

## PERAN KATALIS BERBASIS GUGUS AMINO PADA PENYERAPAN GAS KARBON DIOKSIDA MENGGUNAKAN LARUTAN MDEA

Ariani<sup>1</sup>, Abdul Chalim<sup>2</sup>, Ernia Novika Dewi<sup>3</sup>

E-mail: [ariani.chalim@gmail.com](mailto:ariani.chalim@gmail.com)

**Abstrak:** Karbon dioksida (CO<sub>2</sub>) merupakan gas asam yang bersifat korosif (*acid gas*), dan pada proses di industri, gas CO<sub>2</sub> sering menjadi produk samping. Langkah penting dilakukan proses pemisahan CO<sub>2</sub> dari aliran gas, salah satu caranya adalah absorpsi reaktif menggunakan pelarut *methyldiethanolamine* (MDEA). Larutan MDEA merupakan larutan alkanolamin tersier yang bereaksi lambat dengan gas CO<sub>2</sub>. Untuk menaikkan kecepatan reaksinya perlu ditambahkan katalis berbasis gugus amino. Pada penelitian ini dipilih katalis Arginin dan Glisin untuk ditambahkan pada larutan MDEA sebagai larutan absorben. Metode yang digunakan adalah absorpsi menggunakan peralatan *wetted wall column* skala laboratorium pada tekanan 1 atm. Hasil yang didapat menunjukkan bahwa laju absorpsi CO<sub>2</sub> pada suhu 323.15 K tanpa menggunakan katalis arginin adalah sebesar  $2.33 \times 10^{-7}$  kmol/det, ketika ditambahkan arginine 0.5% berat laju absorpsinya menjadi  $4 \times 10^{-7}$  kmol/det (2 kali lebih besar), dan ketika ditambahkan arginin 1% berat laju absorpsinya menjadi  $6 \times 10^{-7}$  kmol/det (3 kali lebih besar). Hasil tersebut menunjukkan bahwa penambahan arginin sebagai katalis dapat menambah laju absorpsi CO<sub>2</sub> pada larutan MDEA dan mampu menutupi kelemahan larutan MDEA. Pada perhitungan diperoleh konstanta laju reaksi absorpsi CO<sub>2</sub> untuk katalis arginin, sebesar  $1.91 \times 10^{25} \exp(-12296/T) (\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{det})$  dan untuk katalis  $k_{\text{glisin}} = 5,34 \times 10^{13} e^{-\frac{3251,9}{T}}$ . Namun, konstanta laju reaksi absorpsi CO<sub>2</sub> dalam pelarut MDEA berkatalis arginin lebih rendah dibandingkan dengan pelarut MDEA berkatalis glisin.

**Kata kunci:** absorpsi, CO<sub>2</sub>, katalis, larutan MDEA, *wetted wall column*

**Abstract:** Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is a corrosive acid gas, and in industrial processes CO<sub>2</sub> gas is often a by-product. An important step is the process of separating CO<sub>2</sub> from the gas stream, one way is reactive absorption using a methyldiethanolamine (MDEA) solvent. MDEA solution is a tertiary alkanolamine solution that reacts slowly with CO<sub>2</sub> gas. To increase the rate of the reaction it is necessary to add catalysts based on amino groups. In this study, Arginine and Glysin catalysts were chosen to be added to the MDEA solution as an absorbent solution. The method used is absorption using laboratory scale wetted wall column equipment at 1 atm pressure. The results obtained showed that the rate of absorption of CO<sub>2</sub> at 323.15 K without using an arginine catalyst was  $2.33 \times 10^{-7}$  kmol/sec, when arginine was added 0.5% weight the absorption rate was  $4 \times 10^{-7}$  kmol/sec (2 times greater), and when arginine is added 1% weight the absorption rate becomes  $6 \times 10^{-7}$  kmol/sec (3 times greater). These results indicate that the addition of arginine as a catalyst can increase the rate of CO<sub>2</sub> absorption in the MDEA solution and is able to cover the weakness of the MDEA solution. In the calculation the CO<sub>2</sub> absorption rate constant for the arginine catalyst is obtained amount to  $1.91 \times 10^{25} \exp(-12296/T) (\text{m}^3 / \text{kmol} \cdot \text{sec})$  and for the glycine catalyst amount to  $k_{\text{glisin}} = 5,34 \times 10^{13} e^{-\frac{3251,9}{T}}$ . Although, arginine reaction rate constant is lower than glycine

