

## SINTESIS METANOL DARI HIDROGENASI KARBON MONOKSIDA DENGAN KATALIS Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Edwin Permana<sup>1,\*</sup>, Reni Desriyanti<sup>2</sup>, Lenny Marlinda<sup>1</sup>, S.D. S. Murti<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Program Studi Kimia Industri Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Jambi, 36361

<sup>2</sup> Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Jambi, 36361

<sup>3</sup> Pusat Teknologi Sumberdaya Energi dan Industri Kimia (PTSEIK), Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT), Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, 15315

\*E-mail: [edwinpermana86@unja.ac.id](mailto:edwinpermana86@unja.ac.id)

Diterima: 27 Maret 2020

Direvisi: 5 Desember 2020

Disetujui: 13 Juli 2021

### ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian untuk mempelajari pengaruh temperatur reaksi dengan katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menggunakan metode Hidrogenasi karbon monoksida. Reaksi dilakukan di dalam mini reaktor *Micromeritic fixed-bed reactor* dengan kondisi reaksi tekanan 14 bar menggunakan variasi temperatur reaksi 200, 240 dan 260°C. Pebandingan reaktan CO/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> yang digunakan adalah 15/30/5 mL/min. Hasil karakterisasi SEM-EDX menunjukkan bahwa katalis A memiliki komposisi Cu:Zn:Al 53:20:4%. yang pada XRD nampak CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> di  $2\theta$  32,54<sup>o</sup>; 36,25<sup>o</sup>; 67,24<sup>o</sup> dengan luas permukaan katalis 78,94 m<sup>2</sup>/g. Berdasarkan hasil analisis GC-TCD dan GC-FID, katalis A mampu menghasilkan konsentrasi metanol hingga 0,412%<sup>v/v</sup> pada temperatur 260°C dengan selektivitas mencapai 85,794% pada 200°C. Sedangkan katalis B memiliki komposisi Cu:Zn:Al 10:8:40%, yang pada XRD nampak CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> di  $2\theta$  35,89<sup>o</sup>; 31,68<sup>o</sup>; 66,66<sup>o</sup> dengan luas permukaan katalis 214,44 m<sup>2</sup>/g. Berdasarkan hasil analisis GC-TCD dan GC-FID, katalis B mampu menghasilkan metanol hingga 0,085%<sup>v/v</sup> pada temperatur 260°C dengan selektivitas mencapai 43,516 % pada temperatur 200°C. Dengan demikian diketahui bahwa katalis A mampu menghasilkan selektivitas dan *yield* metanol yang lebih tinggi dibandingkan katalis B karena katalis A memiliki komposisi Cu yang lebih banyak dari pada katalis B. Semakin tinggi temperatur yang digunakan pada reaksi sintesis metanol, maka selektivitas pembentukan metanol semakin menurun, sedangkan *yield* metanolnya semakin meningkat.

**Kata kunci:** Hidrogenasi CO, Katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sintesis Metanol

### ABSTRACT

The research has been conducted to study the effect of temperature reaction with Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using the method hydrogenation of carbon monoxide. The reaction was carried out in the fixed-bed mini reactor micromeritic with a pressure reaction condition of 14 bar using a variation temperature reaction at 200, 240 and 260°C. Reactant repercussions CO/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> used are 15/30/5 mL/min. The result of SEM-EDX characterization indicates the catalyst A has a composition of Cu 53:20:4% the ones on the XRD appear CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at  $2\theta$  32.54<sup>o</sup>; 36.25<sup>o</sup>; 67.24<sup>o</sup> with a surface area 78.94 m<sup>2</sup>/g. Based on the results of the GC-TCD and GC-FID analysis, catalyst A is capable of generating a methanol concentration of up to 0.412%<sup>v/v</sup> at 260°C with selectivity reaches 85.794% at 200°C. While the catalyst B has a composition of Cu: Zn: Al 10:8:40%, which on XRD appears CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at  $2\theta$  35.89<sup>o</sup>; 31.68<sup>o</sup>; 66.66<sup>o</sup> with surface area 214.44 m<sup>2</sup>/g. Based on GC-TCD and GC-FID analysis results, catalyst B can produce methanol up to 0.085%<sup>v/v</sup> at 260°C with selectivity

reaches 43.516% at 200<sup>o</sup>C. It is thus known that catalyst A was able to produce higher methanol selectivity and yield compared to catalyst B, because catalyst A had more Cu compositions than the catalyst B. The higher of temperature used in methanol synthesis reactions, the selectivity of methanol formation is decreasing, while the processing of moles is increasing.

**Keywords:** CO Hydrogenation, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, Methanol Synthesis

## PENDAHULUAN

Pada era krisis energi saat ini, metanol dapat digunakan sebagai bahan pengganti untuk bahan bakar fosil, karena metanol secara global mudah dihasilkan dengan proses kerja yang bersih, berkelanjutan dan dapat dibuat dari sumberdaya yang melimpah. Metanol merupakan senyawa alkohol dengan rantai karbon pendek yang akan lebih mudah untuk terbakar sempurna dan melepaskan buang karbon monoksida yang lebih sedikit (Liu, *et al.*, 2003). Metanol diharapkan dapat menjadi alternatif bahan bakar yang lebih ramah lingkungan. Metanol dapat diproduksi dari berbagai bahan baku, seperti biomassa, gas alam, gasifikasi batu bara, penyulingan kayu dan bahkan menggunakan polusi yang dihasilkan dari pabrik dan pembangkit listrik. Untuk mengurangi kadar emisi karbon dengan menggunakan proses hidrogenasi karbon (Olah, *et al.*, 2009).

