

KINETIKA MAKRO SINTESIS METANOL DARI CO₂ DENGAN KATALIS CuO/ZnO/Al₂O₃/Cr₂O₃

LL

Slamet, Widodo W. Purwanto, Setijo Bismo
Laboratorium Rekayasa Reaksi Kimia dan Konversi Gas Alam
Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan studi kinetika reaksi hidrogenasi CO₂ menjadi metanol menggunakan katalis CuO·ZnO/Al₂O₃/Cr₂O₃, dengan pendekatan analisis kinetika makro ('hukum pangkat sederhana' dan 'hukum pangkat kompleks'). Analisis kinetika makro menghasilkan model kinetika 'hukum pangkat sederhana' (SPL) dan 'hukum pangkat kompleks' (CPL) seperti pada persamaan-persamaan berikut:

$$SPL: -r_{CO_2} = 2,428 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-9664,88 / RT) \cdot p_{CO_2}^{-1,704} \cdot p_{H_2}^{1,267}$$

$$CPL: -r_{CO_2} = 2,425 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-8056,52 / RT) \cdot p_{CO_2}^{-1,383} \cdot p_{H_2}^{1,276} \cdot p_{CO}^{-0,349} \cdot p_{H_2O}^{0,098} \cdot p_{CH_3OH}^{-0,028}$$

Hasil studi kinetika makro tersebut menunjukkan bahwa model kinetika 'hukum pangkat kompleks' dapat memperbaiki model kinetika 'hukum pangkat sederhana'. Secara statistik model CPL lebih baik (akurat) dari pada model SPL, dan secara kinetika model CPL dapat memberikan informasi kinetika yang lebih lengkap dibandingkan dengan model SPL.

Kata Kunci : Kinetika reaksi, hidrogenasi CO₂, sintesis metanol, katalis CuO/ZnO/Al₂O₃/Cr₂O₃

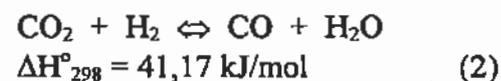
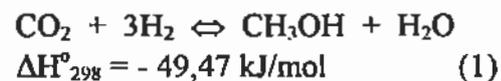
PENDAHULUAN

Pembakaran bahan bakar fosil sebagai pembangkit energi akan menghasilkan produk samping seperti polutan, terutama dalam bentuk emisi gas yang salah satunya adalah CO₂. Selain itu sumber CO₂ dapat pula berasal dari sumur gas alam yang kaya akan CO₂ seperti cadangan gas alam di Natuna dan di sepanjang pantai utara pulau Jawa.

Untuk mengurangi polutan emisi CO₂ tersebut, perlu dicari alternatif pemecahannya. Salah satu alternatif yang menarik untuk pemecahan masalah tersebut adalah dengan memanfaatkan gas CO₂ sebagai sumber karbon melalui proses hidrogenasi CO₂ menjadi metanol, yang memiliki banyak kegunaan dalam industri petrokimia seperti bahan baku pembuatan formaldehida, klorometana, amina, dan asam asetat serta bahan bakar cair.

Walaupun demikian proses ini masih dalam tahap pengembangan sehingga perlu dilakukan studi mengenai proses konversi gas CO₂ menjadi metanol secara lebih mendalam, termasuk studi kinetiknya.

Reaksi yang terjadi pada hidrogenasi CO₂ menjadi metanol secara garis besar terdiri dari^[4]:



Secara termodinamika reaksi tersebut lebih baik dilakukan pada temperatur rendah dan tekanan tinggi.

Katalis yang biasa dipakai untuk hidrogenasi CO₂ menjadi metanol adalah katalis logam kompleks CuO/ZnO/Al₂O₃^[2,3,6]. Akan tetapi, secara

umum katalis ini masih memiliki beberapa kekurangan yaitu kinerja yang masih rendah dan stabilitas yang kurang baik. Dalam penelitian ini, dilakukan penambahan oksida krom (Cr_2O_3) ke dalam katalis tersebut dengan maksud untuk meningkatkan stabilitas dan kinerja katalis ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$).

