



## Kinetika Reduksi Isotermal CuO/ZnO dalam Penyiapan Katalis untuk Sintesis Metanol

Hendriyana<sup>1\*</sup>, Herri Susanto<sup>2</sup>, dan Subagjo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Kimia, FT, UNJANI, Jl. Terusan Jend. Sudirman Cimahi

<sup>2</sup>Program Studi Teknik Kimia, FTI, ITB, Jl. Ganesa 10 Bandung

\*E-mail: hendriyana@lecture.unjani.ac.id

### Abstract

Catalyst Cu/ZnO for methanol synthesis was prepared using coprecipitation method, then followed with calcination at 350°C for 1 hour to obtain CuO/ZnO with a molar ratio of 50:50. Afterward, two gram of CuO/ZnO was treated for reduction to Cu/ZnO with H<sub>2</sub> with a flowrate of 120 mL.min<sup>-1</sup> in a semi batch isothermal reactor. This reduction was carried out at temperatures of 170, 200, and 220°C. Since the highest rate of reduction were found at CuO conversions in the range of 30-40%, the kinetic of reduction of CuO/ZnO was represented using modified Prout-Tompkins model  $d\alpha/dt = k(\alpha+0,3)^n(1-\alpha)^m$ . This model fit very well to our experimental data with activation energy in of about 25 kJ/mol, frequency factor of about 10 min<sup>-1</sup>, and m of about 1,1 and n of about 1,4.

**Keywords:** methanol synthesis, Cu/ZnO catalyst, reduction of CuO/ZnO, Prout-Tompkins model

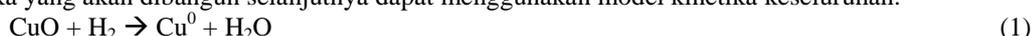
### Pendahuluan

Biomassa merupakan sumber energi alternatif yang bersifat terbarukan dan ramah lingkungan. Biomassa dapat dikonversi menjadi senyawa metanol yang diharapkan dapat menggantikan sebagian bahan bakar fosil untuk transportasi. Metanol diproduksi dari biomassa melalui beberapa tahapan proses berikut: persiapan biomassa, gasifikasi, pendinginan dan pembersihan gas, *upgrading* gas dan sintesis metanol. Sintesis metanol fasa gas dengan menggunakan katalis berbasis Cu/ZnO dikembangkan dan dikomersialkan pertama kali oleh ICI pada tahun 1960 dengan kondisi operasi tekanan 50-120 atm dan temperatur 230-300°C (Yoo dkk., 2013). Kemudian katalis Cu/ZnO digunakan pula oleh Roybrocharoen (2004) pada proses sintesis metanol fasa cair. Tingkat keberhasilan sintesis metanol salah satunya ditentukan oleh persiapan katalis seperti proses reduksi atau aktivasi. Berdasarkan penelitian Hendriyana (2014) bahwa variabel reduksi seperti temperatur dan waktu reduksi sangat berpengaruh terhadap aktivitas katalis pada proses sintesis metanol fasa gas. Aktivitas katalis ini tentunya berkaitan erat dengan banyaknya fraksi CuO yang tereduksi. Semakin besar fraksi CuO tereduksi, maka aktivitas katalis cenderung meningkat. Namun proses reduksi harus dikendalikan dengan baik agar ZnO tidak ikut tereduksi yang dapat mengakibatkan turunnya aktivitas katalis. Agar proses reduksi dapat dikendalikan sesuai dengan yang diharapkan, maka diperlukan model kinetika yang dapat menggambarkan proses reduksi. Oleh karena itu, tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan model dan parameter kinetika reduksi.