Hidrogenasi karbon menjadi metanol hingga saat ini masih terus dikembangkan. Pada tahun (2012), Studt *et al.*, menghidrogenasi CO menjadi metanol dengan menggunakan katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan tekanan tinggi, yaitu 100 bar dan temperatur 250-300<sup>o</sup>C. Selektivitas tertinggi diperoleh pada temperatur 250<sup>o</sup>C, yaitu hingga 99%, kemudian menurun hingga temperatur 300<sup>o</sup>C. Selain itu, Zhang *et al.* (2012) melakukan penelitian pada sintesis metanol untuk mempelajari pengaruh temperatur reaksi pada katalis CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan temperatur reaksi yang digunakan 220, 240, 260, 280 dan 300<sup>o</sup>C. Penelitian tersebut menghasilkan selektivitas metanol tertinggi pada temperatur 220<sup>o</sup>C 34,99% dengan *yield* metanol terbesar pada temperatur 260<sup>o</sup>C sebesar 3,69%. Kemudian, Hidrogenasi CO oleh Liu, *et al.* (2017) menggunakan katalis Cu/Zn/Al pada kondisi reaksi 250<sup>o</sup>C dan tekanan 45 bar. Hasil analisa menunjukkan selektivitas metanol mencapai 44,5%.

Penggunaan Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memiliki peran penting dalam mensintesis metanol dari

*syngas* (Gas Sintetik, CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Komponen Cu pada katalis yang teroksidasi sebagian akan mengadsorpsi reaktan, ZnO mencegah terbentuknya sintering Cu dan agregat berpori (Thomas dan Thomas, 1997). Komponen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dapat mempercepat proses adsorpsi Karbon Monoksida (Liu, *et al.*, 2003) pada katalis. Proses aktivasi menjadi hal penting dalam penentuan hasil konversi CO. Proses aktivasi katalis dapat dilakukan dengan mereduksi katalis menggunakan Hidrogen. hidrogen bertujuan untuk mengikat Oksigen yang terdapat pada Cu, sehingga Cu akan lebih reaktif terhadap CO ketika reaksi (Hendriyana, *et al.*, 2015).

Berdasarkan studi literatur di atas, maka dilakukan sintesis metanol untuk mengetahui pengaruh karakteristik katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A/Komersial) dan katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B/non-komersial) dan temperatur reaksi terhadap selektivitas dan *yield* metanol.

## METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam kegiatan penelitian ini yaitu CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Komersial/A), CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (non-komersial/B) yang disintesis oleh PTSEIK BPPT, Hidrogen (H<sub>2</sub>), Karbon Monoksida (CO), Nitrogen (N<sub>2</sub>), Udara Tekan, Nitrogen Cair dan Argon. Peralatan yang digunakan dalam kegiatan penelitian ini adalah gelas beaker 250 ml, mortar dan alu, timbangan analitik, ayakan 100 mesh, sudip, reaktor *fixed-bed*, sampel bag, lemari asam, kompressor, pompa vakum, instrument SEM, XRD, BET, GC-TCD dan GC-FID. Katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> digerus lolos 100 mesh. Kemudian katalis dikarakterisasi menggunakan Instrument *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX), *X-Ray Dispersion* (XRD) dan BET Merk *Quantachrome* Seri *Nova Touch LX<sup>2</sup>*.

Proses uji katalitik katalis pada sintesis metanol dilakukan dalam reaktor *Micromeritic fixed-bed system* dengan diameter internal reaktor 9 mm. Reaktor yang digunakan

merupakan reaktor *Micromeritic* sistem *fixed-bed*, yaitu reaktor yang prinsip kerjanya dengan pengontakan langsung antara pereaktan dengan katalis. Reaktor yang akan digunakan dibilas menggunakan aseton kemudian dikeringkan dengan menyemprotkan udara tekan. Reaktor diuji kebocoran dengan menahan N<sub>2</sub> pada tekanan 20 bar selama 30 menit. Reaktor boleh digunakan apabila hanya mengalami perubahan tekanan ± 0,2 bar.

Pengukuran reaktan dilakukan dengan mengalirkan pereaktan kedalam reaktor dengan kondisi operasi 30°C, tekanan 0 bar, laju alir CO 15 mL/menit, H<sub>2</sub> 30 mL/menit dan N<sub>2</sub> 5 mL/menit. Kemudian keluaran dianalisis dengan GC TCD untuk mengidentifikasi kadar anorganik CO dan H<sub>2</sub> dalam reaktan. Setelah itu, katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ditimbang sebanyak 1 gram dan dimasukkan ke dalam *fixed-bed reactor* yang bagian atas dan bawahnya dilapisi dengan silika wol. Kemudian dilakukan uji kebocoran untuk menguji kelayakan reaktor untuk dipakai. Lalu katalis direduksi d pada temperatur 200°C selama 5 jam. dengan mengalirkan H<sub>2</sub> 30mL/min dan.

