



Kinerja Katalis Paduan ZnO dengan Tembaga dan Logam-Logam Golongan VIII pada Steam Reforming Etanol menjadi Hidrogen

Marwan

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala
Jl. Syech Abdurrauf, Darussalam, Banda Aceh 23111
E-mail: marwan_husin@yahoo.com

Abstract

Steam reforming of ethanol to H_2 using ZnO catalyst with promotor metal, i.e. copper or metal group VIII (Pd, Pt and Ni) has been investigated. Catalyst's performances are tested further at micro reactor operating at atmosphere pressure. Ethanol solution 20% is injected to reactor at rate of 2 ml/jam and is mixed with nitrogen flow at 25 ml/menit. XRD analysis shows active phases existence of each promotor for produced catalyst. Reaction product includes H_2 , CO_2 , and a nonidentified component. Selectivity of H_2 fromation depends on chosen promotor metal types, where the selectifity decreases as follows: Pt > Pd > Cu $\approx$ Ni. Reaction temperature and promotor concentration also influence selectifity H_2 . For catalyst 1% Pd/ZnO and 1% Pt/ZnO, selectivity H_2 was optimum at temperature reaction 450°C. Whereas Pd promotor concentration's increasing from 1% to 5% improves H_2 selectivity.

Keywords: ethanol, hidrogen, steam reforming, ZnO

1. Pendahuluan

Seiring dengan semakin berkurang sumber energi fosil seperti minyak bumi dan semakin meningkatnya perhatian lingkungan, hidrogen telah menjadi salah satu pilihan utama sebagai sumber energi yang ramah lingkungan dan berefisiensi tinggi (Appelby dan Foulkes, 1989). Berbagai sel bahan bakar menggunakan hidrogen telah dan terus dikembangkan. Penggunaan hidrogen masih terkendala pada penanganan dan penyimpanannya pada kendaraan bermotor. Salah satu cara pemecahannya adalah produksi hidrogen *on-board* dari bahan bakar cair. Metanol selama ini telah dikenal sebagai bahan baku utama untuk produksi hidrogen *on-board*. Akan tetapi metanol umumnya diperoleh dari reaksi sintesa antara karbondioksida dan hidrogen pada industri petrokimia. Dengan demikian, harga etanol masih sangat mahal sehingga belum ekonomis untuk kendaraan bermotor saat ini. Etanol dapat menjadi sumber hidrogen alternatif yang murah menggantikan metanol pada produksi hidrogen *on-board* melalui proses *steam reforming*. Sebagai sumber energi, penggunaan etanol haruslah menghasilkan hidrogen dengan *yield* tinggi dan etanol juga dikenal sebagai bahan dapat terbaharui (*renewable*) yang dengan mudah dihasilkan dari biomassa. Hingga saat ini, informasi yang tersedia di literatur menyangkut konversi katalitik etanol menjadi hidrogen dan kinetika *steam reforming*-nya masih sangat terbatas.

Berbagai katalis oksida telah dievaluasi aktifitas dan selektifitasnya terhadap hidrogen dalam *steam reforming* etanol (Llorca dkk., 2001; Fatsikostas dkk., 2001). Diantara oksida yang diuji (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , ZnO, La_2O_3 dan CeO_2), ZnO telah dibuktikan sebagai pilihan terbaik tetapi selektifitas terhadap hidrogen belum maksimal (60-73%). Ketika La_2O_3 dimodifikasi dengan penambahan nikel, ternyata Ni/ La_2O_3 mampu menghasilkan selektifitas diatas 95%. Berdasarkan studi katalis dasar oleh Llorca dkk. (2001) seharusnya ZnO menjadi pilihan utama, bukannya La_2O_3 . Hal ini karena ZnO bersifat redoks yang berperan besar dalam *steam reforming*. Penggunaan ZnO sebagai katalis dasar pada *steam reforming* etanol belum pernah dilaporkan. Oleh karena itu, penelitian ini akan mengeksplorasi unjuk kerja ZnO sebagai katalis dasar pada *steam reforming* etanol yang dimodifikasi dengan berbagai logam yang telah pernah digunakan pada *steam reforming* metanol yaitu tembaga (Cu) dan logam group VIII (Ni, Rh, Pt dan Pd) (Jiang dkk., 1993; Agrell dkk., 2001). Berdasarkan hasil evaluasi, selanjutnya akan dipilih katalis yang menghasilkan konversi etanol dan selektifitas hidrogen tertinggi. Selanjutnya kinetika *steam reforming* etanol menggunakan katalis ZnO dengan permodifikasi terbaik akan dikaji dengan variabel reaksi seperti suhu, rasio pereaksi (air dan etanol) dan waktu kontak (*space time*). Disamping itu, distribusi produk perlu juga diperhatikan terutama pembentukan karbon monoksida, suatu senyawa yang berbahaya