### Metodologi

#### Model Kinetika Reduksi

Di dalam proses reduksi partikel CuO berpromotor ZnO terjadi reaksi antara gas hidrogen dengan CuO mengikuti persamaan reaksi (1). Sebelum gas hidrogen bereaksi dengan CuO, molekul gas hidrogen mengalami perpindahan dari fasa gas curah ke pusat aktif dengan mekanisme perpindahan sebagai berikut: perpindahan dari fasa gas curah ke permukaan padatan dan difusi melalui struktur berpori dan melalui molekul lapisan yang tidak bereaksi ke permukaan inti, adsorpsi molekul gas ke pusat aktif, reaksi antara molekul yang teradsorpsi dengan fasa padatan. Pada akhirnya, produk gas akan mengalami desorpsi. Pada setiap tahapan perpindahan tersebut, masing-masing tahapan terdapat tahanan perpindahan. Reaksi keseluruhan dinyatakan intrinsik apabila tidak terdapat tahanan perpindahan massa internal maupun eksternal. Karena diameter partikel CuO/ZnO yang digunakan sangat halus (100-200mesh), maka tahanan perpindahan massa internal dapat diabaikan. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa laju reaksi untuk proses reduksi CuO dikendalikan oleh reaksi dipermukaan dan bersifat intrinsik sehingga model kinetika yang akan dibangun selanjutnya dapat menggunakan model kinetika keseluruhan.



Kinetika reaksi gas-padatan proses reduksi CuO berpromotor ZnO dengan hidrogen dapat dirumuskan seperti yang dilakukan oleh Hossain dkk. (2011), yaitu dengan mempertimbangkan laju reaksi keseluruhan sebagai fungsi dari konversi CuO (padatan) dan komposisi senyawa dalam fasa gas seperti yang disajikan pers. (2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)f(p_A, p_B) \quad (2)$$

Dimana  $\alpha$  adalah konversi CuO. Konversi CuO dapat dinyatakan sebagai perubahan dari massa sampel atau ekuivalen dengan konsumsi gas reaktan. Konversi CuO pada proses reduksi yang telah dilakukan diperoleh dari data konsumsi hidrogen selama waktu operasi berlangsung dan dapat dinyatakan dengan persamaan berikut.

$$\alpha = \frac{\Delta n_t}{\Delta n_{total}} \quad (3)$$

Di mana,  $\Delta n_t$  menyatakan jumlah mol hidrogen yang dikonsumsi sampai waktu ke  $t$  (menit) dan  $\Delta n_{total}$  adalah jumlah mol total hidrogen yang dikonsumsi sampai proses reduksi selesai. Pada penelitian yang telah dilakukan, tekanan yang digunakan tidak berubah selama proses reaksi berlangsung begitu pula laju alir dibuat konstan, sehingga fungsi dari  $f(p_A, p_B)$  dapat dianggap konstan (pseudo-konstan). Dalam hal ini pers. (2) dapat lebih sederhana menjadi pers. (4).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n(1-q(1-\alpha))^m \quad (4)$$

$$k = k_0 e^{-Ea/RT} \quad (5)$$

Di mana  $q$  merupakan parameter yang ditetapkan,  $n$  dan  $m$  diatur sehingga data dapat cocok dengan model. Koefisien  $q$  nilainya kurang dari satu untuk mendapatkan laju reaksi tidak nol pada saat  $\alpha = 0$ . Model ini sangat luas penggunaannya untuk proses padatan. Jika  $n = 0$  dan  $m = 1$ , maka nilai tersebut menggambarkan terjadinya perubahan rantai bercabang yang bersifat linier, dan hal ini dapat digunakan untuk proses terjadinya degradasi polimer. Jika  $n = 1$  dan  $m = 0$ , hal tersebut menggambarkan bahwa reaksi memiliki orde satu. Pada kasus  $n = m = 1$  memberikan standar model Prout-Tompkin. Dengan konstanta laju reaksi mengikuti persamaan Arrhenius yang dituliskan dengan pers. (5) dan  $Ea$  adalah energi aktivasi dan  $k_0$  adalah preeksponensial.

