : mnasikin@che.ui.edu



Abstrak

CuO/ZnO/Al₂O₃ adalah katalis yang digunakan pada hidrogenasi CO₂ menjadi metanol dan dipreparasi dengan metode kopresipitasi. Pengembangan katalis dilakukan antara lain dengan penambahan aditif, akan tetapi karakterisasi yang dilakukan belum dapat menjelaskan hubungan penambahan aditif dengan aktivitas katalis. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui hubungan antara kemampuan adsorpsi/desorpsi dengan aktivitas katalis menggunakan metode Temperature Programmed Desorption (TPD). TPD memiliki 3 tahapan, reduksi katalis dengan gas H₂ pada T=350°C, adsorpsi adsorbat pada T=25°C, dan desorpsi adsorbat pada T= 25~350°C dengan laju peningkatan suhu 10°C/menit.

Pada penelitian ini digunakan tujuh katalis CuO/ZnO/Al₂O₃, dengan berbagai aditif serta H₂ dan CO sebagai adsorbat. Dari hasil penelitian, TPD memberikan dua buah puncak (peak). Puncak pertama muncul pada suhu rendah (T=±100°C) dan puncak kedua pada suhu tinggi (T=±300°C). Luas puncak pertama memiliki koherensi dengan luas permukaan katalis karena adsorpsi yang terjadi bersifat fisika. Sedangkan luas puncak kedua berkaitan dengan aktivitas katalis karena terjadi adsorpsi kimia.

Pada sebagian besar katalis yang diuji, panas adsorpsi H₂ lebih rendah daripada CO. Hal ini menunjukkan interaksi kimia katalis dengan H₂ lebih lemah daripada dengan CO. Grafik antara panas adsorpsi dengan aktivitas katalis menunjukkan bahwa katalis dengan panas adsorpsi sedang, yaitu katalis dengan aditif Cr₂O₃ 3%, memiliki aktivitas yang tinggi. Panas adsorpsi H₂ dan CO pada katalis CuO/ZnO/Al₂O₃ berkisar antara 55~1400 kJ/mol.

Kata kunci : hidrogenasi, kopresipitasi, kekuatan adsorpsi, aktivitas katalis

Abstract

CuO/ZnO/Al₂O₃ is a catalyst used in methanol synthesis from carbon dioxide and prepared by coprecipitation method. Many developed catalyst were studied mainly by adding some catalyst additives. On the other hand, observed catalyst properties couldn't explain why the catalysts became more active. The aim of this research is to find another catalyst property that is related to the catalyst activity, in this case, the adsorption/desorption strength using Temperature Programmed Desorption (TPD). TPD method crucials of three steps which are, catalyst reduction using H₂ at 350°C, adsorption of adsorbate gas at 25°C and desorption at 25~350°C with temperature increase of 10°C/min.

Seven CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts with different additives were studied using H₂ and CO as adsorbates. From the H₂ and CO desorption experiments, 2 major peaks were obtained. The first peaks show up at low temperature (~100°C) and the second peaks at high temperature (~ 300°C). The areas of the first peaks are coherent with the catalysts' surface areas because the adsorption is physical adsorption, while the second peak areas are more related with the catalysts' activity that is caused by chemical adsorption.

Heat of adsorption for H₂ are lower than those of CO. This fact shows that the interaction between the catalyst with H₂ is weaker than that with CO. The plots between the heats of adsorption and the catalyst activity indicate that catalyst with medium heat of adsorption will have high activity (catalyst added with Cr₂O₃ 3%). The heats of adsorption of H₂ and CO from CuO/ZnO/Al₂O₃ range from 55~1400 kJ/mole.

Keywords : hydrogenation, coprecipitation, adsorption strength, catalyst activity

1. Pendahuluan

CuO/ZnO/Al₂O₃ adalah katalis oksida logam kompleks yang dipakai pada reaksi hidrogenasi CO₂ menjadi metanol. Pembuatan, karakterisasi, uji aktivitas dan selektivitas katalis telah dilakukan oleh banyak peneliti. Metode preparasi yang menghasilkan katalis CuO/ZnO/Al₂O₃ dengan karakter yang baik adalah metode kopresipitasi [1]. Untuk katalis multi komponen, metode ini dapat menghasilkan campuran yang sempurna dan ukuran partikel katalis yang lebih kecil sehingga mampu memberikan dispersi inti aktif yang tinggi guna menunjang aktivitas katalis[2].