bagi kesehatan dan lingkungan, dan juga dapat meracuni katalis itu sendiri.

2. Metodologi

2.1 Pembuatan Katalis ZnO dan Kombinasinya dengan Logam Pemodelifikasi

Pembuatan katalis ZnO yang dikombinasikan dengan logam Cu, Ni, Pt dan Pd (rasio 1-5% berat atom) dilakukan secara impregnasi logam-logam tersebut dari larutan garam masing-masing ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, *hexachloroplatinic acid* dan PdCl_2). Larutan yang mengandung ZnO dan garam-garam logam pemodifikasi diaduk selama satu jam. Pelarut yang digunakan adalah aseton. Kemudian larutan katalis dikeringkan pada suhu 110°C (383 K) selama 24 jam dan selanjutnya dikalsinasi pada 350°C (623K) selama 6 jam. Sebelum digunakan untuk reaksi, katalis direduksi pada aliran 10% hidrogen dalam nitrogen pada suhu 200°C (473K) selama 1 jam.

2.2 Karakterisasi Katalis

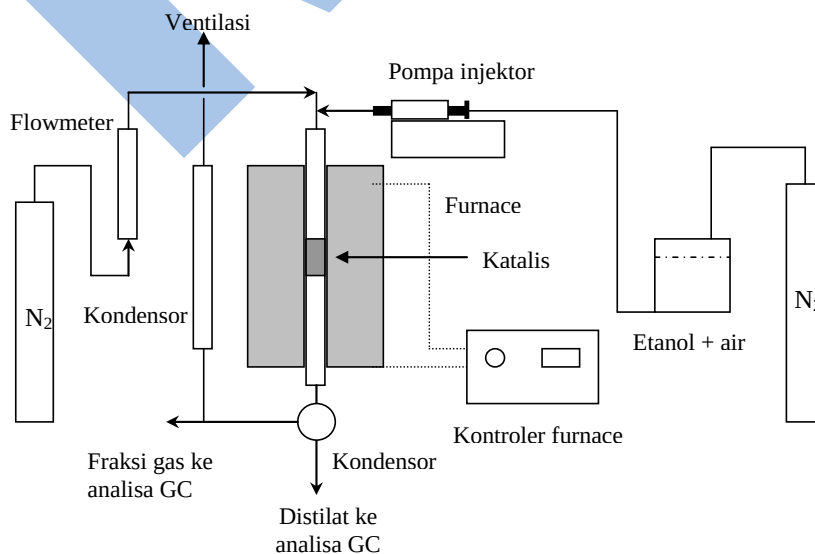
Semua katalis yang telah dibuat dianalisa untuk mendapatkan difraksi sinar X (XRD) dan luas permukaan BET. Analisa XRD bertujuan untuk mengidentifikasi senyawa-senyawa yang ada pada katalis. Sedangkan analisa BET untuk mengetahui luas permukaan katalis yang tersedia untuk reaksi. Kedua analisa dilakukan dengan mengirim sample katalis ke Department of Material Sciences, Toyohashi University of Technology (Jepang).