Partikel padatan CuO berukuran 200-800 nm dari Kemika dengan kemurnian >99% dan dari hasil pereaksian antara  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dengan asam sitrat di reduksi dengan menggunakan gas hidrogen 25% (sisanya argon). Laju alir gas pereduksi yang digunakan sebesar  $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Proses reduksi dilakukan secara non-isotermal dan model yang digunakan adalah Prout-Tompkin (P-T) yang telah dimodifikasi dengan nilai  $q = 1$ . Parameter kinetika yang dihasilkan disajikan pada Tabel 1 (Jelic dkk., 2011). Sedangkan partikel CuO berukuran  $44 \mu\text{m}$  hasil kalsinasi  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dan berasal dari reagen direduksi dengan menggunakan hidrogen murni. Laju alir gas pereduksi adalah  $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  dan kondisi operasi temperatur reduksi isotermal. Pada proses reduksi laju reaksi maksimum selalu diperoleh pada 35% dari fraksi CuO tereduksi, sehingga model Prout-Tompkin dimodifikasi menjadi pers. (6), dan sedangkan parameter kinetika disajikan oleh Tabel 1 (Bond dkk., 1960).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha + 0,3)(1 - \alpha) \quad (6)$$

**Tabel 1.** Parameter kinetika reduksi CuO

No.	CuO dari	Temp. kalsinasi	Luas Permukaan	$n$	$m$	$Ea$ (kJ/mol)	$k_0$ ( $s^{-1}$ )	$k$ ( $men^{-1}$ )	Keterangan
1	Kemika	-	-	0,966	0,724	65,6	$2,19 \cdot 10^4$	-	Jelic dkk., 2011
2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + Asam sitrat	-	-	0,966	0,764	60,5	$4,43 \cdot 10^4$	-	
3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	400°C	0,49 $\text{m}^2/\text{g}$	-	-	-	-	0,212	
4	Reagen berbentuk kawat	600°C	0,22 $\text{m}^2/\text{g}$	-	-	-	-	0,065	Bond dkk., 1960
5	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	400°C	0,43 $\text{m}^2/\text{g}$	-	-	-	-	0,042	

Berdasarkan ulasan teori kinetika reduksi CuO murni di atas, maka dapat diambil pendekatan bahwa perilaku reduksi CuO/ZnO dianggap mengikuti perilaku reduksi CuO murni. Dengan demikian model kinetika reduksi CuO/ZnO yang akan digunakan adalah model Prout-Tompkin yang telah dimodifikasi. Kemudian penentuan nilai parameter dari model kinetika reduksi tersebut diselesaikan dengan menggunakan metode differensial dan perangkat lunak MATLAB R2014a.

### Penyiapan Katalis

Prekursor Cu-Zn hidroksikarbonat dibuat dengan menggunakan metode kopresipitasi dari larutan garam  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0,1M dan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0,1M dengan presipitator  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1M. Temperatur presipitasi, volume air presipitasi dan waktu pematangan (*aging*) adalah  $65^\circ\text{C}$ , 300 mL and 2 jam. Presipitat yang didapatkan dari proses presipitasi selanjutnya dikeringkan pada temperatur  $110^\circ\text{C}$  selama 24 jam dan dikalsinasi pada temperatur  $350^\circ\text{C}$  selama 1 jam dengan laju pemanasan sebesar  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Setelah proses kalsinasi, dilakukan pengecilan ukuran hingga 100-200 mesh dan luas permukaan katalis yang didapatkan sebesar  $58 \text{ m}^2/\text{gram}$ .

### Percobaan kinetika reduksi

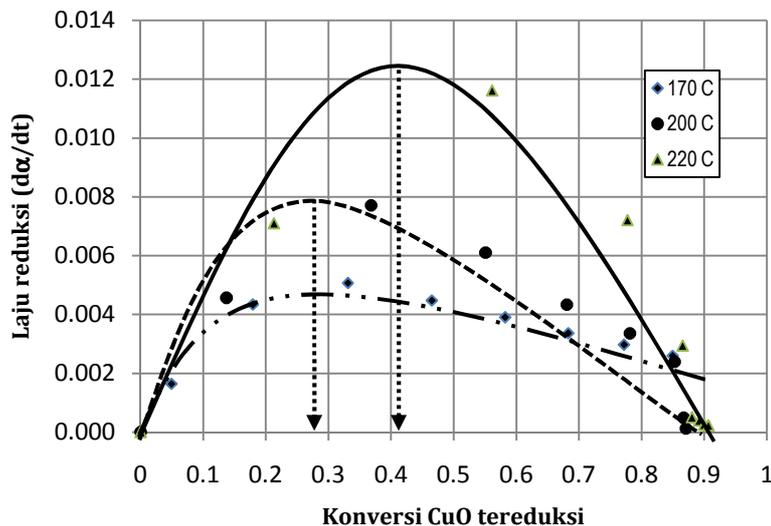
Reduksi CuO dilakukan di dalam autoklaf 134 mL yang dilengkapi dengan *magnetic stirrer*, dengan jumlah oksida yang digunakan sebanyak 2 gram. Gas pereduksi dengan kandungan 5%  $\text{H}_2$  dan  $\text{N}_2$  dialirkan ke dalam reaktor dengan laju alir  $120 \text{ mL} \cdot \text{menit}^{-1}$ . Sejalan dengan hasil penelitian Kim dkk., (2003) dan Rodriguez dkk., (2003) bahwa hasil reduksi CuO adalah  $\text{Cu}^0$ .

