

# PENGARUH RASIO JUMLAH RESIN TERHADAP AIR PADA ADSORPSI GAS KARBONDIOKSIDA MENGGUNAKAN RESIN KOMERSIAL

## THE EFFECT OF RESION TO WATER RATIO ON THE ADSORPTION OF CARBONDIOXIDE USING COMMERCIAL RESIN

Anies Mutiari<sup>1</sup>, Aswati Mindaryani<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Balai Besar Bahan dan Barang Teknik, Jl. Sangkuriang No. 14, Bandung

<sup>2</sup>Jurusan Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

Email: anies.mutiari@gmail.com

Diterima: 21 April 2014

Diperbaiki: 21 Mei 2014

Disetujui: 26 Juni 2014

### ABSTRAK

Biogas merupakan salah satu sumber energi alternatif yang sangat menjanjikan, namun permasalahan yang sering muncul ialah berkurangnya panas pembakaran akibat kadar impurities berupa karbondioksida ( $\text{CO}_2$ ) yang masih cukup besar, yaitu sekitar 25-45%. Salah satu cara yang cukup baik dan ekonomis untuk mengurangi kadar karbondioksida yaitu dengan cara adsorpsi. Metode adsorpsi dalam penelitian ini menggunakan adsorben berupa *Strong Base Anion Exchange Resin* dengan jenis Resin komersial Purolite dan Dowex Marathon A. Metode adsorpsi ini menggunakan mekanisme pelarutan gas  $\text{CO}_2$  kedalam air, sehingga akan terjadi reaksi pembentukan ion  $\text{HCO}_3^-$ . Ion  $\text{HCO}_3^-$  ini akan diserap pada permukaan resin melalui mekanisme pertukaran ion dengan metode pendekatan kesetimbangan padat cair Langmuir. Untuk meningkatkan kelarutan  $\text{CO}_2$  didalam air maka pada penelitian ini dilakukan variasi resin yang digunakan, yaitu 1:3, 1:4 dan 1:6 dengan tujuan untuk mencari komposisi dengan jumlah resin yang optimum dan ekonomis. Dari hasil percobaan dapat dilihat bahwa pola  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{HCO}_3^-$  yang terbentuk selalu meningkat setiap waktu, namun pola konsentrasi  $\text{CO}_2$  yang teramati menunjukkan penurunan sampai waktu tertentu dan meningkat lagi sampai konsentrasi awalnya akibat kesetimbangan sistem. Selain itu, laju reaksi dan adsorpsi di permukaan resin juga dihitung sebagai fungsi rasio resin terhadap air.

**Kata kunci:** adsorpsi, kesetimbangan, Langmuir, resin, biogas

### ABSTRACT

*Biogas is one of the most promising source of alternative energy, but there is still a problem regarding the reduction of combustion heat due to the level of impurities, i.e. carbondioxide ( $\text{CO}_2$ ), which is around 25-45%. One of the most feasible way to reduce the concentration of carbondioxide is adsorption. In this research, adsorption was done using strong base anion exchanger resin, by using Purolite Resin and Dowex Marathon A Resin. Adsorption using this method was done by diluting  $\text{CO}_2$  in water, where the reaction of forming  $\text{HCO}_3^-$  will occur. These  $\text{HCO}_3^-$  ions will be adsorbed on the resin surface by means of ion exchange, and the solid-liquid equilibrium was approached by Langmuir method. To increase the solubility of  $\text{CO}_2$  in water, the amount of resin were also varied in order to understand the optimum composition, the variations of resin to water ratio were 1:3, 1:4 and 1:6. The result shows that the concentration of  $\text{H}_2\text{CO}_3$  and  $\text{HCO}_3^-$  formed gradually increases over time, yet the concentration of  $\text{CO}_2$  did not show the same pattern; it decreases until a particular time, and then increases until it approaches its initial concentration due to the effects of system equilibrium. The reaction and adsorption time is also counted as the function of resin-water ratio.*

**Keywords:** adsorption, equilibrium, Langmuir, resin, biogas

### PENDAHULUAN

Biogas merupakan salah satu sumber energi alternatif. Komponen utama dari biogas ini adalah metana ( $\text{CH}_4$ ) 55-75%, karbondioksida

( $\text{CO}_2$ ) 25-45%, nitrogen ( $\text{N}_2$ ) 0,3%, dan oksigen ( $\text{O}_2$ ) 0,1-0,5%. Selain itu komponen-komponen gas lain seperti air,  $\text{H}_2\text{S}$ , CO,  $\text{NO}_x$ , dll dapat menyebabkan kemurnian metana dalam biogas

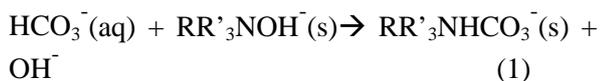
sebagai komponen gas yang dikehendaki menjadi relatif rendah [1].