2.3 Evaluasi Kinerja Katalis pada Reaksi Steam Reforming Etanol

Katalis-katalis yang dibuat dievaluasi kinerjanya pada reaksi *steam reforming* etanol di reaktor mikro unggun tetap (Gambar 1). Larutan etanol 20% diinjeksi ke inlet reaktor pada laju 2 ml/jam dan bercampur dengan gas nitrogen sebagai fluida pembawa yang mengalir pada laju 25 ml/menit. Kemudian campuran gas masuk ke reaktor pada tekanan atmosfer dan dipanaskan pada suhu antara 300 - 500°C . Campuran gas selanjutnya melewati unggun katalis (30 mg). Aliran keluar reaktor dianalisa kandungan hidrogen dan produk lainnya menggunakan kromatografi gas (GC) Shimadzu GC-8A dengan kolom Porapak, detektor TCD dan nitrogen sebagai gas pembawa. Berdasarkan hasil analisa ini akan dihitung konversi etanol dan selektifitas terhadap hidrogen dan karbon monoksida. Katalis optimum yang menghasilkan konversi etanol dan selektifitas terhadap hidrogen terbaik akan dipilih untuk kajian lanjutan.

2.4 Evaluasi Kinetika Reaksi Steam Reforming Etanol Menggunakan Katalis Optimum

Dengan menggunakan reaktor mikro yang sama, kinetika reaksi *steam reforming* etanol memakai katalis optimum dikaji pada berbagai suhu (300 - 500°C), konsentrasi etanol (10-25%) dan laju alir 15-35 ml/menit. Pada setiap percobaan, aliran gas keluar reaktor dianalisa untuk mendapatkan kandungan etanol, hidrogen dan karbon dioksida sama seperti diuraikan pada bagian sebelumnya.



Gambar 1. Skema rangkaian reaktor mikro

Dari hasil analisa ini dihitung konversi etanol dan selektifitas terhadap hidrogen dan karbon monoksida. Berdasarkan distribusi produk yang diperoleh, reaksi *steam reforming* etanol menjadi hidrogen akan dimodelkan dengan menggunakan persamaan *Power Law* atau model mekanistik Langmuir-Hinshelwood untuk mendapatkan parameter-parameter kinetika (order reaksi, konstanta kecepatan reaksi dan konstanta adsorpsi).

3. Hasil Dan Pembahasan

3.1 Karakterisasi Katalis

Hasil pengukuran *x-ray diffraction* (XRD) terhadap masing-masing serbuk katalis diperlihatkan pada Gambar 2 sampai 5. Intensitas logam promotor yang cukup signifikan untuk Cu dibandingkan promotor lainnya terjadi karena rasio atom Cu terhadap ZnO yang mencapai 10% berat. Intensitas promotor lainnya cukup kecil karena konsentrasinya yang rendah (1% berat atom). Gambar 2 menunjukkan bahwa pada katalis Cu/ZnO terdapat fraksi CuO dan ZnO. Keberadaan CuO ditandai oleh adanya dua puncak utamanya pada $35,62^\circ$ dan $38,84^\circ$, dan hal ini telah dikonformasi dengan XRD katalis Cu/ZnO yang dilaporkan oleh Agrell dkk. (2001). Untuk katalis Pd/ZnO (Gambar 3), 3 komponen berhasil diidentifikasi yaitu Pd amorfos, paduan Pd-Zn dan ZnO.

Kehadiran Pd amorfos ditandai oleh puncak utamanya pada $40,24^\circ$ yang merupakan fasa amorfosnya yang tersisa setelah kalsinasi. Setelah dikalsinasi, sebagian Pd membentuk paduan dengan ZnO untuk menghasilkan Pd-Zn. Kehadiran paduan Pd-Zn teridentifikasi dari puncak utamanya pada $41,16^\circ$. Puncak utama Pd dan Pd-Zn ini telah dikonfirmasi dengan XRD katalis Pd/ZnO yang dilaporkan oleh Takezawa dan Iwasa (1997), Iwasa dkk. (2002) dan Liu dkk. (2003). Menurut Iwasa dkk. (2002), fasa palladium yang berperan dalam dalam *steam reforming* adalah bentuk paduannya dengan Zn. Pada suhu kalsinasi yang lebih tinggi, semua Pd amorfos akan berubah menjadi paduan Pd-Zn.

