

KINERJA REDUKSI CO₂ MENJADI CO DENGAN SERIUM OKSIDA YANG KEKURANGAN OKSIGEN

Widodo W. Purwanto, Rita Arbianti, Yuswan Muharam dan Bosmen Rianto

Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus Baru UI Depok 16424

ABSTRAK

Penelitian ini diawali dengan preparasi oksida logam CeO₂ dengan metode presipitasi menggunakan bahan baku Ce(SO₄)₂·4H₂O. Untuk mengetahui adanya jenis ikatan CeO₂ dilakukan karakterisasi FTIR dan luas permukaan diukur dengan metode BET. Oksida logam yang dihasilkan kemudian diuji aktivitasnya dengan cara mereduksinya terlebih dahulu dengan gas H₂ (temperatur 700 °C, laju alir 100 ml/menit) dan kemudian mereaksikannya dengan reaktan CO₂ di dalam reaktor unggun tetap dengan beberapa variasi kondisi operasi. Variasi temperatur yang dilakukan pada penelitian ini berkisar 650 °C sampai dengan 800 °C dengan interval kenaikan 50 °C. Hasil pengujian menunjukkan bahwa laju pembentukan CO yang tertinggi terjadi pada temperatur reaksi 800 °C dan laju alir 80 ml/menit sebesar 0,000135 mol/menit. Pengujian tersebut juga menunjukkan kenaikan kapasitas adsorpsi seiring dengan kenaikan temperatur sampai temperatur 750 °C dan kemudian menurun. Setelah dianalisis fenomena yang terjadi adalah tidak semua CO₂ teradsorpsi oleh reduktor menjadi produk gas CO, sebagian terperangkap di dalam reduktor.

PENDAHULUAN

Gas sintesis yang terdiri dari gas CO dan H₂ merupakan bahan baku dalam industri petrokimia. Pemanfaatannya dapat dilihat dalam pembuatan metanol, formaldehida, pupuk urea dan lain sebagainya.

Pengembangan teknologi pembuatan gas sintesis ini telah dilakukan dan menghasilkan berbagai teknologi proses pembuatannya. Pada awalnya, proses reformasi kukus (*steam reforming*) telah berkembang secara komersial. Proses ini bersifat endotermis dan menghasilkan produk gas H₂ dan CO dengan perbandingan 3:1. Pengembangan selanjutnya menghasilkan proses oksidasi parsial yang bersifat eksotermis dan rasio produk H₂/CO yang dihasilkan adalah 2:1. Pada akhirnya ditemukan proses reformasi CO₂ yang bersifat lebih endotermis daripada reformasi kukus yang menghasilkan gas sintesis dengan rasio produk H₂/CO sebesar 1:1.

Ditemukannya cadangan gas alam dengan kandungan CO₂ dalam jumlah yang sangat besar di Natuna mendorong penelitian terhadap proses pembuatan gas sintesis dengan metode reformasi CO₂ berkembang pesat. Gas CO₂ yang dikenal sebagai gas rumah kaca merupakan penyebab menipisnya lapisan ozon akibat efek rumah kaca yang ditimbulkannya. Pemanfaatan gas CO₂ merupakan jalan keluar terhadap masalah lingkungan yang disebabkan oleh gas ini.

Kebutuhan gas sintesis yang kaya CO untuk produk-produk petrokimia tertentu seperti hidroformilat dan karbonilat dapat diatasi dengan mereduksi gas CO₂ menjadi gas CO. Proses reduksi ini dapat berlangsung baik dengan menggunakan oksida logam kekurangan oksigen sebagai reduktor. Oksida logam yang tepat sangat mempengaruhi laju reduksi CO₂, sehingga penelitian berbagai jenis oksida logam dilakukan untuk mencari jenis oksida logam yang paling sesuai dalam proses reduksi ini.

Berdasarkan sifat-sifatnya maka pada penelitian ini penulis memilih oksida logam CeO_2 yang mempunyai sifat semikonduktor tipe-n dengan kemampuan redoks yang tinggi. Sifat lain yang dimiliki oksida logam CeO_2 adalah mobilitas oksigen yang tinggi dan stabilitas termal pada temperatur yang tinggi.