Dalam aplikasi di dunia industri, kemurnian metana dalam biogas minimal sekitar 80%, sehingga diperlukan pemurnian metana. Salah satu cara pemurnian metana adalah dengan meminimalkan kandungan CO<sub>2</sub> karena karbon-dioksida merupakan *impurities* terbanyak dalam biogas.

Proses pemurnian biogas yang diinginkan adalah proses yang dapat dioperasikan dengan mudah, menggunakan bahan baku yang murah, dan memberikan kapasitas penurunan konsentrasi CO<sub>2</sub> yang signifikan. Berdasarkan hal tersebut maka dipilih resin penukar ion sebagai adsorben dalam proses pemurnian biogas. Resin penukar anion akan menukar gugus anion yang dimilikinya dengan CO<sub>2</sub> yang telah bereaksi membentuk ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Pertukaran ion tersebut menyebabkan berkurangnya konsentrasi CO<sub>2</sub> dalam biogas.

Metode pemisahan CO<sub>2</sub> yang banyak digunakan di Industri antara lain: absorpsi fisis, absorpsi kimia, adsorpsi pada permukaan padatan, pemisahan dengan membran, pemisahan dengan metode *cryogenic*, dan lain-lain. Pada penelitian ini, proses absorpsi CO<sub>2</sub> oleh resin komersial yang dilakukan dengan *absorpsi* fisis gas CO<sub>2</sub> ke dalam air, kemudian dilanjutkan dengan adsorpsi secara kimia melalui proses ion exchange. *Ion exchange*/ pertukaran ion adalah proses pertukaran ion yang bolak-balik antara padatan (*ion exchanger*) dengan cairan dimana tidak ada perubahan struktur yang permanen dari padatannya. *Ion exchanger* dapat mengandung kation yang disebut sebagai *cation exchanger* dan dapat pula mengandung anion sehingga disebut sebagai *anion exchanger*.

Dari penelitian terdahulu *Enhancing CO<sub>2</sub> Adsorption Using Strong Base Anion Exchange Resin* [2] telah dilakukan pengujian dengan menggunakan FTIR, ternyata yang mengalami reaksi pertukaran ion adalah ion Cl<sup>-</sup>. Di permukaan resin, ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> akan mengalami pertukaran ion dengan monomer resin dalam bentuk:



Reaksi CO<sub>2</sub> dengan air dilakukan pada pH netral sehingga menghasilkan ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ini akan dipertukarkan dengan anion dari *strong base* anion resin yang digunakan dalam

proses adsorpsi. *Dowex Strong base* anion resin dipilih berdasarkan sifatnya yang mempunyai afinitas terhadap asam lemah seperti bikarbonat.

Sifat-sifat penting resin penukar ion harus mempertimbangkan kapasitas penukar ion, selektivitas, derajat ikat silang, ukuran resin, porositas dan kestabilan resin [3]. Berdasarkan pertimbangan ini, resin yang digunakan untuk menyerap ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sudah memiliki kriteria yang baik berdasarkan sifat-sifat tersebut.

Mekanisme transfer massa yang terjadi adalah mekanisme transfer massa dari fase gas ke fase cair, kemudian dari fase cair terjadi transfer massa ke fase padat dengan mekanisme *ion exchange* [4]. Mekanisme detail dari gambar tersebut ialah:

1. Transfer massa CO<sub>2</sub> dari badan gas menuju *interface* gas-cair melalui gas film.
2. Transfer massa CO<sub>2</sub> dari *interface* gas-cair menuju badan cairan.
3. Reaksi CO<sub>2</sub> dengan H<sub>2</sub>O menghasilkan H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> di badan cairan.
4. Reaksi ionisasi H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> menjadi H<sup>+</sup> dan HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.
5. Transfer massa ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dari badan cairan menuju padatan.
6. Reaksi pertukaran ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dengan monomer gugus fungsi penyusun resin di dalam padatan.