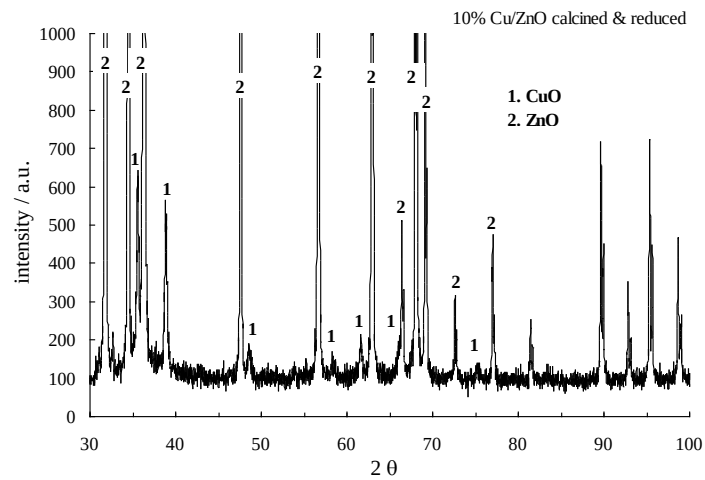
Pada katalis Pt/ZnO (Gambar 4), hasil pengukuran XRD menunjukkan adanya puncak pada $39,94^\circ$ yang merupakan milik komponen Pt. Puncak ini telah dikonfirmasi dengan XRD senyawa Pt yang dilaporkan oleh Zavala dkk. (2000) berdasarkan hasil analisa terhadap Pt-Au/SiO₂.

3.2 Identifikasi Produk

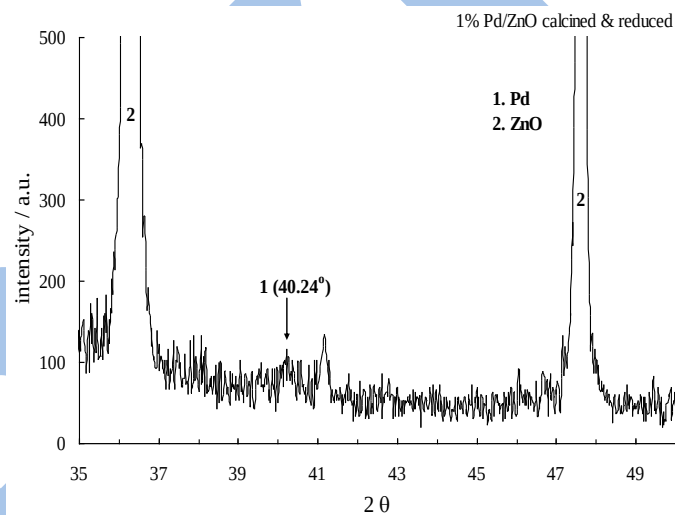
Pada penelitian ini, reaksi *steam reforming* etanol dilakukan dengan menggunakan katalis ZnO yang telah dimodifikasi dengan adanya promotor logam Pd, Pt, Ni dan Cu. Secara umum, hasil analisa aliran keluar reaktor memperlihatkan adanya 5 senyawa yaitu hidrogen, karbon dioksida, air, etanol dan sebuah komponen yang belum teridentifikasi pada waktu retensi kromatografi gas 0,05-0,10 detik. Menurut Llorca dkk. (2001), dengan menggunakan katalis ZnO produk reaksi terdiri dari hidrogen (60-74%), karbon dioksida (18,5-24%), metana (<1,1%), etilen (1,7%), asetaldehida (<0,5%), aseton (1-15%) dan tidak ada CO yang dihasilkan. Dalam *steam reforming* metanol, Iwasa dkk. (2002) mengamati bahwa disamping menghasilkan selektivitas terhadap hidrogen yang tinggi, penggunaan katalis Pd/ZnO mengarah pada pembentukan CO₂ 99,2% dibanding CO 0,8%.