PERCOBAAN

Preparasi Serium Oksida. Langkah-langkah yang dilakukan dalam membuat oksida logam CeO_2 dengan menggunakan metode presipitasi adalah sebagai berikut: Sebanyak 12 gram $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ dilarutkan di dalam 200 ml air bebas mineral. Larutan tersebut kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik. Ke dalam larutan tadi dimasukkan larutan NaOH (3 M) sampai PH larutan 2 dan diaduk selama 3 jam (dibutuhkan 32 ml NaOH). Selanjutnya larutan dibiarkan selama 6 jam agar terbentuk endapan. Setelah terbentuk endapan, ke dalam larutan yang berisi endapan tadi ditambahkan 100 ml air bebas mineral, diaduk kembali dengan menggunakan pengaduk selama 30 menit, didiamkan agar partikel endapan turun, dipanaskan sampai semua cairannya menguap pada 100°C . Padatan yang didapat kemudian dikalsinasi dengan pemanasan bertahap yaitu pada temperatur 120°C selama 3 jam dan selanjutnya temperatur dinaikkan sampai 550°C selama 10 jam.

Uji aktivitas. Reduktor oksida logam yang digunakan pada penelitian ini adalah CeO_2 yang telah direduksi. Reaktor yang digunakan adalah reaktor *quartz glass* yang berbentuk pipa (*tubular reactor*) jenis unggun tetap (*fixed bed*) dengan diameter 6 mm dan panjang 15 cm. Peralatan reaktor ini juga dilengkapi dengan *temperature and mass flow controller* yang berfungsi untuk mengatur temperatur dan laju gas yang diinginkan. Pengambilan sampel dilakukan setiap 10 menit dengan menggunakan *syring* sebanyak 1 ml dan kemudian diinjeksikan ke dalam kromatografi gas (Ohkura) yang dilengkapi

kolom karbon aktif (60/80 mesh) yang dapat menganalisa gas CH_4 , CO_2 , CO , H_2 dan udara. Kolom ini menggunakan gas argon sebagai *carrier gas*. Pada penelitian ini kondisi kromatografi gas (GC) adalah sebagai berikut: suhu injeksi 120°C , suhu detektor 120°C , suhu kolom 70°C . Untuk menampilkan hasil analisis GC berupa waktu luas *peak* dan waktu tinggal CO_2 dan digunakan interegator elektronik (*Hitachi*).

Serium oksida seberat 0,2 gr dimasukkan ke dalam reaktor dan kemudian dilakukan reduksi pada temperatur 700°C dengan mengalirkan gas hidrogen 100 ml/menit selama 1 jam. Setelah itu aliran gas hidrogen dihentikan. Umpan berupa CO_2 dialirkan dengan laju alir tertentu (40, 60, 80 ml/mnt) dan pada temperatur yang telah ditentukan (650 , 700 , 750 , dan 800°C).

ANALISIS HASIL PENELITIAN

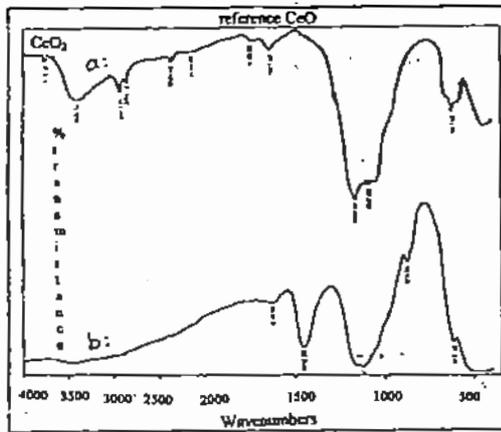
FTIR

Penggunaan metode ini dimaksudkan untuk mengetahui gugus fungsional suatu senyawa yang terdapat dalam zat yang dianalisis. Hasil yang didapatkan dari peralatan ini dicocokkan dengan standar spektra yang ada dan untuk identifikasi CeO_2 yang menunjukkan bahwa absorpsi inframerah terjadi pada interval panjang gelombang $1050 - 1560 \text{ cm}^{-1}$ [10].