Selanjutnya dilakukan proses reaksi sintesis metanol dengan tiga variasi temperatur, yaitu 200°C, 240°C dan 260°C. Sedangkan tekanan dan laju alir untuk tiap variasi kondisi reaksi sintesis metanol sama, yaitu tekanan sebesar 14 bar, laju alir H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub> 30/15/5 mL/min. Proses reaksi dilakukan selama 4 jam, dan dilakukan *sampling* setiap 1 jam pada aliran *out* dengan menggunakan *sample bag* yang telah dibilas dan divakuum. Gas produk hasil reaksi kemudian dianalisis komponen senyawanya menggunakan GC-TCD dan GC-FID.

Perhitungan konsentrasi komponen X (CO, H<sub>2</sub> dan Metanol) dalam produk menggunakan perbandingan luas area produk dengan standar seperti pada persamaan (1)

$$\text{Konsentrasi } X = \frac{\text{Luas Area } X \text{ Produk}}{\text{Luas Area } X \text{ Standar}} \quad (1)$$

Dengan menggunakan data GC-TCD dan GC-FID, maka dapat dihitung Konversi, X (perbandingan antara jumlah produk secara total dengan jumlah reaktan); Selektivitas, S (perbandingan jumlah produk satu komponen dengan jumlah produk total) dan *Yield*, Y (perbandingan antara jumlah produk satu

komponen dengan jumlah umpan total) menurut Husin dan Marwah (2004), secara berturut-turut ditentukan menggunakan persamaan (2), (3) dan (4).

$$\text{Konversi CO} = \frac{\text{Kon. CO Reaktan} - \text{Kon. CO Sisa}}{\text{Kon. CO Reaktan}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Selektivitas Metanol} = \frac{\text{Area Metanol}}{\text{Area Total}} \times 100\% \quad (3)$$

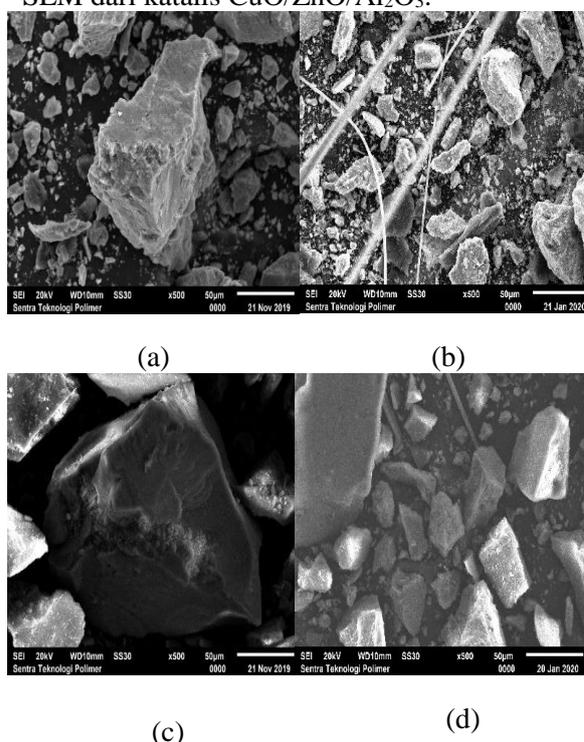
$$\text{Yield Metanol} = \frac{\text{Kon. Metanol}}{\text{Kon. CO Reaktan}} \times 100\% \quad (4)$$

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakterisasi Katalis

#### SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive X-Ray)

Analisisnya didasarkan pada pemanfaatan interaksi elektron dengan spesimen untuk menghasilkan topologi. Berikut ini adalah morfologi hasil analisis SEM dari katalis CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



**Gambar 1.** Morfologi SEM Katalis, (a dan c) A dan (c dan d) B Perbesaran 500x. (a) A fresh; (b) A after used; (c) B fresh; (d) B after used

Berdasarkan morfologi SEM diketahui bahwasannya katalis B tampak bahwa katalis A sebelum digunakan dan setelah digunakan

memiliki perbedaan pada permukaannya. Jika sebelum digunakan katalis A tampak bersih pada bagian permukaannya, maka setelah digunakan katalis A tampak ada partikel-partikel yang menempel di atas permukaan katalis yang mengindikasikan bahwa terjadi sintering katalis. Hal ini terjadi pula pada katalis B. Sintering ini akan mengarahkan pada deaktivasi katalis. Temperatur yang terlalu tinggi akan menyebabkan deaktivasi katalis dengan terjadinya penggumpalan (*sintering*). Katalis yang ter-*sintering* akan menyebabkan luas permukaan kontakannya berkurang, sehingga aktivitas katalis menurun.

Menurut Lestari (2011), proses sintering diawali dengan partikel-partikel kecil yang mulanya saling mendekat, lalu kemudian membentuk intemediet dimana ketika partikel-partikel kecil tersebut bergabung masih terdapat celah antarpartikel yang membentuk pori-pori kecil, dan apabila reaksi katalitik terus berlanjut, maka pori kecil yang tersisa akan hilang dan hanya menyisakan batas antarpartikel (*grain boundaries*).