Metode yang telah dipergunakan untuk karakterisasi katalis CuO/ZnO/Al₂O₃ adalah: BET (Brunauer Emmet Teller), FTIR (Fourier Transform Infra Red), SEM (Scanning Electron Microscopy), dan penentuan dispersi inti aktif. Keempat uji tersebut, baru bisa menjelaskan pengaruh penambahan aditif terhadap luas permukaan katalis, dispersi inti aktif, dan perubahan struktur katalis, tetapi belum dapat menjelaskan mengapa katalis CuO/ZnO/Al₂O₃ yang diberi aditif dan kadar tertentu menjadi lebih aktif dan selektif pada reaksi hidrogenasi CO₂ menjadi metanol.

Karakteristik katalis yang berhubungan langsung dengan aktivitasnya adalah desorptivitas dan adsorptivitas (kemampuan adsorpsi dan desorpsi) katalis terhadap zat-zat yang berpengaruh dalam reaksi. Untuk mengetahui karakter tersebut, dapat dilakukan dengan karakterisasi *Temperature Programmed Desorption* (TPD). Penelitian ini menggunakan gas H₂ dan CO sebagai adsorbat, Argon sebagai gas *carrier* dan H₂ sebagai gas reduktor. Dari penelitian akan didapat spektra TPD yang merupakan puncak (*peak*) desorpsi yang bisa digunakan untuk menghitung kekuatan adsorpsi/desorpsi katalis. Hasil penelitian ini diharapkan dapat menjelaskan hubungan dan peran aditif/promotor terhadap aktivitas katalis.

2. Pelaksanaan Penelitian

Penelitian ini menggunakan TPD/TPR 2900 buatan *Micromeritics Instruments Corporation*. Sebanyak 50-100 mg katalis CuO/ZnO/Al₂O₃ dimasukkan ke dalam tabung sampel. Reduksi katalis dilakukan dengan memanaskan sampel dari suhu ambien ke 350°C dengan laju peningkatan suhu 10°C/menit dalam aliran tunak gas H₂ selama 1 jam. Persamaan reduksi katalis:



Adsorpsi dilakukan dengan injeksi 1 cc H₂ dan CO beberapa kali kedalam reaktor yang berisi katalis sampai didapatkan puncak dengan ukuran yang sama berturut-turut yang artinya katalis telah jenuh.

Desorpsi dilakukan dengan memanaskan sampel dari suhu ambien ke 350°C dengan laju peningkatan suhu 10°C/menit dalam aliran tunak gas Argon. Kurva desorpsi yang didapat kemudian dianalisis. Data yang diperoleh dari percobaan ini berupa

$$\frac{E_d}{RT_p} = -1 + \left[1 + \frac{5.832 T_p^2}{W_{1/2}^2} \right]^{1/2} \quad (2)$$

temperatur, ukuran, dan intensitas puncak. Maka persamaan yang sesuai untuk menganalisis kurva desorpsi H₂ dan CO adalah metode Analisis Lebar Puncak [3] menggunakan persamaan:

Dimana

E_d = Energi desorpsi/panas adsorpsi (J/mol)

R = Konstanta gas (8.314 J/ mol K)

T_p = Suhu puncak (K)

$W_{1/2}$ = 1/2 lebar kurva desorpsi (total lebar pada 1/2 amplitudo maksimum) (K)

3. Hasil dan Pembahasan

Katalis yang dipergunakan dalam percobaan ini adalah $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan berbagai aditif seperti ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1.
Identitas Katalis

Nama Katalis	Aditif	% berat aditif
Katalis 1	-	-
Katalis 2	Cr_2O_3	3
Katalis 3	Cr_2O_3	6
Katalis 4	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MnO}$	3/3
Katalis 5	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	3/3
Katalis 6	ZrO_2	3
Katalis 7	ZrO_2	5

Berdasarkan hasil karakterisasi BET seperti yang terlihat pada Tabel 2, katalis 2 memiliki luas permukaan paling tinggi ($114 \text{ m}^2/\text{gr}$), sedangkan katalis 6 memiliki luas permukaan paling rendah ($20 \text{ m}^2/\text{gr}$). Hasil uji aktivitas pada $T = 275^\circ\text{C}$, katalis 1 mampu

mengkonversi CO_2 paling tinggi (19.94 %), sedangkan konversi CO_2 yang dihasilkan katalis 4 paling rendah (11.27 %). Katalis 3 memiliki selektivitas metanol paling tinggi (100%), sedangkan katalis 1 memiliki selektivitas metanol paling rendah (95.72 %).