Pada Gambar 1 terlihat *peak* yang tajam yang berada pada panjang gelombang $1167,79 \text{ cm}^{-1}$ sehingga dapat dipastikan bahwa terdapat senyawa CeO_2 pada zat yang dianalisis.

Intensitas *peak* yang tinggi ini menunjukkan bahwa pembuatan katalis telah berhasil membentuk zat yang diinginkan. Setelah CeO_2 digunakan untuk reaksi ini terjadi penurunan intensitas *peak*. Hal ini disebabkan perubahan gugus fungsional dari CeO_2 setelah direaksikan. *Peak* baru yang terbentuk pada panjang gelombang $1450,20 \text{ cm}^{-1}$ merupakan *peak* CeO_2 karena masih berada dalam interval

spektra absorpsi CeO_2 terhadap inframerah.



Gambar 1. Spektrum FTIR untuk CeO_2 (a: sebelum reaksi; b: setelah reaksi)

BET

Pengukuran luas permukaan oksida logam secara adsorpsi fisik dengan metode BET yang dilakukan bertujuan mengetahui luas permukaan total suatu oksida logam. Penggunaan data luas area total ini adalah untuk mengetahui pengaruh reaksi terhadap oksida logam. Semakin besar ukuran luas permukaan suatu oksida logam semakin tinggi aktivitas oksida logam tersebut terhadap reaksi yang berlangsung.

Hasil pengukuran luas oksida logam dapat dilihat pada Tabel 1 dibawah ini.

Tabel 1. Luas permukaan oksida logam

Kondisi CeO_2	Luas permukaan (m^2/g)
Sebelum reaksi	6,573
Setelah reaksi	1,684

Luas permukaan oksida logam yang didapat dari metode presipitasi ini lebih kecil dibandingkan dengan hasil yang didapat oleh Otsuka dan Ushiyama^[6], yaitu sebesar $19 \text{ m}^2/\text{gr}$. Hal ini disebabkan perbedaan bahan baku yang digunakan, dimana peneliti tersebut menggunakan larutan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ dengan larutan NH_3 . Pada penelitian ini digunakan $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sehingga masalah yang dihadapi adalah masih terdapatnya sulfur pada oksida logam walaupun jumlahnya telah dikurangi

dengan mengalirkan oksigen pada temperatur $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Sulfur ini menutupi permukaan inti aktif sehingga memperkecil luas permukaannya.

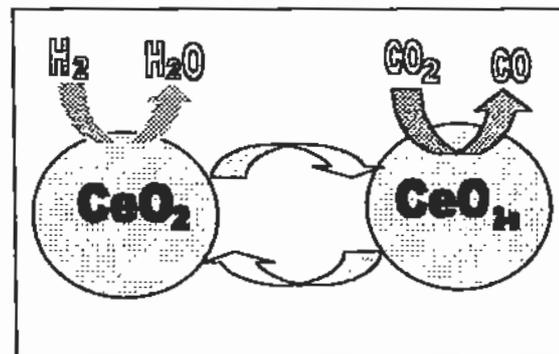
Dari Tabel 1 terlihat bahwa setelah reaksi terjadi penurunan luas permukaan serium oksida atau adanya CO_2 yang tidak terkonversi menjadi CO.

Siklus Reaksi

Reaksi reduksi dan oksidasi yang terjadi pada penelitian ini merupakan suatu siklus yang dapat digambarkan seperti pada Gambar 2.

Gas hidrogen merupakan zat pereduksi yang berfungsi untuk mereduksi oksida logam. Reduksi CeO_2 dilakukan pada temperatur $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Hasilnya adalah logam yang kekurangan oksigen (CeO_{2-n}) dan H_2O . Gas CO dihasilkan dengan mengalirkan reaktan gas CO_2 pada temperatur reaksi dengan laju alir tertentu sampai oksida logam ini jenuh. Setelah itu dilakukan regenerasi dengan mengalirkan gas H_2 lagi dan begitu seterusnya.