**Tabel 1.** Komposisi unsur pada katalis A dan B sebagai berikut:

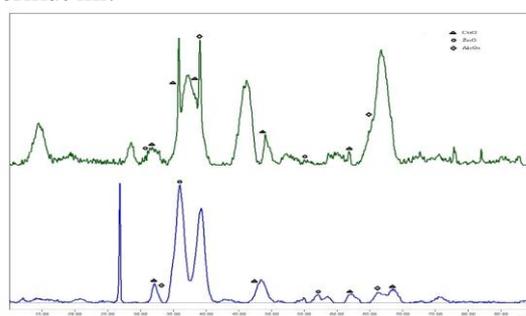
Element	A		B	
	Fresh	Used	Fresh	Used
	Masa (Wt%)	Masa (Wt%)	Masa (Wt%)	Masa (Wt%)
O	24,01	28,71	42,34	54,39
Al	3,67	4,03	39,89	30,69
Cu	52,77	49,54	9,61	7,65
Zn	19,55	17,71	8,17	7,27

Berdasarkan tabel 2 dan 3 di atas diketahui bahwasannya komposisi unsur pada katalis A dan B berbanding terbalik. Pada katalis A unsur Cu jauh lebih banyak dibandingkan senyawa Al, sedangkan pada B unsur Al lebih banyak dibandingkan senyawa Cu. Perbedaan komposisi unsur ini dapat terjadi karena adanya perbedaan senyawa Cu, Zn dan Al ketika mensintesis katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Apabila membandingkan antara katalis CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang sebelum digunakan dan setelah digunakan untuk mensintesis metanol, diketahui bahwasannya katalis CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> setelah digunakan memiliki kandungan Oksigen yang lebih banyak. Hal tersebut menyatakan bahwa

katalis mengalami penambahan komponen atom O, yang dapat terjadi akibat oksidasi katalis oleh komponen reaktan.

**XRD (X-Ray Diffraction)**

Prinsip kerja dari XRD yaitu adanya pola pantulan atau pembiasan yang khas dari suatu bidang partikel karena adanya partikel cahaya (foton) yang datang pada sudut tertentu. Puncak 2θ XRD yang digunakan berada pada rentang 0° - 90° dengan radiasi sinar CuKβ (λ = 1,39225 Å). Berdasarkan hasil analisa, pola XRD dari serbuk katalis CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dapat dilihat pada gambar berikut ini:



**Gambar 2.** Pola difraksi XRD katalis A (biru, bawah) dan B (hijau, atas)

Senyawa pada kromatogram di atas disesuaikan dengan data JCPDS. Senyawa CuO A yang sesuai dengan data JCPDS no. 05-0661 yaitu pada 2θ 32,25°; 48,43°; 62,00° dan 68,66°. Sedangkan CuO B terdeteksi pada 2θ 32,87°; 39,07° 49,02° dan 61,87°. senyawa CuO pada katalis A dan B merupakan mineral *tenorite monoclinic* dengan *space group P6<sub>3</sub>mc*.

Senyawa ZnO A yang sesuai dengan JCPDS no. 36-1451 berada di 2θ 36,06° dan 57,05°, sedangkan senyawa ZnO B terdapat pada 2θ 31,68° dan 55,81°, dengan konstanta kisi a= 3.220Å c= 5.200Å. Baik Senyawa ZnO A maupun B merupakan mineral *Zincite* dengan struktur kristal heksagonal. Kedua ZnO tersebut juga memiliki *space grup* yang sama, *P6<sub>3</sub>mc*.

Senyawa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A yang sesuai dengan data JCPDS no. 29-0063 berada di 2θ 39,27° dan 66,30°, sedangkan senyawa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B terdapat pada 2θ 46,28° dan 66,66°. Konstanta kisinya adalah a= 5.6520Å c= 7.8710Å. dengan mineral *Corundum cubic* dengan *space group Fd-3m*. Hasil analisis katalis tersebut sesuai dengan JCPDS no. 29-0063 yang digunakan oleh Gangwar, *et al.* (2015).

Mineral *corundum cubic*,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sangat baik digunakan sebagai support katalis, karena memiliki luas permukaan yang besar. Situs asam dan basa  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang terkait dengan koordinasi Al dengan permukaan  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dapat menjelaskan faktor-faktor kunci dalam adsorpsi dan protonasi CO<sub>2</sub>.

Pada tiap peak  $2\theta$  CuO, ZnO dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terjadi pergeseran  $2\theta$  dari data JCPDS standar yang digunakan. Pergeseran ini dapat disebabkan akibat *strain* yang tinggi dalam kristal. *Strain* merupakan regangan yang terjadi pada kisi kristal akibat dari proses sintesis senyawa sehingga menyebabkan ukuran kristal menjadi lebih besar. Adanya panas pada ukuran partikel yang semakin kecil akan menyebabkan meningkatkan terbentuknya *lattice strain* (penumbuhan kristal dan aglomerasi atau penggumpalan). Berdasarkan peak yang muncul pada kromatogram XRD, maka dapat ditentukan ukuran kristalit senyawa menggunakan persamaan (5):

Ukuran kristal rata-rata sampel dapat dihitung dengan menggunakan persamaan *Debye-Scherrer* yang digunakan oleh Kumar *et al*, (2015), yaitu:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

dimana D adalah ukuran diameter dari kristalit, K adalah faktor *shape* atau konstanta *scherrer* (nilainya khas, yaitu 0.9),  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar datang (1,39225 Å),  $\beta$  adalah perluasan garis difraksi yang diukur dalam radian pada *half of its maximum intensity* (FWHM), dan  $\theta$  adalah sudut Bragg'.