**Keywords:** absorption, CO<sub>2</sub>, catalyst, *wetted wall column*

### PENDAHULUAN

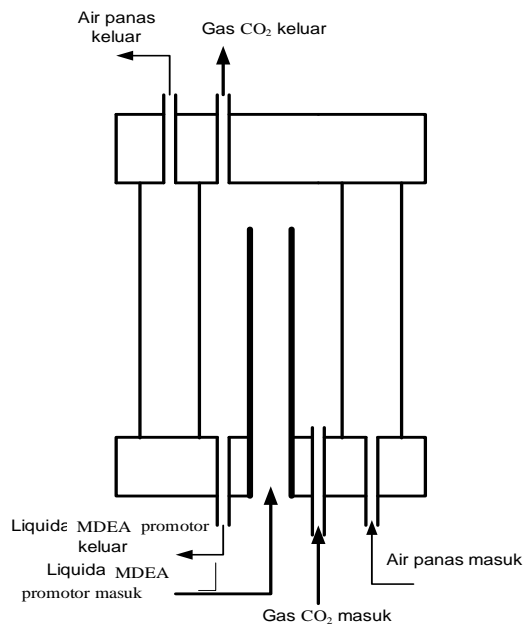
Proses absorpsi gas CO<sub>2</sub> ke dalam cairan sering dijumpai dalam dunia industri, seperti pada industri amoniak, industri petroleum, dan gas alam. Adanya gas CO<sub>2</sub> dapat merusak bagian perpipaan dan utilitas pabrik karena sifat korosivitasnya. Pada industri amoniak, CO<sub>2</sub> merupakan racun pada katalis sintesa amoniak, oleh karena itu CO<sub>2</sub> harus dipisahkan sebelum memasuki unit sintesa amoniak (Tan, 2012). Proses absorpsi kimia merupakan salah satu proses pemisahan gas menggunakan pelarut dengan reaktan yang dapat bereaksi dengan komponen gas yang terlarut. Studi tentang penggunaan pelarut kimia dalam proses absorpsi penting untuk meningkatkan penyerapan gas CO<sub>2</sub>.

Beberapa penelitian terdahulu telah mengkaji kinetika reaksi absorpsi gas CO<sub>2</sub> dengan berbagai jenis katalis. Penelitian tentang studi reaksi penyerapan gas CO<sub>2</sub> dalam alkanolamin, dinyatakan bahwa Dietanolamin (DEA) dan Diisopropanolamin (DIPA) masing-masing sangat cocok sebagai absorben (Blauwhoff & Versteeg, 1983). Absorpsi gas hidrogen sulfida (H<sub>2</sub>S) dan gas CO<sub>2</sub> dalam larutan kalium karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dilakukan dengan katalis DEA dan DIPA menggunakan peralatan *Wetted Wall Column* (Yih & Sun, 1987). Telah diteliti absorpsi gas CO<sub>2</sub> dalam larutan MDEA dengan menambahkan katalis Piperazine (PZ) dan DEA (Xu, dkk., 2003). Penelitian mengenai larutan garam asam amino dalam menangkap gas CO<sub>2</sub> dari *flue gas* dapat berhasil baik karena memiliki resistensi yang baik terhadap oksigen dan kinetika reaksi yang cepat. (Brouwer, dkk., 2005; Aronu & Svenden, 2010).