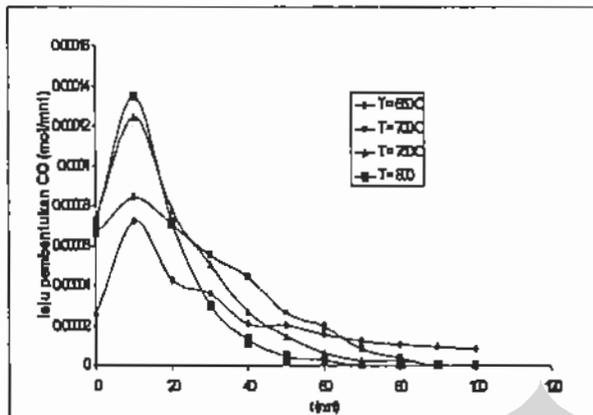
Siklus memberikan alternatif terhadap pemenuhan kebutuhan gas CO untuk proses yang memerlukan gas CO yang lebih banyak. Penggabungan proses ini dapat dilakukan terutama pada proses reformasi kukus dimana terbentuk produk H_2/CO dengan rasio 3:1. Gas hidrogen yang berlebih ini dapat digunakan untuk mereduksi oksida logam CeO_2 sehingga akhirnya dengan mengalirkan reaktan gas CO_2 didapatkan produk gas CO. Disamping itu, regenerasi CeO_2 bisa dilakukan dengan CH_4 .



Gambar 2. siklus reaksi pembentukan CO

Pengaruh Temperatur terhadap Laju Pembentukan CO

Pengaruh temperatur terhadap laju pembentukan CO dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh temperatur terhadap laju reaksi pada laju alir 80 ml/mnt, $W=0,2$ gr

Laju pembentukan CO seperti terlihat pada gambar di atas mencapai jumlah maksimum pada menit-menit awal dari pengambilan data (pada menit ke-10). Laju pembentukan CO yang tertinggi terjadi pada temperatur 800 °C (0,001346 mol/mnt). Seperti terlihat pada kurva tersebut semakin tinggi temperatur, laju pembentukan CO juga semakin tinggi. Hal ini disebabkan reaksi berlangsung secara endotermis sehingga kenaikan temperatur menyebabkan reaksi bergeser ke arah produk.

Laju pembentukan CO menunjukkan kecenderungan peningkatan seiring dengan naiknya temperatur reaksi. Hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius tentang kecepatan reaksi.

Peningkatan laju reaksi ini juga mempengaruhi waktu jenuh CeO_2 . Karena sifat oksida logam bukan katalitis maka waktu jenuh oksida logam tergantung dari oksigen yang diadsorpsinya dari CO_2 . Pada temperatur yang lebih tinggi, laju reaksi menjadi lebih cepat sehingga CeO_2 yang telah direduksi mengikat oksigen dari CO_2 menjadi lebih cepat pula. Waktu jenuh tercapai setelah CeO_2 yang direduksi

(CeO_{2-n}) tidak bisa lagi mengadsorpsi oksigen dari CO_2 .

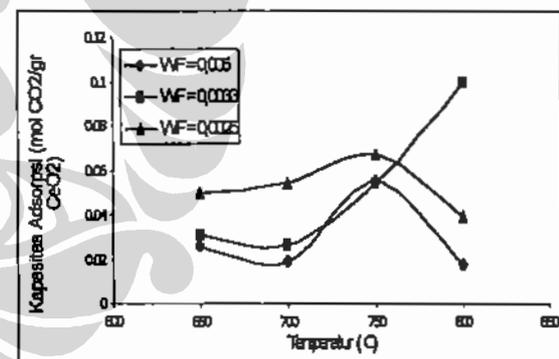
Pengaruh Temperatur terhadap Kapasitas Adsorpsi CO_2

Kapasitas adsorpsi didefinisikan sebagai jumlah mol CO_2 teradsorpsi selama kurun waktu tertentu (waktu jenuh) untuk tiap satuan berat oksida logam. Pengaruh temperatur terhadap kapasitas adsorpsi dapat dilihat pada Tabel 2 dan Gambar 4.