Sebelum dilakukan proses reduksi, udara yang terjebak dalam reaktor dibuang dengan cara mengalirkan gas pereduksi pada temperatur lingkungan selama 30 menit. Reaktor kemudian dipanaskan sampai temperatur reaksi yang diinginkan. Ketika temperatur reaksi telah dicapai, kemudian gas pereduksi dialirkan dan waktu reaksi dimulai. Konsentrasi  $\text{H}_2$  pada aliran masuk dan keluaran reaktor dianalisis dengan menggunakan gas kromatografi Shimadzu 14 B dengan detektor jenis TCD dan kolom Molsieve 5A.

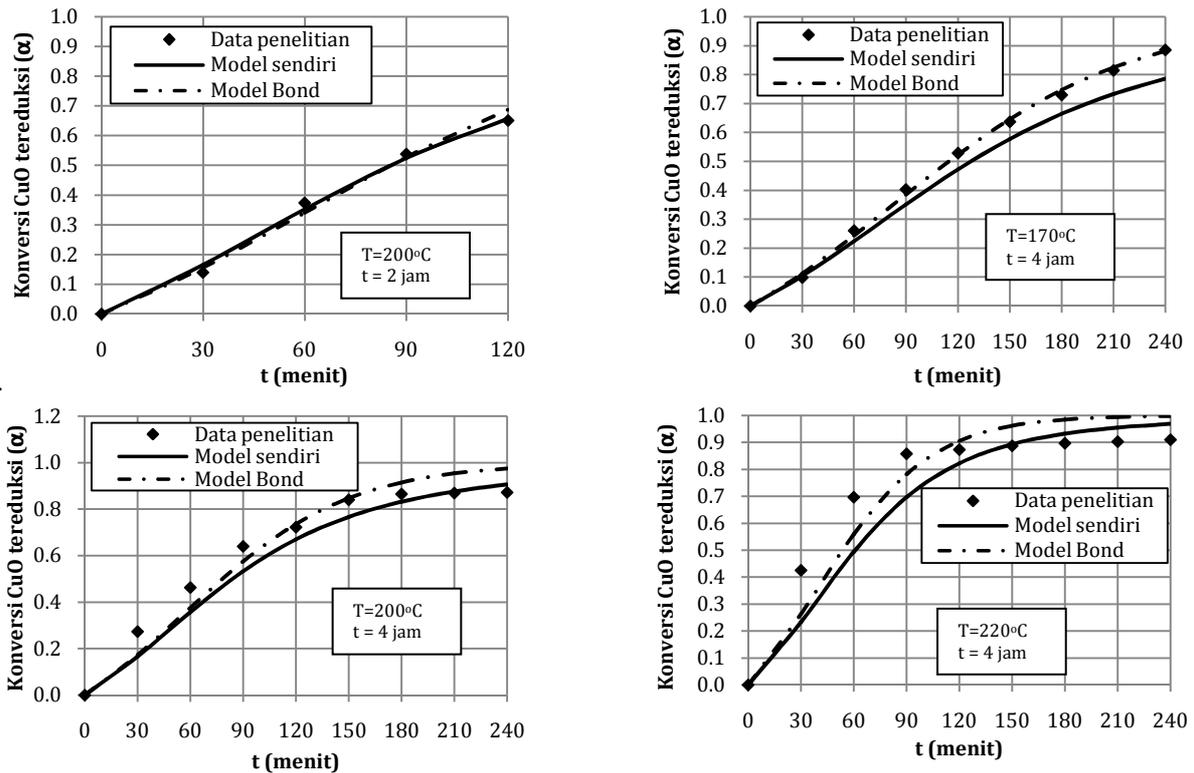
### Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian yang telah dilakukan bahwa laju reduksi maksimum terjadi pada sekitar 28-42% dari fraksi CuO yang tereduksi seperti yang disajikan pada Gambar 1. Laju maksimum pada temperatur  $220^\circ\text{C}$  terjadi pada 42% CuO tereduksi, sedangkan pada temperatur  $200^\circ\text{C}$  dan  $170^\circ\text{C}$  terjadi pada 28% CuO tereduksi. Sehingga studi kinetika yang dilakukan pada penelitian ini menggunakan model yang dikembangkan Prout-Tompkin yang telah dimodifikasi oleh Bond, dkk (1960) dan dikoreksi pada orde reaksinya agar mendapatkan model yang cocok dengan data percobaan yang telah dilakukan. Persamaan model tersebut dituliskan dengan pers. (7). Kurva hasil pencocokkan data dengan model disajikan oeh Gambar 2.