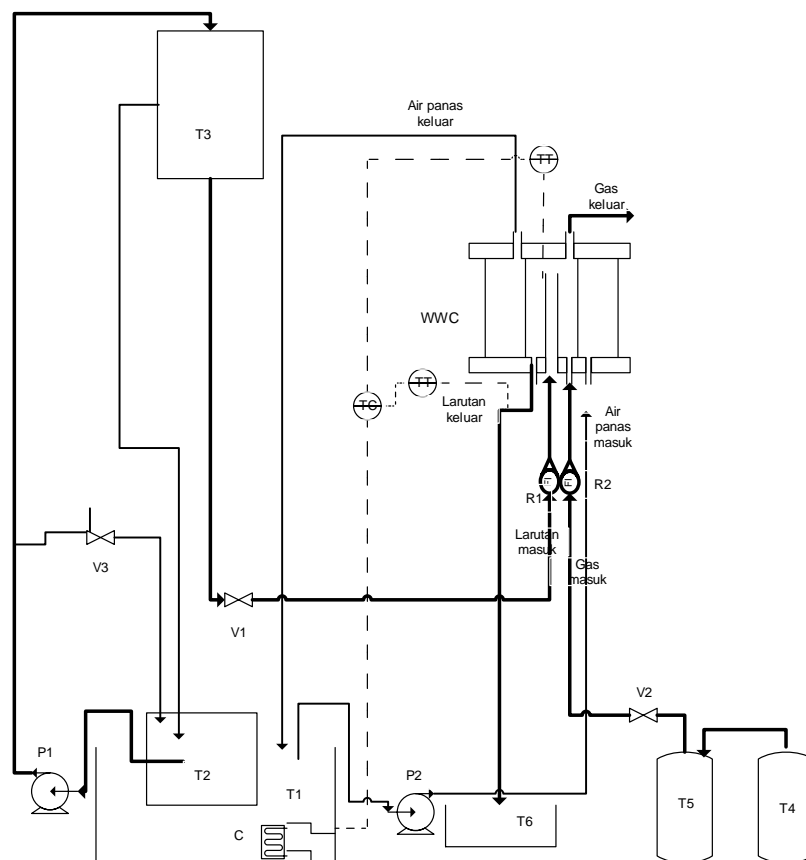
Penelitian sebelumnya tentang absorpsi CO<sub>2</sub> dan konstanta kinetika reaksi telah banyak dilakukan, baik menggunakan larutan DEA maupun larutan karbonat dengan menggunakan katalis, seperti MDEA, MEA, asam borat, dan piperazin. Namun karakteristik penggunaan katalis berbasis asam amino (arginine dan glisin) dalam larutan alkanolamin tersier, Metildietanolamin (MDEA) menggunakan peralatan *Wetted Wall Column* masih belum pernah dilakukan.

### METODE

Penelitian ini dilakukan untuk menentukan data kinetika reaksi absorpsi gas karbon dioksida (CO<sub>2</sub>) dalam larutan Metildietanolamin (MDEA) berkatalis arginin dan glisin menggunakan peralatan *Wetted Wall Column* (WWC) skala laboratorium pada tekanan atmosfer dan suhu 303.15 K (30°C) hingga 328.15 K (55°C). Peralatan utama yang digunakan adalah kolom absorpsi jenis WWC (Kolom Dinding Basah), seperti ditunjukkan pada Gambar 1., dan secara keseluruhan peralatan terangkai seperti gambar 2.



Gambar 1. Kolom absorpsi jenis WWC



Gambar 2. Skema peralatan Absorpsi

Keterangan gambar:

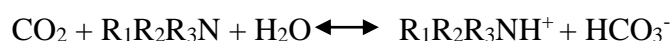
C : Koil pemanas; P<sub>1</sub> : Pompa larutan MDEA berpromotor; P<sub>2</sub> : Pompa air; R<sub>1</sub>: Rotameter cairan

R<sub>2</sub> : Rotameter gas; T<sub>1</sub>: Waterbath; T<sub>2</sub>: Tangki reservoir; T<sub>3</sub>: Tangki overflow; T<sub>4</sub>: Tangki gas CO<sub>2</sub>

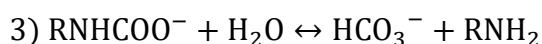
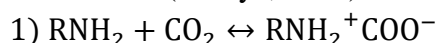
T<sub>5</sub>: Tabung saturator; T<sub>6</sub>: Tangki sampel; T<sub>7</sub>: Thermo transmitter; T<sub>C</sub>: Thermo control;

V<sub>1</sub>: Gate valve larutan; V<sub>2</sub>: Gate valve CO<sub>2</sub>; V<sub>3</sub>: Gate valve (by pass); WWC: wetted wall column