Studi kinetika reaksi hidrogenasi katalitik CO_2 menjadi metanol telah banyak dilakukan, namun hasilnya belum memuaskan terutama yang menggunakan pendekatan persamaan perpangkatan sederhana (*simple power law* = SPL) sehingga persamaan kinetika yang dihasilkan hanya terbatas pada rentang kondisi operasi percobaan dan tidak dapat menggambarkan mekanisme reaksi yang sesungguhnya. Dalam penelitian ini akan dilakukan studi kinetika reaksi hidrogenasi katalitik CO_2 , baik dengan pendekatan SPL maupun persamaan perpangkatan kompleks (*complex power law* = CPL).

2. PERCOBAAN

2.1. Katalis

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Katalis tersebut dipreparasi dengan menggunakan metode kopresipitasi dengan komposisi persen berat oksida $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ berturut-turut 43%, 20%, 34%, dan 3% [1.5]

Hasil karakterisasi BET dengan metode *multi-point BET*, menunjukkan bahwa katalis tersebut mempunyai luas permukaan pori sebesar $53,65 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.2 Percobaan Kinetika

Percobaan kinetika reaksi dilakukan dalam suatu reaktor unggun tetap bertekanan tinggi (tipe MCB 890 buatan Vinci Technologies), dengan diameter 6 mm dan panjang 30 mm. Reaktor tersebut dilengkapi dengan tungku pemanas

(*furnace*), unit pengontrol temperatur, tekanan, dan laju alir umpan, serta koneksi ke unit analisis produk reaktor yang berupa kromatografi gas (Simadzu, GC-8A) yang dilengkapi dengan kolom karbon aktif dan Porapak Q.

Berdasarkan hasil percobaan pendahuluan kinetika, pengambilan data kinetika dilakukan pada kondisi (daerah kinetika) sebagai berikut:

- Diameter partikel katalis (d_p): antara 0,125 sampai 0,250 mm
- Laju alir umpan total (F_T): 240 ml/menit
- Tekanan reaksi (P): 25 bar
- Temperatur reaksi (T): divariasi dari 250°C sampai 300°C
- Rasio umpan (H_2/CO_2): divariasi dari 1,51 sampai 5,11
- Berat katalis: 1 gr

Pengolahan data kinetika dilakukan dengan menggunakan regresi non-linier metode *Levenberg-Marquard*, dengan bantuan perangkat lunak *Nonlin (Non Linear Statistical Program) version 2.4* buatan Phillip H. Sherrod^[8].

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Penentuan Daerah Kinetika

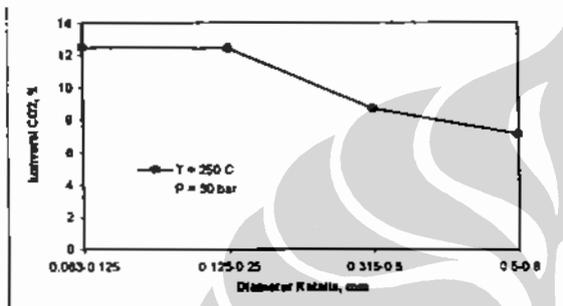
Percobaan pendahuluan telah dilakukan untuk mendapatkan daerah kinetika yaitu suatu kondisi reaksi yang tidak dipengaruhi oleh difusi eksternal dan internal. Percobaan pendahuluan tersebut meliputi variasi diameter partikel katalis (d_p) untuk melihat pengaruh difusi internal dan variasi laju alir umpan total (F_T) untuk mengetahui pengaruh difusi eksternal.

(a). Variasi Diameter Partikel Katalis

Jika diameter partikel katalis diperbesar mengakibatkan turunnya konversi, maka daerah tersebut dikontrol oleh difusi internal, dan sebaliknya jika perubahan diameter partikel katalis tidak mempengaruhi besarnya konversi (konversi

relatif konstan) maka daerah tersebut dikontrol oleh reaksi kimia.