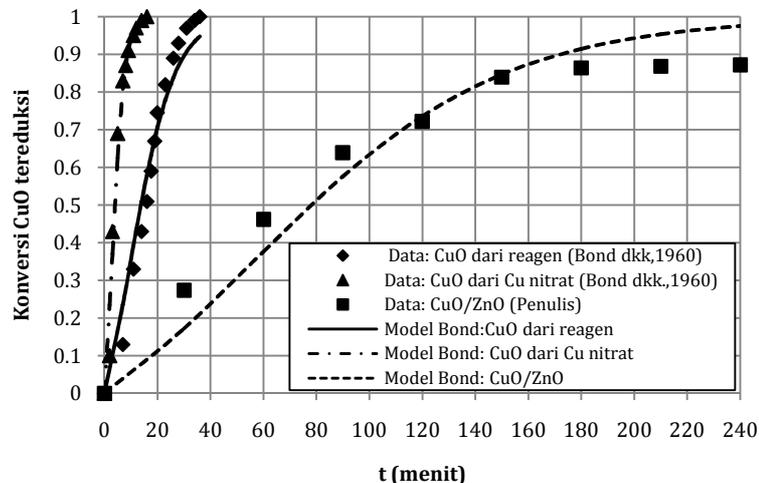
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha + 0,3)^n(1 - \alpha)^m \quad (7)$$



Gambar 1. Fraksi CuO tereduksi terhadap laju reduksi Waktu reduksi=4 jam



Gambar 2. Kurva pencocokkan data konversi CuO tereduksi dengan model kinetika



Gambar 3. Kurva perbandingan konversi CuO tereduksi dari beberapa bahan

Berdasarkan hasil pencocokkan data percobaan dengan prediksi model kinetika, dapat dilihat bahwa model kinetika Prout-Tompkin termodifikasi dapat digunakan untuk memprediksi perilaku reaksi reduksi CuO (berpromotor ZnO) dengan baik. Model Bond asal (pers.6) memberikan pendekatan yang lebih baik dibandingkan dengan model yang telah kami modifikasi (pers.7). Parameter laju reaksi untuk masing-masing model kinetika disajikan pada Tabel 2. Orde laju reaksi  $n$  dan  $m$  yang didapatkan untuk berbagai kondisi temperatur reduksi didapatkan rata-rata 1,14 dan 1,4. Dengan orde rata-rata tersebut kemudian konstanta laju reaksi dihitung ulang, sehingga didapatkan  $k^*$  ( $\text{men}^{-1}$ ).