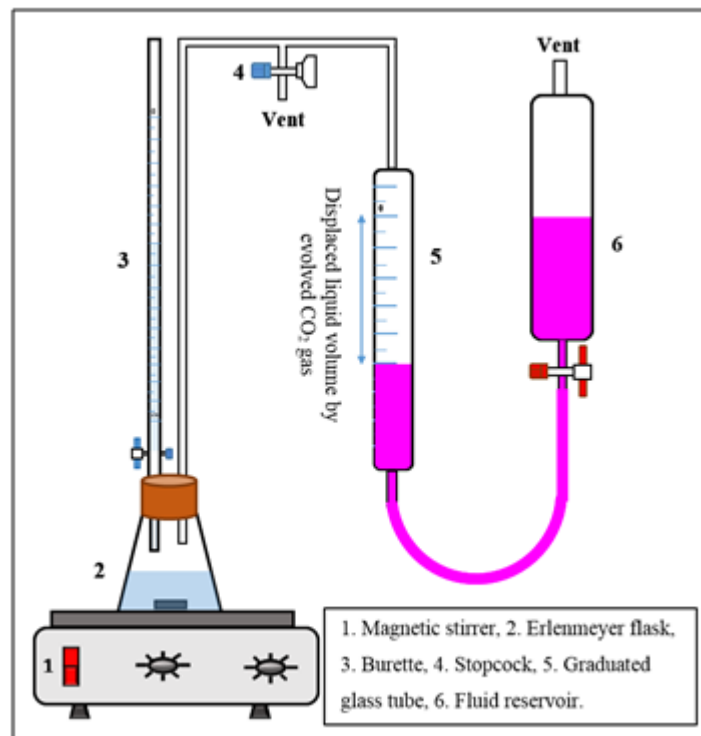
Secara bertahap garis besar pelaksanaan dilakukan: tahap persiapan bahan dan peralatan, tahap pelaksanaan pengoperasian, dan tahap analisa sampel. Didalam kolom WWC terjadi reaksi penyerapan gas CO<sub>2</sub> oleh larutan alkanolamine tersier atau pelarut MDEA dengan mekanisme sebagai berikut (Benamor, 2016):



Reaksi alkanolamin tersier (larutan MDEA) bersifat kurang reaktif sehingga ditambahkan sedikit katalis. Meskipun dinyatakan bahwa tidak terjadi perubahan pada katalis selama reaksi, namun diketahui bahwa katalis berikatan secara kimia dengan reaktan selama proses katalitik (Hagen, 2006). Penggunaan katalis di proses industri, mempertimbangkan aktifitas, selektifitas dan stabilitas. Katalis yang digunakan berupa katalis homogen, yaitu senyawa amina dari jenis *alkanol amine* yang bereaksi lebih cepat dengan gas CO<sub>2</sub> (Valler, 2010). Asam amino dan garam asam amino sama-sama memiliki gugus amina dimana mekanisme reaksinya melalui tahapan reaksi *intermediate* sebelum membentuk ion karbamat, berikut reaksi di bawah ini (Vaidya, 2010):



RNH<sub>2</sub> menyatakan garam asam amino atau asam amino dimana R gugus sisa dari arginin maupun Glisin. Reaksi 1) merupakan reaksi antara garam asam amino dengan CO<sub>2</sub> membentuk zwitterion sebagai produk *intermediate*, diikuti reaksi 2) *zwitterion* akan bereaksi dengan basa B untuk melepaskan proton dan membentuk ion karbamat. Setelah terjadi pelepasan proton, pada reaksi 3) ion karbamat akan terhidrolisis sehingga terbentuk ion bikarbonat dan garam asam amino. Analisa sampel menggunakan metode titrasi *Chittick*. Analisis ini pada dasarnya menghitung jumlah gas CO<sub>2</sub> dalam suatu pelarut (Huang, 2007), menggunakan HCl 1 N dengan indikator *methyl orange* (MO). Berikut peralatan analisis titrasi Chittig ditunjukkan pada Gambar 3.