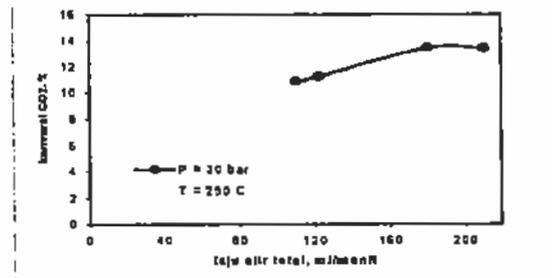
Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa pada rentang diameter katalis (d_p) dari 0,063 mm sampai 0,25 mm konversi CO_2 relatif stabil, yang kemudian menurun pada d_p di atas 0,25 mm. Maka untuk daerah kinetika ditetapkan berada pada d_p di bawah 0,25 mm. Pada percobaan berikutnya yaitu percobaan uji kinetika, d_p ditetapkan sebesar 0,125-0,25 mm.



Gambar 1. Pengaruh variasi diameter partikel (d_p) terhadap konversi CO_2

(b). Variasi Laju Alir Umpan Total

Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin besar laju alir umpan total maka semakin besar pula konversi CO_2 . Hal ini disebabkan oleh karena semakin besar laju alir umpan maka laju difusi eksternal (difusi ruang) juga semakin besar, sehingga tumbukan antar molekul reaktan menjadi bertambah. Akan tetapi pada suatu saat penambahan laju alir umpan tidak akan mampu lagi mempengaruhi besarnya konversi, sehingga konversi relatif konstan meskipun laju alir ditambah. Hal ini disebabkan laju difusi eksternal sudah mendekati kondisi kesetimbangan, sehingga penambahan jumlah tumbukan antar molekul hampir tidak ada lagi. Pada daerah tersebut laju reaksi dikontrol oleh reaksi kimia.



Gambar 2. Pengaruh variasi laju alir umpan total terhadap konversi CO_2

Pada percobaan ini konversi CO_2 relatif konstan pada laju alir total di atas 180 ml/menit, yang merupakan daerah yang tidak dipengaruhi oleh difusi eksternal. Laju alir umpan total yang digunakan untuk percobaan uji kinetika adalah 240 ml/menit.

3.2. Model Kinetika

Di dalam studi kinetika reaksi dikenal adanya kinetika reaksi keadaan tunak (*steady state kinetic*) dan kinetika reaksi keadaan dinamik (*transient kinetic*). Untuk mendapatkan persamaan laju reaksi katalitik dapat dilakukan dengan 2 metode analisis, yaitu kinetika makro dan kinetika mikro.

Penyusunan persamaan laju reaksi kimia berdasarkan metode kinetika makro dilakukan dengan menggunakan prinsip *hukum pangkat* yang menyatakan bahwa laju reaksi berbanding lurus dengan konsentrasi reaktan dan produk yang masing-masing berpangkat order reaksinya. Metode ini terbagi menjadi 2, yaitu Hukum Pangkat Sederhana (*Simple Power Law/SPL*) dan Hukum Pangkat Kompleks (*Complex Power Law/CPL*). Sementara itu pada metode mikro, penyusunan persamaan laju reaksi bertumpu pada mekanisme reaksi katalitik yang terjadi, antara lain seperti metode *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson* (LHHW)^[7]. Dalam paper ini hanya dibahas mengenai kinetika makro keadaan tunak.

Model kinetika makro yang digunakan untuk menentukan persamaan laju reaksi hidrogenasi CO_2 menjadi metanol (laju konversi CO_2) pada penelitian

ini adalah sebagai berikut:

$$\text{Model SPL: } r = k \cdot (p_{CO_2})^m \cdot (p_{H_2})^n \quad (3)$$

Model CPL:

$$r = k \cdot P_{CO_2}^m \cdot P_{H_2}^n \cdot P_{CO}^i \cdot P_{H_2O}^j \cdot P_{CH_3OH}^h$$

dengan $k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ (4)

3.3. Persamaan Laju Reaksi

Dengan melakukan regresi antara data percobaan dengan model kinetika, maka diperoleh parameter-parameter kinetika untuk model-model kinetika yang diusulkan. Tabel 1 menunjukkan parameter-parameter kinetika hasil regresi dari model SPL dan CPL.