Perbandingan pencapaian konversi CuO tereduksi untuk beberapa bahan disajikan oleh Gambar 3. Bahan CuO yang berasal dari reagen berbentuk kawat dan Cu nitrat yang dikalsinasi lebih cepat tereduksi sempurna dibandingkan dengan CuO berpromotor ZnO yang dibuat dengan metode kopresipitasi. Hal ini tentunya disebabkan oleh beberapa faktor selain dari jenis bahan yang digunakan, diantaranya adalah perbedaan yang sangat signifikan mengenai: konsentrasi gas hidrogen, laju alir gas pereduksi, jumlah gram padatan, ukuran padatan dan temperatur reduksi.

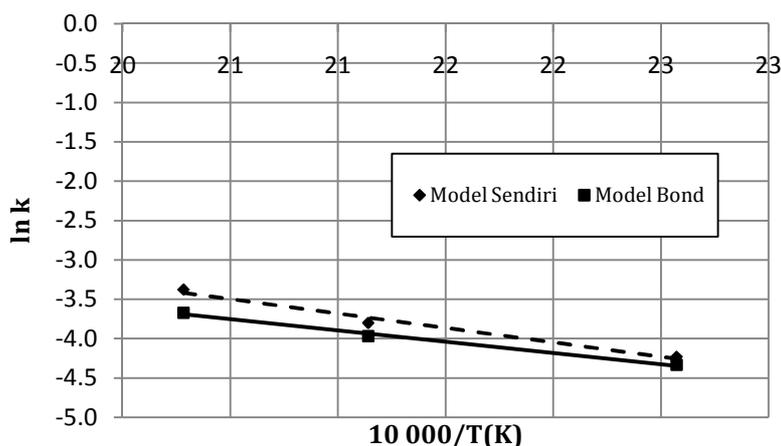
Parameter kinetika reduksi untuk CuO yang berasal dari reagen dan Cu nitrat yang diusulkan Bond dkk. (1960) (lihat Tabel 1) menghasilkan penyimpangan yang cukup jauh dari data percobannya. Oleh karena itu, kami melakukan koreksi terhadap parameter tersebut, sehingga menjadi lebih baik. Hasil koreksi tersebut disajikan oleh Gambar 3 dan untuk parameter baru disajikan pada Tabel 2 (poin 5 dan 6).

**Tabel 2.** Parameter kinetika reduksi untuk beberapa model

No.	Bahan	T (°C)	t (menit)	Model kinetika					Keterangan
				Bond asal (pers. 7) k (men <sup>-1</sup> )	Modifikasi (pers. 8)			k (men <sup>-1</sup> )*	
					k (men <sup>-1</sup> )	n	m		
1	CuO/ZnO	170	240	0,0112	0,0131	1,12	1,45	0,0145	Penelitian ini
2		200	240	0,0164	0,0189	1,14	1,40	0,0223	
3		200	120	0,0150	0,0186	1,12	1,43	0,0187	
4		220	240	0,2400	0,0254	1,14	1,30	0,0341	
5	CuO dari reagen	190	36	0,0934	-	-	-	-	Bond dkk., 2011
6	CuO dari nitrat	190	16	0,03252	-	-	-	-	

\* n=1,14 dan m=1,4

Berdasarkan kurva pada Gambar 5, maka diperoleh energi aktivasi dan faktor tumbukan proses reduksi CuO berpromotor ZnO sebesar 23,69-30,42 kJ/mol dan faktor 8,1-54 menit<sup>-1</sup>. Energi aktivasi yang diperoleh jauh lebih kecil dibandingkan dengan proses reduksi CuO murni seperti yang telah dilakukan oleh Jelic, dkk (2011) dan Bond, dkk (1960) dengan nilai energi aktivasi masing-masing sebesar 60-65 kJ/mol dan 56,7 kJ/mol, hal ini dimungkinkan akibat dari peranan ZnO yang dapat membantu proses adsorpsi hidrogen ke permukaan katalis (Annesini, dkk, 1993).