Dari parameter yang diperbandingkan, terlihat bahwa karakter fisik katalis, seperti luas permukaan, tidak bisa menjadi tolok ukur aktivitas katalis apabila komponen penyusun katalis berbeda. Katalis dengan luas permukaan yang tinggi belum tentu memiliki aktivitas yang baik karena aktivitas katalis adalah wujud dari interaksi kimia antara katalis dengan reaktan dalam suatu reaksi.

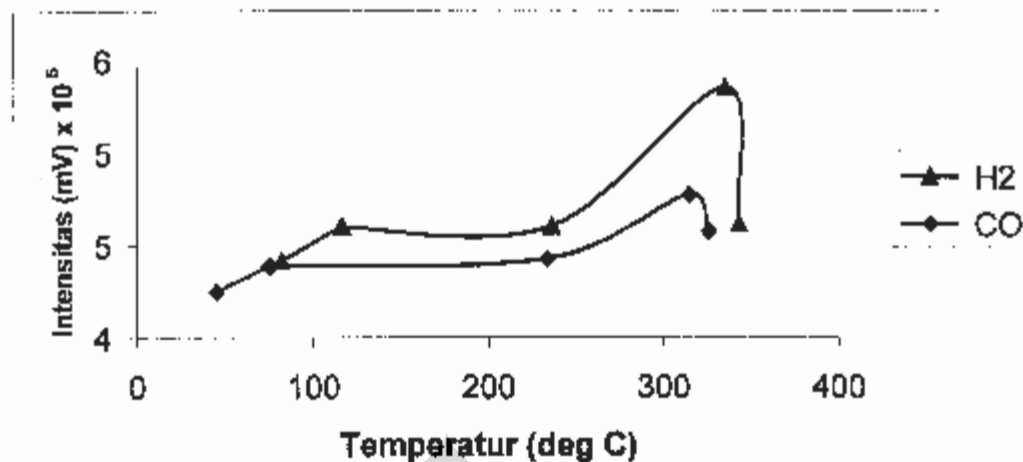
Oleh karena itu, untuk memprediksi aktivitas katalis perlu diketahui sifat kimianya yang dapat direpresentasikan dengan kekuatan adsorpsi/panas adsorpsi katalis terhadap adsorbat/reaktan.

Gambar 1 memperlihatkan puncak desorpsi yang dihasilkan TPD H_2 dan CO pada katalis 2. Untuk katalis yang lain, spektrum TPD memberikan kecenderungan yang sama.

Tabel 2.
Sifat fisika dan aktivitas katalis $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [4]

	Katalis 1	Katalis 2	Katalis 3	Katalis 4	Katalis 5	Katalis 6	Katalis 7
Luas Area (m^2/g)	26,45	114,66	73,61	23,70	21,85	20,36	94,72
Jari-jari pori (\AA)	7,09		7,64	8,0	7,41	7,13	7,65
Volume pori (cc/gr)	$1,3 \cdot 10^{-2}$		$2,8 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$
Dispersi (%)	5,66	12,04					
T 275°C							
Konv. CO_2 (%)	19,94		14,27	11,27	12,03	13,15	7,41
Selektivitas CH_3OH	95,72		100	99,89	99,90	99,94	99,75
Yield CH_3OH	9,12		14,99	11,26	12,02	13,14	17,37

3.1. Spektrum TPD



Gambar 1.
Spektrum TPD H₂ dan CO pada Katalis 2

Dari Gambar 1 terlihat bahwa, desorpsi H₂ dan CO menghasilkan dua buah puncak utama. Puncak pertama muncul pada suhu rendah ($\pm 100^{\circ}\text{C}$) dan puncak yang kedua muncul pada suhu tinggi ($\pm 300^{\circ}\text{C}$). Untuk katalis 2, terlihat bahwa desorpsi H₂ menghasilkan puncak yang lebih besar dibandingkan desorpsi CO. Untuk beberapa katalis yang lain terlihat juga spektrum dengan perbandingan luas puncak yang serupa. Hal ini menunjukkan bahwa interaksi antara katalis dengan H₂ lebih kuat dibandingkan CO sehingga H₂ relatif lebih banyak teradsorpsi dibandingkan CO.