Pada proses pengelembungan gas CO<sub>2</sub> kedalam air, maka akan ada CO<sub>2</sub> yang larut kedalam air [5]. CO<sub>2</sub> yang larut kedalam air akan bereaksi dengan H<sub>2</sub>O menjadi H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, setelah itu secara reversibel H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yang terbentuk akan menjadi H<sup>+</sup> dan HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dengan asumsi bahwa reaksi difase cair yang terjadi secara seri, maka persamaan laju reaksi yang terjadi adalah:

$$-r_A = k_1 \cdot C_{AL} - k_{-1} \cdot C_{BL} \quad (2)$$

$$-r_B = k_2 \cdot C_{BL} + k_{-1} \cdot C_{BL} - k_{-2} \cdot C_{CL} - k_1 \cdot C_{AL} \quad (3)$$

Keterangan:

C<sub>AL</sub> = konsentrasi CO<sub>2</sub> pada larutan setiap saat, mol/L

C<sub>BL</sub> = Konsentrasi ion H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pada larutan setiap saat, mol/L

C<sub>CL</sub> = Konsentrasi ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> pada larutan setiap saat, mol/L

- r<sub>A</sub> = laju pengurangan CO<sub>2</sub> didalam larutan setiap saat, mol/L/menit

- r<sub>B</sub> = laju pengurangan H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> didalam larutan setiap saat, mol/L/menit

k<sub>1</sub>, k<sub>-1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>-2</sub> = sebagai konstanta laju reaksi sebagai fungsi suhu dan rasio resin, 1/menit.

Reaksi  $\text{CO}_2$  dengan air dilakukan pada pH netral sehingga hanya menghasilkan ion  $\text{HCO}_3^-$  [6]. Ion  $\text{HCO}_3^-$  ini akan dipertukarkan dengan anion dari *Dowex strong base* anion resin yang digunakan dalam proses adsorpsi. *Dowex strong base* anion resin dipilih berdasarkan sifatnya yang mempunyai afinitas terhadap asam lemah seperti bikarbonat.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk meningkatkan kemurnian gas metana dalam biogas dengan mengurangi kandungan  $\text{CO}_2$  yang merupakan pengotor.

## BAHAN DAN METODE

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $\text{CO}_2$  murni 99%, Resin Purolite, Resin Dowex Marathon A dan NaOH.

Peralatan untuk percobaan ini disusun sebagai rangkaian alat percobaan yang dapat dilihat pada Gambar 1.

### Metode

#### Pencucian Resin

Sebelum digunakan Resin Purolite dan Resin Dowex Marathon A dicuci dengan NaOH 1 M selama 1 minggu kemudian dicuci dengan aquadest.

#### Persiapan Bahan

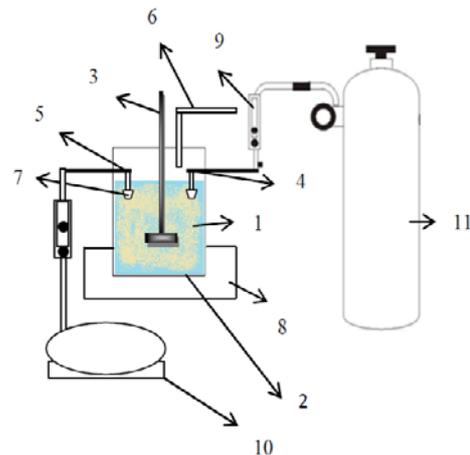
Percobaan dilakukan dengan variasi jumlah resin berturut-turut adalah 1:3, 1:4 dan 1:6 (m/v) dengan variasi suhu 10°C, 20°C dan suhu ruangan (26°C). Volume air yang digunakan selalu tetap, yaitu sebanyak 660 ml.

#### Pelaksanaan Penelitian

Resin dan air dengan perbandingan tertentu dimasukkan kedalam labu leher 3, kemudian semua lubang ditutup untuk memastikan lubang pengeluaran hanya berasal dari selang pengeluaran gas. Untuk mengatur suhu operasi, baskom diisi dengan air untuk mengondisikan pada suhu ruangan sedangkan untuk suhu yang lebih dingin maka digunakan leburan es batu dengan jumlah tertentu. Setelah itu,  $\text{CO}_2$  dengan konsentrasi 30% dimasukkan kedalam labu leher 3.  $\text{CO}_2$  30% dibuat dengan cara memasukkan gas  $\text{CO}_2$  murni 99% dengan kecepatan 1 lpm dan dicampur dengan udara dari kompresor dengan kecepatan 2,3 lpm.