**Gambar 5.** Kurva konstanta Arrhennius proses reduksi

## Kesimpulan

Katalis Cu/ZnO merupakan katalis yang digunakan untuk proses sintesis metanol fasa gas maupun fasa cair. Untuk mendapatkan katalis tersebut, CuO/ZnO direduksi dengan menggunakan gas hidrogen 5%. Berdasarkan konsumsi hidrogen setiap waktu, konversi CuO dapat dihitung sesuai stoikiometri reaksi. Perilaku konsumsi CuO setiap saat ini telah diprediksi dengan menggunakan model kinetika. Pendekatan model kinetika reduksi CuO/ZnO didasarkan pada pengetahuan reduksi CuO murni yang telah dilakukan oleh peneliti lain. Model kinetika Prout-Tompkin yang dimodifikasi dapat digunakan untuk memprediksi proses reduksi CuO berpromotor ZnO dengan baik. Energi aktivasi yang didapatkan sebesar 23,69-30,42 kJ/mol dan lebih rendah dibandingkan dengan reduksi CuO murni. Model ini diharapkan dapat digunakan untuk mengoptimasi proses reduksi CuO untuk proses hidrogenolisis pada proses sintesis metanol melalui jalur metil format.

## Ucapan Terimakasih

Penelitian ini didanai oleh Hibah Kompetensi 2013 dari Direktorat Pendidikan Tinggi (DIKTI) dan program beasiswa S3 dari tahun 2011-2014. Kami menyampaikan terima kasih kepada UNJANI atas dukungannya melalui program Hibah Disertasi dari Direktorat Pendidikan Tinggi (DIKTI) tahun 2015.



## Daftar Pustaka

- Yoo, C.J., Lee, D.W., Kima, M.S., Moon, D.J. dan Lee, K.Y., 2013, The synthesis of methanol from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas over Cu/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 378, 255– 262.
- Reubroycharoen, P. , Tetsuji, Y. , Yoneyama, Y. , Vitidsant, T. dan Tsubaki, N., 2004, A New Low-Temperature Methanol Synthesis from Low-Grade Syngas. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 49(2): 708
- Hendriyana, Christian, Suryadi, H., dan Susanto, H., 2014, The Effects of Reduction Time and Temperature on Cu/ZnO Catalyst Activity for Methanol Synthesis, The 2<sup>st</sup> International Seminar on Fundamental & Application of Chemical Engineering, Bali
- Kim, J. Y., Rodriguez, J. A., Hanson, J. C., Frenkel, A. I. dan Lee, P L., 2003, Reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O with H<sub>2</sub>: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides. *JACS* article, Published on Web 08/06/2003
- Rodriguez, J A., Kim, J Y., Hanson, J. C., Pe´rez, M. dan Frenkel, A. I., 2003, Reduction of CuO in H<sub>2</sub>: in situ time-resolved XRD studies. *Catalysis Letters* ,Vol. 85: No. 3–4
- Hossain, M. M. and de Lasa, H. I., 2010, Reduction and oxidation kinetics of Co–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier involved in a chemical-looping combustion cycles, *Chemical Engineering Science* 65, 98- 106
- Jeli ´c, D., Tucakovi ´c, B.T., dan Slavko Mentus, 2011, A kinetic study of copper(II) oxide powder reduction with hydrogen, based on thermogravimetry, *Thermochimica Acta* 521, 211– 217
- Bond, W.D. dan Clark, W.E, 1960, "Reduction of cupric oxide by hydrogen", *Oak Ridge National Laboratory, Tennessee*.
- Annesini, M.C., Lavecchia, R. dan Marrelli, L., 1993, Reduction kinetics of CuO-ZnO, *Solid State Ionics* 63;281-288





## Lembar Tanya Jawab

**Moderator : Didi Dwi Anggoro (Universitas Diponegoro Semarang)**

**Notulen : Susanti Rina Nugraheni (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

1. Penanya : Vektor Abednego (Universitas Parahyangan, Bandung)  
Pertanyaan :
  - Kenapa kalsinasi pada suhu 350°C ?
  - Mengapa kinetika permukaan bukan perpindahan massa?Jawaban :
  - Dari hasil uji coba 350 °C adalah suhu terbaik.
  - Karena koefisien keefektifan tetap 1 maka tidak ada perpindahan massa.