3.1 Penentuan Jenis Adsorpsi pada Temperatur Rendah

Untuk menentukan jenis adsorpsi yang terjadi pada temperatur rendah dapat dilakukan dengan melihat hubungan antara luas puncak desorpsi dengan luas permukaan katalis. Plot antara luas puncak yang muncul pada $T=100^{\circ}\text{C}$ dengan luas permukaan katalis dapat dilihat pada Gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan luas puncak desorpsi CO mulai dari katalis yang luas permukaannya paling rendah hingga paling tinggi. Terlihat dari Gambar 2, luas puncak desorpsi adsorbat dari katalis memiliki koherensi dengan luas permukaan katalis. Katalis dengan luas permukaan tinggi memiliki

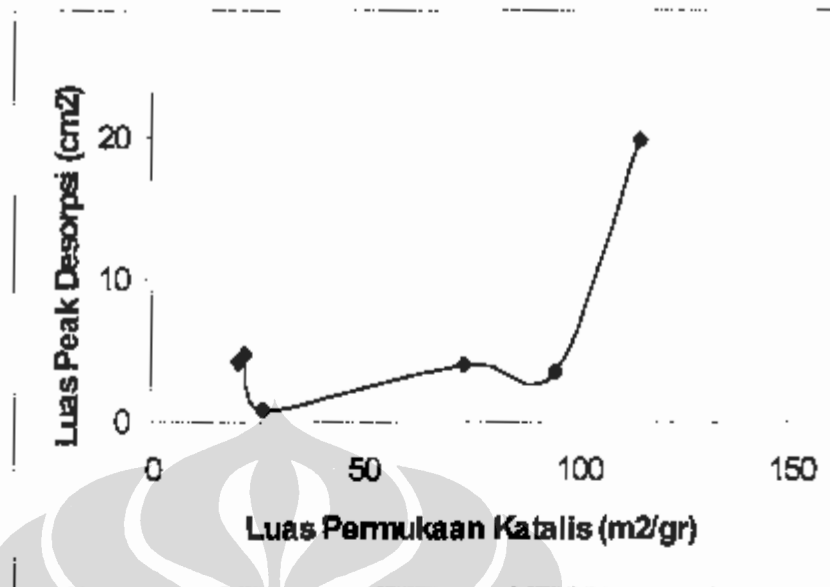
luas puncak desorpsi yang tinggi pula. Terjadinya koherensi ini karena pada temperatur rendah, adsorpsi/desorpsi yang terjadi adalah bersifat fisika. Pada adsorpsi fisika luas permukaan katalis menentukan jumlah gas teradsorpsi.

3.2. Panas Adsorpsi dan Aktivitas Katalis

Panas adsorpsi ditentukan menggunakan teknik Temperature Programmed Desorption (TPD) dengan melakukan pre-adsorpsi CO dan H₂ pada katalis.

Dari spektrum TPD dapat ditentukan beberapa parameter yang berhubungan dengan puncak desorpsi yaitu : waktu, suhu, tinggi dan luas. Dengan Metode Analisis Lebar Puncak didapat energi desorpsi/panas adsorpsi dari gas adsorbat terhadap katalis seperti Tabel 2 berikut.

Terlihat dari Tabel 3 bahwa panas adsorpsi H₂ lebih kecil daripada CO untuk sebagian besar katalis yang mengindikasikan H₂ teradsorpsi lebih lemah dibandingkan dengan CO.