3.3 Distribusi Produk

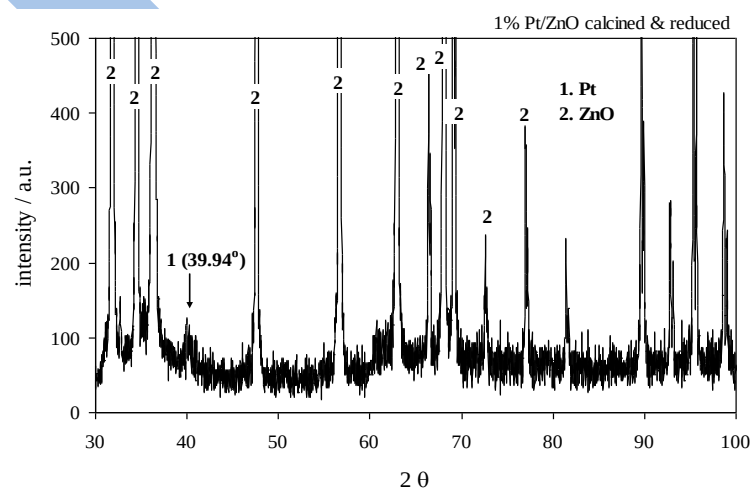
Distribusi produk yang terbentuk selama *steam reforming* etanol untuk berbagai promotor yang digunakan diperlihatkan pada Gambar 6-9. Secara umum terlihat bahwa komposisi produk berbeda menurut promotor yang dipakai dan bervariasi menurut suhu reaksi. Hal ini menunjukkan setiap promotor menggiring reaksi menurut mekanisme reaksi berbeda. Gambar 6 menunjukkan bahwa dengan katalis Pt/ZnO kenaikan suhu sampai 400°C meningkatkan selektivitas hidrogen dan menurunnya jumlah reaksi samping yang tidak diharapkan, dalam hal ini ada sebuah produk yang belum teridentifikasi. Pada suhu diatas 400°C pembentukan hidrogen menurun dan diiringi kenaikan jumlah produk samping. Produk samping kemungkinan merupakan hasil dekomposisi etanol yang kalau menurut mekanisme reaksi Llorca dkk. (2001) adalah reaksi yang menghasilkan etilena (C₂H₄). Saat katalis Pd/ZnO digunakan, produksi hidrogen meningkat sampai suhu 400°C (Gambar 7), sebaliknya yang terjadi terhadap produksi lain dari reaksi ini. Pembentukan CO₂ selanjutnya meningkat dan produksi samping menjadi dominan dan cenderung stabil setelah suhu 450°C . Kemungkinan pada suhu rendah, reaksi *steam reforming* etanol menjadi tidak kompetitif ditandai dengan produksi CO₂ yang menurun. Kemungkinan pada suhu yang tinggi, etanol terurai menjadi etilena.



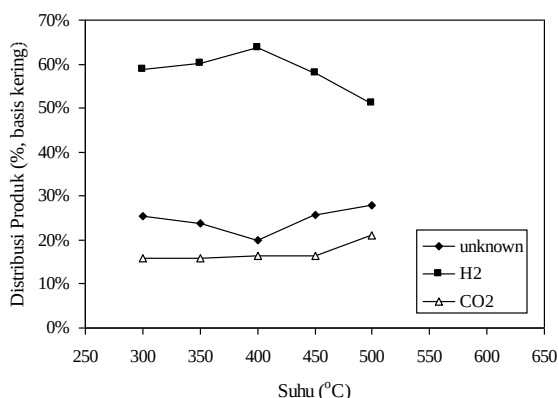
Gambar 2. Pola XRD katalis Cu/ZnO setelah kalsinasi dan reduksi



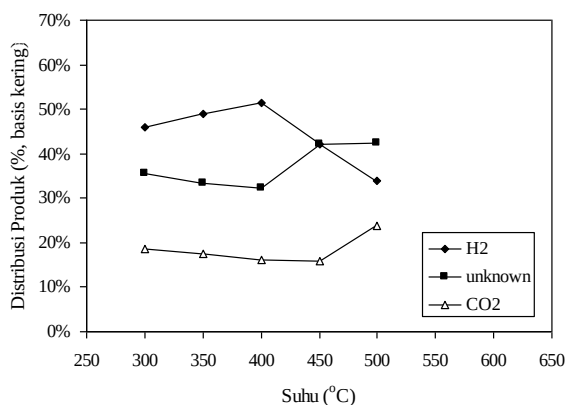
Gambar 3. Pola XRD katalis Pd/ZnO setelah kalsinasi dan reduksi