Sampel cairan dan gas diambil setiap menit ke 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60. Setiap waktu

pengambilan sampel, sampel cair diambil sebanyak 5 ml (2 kali) kemudian ditetesi dengan indikator *phenolphthalein* sebanyak 3 tetes dan dititrasi dengan NaOH 0,00001 N sampai terjadi perubahan warna dari bening menjadi merah muda. Untuk sampel gas  $\text{CO}_2$  diambil dengan *Syringe Gas* lalu dimasukkan kedalam Vacuum Tube untuk dianalisis dengan alat *Gas Chromatography*.



Gambar 1. Rangkaian Alat Percobaan

Keterangan:

1. Resin dan air
2. Labu leher tiga
3. *Stirrer*
4. Selang input  $\text{CO}_2$
5. Selang input Udara
6. Selang pengeluaran gas
7. Pemecah gelembung
8. Baskom berisi air
9. Rotameter
10. Kompresor
11. Tabung  $\text{CO}_2$  99%

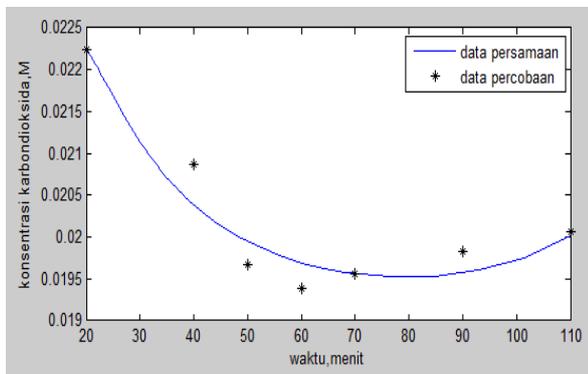
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini mengamati pengaruh suhu terhadap proses adsorpsi gas karbondioksida dengan resin Dowex dan Purolite. Variasi suhu yang digunakan yaitu 10°C dan 20°C dan suhu ruangan 26°C. Secara teori, semakin rendah suhu maka kelarutan karbon dioksida didalam air semakin tinggi, sehingga diharapkan  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{HCO}_3^-$  yang terbentuk semakin banyak pula [7]. Dengan meningkatnya jumlah zat tersebut maka kemungkinan besar pengurangan  $\text{CO}_2$  didalam biogas yang dilewatkan kedalam suspensi resin tersebut akan semakin banyak. Selain itu, untuk mengetahui seberapa besar efektivitas adsorpsi resin maka dilakukan variasi rasio resin terhadap

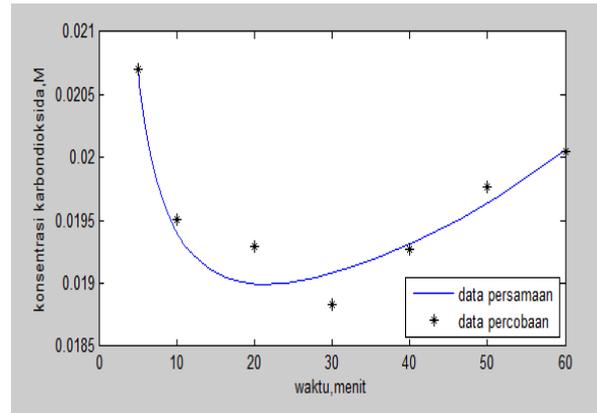
air, yaitu 1:6, 1:4 dan 1:3. Dengan kombinasi antara rasio dan suhu yang optimal maka diharapkan terjadi pengurangan CO<sub>2</sub> yang signifikan dan tetap ekonomis, sehingga panas pembakaran biogas dapat maksimal karena panas pembakaran CH<sub>4</sub> tidak diserap oleh gas pengotor lain, yang mayoritas berupa gas CO<sub>2</sub> [8].

Dalam penelitian ditemukan fenomena bahwa hasil adsorpsi gas setiap waktu cukup fluktuatif. Pada saat percobaan dimulai pada suhu ruangan (26°C) ternyata perubahan konsentrasi CO<sub>2</sub> setiap waktu sangat tidak sesuai dengan teori. Hal ini diperkirakan karena sifat resin sebagai adsorben masih kurang baik, sehingga diputuskan untuk melaksanakan percobaan pada satu suhu saja. Proses analisis gas CO<sub>2</sub> harus menggunakan analisis GC (*Gas Chromatography*), sehingga untuk meminimal-kan kerugian akibat hasil analisis yang kurang baik maka digunakan satu variasi suhu.