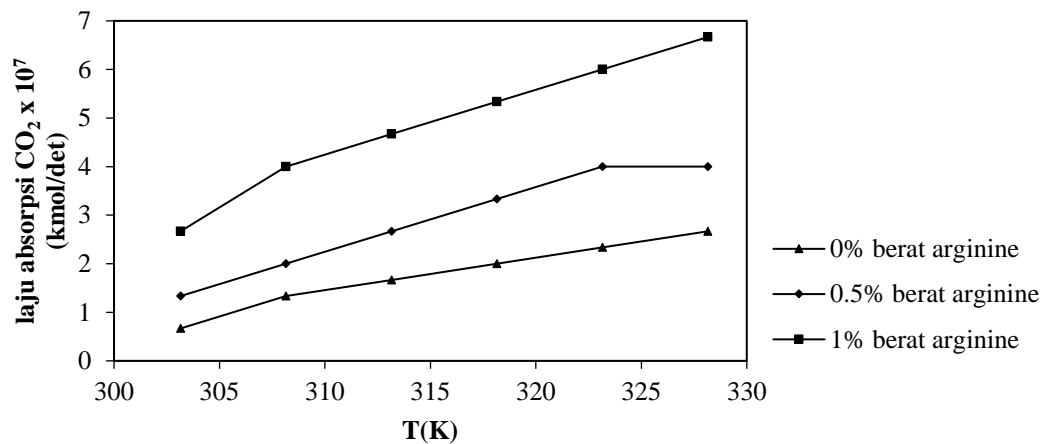


Gambar 3. Skema Alat Analisis Titrasi *Chittick* (Norousbahari, 2016)

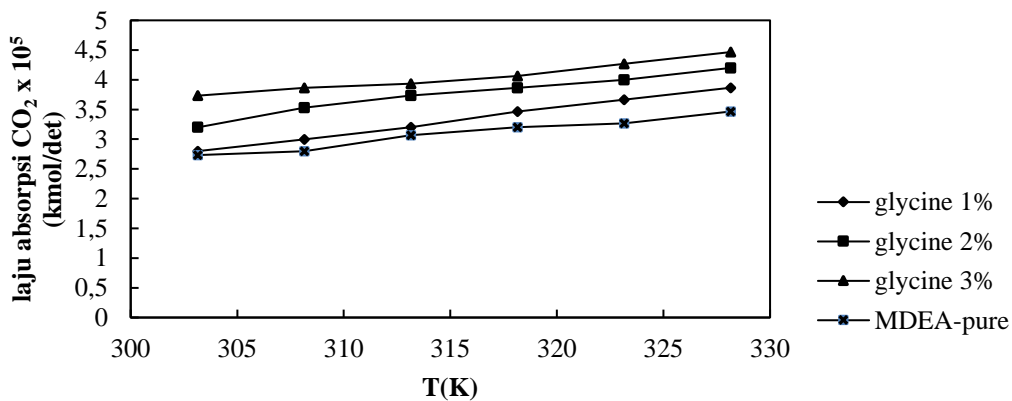
## HASIL

Hasil penelitian data kinetika laju absorpsi karbon dioksida ( $\text{CO}_2$ ) dalam larutan *Methyldiethanolamine* (MDEA) berkatalis arginin menggunakan peralatan *Wetted Wall Column* (WWC) dengan suhu berkisar antara 303.15 K hingga 328.15 K pada tekanan 1 atmosfer. Campuran gas yang digunakan terdiri dari 20%  $\text{CO}_2$  dan 80%  $\text{N}_2$ . Absorben terdiri dari sistem larutan MDEA dengan variasi konsentrasi katalis arginin (0.5% dan 1% berat). Hasil laju penyerapan gas  $\text{CO}_2$  dengan larutan MDEA berkatalis arginin ditunjukkan pada Gambar 4. Bila dibandingkan dengan absorben dari sistem larutan MDEA dengan katalis glisin dengan variasi persen katalis yang sama ditunjukkan pada Gambar 5.

Dari hasil perhitungan konstanta laju reaksi dengan persamaan Arrhenius diperoleh kereaktifan arginin sebagai promotor dalam absorpsi  $\text{CO}_2$  persamaan fungsi suhu  $k_{\text{arginine}} = 1,91 \times 10^{25} e^{-\frac{12296}{T}}$ . Dengan cara yang sama untuk penambahan katalis glisin pada larutan MDEA diperoleh konstanta laju reaksi sebesar  $k_{\text{glisin}} = 5,34 \times 10^{13} e^{-\frac{3251,9}{T}}$



Gambar 4. Pengaruh kenaikan suhu terhadap laju absorpsi CO<sub>2</sub> dalam larutan MDEA 30% berat dengan variasi % berat katalis arginin pada laju alir pelarut 200 ml/menit



Gambar 5. Pengaruh kenaikan suhu terhadap laju absorpsi CO<sub>2</sub> dalam larutan MDEA 30% berat dengan variasi % berat katalis glisin pada laju alir pelarut 200 ml/menit