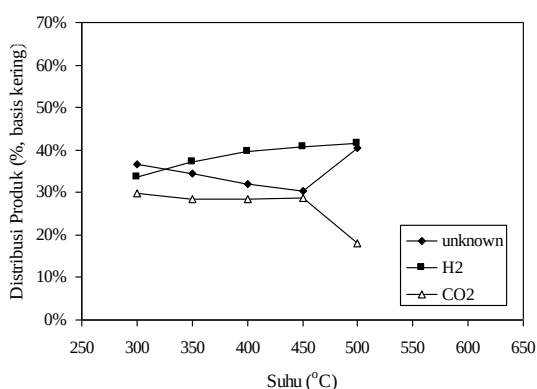
Gambar 4. Pola XRD katalis Pt/ZnO setelah kalsinasi dan reduksi



Gambar 6. Pola XRD katalis Ni/ZnO setelah kalsinasi dan reduksi



Gambar 7. Distribusi produk untuk steam reforming etanol dengan katalis 1% Pd/ZnO



Gambar 8. Distribusi produk pada steam reforming etanol dengan katalis 1% Cu/ZnO

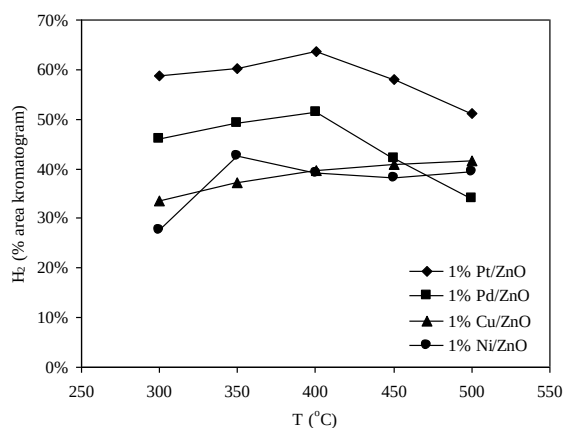
Gambar 8 memperlihatkan distribusi produk menggunakan katalis Cu/ZnO. Produksi hidrogen meningkat dengan kenaikan suhu dan cenderung menuju konstan pada suhu lebih 500°C. Sedangkan kenaikan suhu

sampai 450°C, pembentukan CO₂ mendekati konstan dan pembentukan produk samping menurun. Pada suhu lebih 450°C, produksi CO₂ menurun drastis dan diiringi kenaikan jumlah produk samping yang signifikan. Kemungkinan pada suhu yang tinggi ini terjadi reaksi dimana CO₂ yang terbentuk dari steam reforming etanol terurai kembali menjadi CO.

3.4 Pengaruh Promotor dan Suhu terhadap Selektivitas H₂

Gambar 9 memperlihatkan pengaruh jenis promotor yang dipakai terhadap perolehan hidrogen selama steam reforming etanol. Penggunaan promotor Pt menghasilkan hidrogen terbanyak dibandingkan jenis promotor lainnya. Tingkat selektivitas terhadap hidrogen masing-masing promotor menurun menurut urutan berikut: Pt > Pd > Cu ≈ Ni. Pengaruh promotor juga telah dipelajari oleh Liguras dkk. (2003) yang mendapatkan bahwa Pt lebih selektif daripada Pd dalam steam reforming etanol (kedua katalis berpenyangga γ -Al₂O₃).

Gambar 9 juga menunjukkan bahwa penggunaan katalis 1% Pt/ZnO dan 1% Pd/ZnO memberikan kandungan H₂ optimum pada suhu reaksi 450°C. Suhu yang melebihi titik optimum mendorong terbentuknya produk samping yang lebih banyak. Liguras dkk. (2003) mengamati pengaruh suhu dan mendapati bahwa selektivitas hidrogen mempunyai titik minimum terhadap perubahan suhu. Untuk katalis Pd/ γ -Al₂O₃, selektivitas menurun sampai suhu 750°C dan meningkat pada suhu lebih tinggi.