Adsorpsi fisik biasanya bersifat eksotermis sehingga peningkatan temperatur menyebabkan daya adsorpsi adsorben menjadi berkurang. Tetapi untuk adsorpsi kimia yang memiliki panas adsorpsi tinggi peningkatan temperatur menyebabkan naiknya kapasitas adsorpsi dari adsorben.

Tabel 2. Kapasitas Adsorpsi CO_2

W/F	Kapasitas Adsorpsi (mol CO_2 /gr CeO_2)			
	T=650°C	T=700°C	T=750°C	T=800°C
0,005	0,026	0,0185	0,055	0,0172
0,0033	0,0307	0,0264	0,0545	0,0996
0,0025	0,0498	0,0546	0,067	0,0395



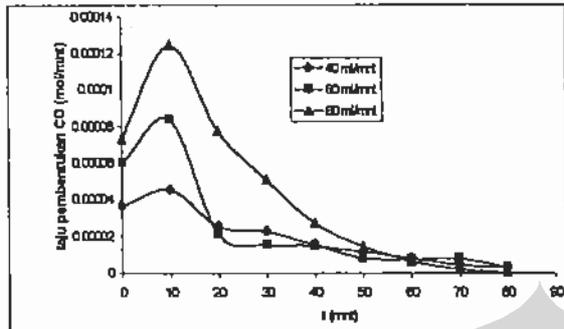
Gambar 4. Pengaruh temperatur terhadap Kapasitas Adsorpsi CO_2 pada beberapa W/F

Pada Gambar 4 untuk W/F 0,005 dan 0,0025 terlihat kecenderungan kenaikan kapasitas adsorpsi seiring dengan naiknya temperatur (sampai temperatur 750 °C) dan kemudian kapasitas adsorpsi ini turun lagi pada temperatur 800 °C. Kapasitas adsorpsi tercapai karena

kesetimbangan adsorpsi telah tercapai pada temperatur 800 °C.

Pengaruh Laju Alir CO₂ terhadap Laju pembentukan CO

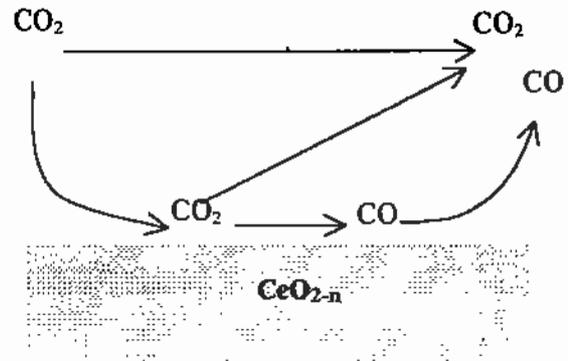
Pengaruh laju alir ini dapat dilihat pada Gambar 5 dibawah ini :



Gambar 5. Pengaruh laju alir terhadap laju pembentukan CO pada temperatur 750 °C

Gambar 5 memperlihatkan kecenderungan meningkatnya laju pembentukan CO seiring dengan meningkatnya laju alir. Hal ini dapat disebabkan semakin banyaknya jumlah CO₂ yang dialirkan sehingga jumlah O₂ yang diadsorpsi semakin banyak. Tetapi waktu jenuh yang dicapai untuk reaksi ini tidak terlalu menunjukkan perbedaan yang berarti. Hal ini disebabkan laju reaksi berbanding lurus dengan laju alir reaktan, berbeda dengan temperatur yang memiliki pengaruh eksponensial terhadap konstanta laju reaksi.

Fenomena lain yang menarik untuk dibahas adalah tidak sebandingnya jumlah CO yang dihasilkan dengan jumlah CO₂ yang teradsorpsi oleh oksida logam. Jumlah CO₂ teradsorpsi dapat dihitung dari selisih laju alir mol masuk dengan laju alir mol keluar CO₂. Fenomena ini dapat diterangkan sebagai berikut:



Gambar 6. Adsorpsi CO₂ pada permukaan reduktor Serium Oksida tereduksi

Gambar 6 memperlihatkan bahwa umpan CO₂ yang dialirkan tidak semuanya terkonversi menjadi CO, sebagian ada yang diteruskan tanpa menumbuk permukaan oksida logam dan sebagian lagi teradsorpsi di permukaan oksida logam. Sesuai dengan mekanisme adsorpsi kimia maka reaksi hanya terjadi pada permukaan oksida logam, dimana terjadi adsorpsi oksigen dari CO₂ oleh CeO_{2-n} sehingga menghasilkan CO sebagai produk. Peristiwa adsorpsi tidak selalu disertai oleh desorpsi sehingga pada permukaan oksida logam mungkin masih menempel CO₂ (adsorpsi fisika) dan CO (adsorpsi kimia).