### PEMBAHASAN

Gambar 4. menunjukkan penambahan arginin pada larutan MDEA dapat meningkatkan laju absorpsi CO<sub>2</sub> secara signifikan terhadap suhu. Penambahan 0.5 dan 1% berat arginin pada larutan MDEA dapat meningkatkan laju absorpsi CO<sub>2</sub>. Pada suhu 323.15 K, laju absorpsi CO<sub>2</sub> menggunakan larutan MDEA (tanpa arginin) adalah sebesar  $2.33 \times 10^{-7}$  kmol/det, ketika ditambahkan 0.5% berat arginin adalah sebesar  $4 \times 10^{-7}$  kmol/det (2 kali lebih besar), dan ketika ditambahkan 1% berat arginin adalah sebesar  $6 \times 10^{-7}$  kmol/det (3 kali lebih besar). Bila ditinjau dari nilai konstanta kecepatan reaksi antara MDEA-glisin dengan MDEA-arginin menunjukkan penambahan katalis glisin sedikit lebih reaktif dibandingkan dengan penambahan katalis arginin.

### SIMPULAN DAN SARAN

Hasil penelitian absorpsi gas CO<sub>2</sub> kedalam larutan MDEA berkatalis arginin dan glisin menggunakan peralatan *Wetted Wall Column* (WWC) pada kisaran suhu 303.15 K hingga 328.15 K menunjukkan hasil yang signifikan. Dengan naiknya suhu menunjukkan kenaikan penyerapan gas CO<sub>2</sub> dalam larutan MDEA berkatalis dan diperoleh nilai

konstanta kecepatan reaksi masing-masing penambahan katalis yang menunjukkan kereaktifan dari reaksi pada kondisi yang sama, yaitu sebesar  $k_{\text{arginine}} = 1,91 \times 10^{25} e^{-\frac{12296}{T}}$  untuk penambahan katalis arginin dan sebesar  $k_{\text{glisin}} = 5,34 \times 10^{13} e^{-\frac{3251,9}{T}}$  untuk penambahan katalis glisin.

#### DAFTAR RUJUKAN

- Aronu, E.U and Svenden, F.S. (2010). Investigation of amine amino acid salt for carbon dioxide absorbtion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 771-775.
- Benamor, A., Al-Marri, M. J., Khraishah M., Nasser, M. S., Tontiwachwuthikul, P. 2016. "Reaction Kinetics of Carbon Dioxide in Aqueous Blends of N-Methyldiethanolamine and Glycine Using The Stopped Flow Technique". *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 33 (2016) 186-195.
- Blauwhoff, P.M.M., and Versteeg, G.F. (1983). A study on the reaction between CO<sub>2</sub> and alkanolamines in aqueous solutions. *Chemical Engineering Science*, 38(9), 1411-1429.
- Brouwer, J.P., and Feron, P.H.M., Asbroek Ten, N.A.M. (2005). Amino-acid salt for CO<sub>2</sub> capture from flue gas. TNO Science & Industry: Department of Separation Technology.
- Hagen, Jens. 2006. *Industrial Catalysis 2nd Edition*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Jerman.
- Huang, Jinseng. 2007. A Gasometric Procedure to Measure Residual Lime in Container Substrate. *Hort Science Vol 42* : 1685-1689
- Norousbahari. 2016. Chemical absorption of CO<sub>2</sub> into aqueous piperazine (PZ) solution: development and validation of a rigorous dynamic rate-based model. *www.researchgate.net* Diakses 8 Juli 2018
- Tan, Chung-Sung. (2012). A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. Taiwan: National Tsing Hua University.
- Vaidya, P.D., Konduru, P., Vaidyanathan, M., Kenig, E.Y. (2010). Kinetics of carbon dioxide removal by aqueous alkaline amino acid salts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 11067–11072.
- Xu, Z., Yanhua Y., Chengfang Z. (2003). Absorption rate of CO<sub>2</sub> into MDEA aqueous solution blended with piperazine and diethanolamine. *Chinese Journal Chemical Engineering*, 11(4), 408-413.
- Yih. S.M., and Sun. C.C. (1987). Simultaneous absorption of hydrogen sulphide and carbon dioxide into potassium carbonate solution with or without amine promoters. *The Chemical Engineering Journal*, 34, 65-72.