**Tabel 2.** Diameter Kristal Rata-Rata Komponen Katalis CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Jenis Katalis	D rata-rata (nm)		
	CuO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A	5,71	4,84	2,19
B	4,68	3,57	3,33

Ukuran kristalit berbanding terbalik dengan nilai FWHM dan sudut  $2\theta$ , yaitu apabila nilai FWHM dan sudut  $2\theta$  semakin besar, maka ukuran kristalnya akan semakin kecil dan apabila nilai FWHM dan sudut  $2\theta$  semakin kecil maka ukuran kristalitnya akan semakin

besar. Kristalinitas senyawa dipengaruhi oleh banyaknya senyawa kristalin yang ada pada katalis. Semakin banyak senyawa kristalin, maka akan semakin besar kristalinitas suatu katalis. Karena XRD akan menunjukkan intensitas yang tinggi untuk senyawa berfasa kristalin. Kristalinitas berbanding lurus dengan intensitas puncak yang dihasilkan oleh hasil difraktogram yang dihasilkan oleh hasil analisa XRD.

### BET (*Brunauer, Emmet, Teller*)

Pengukuran luas permukaan ini dilakukan dengan menggunakan instrument BET yang menggunakan prinsip kerja berdasarkan adsorpsi pada permukaan suatu bahan padat pada berbagai tekanan dan temperatur yang konstan. Berdasarkan hasil analisis BET di atas pula diperoleh data luas permukaan katalis sebagai berikut:

**Tabel 3.** Luas Permukaan Katalis Berdasarkan Hasil Analisa BET

Katalis CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Luas Permukaan Total (m <sup>2</sup> /g)
A	78,94
B	214,44

Tabel di atas menunjukkan bahwa katalis B memiliki permukaan yang lebih luas dibandingkan A. Hal ini dapat disebabkan karena adanya kandungan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang berperan sebagai *support* atau penyedia permukaan lebih mendominasi pada komponen katalis pada katalis B, dapat dilihat pada hasil analisis SEM-EDX masing-masing katalis. Katalis komersial (A) pada umumnya disintesis dengan metode kopresipitasi, dimana senyawa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berperan sebagai *support* bagi situs aktif. Sedangkan katalis dengan komposisi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang jauh lebih banyak (B) disintesis menggunakan metode impregnasi, dimana senyawa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berperan sebagai penyedia rangka bagi situs aktif.

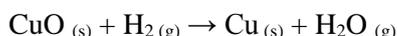
Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Ledakowicz, *et al* (2013) mengenai sintesis metanol menggunakan katalis menganalisis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *Haldor Topsoe* MK-121, dan diketahui dari hasil analisa luas permukaan katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> komersial dengan perbandingan massa CuO 55%, ZnO 30% dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15% menggunakan

instrument *Micromeritic ASAP® 2050 Xtanded Pressure Sorption* Analyser berkisar antara 75-80 m<sup>2</sup>/gram.

Luas permukaan katalis sebenarnya memiliki peran yang sangat penting pada katalis. Permukaan dapat memberikan ruang berupa pori-pori bagi situs aktif supaya situs aktif Cu tidak mengalami sintering. Situs aktif yang tersintering dapat menyebabkan aktivitas katalitik katalis menurun atau deaktivasi. Luas permukaan katalis dapat diperbesar dengan menambahkan *support* seperti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada saat sintesis. Semakin banyak komponen alumina, maka semakin luas permukaan katalis. Menurut Xiao, *et al.* (2017), katalis dengan rasio komponen alumina yang tinggi dan tembaga serta seng yang lebih rendah cenderung lebih tahan dan tetap stabil terhadap temperatur reaksi yang tinggi.

#### Uji Katalitik Katalis

Hidrogen pada proses reduksi digunakan untuk mengaktifasi logam Cu dengan mengikat Oksigen yang ada pada CuO sehingga membentuk fasa aktif Cu. Reaksi yang terjadi ketika proses reduksi yaitu:



Katalis CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> merupakan katalis heterogen dengan situs aktif berupa Cu. Katalis ini perlu aktivasi dengan reduksi supaya kerja katalis tetap terjaga. Proses reduksi dilakukan berdasarkan kondisi temperatur reduksi terbaik yang dilakukan oleh penelitian Hendriyana (2015), yaitu pada temperatur 220°C. Pada temperatur ini Cu dapat mengadsorp Hidrogen lebih banyak. Selain itu, pada temperatur 220°C ZnO tidak tereduksi. Berdasarkan hasil eksperimen dari Wang (2017), reduksi ZnO menggunakan TPR (*Temperature Programed Reduction*) menghasilkan signal konsumsi H<sub>2</sub> yang sangat rendah pada kisaran temperatur 400-650°C, yang menandakan bahwa ZnO tereduksi sebagian membentuk ZnO<sub>1-x</sub>. Sehingga pada temperatur 220°C ZnO dapat mempertahankan persenyawaannya dalam kondisi ZnO.

Tisseraud *et al.* (2015), memberikan hipotesis bahwasannya susunan struktur morfologi dari agregat molekul memainkan peran yang sangat penting terhadap selektivitas pembentukan metanol. Pada struktur ini, H<sub>2</sub> dan CO<sub>2</sub> selektif teradsorpsi secara kimia pada

permukaan katalis yang berbeda. Namun, pada faktanya, Cu tidak mengadsorp CO<sub>2</sub>, tetapi mengadsorp H<sub>2</sub> walaupun ikatannya lemah, sedangkan CO<sub>2</sub> teradsorpsi pada permukaan ZnO. Hal ini juga telah dilaporkan pada penelitian Brown, *at al.* (2015), bahwa H<sub>2</sub> teradsorp secara kimia pada logam Cu secara lemah karena berdasarkan karakteristiknya lebih cepat mendisosiasi dan bergabung dengan H<sub>2</sub>. H<sub>2</sub> yang teradsorp lemah kemudian berpindah pada permukaan ZnO.