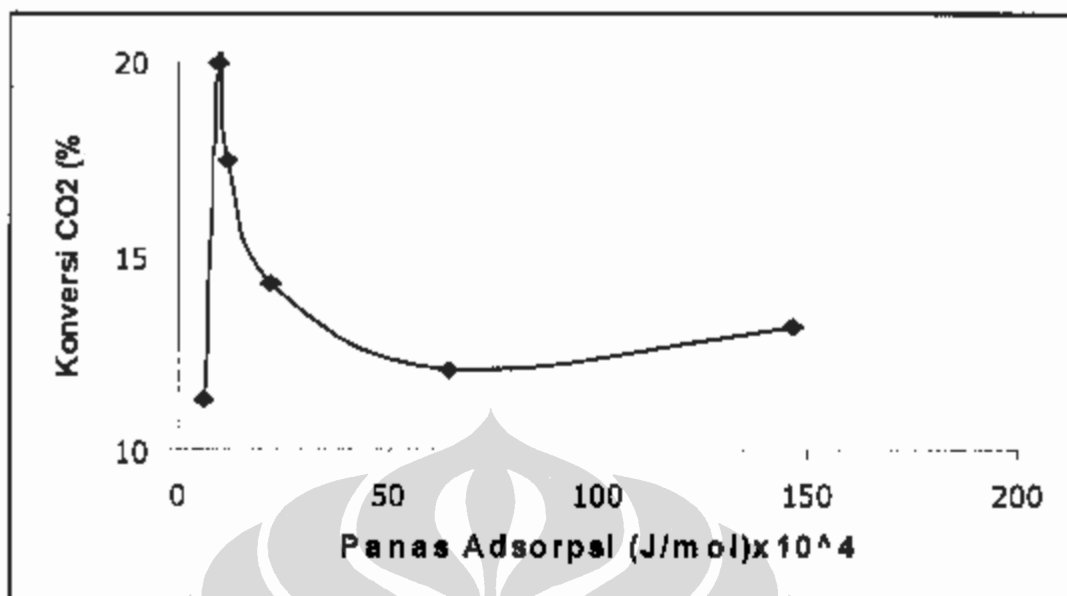
Gambar 2.
Hubungan Luas Permukaan dengan Luas Puncak Desorpsi pada T Rendah

Tabel 3
Panas Adsorpsi H₂ dan CO pada Katalis
CuO/ZnO/Al₂O₃

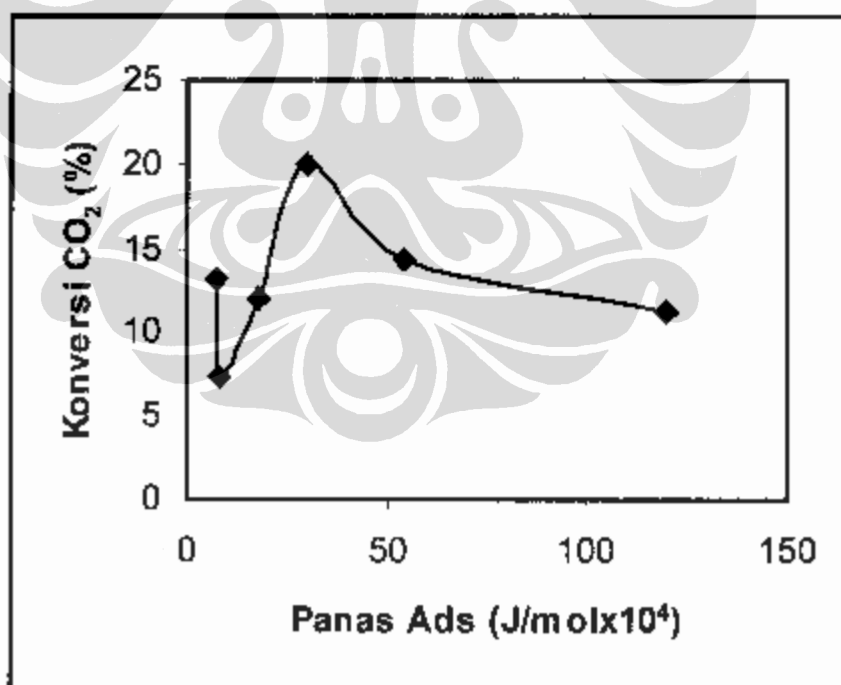
	ΔH (J/mol), H ₂	ΔH (J/mol), CO
Katalis 1	96840	301056
Katalis 2	55991	417407
Katalis 3	641261	540023
Katalis 4	60997	1199697
Katalis 5	222118	177244
Katalis 6	1464783	70724
Katalis 7	118351	77790