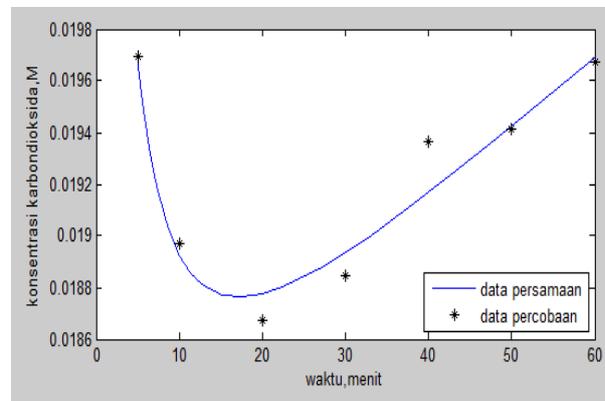
Dari hasil analisis proses adsorpsi menggunakan resin Dowex dan Purolite untuk berbagai rasio pada suhu 26°C, terlihat pola penurunan konsentrasi gas CO<sub>2</sub> dalam kurun waktu tertentu, kemudian konsentrasi CO<sub>2</sub> akan meningkat lagi sampai mendekati konsentrasi awalnya. Hasil percobaan dan analisis untuk proses adsorpsi gas CO<sub>2</sub> ditunjukkan pada Gambar 2 - 7.



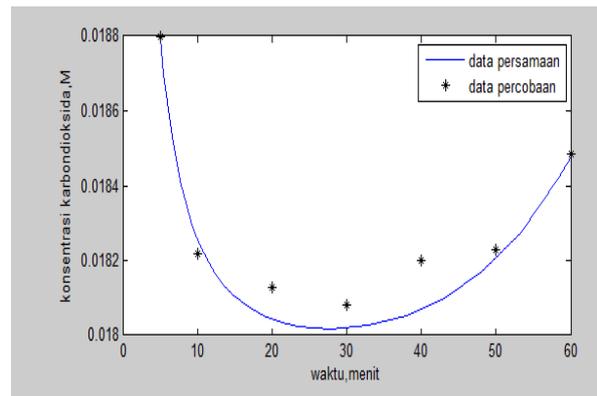
Gambar 2. Profil Konsentrasi Gas CO<sub>2</sub> Setiap Waktu untuk Data Percobaan dan Persamaan untuk Rasio Resin Dowex : Air sebesar 1:6



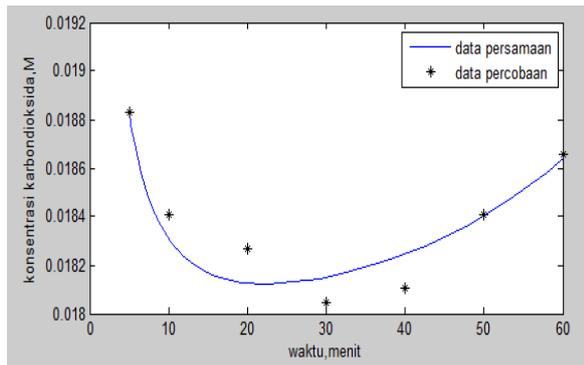
Gambar 3. Profil Konsentrasi Gas CO<sub>2</sub> Setiap Waktu untuk Data Percobaan dan Persamaan untuk Rasio Resin Purolite : Air sebesar 1:6



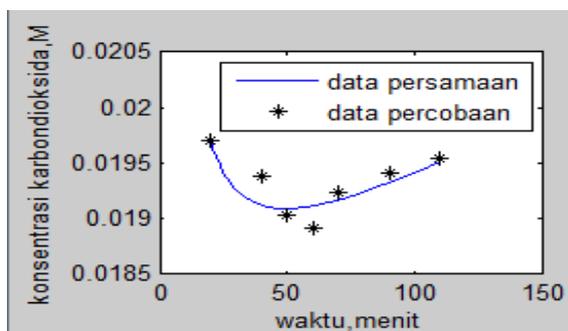
Gambar 4. Profil Konsentrasi Gas CO<sub>2</sub> Setiap Waktu untuk Data Percobaan dan Persamaan untuk Rasio Resin Dowex : Air sebesar 1:4