Pada proses sintesis temperatur memegang peran penting, dimana temperatur dapat mempercepat proses reaksi. Pada umumnya reaksi akan lebih cepat terjadi pada keadaan temperatur yang tinggi, hal ini berkaitan dengan teori tumbukan. Kenaikan temperatur akan menyebabkan lebih banyak terjadinya benturan atau tumbukan antar partikel atau reaktan sehingga laju reaksinya juga akan meningkat. Temperatur berbanding lurus dengan energi aktivasi, sehingga diperlukan adanya komponen pembentuk intermediet (katalis) yang mampu menurunkan energi aktivasi supaya temperatur reaksi yang digunakan tidak sangat tinggi. Berikut ini adalah tabel hasil data yang diperoleh dari hasil analisa GC-TD dan GC-FID:

**Tabel 3.** Uji Aktivitas Katalis A dan B

T <sub>Reaksi</sub> (°C)		200	240	260
Katalis A	[MeOH]	0,029	0,225	0,412
	X <sub>CO</sub> (%)	2,277	4,175	5,950
	S <sub>MeOH</sub> (%)	85,794	82,735	65,712
	Y <sub>MeOH</sub> (%)	0,114	0,972	1,641
	[MeOH]	0,009	0,029	0,085
	X <sub>CO</sub> (%)	4,846	9,124	8,332
Katalis B	S <sub>MeOH</sub> (%)	43,516	10,253	6,815
	Y <sub>MeOH</sub> (%)	0,036	0,114	0,337

**Konsentrasi Metanol.** Pada Metanol ini digunakan konsentrasi volume ( $v/v$ ). Konsentrasi metanol yang dihasilkan pada katalis A lebih tinggi dibandingkan katalis B. Hal ini dikarenakan katalis A memiliki komposisi Cu yang lebih banyak dibandingkan A. Cu merupakan komponen katalis yang berperan sebagai situs aktif, yaitu unsur yang berperan dalam menentukan jalannya suatu reaksi. Hal ini mengacu pada penelitian Allam *et al.* (2019) bahwasannya selektivitas pembentukan metanol meningkat seiring meningkatnya rasio Cu 10-60% pada katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

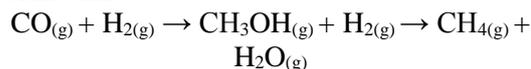
Konsentrasi metanol yang terbentuk saat proses reaksi sintesis meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi. Hal ini disebabkan metanol yang terbentuk semakin banyak. Hal ini dapat disebabkan karena reaksi sintesis metanol membutuhkan tekanan yang tinggi, sehingga ketika tekanannya diturunkan maka temperatur yang dibutuhkan untuk mensintesis metanol perlu ditambah. Walaupun demikian, sebenarnya reaksi sintesis metanol yang terjadi adalah sangat eksoterm, sehingga suhu yang semakin tinggi akan menghambat pembentukan metanol, sedangkan pada suhu yang rendah aktivitas katalitik tidak dapat berjalan dengan maksimal. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang, *et al.* (2012) bahwasannya *yield* metanol yang dihasilkan meningkat dari temperatur reaksi 220°C hingga 260°C.

**Konversi Reaktan CO.** Konversi CO pada Katalis A diketahui bahwasannya Konversi CO meningkat pada waktu reaksi 2 jam lalu mengalami penurunan. Sedangkan pada katalis Katalis B konversi CO yang terjadi mengalami fluktuasi yang sangat signifikan. Hal ini dapat dikaitkan dengan proses reduksi katalis. Pada katalis A tidak seluruhnya tereduksi, sehingga konversinya hanya sedikit. Hal ini sesuai dengan pernyataan Hendriyana *et al.* (2015) bahwasannya Cu yang tereduksi memegang peran penting dalam penentuan hasil konversi CO. Selain itu, konversi CO yang terjadi pada katalis B lebih tinggi ini dapat disebabkan akibat banyaknya komposisi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang berperan dalam mempercepat adsorpsi dan aktivitas CO (Ali, *et al.*, 2015).

Selain itu, meningkatnya konversi reaktan CO seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi karena pada temperatur tinggi akan menghasilkan energi yang lebih besar sehingga reaksi yang terjadi akan lebih cepat. Kenaikan konversi ini sesuai dengan hukum Arrhenius yang menyatakan bahwa semakin tinggi temperatur, maka laju reaksinya akan semakin tinggi (Froment dan Bischoff, 1990). Peningkatan Konversi reaktan ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang, *et al.* (2012), dimana konversi CO<sub>2</sub> tertinggi yang diperoleh pada reaksi sintesis temperatur 220-300°C derajat adalah pada temperatur 300°C dengan konversi mencapai 21,37%.