Tabel 1. Beberapa parameter kinetika untuk model kinetika makro

Parameter	Model SPL	Model CPL
A	2,4284E-3	2,425E-03
E	9664,880	8056,520
m	-1,204	-1,383
n	1,267	1,276
i		-0,349
j		0,098
h		-0,028

A : faktor frekuensi, [mol/men.gr-kat / {atm^{-(m+n+i+j+h)}}]

E : energi aktivasi, [Joule/mol]

m : orde reaksi terhadap CO₂, [-]

n : orde reaksi terhadap H₂, [-]

i : orde reaksi terhadap CO, [-]

j : orde reaksi terhadap air, [-]

h : orde reaksi terhadap metanol, [-]

Dengan menggunakan parameter kinetika seperti pada tabel 1 untuk menghitung kembali harga $-r_{CO_2}$ pada model SPL dan CPL, maka dapat dihitung galat (error) rata-rata absolut dengan menggunakan persamaan:

$$\text{Error (\%)} = \text{abs}[100\% \cdot (r_{\text{data}} - r_{\text{model}}) / r_{\text{data}}] \quad (5)$$

Besarnya nilai galat rata-rata, faktor korelasi (R²), dan *Final Sum of Squared*

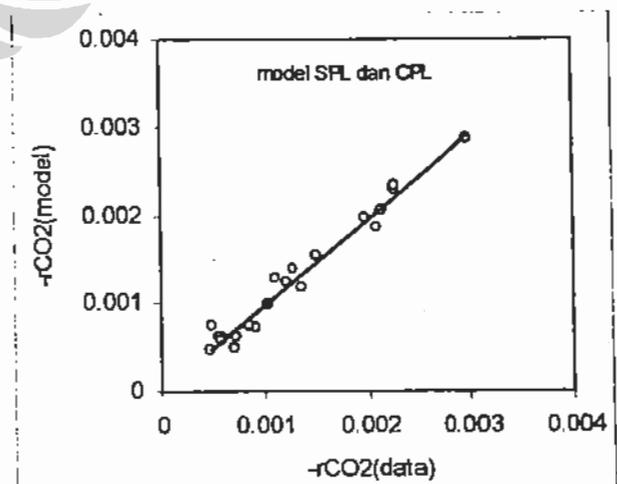
Deviations (SSD) untuk masing-masing model kinetika dapat dilihat pada tabel 2 berikut.

Tabel 2. Parameter statistik pada model kinetika makro untuk laju konversi CO₂

Model	eror(%)	R ² (%)	SSD
SPL	12,25	95,81	4,43425E-07
CPL	10,28	96,86	3,32293E-07

Dari tabel 2 terlihat bahwa parameter-parameter statistik untuk model SPL dan CPL cukup baik karena mempunyai eror dan SSD yang cukup kecil serta R² yang besar. Hal ini diperkuat pula oleh gambar 3, yang menunjukkan hubungan antara laju konversi CO₂ data dengan model.

Tabel 2 juga menunjukkan bahwa secara statistik model CPL lebih baik bila dibandingkan dengan model SPL, karena mempunyai eror dan SSD yang lebih kecil serta R² yang lebih besar. Disamping dari segi statistik, model CPL juga lebih baik bila ditinjau dari segi kinetika, karena pada model CPL diperhitungkan juga variabel-variabel konsentrasi/tekanan parsial dari spesi-spesi produk yang terlibat. Dengan demikian maka dapat diketahui pengaruh baik reaktan maupun produk terhadap laju reaksi.



Gambar 3. Hubungan antara $-r_{CO_2}$ data dengan model kinetika makro

Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa orde reaksi yang diperoleh merupakan bilangan pecahan. Pada model SPL dan CPL, orde reaksi terhadap H₂ (n) lebih tinggi dari pada orde reaksi terhadap CO₂ (m). Hal ini berarti bahwa tekanan parsial H₂ mempunyai pengaruh yang paling dominan terhadap laju konversi CO₂. Hal tersebut dapat juga mengindikasikan bahwa yang menjadi tahap penentu laju reaksinya adalah adsorpsi H₂.

Baik pada model SPL maupun CPL, order reaksi terhadap CO₂ selalu negatif dan order reaksi terhadap H₂ selalu positif (lihat tabel 1). Hasil ini mirip dengan studi kinetika yang dilakukan oleh Chinchin, dkk (1990)^[3]. Pada model SPL dan CPL, orde reaksi untuk CO₂ selalu bernilai negatif. Ini berarti bahwa tekanan parsial CO₂ mempunyai pengaruh yang kecil dan justru dapat menghambat laju konversi CO₂.