Gambar 9. Persentase area kromatogram H₂ pada berbagai jenis promotor dan suhu reaksi (laju alir = 25 ml/menit, laju injeksi etanol = 2 ml/jam, konsentrasi EtOH = 20%, jumlah katalis = 30 mg)

4. Kesimpulan

Reaksi steam reforming etanol ini menunjukkan hasil yang belum memuaskan. Walaupun demikian, pembuatan katalis yang dilakukan dengan teknik impregnasi sederhana telah menunjukkan hasil yang menjanjikan. Hasil karakterisasi XRD terhadap katalis 1% Pd/ZnO, 1% Pt/ZnO, 1% Cu/ZnO dan 1% Ni/ZnO menunjukkan kehadiran masing-masing fasa aktif dan intensitas yang rendah dari masing-masing promotor, sebagai indikasi dispersivitasnya yang baik pada ZnO. Berdasarkan analisis produk dengan kromatografi gas, komponen hasil reaksi steam reforming terdiri dari hidrogen, karbon dioksida dan satu komponen belum teridentifikasi yang diperkirakan karbon monoksida atau etilena. Sejumlah parameter katalis dan reaksi telah diuji terhadap kinerja reaksi. Selektifitas pembentukan hidrogen bergantung pada jenis logam promotor yang dipilih, dimana selektifitas menurun menurut urutan berikut: Pt > Pd > Cu $\approx$ Ni. Suhu reaksi dan konsentrasi promotor juga mempengaruhi selektifitas pembentukan hidrogen. Untuk katalis Pd/ZnO dan Pt/ZnO, selektivitas hidrogen mencapai optimum pada suhu reaksi 450°C. Sedangkan kenaikan konsentrasi promotor Pd dari 1% menjadi 5% meningkatkan selektivitas hidrogen.

Ucapan Terima Kasih

Tim Peneliti menyampaikan terima kasih banyak kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departmen Pendidikan Nasional (Hibah Penelitian Dasar 2004).

Daftar Pustaka

- Agrell, J., Hasselbo, K., Jansson, K., Jaras, S. G., Boutonnet, M. (2001) Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared by microemulsion technique, *Applied Catalyst A. General*, 211, 239-250.
- Appleby, A. J., Foulkes, F. R. (1989) *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Fatsikostas, A. N., Kondarides, D. I., Verykios, X. E. (2001) Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications, *Chemical Communication*, 851-852.
- Iwasa, N., Nomura, W., Mayanagi, T., Arai, M. (2002) Hydrogen production by steam reforming of methanol, *5th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering*, Christchurch, New Zealand, October, no. paper 649.
- Jiang, C. J., Trimm, D. L., Wainwright, M. S., Cant, N. W. (1993) Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalyst, *Applied Catalyst A. General*, 93, 245-251.
- Liguras, D. K., Kondarides, D. I. dan Verykios, X. E. (2003) Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts, *Applied Catalyst B: Environmental*, 43, 345-354.
- Liu, S., Takahashi, K., Ayabe, M. (2003) Hydrogen production by oxidative methanol reforming on Pd/ZnO catalyst: Effects of Pd loading, *Catalyst Today*, 87, 247-253.
- Llorca, J., de la Piscina. P. R., Sales, J., Homs, N. (2001) Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalyst, *Chemical Communication*, 641-642.
- Marino, F., Baronetti, G., Jobbagy, M., Laborde, M. (2003) Cu-Ni-K/-Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming. Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction, *Applied Catalyst A: General*, 238, 41-54.
- Takezawa, N., Iwasa, N. (1997) Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals, *Catalyst Today*, 36, 45-56.
- US Department of Energy (1999) *Ethanol for Sustainable Transportation*, Bulletin No. DEO/GO-10099-736.
- Zavala, A. A., Garcia-Gornez, J., Gornes-Cortes (2000) Study of the structure and selectivity of Pt-Au catalysts supported on Al₂O₃, TiO₂, and SiO₂, *Applied Surface Science*, 167, 177-183.