Teori *Vulcano Principle* menjelaskan bahwa katalis yang paling aktif pada reaksi adalah katalis yang memiliki kekuatan adsorpsi yang sedang[5]. Teori tersebut dapat diterapkan dengan membuat plot antara kekuatan adsorpsi dengan konversi reaksi. Kekuatan adsorpsi dapat dihitung menggunakan panas reaksi antara katalis dengan reaktan atau dapat juga ditentukan dengan teknik TPD.

Dari Tabel 2 dan 3 dapat dibuat plot antara panas adsorpsi dengan aktivitas katalis yang selanjutnya dianalisis dengan teori *Vulcano Principle*. Hasil analisis dapat menjelaskan hubungan antara karakter katalis dengan aktivitasnya pada sintesis metanol.



Gambar 3.
Panas Adsorpsi H₂ vs Konversi CO₂



Gambar 4.
Panas Adsorpsi CO vs Konversi CO₂

Gambar 3 dan 4 adalah kurva panas adsorpsi H₂ dan CO vs konversi CO₂. Terlihat dari Gambar 3 dan 4 bahwa terjadi kurva

membentuk gunung (*vulcano curve*) yang mengindikasikan bahwa terdapat katalis dengan aktivitas paling

Dari ketujuh katalis, baik untuk mengadsorpsi H₂ maupun CO, katalis I dengan aditif 3%Cr memiliki panas adsorpsi yang sedang yaitu berkisar antara 90-300 kJ/mol sehingga memiliki aktivitas yang paling tinggi yaitu sekitar 22% konversi CO₂.

Gambar 3 dan 4 mengindikasikan hubungan antara sifat kimia adsorpsi reaktan pada katalis dengan aktivitas katalis. Dengan demikian, TPD dapat dipakai untuk memprediksi pengaruh penambahan promotor/aditif kepada katalis terhadap peningkatan kinerjanya.

4. Kesimpulan

1. Spektrum TPD dari H₂ dan CO pada katalis CuO/ZnO/Al₂O₃, menghasilkan dua puncak utama. Luas puncak pada suhu rendah ($\pm 100^{\circ}\text{C}$) berbanding lurus dengan luas permukaan katalis akibat terjadinya adsorpsi fisika, sedang puncak pada suhu tinggi ($\pm 300^{\circ}\text{C}$) berkaitan dengan aktivitas katalis (adsorpsi kimia) dengan panas adsorpsi berkisar antara 55-1400 kJ/mol.
2. Pada katalis CuO/ZnO/Al₂O₃, panas adsorpsi H₂ lebih rendah dari panas adsorpsi CO yang menunjukkan bahwa H₂ teradsorpsi lebih lemah
3. Katalis I (CuO/ZnO/Al₂O₃/Cr₂O₃3%) menunjukkan terjadinya *vulcano curve* terhadap adsorpsi H₂ maupun CO dengan panas adsorpsi yang sedang berkisar antara 90~300kJ/mol sehingga memiliki aktivitas paling tinggi.

4. Metode TPD sangat potensial untuk menentukan panas adsorpsi katalis terhadap suatu adsorbat dan juga dapat digunakan untuk memprediksi pengaruh penambahan promotor terhadap kinerja katalis.

Daftar Acuan

1. Bell, A.T., Fisher, I.A., and Schalke, T.C., "Influence of Titania on zirconia promoted Cu/SiO₂ catalysts for synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂", Chemical Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory and Department of Chemical Engineering, University of Berkeley, USA, 2000.
2. NIRE, "Annual Report", 1996.
3. Falconer, J.L and James, S.,A., "Temperature Programmed Reduction and Reaction : Application to Supported Catalysts", Catalyst Review. Science Engineering, 1983.
4. " Hidrogenasi CO₂ Menjadi Metanol", Laporan Penelitian RPFT, FTUI, 2001.
5. Satersfield, N. C., "Heterogenous Catalysts in Industrial Practice", New York: McGraw Hill Inc, 1992.