Kedua model diatas memberikan harga Energi aktivasi (E) yang positif, yang menunjukkan kondisi pemodelan yang wajar karena harga E harus positif agar reaksi dapat berlangsung. Demikian juga harga A yang seluruhnya positif. Hal ini sesuai dengan teori yang menyatakan bahwa parameter A merupakan faktor tumbukan, yang nilainya selalu positif.

4. KESIMPULAN

Hasil percobaan pendahuluan menunjukkan bahwa pengaruh difusi eksternal dapat diabaikan pada laju alir umpan total di atas 180 ml/menit, sedangkan pengaruh difusi pori dapat diabaikan pada diameter partikel yang lebih kecil dari 0,25 mm. Analisis kinetika makro menghasilkan model kinetika 'hukum pangkat sederhana' (SPL) dan 'hukum pangkat kompleks' (CPL) masing-masing seperti pada persamaan berikut:

$$-r_{CO_2} = k * (P_{CO_2})^{1,204} * (P_{H_2})^{1,267}$$

$$k = 2,428 \cdot 10^{-3} * \exp(-9664,88 / RT)$$

dan

$$-r_{CO_2} = k * P_{CO_2}^{1,383} * P_{H_2}^{1,276} * P_{CO}^{0,349} * P_{H_2O}^{0,098} * P_{CH_3OH}^{-0,028}$$

$$k = 2,425 \cdot 10^{-3} * \exp(-8056,52 / RT)$$

Secara statistik model CPL lebih baik (akurat) dari pada model SPL, dan secara kinetika model CPL dapat memberikan informasi kinetika yang lebih lengkap dibandingkan dengan model SPL.

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada:

1. Direktorat P3M Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan dan Kebudayaan, yang telah membiayai penelitian ini melalui **Proyek Penelitian Dasar III Tahun Anggaran 1996/1997**, dengan Nomor Kontrak 12/PPIPD/DPPM/97/PPIPD/1997, dengan judul "Analisis Kinetika Makro dan Mikro Reaksi Hidrogenasi Karbon Dioksida Menjadi Metanol Memakai Katalis Logam Kompleks CuO/ZnO/Al₂O₃/Cr₂O₃".
2. Hery Hermansyah dan Jajat Sudrajat, yang telah membantu pada pelaksanaan penelitian ini di lab. RRK, Jurusan TGP FTUI Depok.

DAFTAR PUSTAKA

1. Agung Wibowo, A., *Pembuatan Metanol Dengan Proses Hidrogenasi CO₂ Memakai Katalis Logam Kompleks CuO/ZnO/Al₂O₃/Cr₂O₃*, Tugas Akhir S1, 1995
2. Chinchin G.C., P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer and K.C. Waugh, *Appl. Catal.* Vol 25,101-1986.

3. Chinchin, G.C., K. Mansfield, M.S. Spencer, *The Methanol Synthesis: How Does It Works*, Chemtech, 1990.
4. Coteron A., A.N. Hayhurst, *Kinetics of The Synthesis Of Methanol From CO+H₂ And CO+CO₂+H₂ Over Copper-Based Amorphous Catalysts*, Chemical Engineering Science, Vol. 49, p. 209 – 221, 1994.
5. Inui, T., T. Takeguchi, A. Kahoma, K. Tanida, *Effective Conversion of Carbon dioxide to Gasoline*, Energy Convers Mgmt, Vol 33, 1992
6. Sahibzada, M., D. Chadwick and I.S. Metcalfe, *Methanol Synthesis from CO₂/H₂ Over Pd-Promoted Cu/Zn/Al₂O₃ Catalyst: Kinetics and Deactivation*, Natural Gas and Conversion IV: Studies in Surface Science and Catalysts, Vol. 107, 1997.
7. Slamet, *Studi Kinetika Reaksi Reformasi Metana dengan Karbon Dioksida Menggunakan Katalis Ni/Al₂O₃*, Tesis Magister, UI, 1996.
8. Sherrod, P.H., NONLIN (Nonlinear Regression Analysis Program), Version 2.4, 1993