**Selektivitas Pembentukan Metanol.** Katalis digunakan bertujuan supaya reaksi yang terbentuk mengarah pada hasil yang diinginkan, namun tidak menutup kemungkinan terjadinya produk lain ketika reaksi, sehingga selektivitas pembentukan produk perlu diketahui. Selektivitas pembentukan metanol yang terjadi pada katalis A lebih tinggi dibandingkan katalis B. Hal ini dikarenakan katalis A memiliki komposisi Cu yang lebih banyak dibandingkan A. Cu merupakan komponen katalis yang berperan sebagai situs aktif, yaitu unsur yang berperan dalam menentukan jalannya suatu reaksi. Hal ini mengacu pada penelitian Allam *et al.* (2019) bahwasannya selektivitas pembentukan metanol meningkat seiring meningkatnya rasio Cu, yaitu 10-60% pada katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Berdasarkan tabel 9 dan 10 serta grafik 15 dan 16 di atas diketahui bahwasannya selektivitas pembentukan metanol menurun seiring dengan bertambah tingginya temperatur reaksi. Hal ini disebabkan metanol menjadi tidak stabil pada temperatur tinggi dan berubah menjadi metana dan air melalui reaksi yang ada pada penelitian Allam *et al.* (2019) sebagai berikut ini:



Penurunan selektivitas metanol ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang, *et al.* (2012), dimana selektivitas metanol tertinggi yang diperoleh pada reaksi sintesis temperatur 220-300°C derajat adalah pada temperatur 220°C dengan selektivitas mencapai 34,99%.

Selain itu, ada kemungkinan lain mengapa katalis A mampu memberikan selektivitas dan *yield* yang tinggi, yang tidak hanya disebabkan oleh luas permukaan Cu, melainkan berkaitan dengan adanya ZnO sebagai promotor pada permukaan Cu yang aktif. Berdasarkan uji aktivitas ini, dilihat dari sudut pandang aktivitas awal diketahui bahwa katalis dengan kandungan alumina yang lebih sedikit lebih baik, sedangkan apabila dilihat dari sudut pandang satabilitas katalis jangka panjang, maka katalis dengan komposisi alumina lebih banyak akan lebih baik.

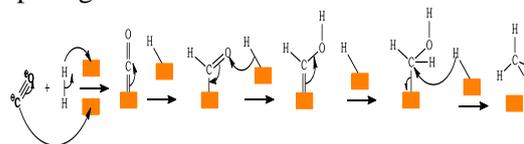
Katalis dengan luas area katalis tertinggi (jumlah Al 14%) pada penelitian Xiao, *et al.* (2017) juga bukan komposisi katalis yang terbaik dan mampu menghasilkan metanol tertinggi, namun katalis dengan luas permukaan 85 m<sup>2</sup>/g justru mampu memberikan hasil yang terbaik. Hal ini dapat terjadi karena adanya efek ganda dari alumina, dimana meningkatnya komposisi alumina akan meningkatkan luas permukaan dari Cu<sup>0</sup>, sementara itu aktivitas instrinsik dari Cu<sup>0</sup> mengalami penurunan pada waktu yang sama.

**Yield Metanol.** *Yield* metanol yang dihasilkan pada katalis A lebih tinggi dibandingkan katalis B. Hal ini dikarenakan katalis A memiliki komposisi Cu yang lebih banyak dibandingkan A. Cu merupakan komponen katalis yang berperan sebagai situs aktif, yaitu unsur yang berperan dalam menentukan jalannya suatu reaksi. Hal ini mengacu pada penelitian Allam *et al.* (2019) bahwasannya selektivitas pembentukan metanol meningkat seiring meningkatnya rasio Cu 10-60% pada katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Yield* metanol justru meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi dapat disebabkan karena reaksi sintesis metanol membutuhkan tekanan yang tinggi, sehingga ketika tekanannya diturunkan maka temperatur yang dibutuhkan untuk mensintesis metanol perlu ditambah. Walaupun demikian, sebenarnya reaksi sintesis metanol yang terjadi adalah sangat eksoterm, sehingga suhu yang semakin tinggi akan menghambat pembentukan metanol, sedangkan pada suhu yang rendah aktivitas katalitik tidak dapat berjalan dengan maksimal. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang, *et al.* (2012) bahwasannya *yield* metanol yang dihasilkan meningkat dari temperatur reaksi

220<sup>0</sup>C hingga 260<sup>0</sup>C dan menurun pada temperatur 280<sup>0</sup>C hingga 300<sup>0</sup>C, dengan *yield* metanol tertinggi diperoleh pada temperatur 260<sup>0</sup>C dengan *yield* metanol mencapai 3,69%.

Mengacu pada artikel dari Dalena *et al.* (2018), mekanisme reaksi hidrogenasi Karbon Monoksida pada permukaan katalis terjadi seperti gambar berikut ini:



**Gambar 3.** Mekanisme Reaksi Sintesis Metanol pada Permukaan Katalis

Mekanisme reaksi sintesis dimulai dari adsorpsi spesies CO dan H pada permukaan katalis, CO yang teradsorpsi pada permukaan katalis (warna orange) akan bereaksi dengan atom H teradsorpsi yang terdekat, dimana ikatan rangkap C dengan katalis akan tereksitasi, sehingga C akan bereaksi dengan H membentuk intermediet H-C\*=O. Setelah itu, reaksi hidrogenasi dengan atom hidrogen teradsorpsi lainnya berlanjut membentuk intermediet H-C\*-OH dengan terdorongnya ikatan rangkap O ke C, sehingga O akan bereaksi dengan H hingga membentuk H<sub>2</sub>-C\*OH dan diikuti dengan terjadinya reaksi antara C dan H sehingga terjadi desorpsi untuk membentuk CH<sub>3</sub>OH