Gambar 5. Profil Konsentrasi Gas CO<sub>2</sub> Setiap Waktu untuk Data Percobaan dan Persamaan untuk Rasio Resin Purolite : Air sebesar 1:4



Gambar 6. Profil Konsentrasi Gas CO<sub>2</sub> Setiap Waktu untuk Data Percobaan dan Persamaan untuk Rasio Resin Dowex : Air sebesar 1:3



Gambar 7. Profil Konsentrasi Gas CO<sub>2</sub> Setiap Waktu untuk Data Percobaan dan Persamaan untuk Rasio Resin Purolite : Air sebesar 1:3

Proses penurunan konsentrasi CO<sub>2</sub> terjadi akibat proses adsorpsi yang terjadi dipermukaan resin, di mana CO<sub>2</sub> yang terlarut akan membentuk ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> yang akan mengalami proses pertukaran ion dengan ion OH<sup>-</sup> pada permukaan resin Dowex. Seiring bertambahnya waktu adsorpsi, permukaan resin akan menjadi jenuh sehingga kecepatan gugus yang terjerap akan sama dengan kecepatan gugus yang dilepas pula, sehingga lama-kelamaan konsentrasi gas CO<sub>2</sub> akan meningkat kembali hingga mendekati konsentrasi awalnya [9]. Secara teori, gas CO<sub>2</sub> yang terlarut akan bereaksi dengan air membentuk H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yang bersifat sangat tidak stabil, sehingga dengan kondisi operasi pada kondisi netral (pH sekitar 6,5-7) akan terbentuk ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> [10]. Profil konsentrasi H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> makin lama makin meningkat, memperlihatkan kecenderungan yang terbentuk mendekati garis linear. Profil konsentrasi H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> yang terbentuk didalam air setiap waktu dapat dilihat pada Gambar 5 dan Gambar 6.

## KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini disimpulkan bahwa:

1. Penggunaan resin sebagai adsorben masih belum dapat berfungsi dengan baik karena resin cukup cepat jenuh sehingga harus segera diregenerasi lagi.
2. Semakin besar rasio resin terhadap air, maka konsentrasi ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> yang terbentuk dalam larutan juga semakin besar akibat jumlah resin yang semakin sedikit sehingga lebih cepat jenuh. Begitu juga sebaliknya.
3. Laju pembentukan produk pada reaksi pembentukan H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> lebih kecil dibandingkan laju pembentukan reaktan kembali, hal ini dikarenakan sifat ketidak stabilan yang tinggi dari H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
4. Proses pengadukan juga mempengaruhi cepatnya laju transfer massa dari gas ke permukaan adsorben, sehingga tidak sepenuhnya dikontrol oleh proses difusi.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada B4T yang telah memberi dukungan dana dalam pelaksanaan penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Deublein, and Steinhouer, 2008, *Biogas from Waste and Renewable Resources*, Wiley-VCH, GmbH&Co, Weinheim.
- [2] Mutiari, A., Wiratni and Mindaryani, A., 2012. "Enhancing CO<sub>2</sub> Adsorption Using Strong Base Anion Exchange Resin" in : *Proceeding Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE) 19<sup>th</sup>*, pp.1-6.
- [3] Roe, et.al., 2012, "Apparatus and Method for Biogas Purification", US Patent No. 8.182.576 B2.
- [4] Wheaton, R.M., Lefevre, L.J., 2009, *Dow Liquid Separations: PUROLITE Ion Exchange Resins. Fundamentals of Ion Exchange*, The Dow Chemical USA.
- [5] Raymond, A., Tomcey, and Fred, D., 1989, "Absorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O into Aqueous Solution of Methyl-diethanol-amine", *A.I.Ch.E. Journal*, 35, 1267-1271.
- [6] Sturtevant, J.M., 1963, The Hydration of Carbon Dioxide at 25., *The Journal of Biological Chemistry*, 238 (10), pp. 3499-3501.

- [7] Levenspiel, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering* 3rd ed., New York: John Wiley & Sons.
- [8] Crittenden, B. & W, J.T., 1998, *Adsorption Technology and Design*, New York: Elsevier Science and Technology Books.
- [9] Do, D., 1998, *Adsorption Analysis Equilibria and Kinetics* Vol. 2., Singapore: Word Scientific Publishing Co., Pte., Ltd.
- [10] Geankoplis, C.J., 1998, *Mass Transport Phenomena* 3<sup>rd</sup> ed., New Jersey: Prentice Hall.