KESIMPULAN

Penelitian reaksi reduksi CO₂ menjadi CO dengan menggunakan reduktor CeO₂ tereduksi menghasilkan kesimpulan-kesimpulan sebagai berikut :

1. Oksida logam hasil preparasi menggunakan bahan Ce(SO₄)₂.4H₂O memiliki luas permukaan 6,573 m²/g. Hasil ini lebih rendah daripada menggunakan bahan larutan Ce(NO₃)₃ dengan larutan NH₃.
2. Semakin tinggi temperatur laju pembentukan maksimum CO semakin tinggi. Pada penelitian ini laju pembentukan CO tertinggi terjadi pada temperatur 800 °C dan laju alir 80 ml/menit yaitu sebesar 0,003146 mol/menit.

3. Semakin tinggi temperatur, waktu jenuh reduktor oksida logam CeO_2 tereduksi semakin cepat.
4. Kapasitas adsorpsi CO_2 meningkat seiring dengan kenaikan temperatur sampai mencapai temperatur 750°C dan kenaikan temperatur menyebabkan penurunan kapasitas adsorpsi.
5. Kapasitas adsorpsi CO_2 maksimal untuk reduktor oksida logam CeO_2 tereduksi terjadi pada temperatur 750°C .
6. Tidak semua CO_2 yang teradsorpsi terkonversi menjadi CO , sehingga masih terdapat kemungkinan CO_2 dan CO yang menempel pada permukaan oksida logam.
8. Charles N. Satterfield, *Heterogeneous Catalyst in Industrial Practice*, 2nd ed., USA: Mc Graw-Hill, Inc., 1991
9. Adi Suryadinata, Uji Aktivitas Katalis $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{Ni-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada Reaksi Reformasi CO_2/CH_4 untuk Menghasilkan Gas Sintesis, *Tugas Seminar TGP FTUI*, 1996
10. T. Shido and Yasuhiro Iwasawa, Regulation of Reaction Intermediate by Reactant in the Water-Gas Shift Reaction CeO_2 , in Relation to Reactant-Promoted Mechanism", *Journal of Catalysis* 136, 1992, p.493-503
11. Arief Wibowo, Pembuatan Metanol dengan Proses Hidrogenasi CO_2 Memakai Katalis Logam Kompleks $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, *Tugas Akhir*, Jurusan TGP-FTUI. Depok, 1995
12. Gustafson et.al., "Conversion of Carbon Dioxide To Carbon Monoxide", United State Patent, 1990

DAFTAR PUSTAKA

1. G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Second Edition, Clarendon Press, Oxford, 1987.
2. H. Scott Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Second Edition, Prentice Hall International, 1992
3. T. Korenaga and Tetsuji Chohji, The Reduction of Water and Carbon Dioxide with Oxygen Deficient Ferrite Materials, *Proceeding on CO_2 Fixation and Efficient Utilization of Energy*, 1993, p.209-214
4. Vanda Lestari, Yurike, Bosmen, Sigit dan Yundit, Pembuatan Gas Hidrogen dari Air dengan Reduktor Oksida Besi yang Kekurangan Oksigen, *Makalah LKIP*, Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia, 1997
5. J.F. Le Page, et.al., *Applied Heterogeneous Catalysis, Design Manufacturer of Solid Catalyst*, Paris, 1987
6. K. Otsuka, et.al., Partial Oxidation of Methane Using The Redox of Cerium Oxide", *Chemistry Letters*, 1993, p.1517-1520
7. James T. Richardson, *Principles of Catalysis Development*, New York: Plenum Press, 1989