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian beserta pembahasan yang telah dilakukan pada kegiatan sintesis metanol menggunakan CO dan H<sub>2</sub> pada variasi temperatur menggunakan katalis Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ini, dapat diambil kesimpulan bahwasannya,

1. Katalis A memiliki Komposisi Cu yang lebih banyak dari pada katalis B, sehingga katalis A mampu menghasilkan selektivitas dan *yield* metanol yang lebih tinggi dibandingkan katalis B.
2. Semakin tinggi temperatur yang digunakan pada reaksi sintesis metanol, maka selektivitas pembentukan metanol semakin menurun, sedangkan *yield* metanol semakin meningkat.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Saya ucapkan terima kasih kepada Pusat Teknologi Sumberdaya Energi dan Industri

Kimia (PTSEIK), Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT), Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan yang telah memfasilitasi kegiatan penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Ali, K. A., A. Z. A dan A. R. Mohamed. 2015. "Recent Development in Catalytic Technologies for Methanol Synthesis from Renewable Sources: A Critical Review". *Journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 44: 508-518.
- Allam, D., S. Bennici, L. Limousy dan S. Hocine. 2019. "Improved Cu- and Zn-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol". *Journal Comptes Rendus Chimie*. Vol. 22: 227-237.
- Allam, D., S. Checnoun dan S. Hocine. 2019. "Operating Conditions and Composition Effect on the Hydrogenation of Carbon Dioxide Performed over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts". *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. Vol 14 (3): 604-613.
- Dalena, F., A. Senatore, M. Basile, S. Khani, A. Basile dan A. Iulianelli. 2018. "Advances in Methanol Production and Utilization, with Particular Emphasis toward Hydrogen Generation via Membrane Reactor Technology". *Membranes*. Vol. 8 (98): 1-27.
- Froment, G. F. dan Bischoff, K. B. 1990. *Chemical Reactor Analysis and Design, 2<sup>nd</sup> Edition*. New York: Jhon Wiley and Sons.
- Gangwar, J., B. K. Gupta, S. K. Tripathi dan A. K. Srivastava. 2015. "Phase Dependent Thermal and Spectroscopic Responses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructures with Different Morphogenesis". *Nanoscale*. Vol. 7: 13313-13344.
- Hendriyana, H. Susanto dan Subagjo. 2015. "Kinetika Reduksi Isotermal CuO/ZnO dalam Penyiapan Katalis untuk Sintesis Metanol". *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan" Pengembangan Teknologi Kimia untuk Pengolahan Sumber Daya Alam Indonesia*. Hal. 1-7.
- Ledakowich, S., L. Nowicki, J. Petera, J. Niziol, P. Kowalik dan A. Golebiowski. 2013. "Kinetic Characterisation of Catalysts for Methanol Synthesis". *Chemical and Process Engineering*. Vol. 34 (4): 497-506.
- Lestari. D. Y. 2011. "Kajian Tentang Deaktivasi Katalis". *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta*. Hal. 1-7.
- Liu, X. M., G. Q. Lu., Z. F. Yan dan J. Beltramini. 2003. "Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>". *Ind. Chem. Res*. Vol. 42 (25): 6518-6530.
- Liu, Y., X. Deng, P. Handan W. Huang. 2017. "CO Hydrogenation to Higher Alcohols over CuZnAl Catalysts without Promoters: Effect of pH Value in Catalyst Preparation". *Fuel Processing Technology*. Vol. 167: 575-581.
- Olah, G. A., A. Geoppert dan G. K. S. Prakash. 2009. *Beyond Oil and : the Methanol Economy, Second Edition*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA.
- Olah, G. A., A. Geoppert dan G. K. S. Prakash. 2009. "Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: from Greenhouse to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons". *Journal Organic Chemistry*. Vol. 74 (2): 487-498.
- Studt, F., F. A. Pedersen, Q. Wu, A. D. Jensen, B. Temel, J. D. Grunwaldt dan J. K. Norskov. 2012. "CO Hydrogenation to Methanol on Cu-Ni Catalysts: Theory and Experiment". *Journal of Catalysis*. Vol. 293: 51-60.
- Thomas, J. M. Dan W. J. Thomas. 1997. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: VCH.
- Tisseraud, C., C. Comminges, T. Belin, H. Ahouari, A. Soualah, Y. Pouilloux dan A. L. Valant. 2015. "The Cu-ZnO Synergy in Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>, Part 2: Origin of the Methanol and CO Selectivities Explained by Experimental Studies and a Sphere Contact Quantification Model in Randomly Packed Binary Mixtures on

- Cu–ZnO Coprecipitate Catalysts”. *Journal of Catalysis*. Hal. 1-12.
- Wang, W., X. Li, Y. Zhang, R. Zhang, H. Ge, J. Bi dan M. Tang. 2017. “Strong Metal–Support Interactions between Ni and ZnO Particles and Their Effect on the Methanation Performance of Ni/ZnO”. *Catalysis Science & Technology*. Vol. 7: 4413-4421.
- Xiao, K., Q. Wang, X. Qi dan L. Zhong. 2017. “For Better Industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Methanol Synthesis Catalyst: A Compositional Study”. *Catal Lett*. Vol. 147: 1581-1591.
- Zhang, L., Y. Zhang dan S. Chen. 2012. “Effect of Promoter SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> on the Performance of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation”. *Journal Applied Catalysis A: General*. Vol. 415-416: 118-123.