



## STUDI PENDAHULUAN KATALIS BIAYA RENDAH UNTUK PRODUKSI METANOL DENGAN TARGET SEBAGAI PROSES KELANJUTAN DARI MODEL SISTEM GASIFIKASI PADA FLUIDIZED BED BERKATALIS

### Preliminary Study Of Low Cost Catalyst For Methanol Production Targetting For Subsequence Process Of A Model System For Fluidized Bed Catalytical Gasification

Joni Prasetyo, Adiarso, Galuh Wirama Murti, Nurdiah Rahmawati, Tyas Puspitarini, Bralin Dwiratna, Erlan Rosyadi

Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi, TIEM- BPPT  
Gedung 625 Cluster Energi, PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan, Banten  
E-mail: joni.prasetyo@bppt.go.id

#### ABSTRAK

Pemanfaatan batubara dan pemrosesannya sebagai bahan bakar alternatif saat ini sangat dibutuhkan di Indonesia dalam jumlah yang sangat banyak. Khususnya untuk batubara kualitas rendah, lignit, digunakan untuk pembakaran secara langsung sebagai bahan pada pembangkit Listrik batubara yang secara konvensional tahap ini tidak ramah lingkungan karena emisinya mengandung polutan yang berbahaya seperti NOx and CO. Dengan teknologi batubara bersih seperti gasifikasi emisi tersebut bisa dikurangi. Proses gasifikasi ini, lignit dikonversi menjadi syngas yang merupakan produk tengah yang nantinya bisa diarahkan ke berbagai jenis bahan bakar alternatif seperti metanol. Pengembangan sintesis metanol dengan proses murah yang efisien dan syngas yang dihasilkan dari lignit merupakan emayan menarik khususnya untuk pengembangan katalis murah yang tunjukan pada Low Pressure Fixed Bed Reactor. Pada skema penelitian ini, kami mengembangkan katalis dengan metode ko-presipitasi untuk katalis berbasis Copper. Dalam studi awal ini, sintesis katalis CuZnAl telah dikembangkan dan diuji pada proses once trough di reaktor micromeritic pada kondisi operasi yang mild. Adapun hasilnya menunjukkan bahwa sintesis metanol pada 20 bar dan 270°C mencapai konversi 1.15% metanol untuk rasio Molar (Cu:Zn/ CuZn:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):4: 3: 1. Perbandingan hasil dengan katalis komersial untuk kondisi operasi yang sama mencapai 0.26% metanol.

**Kata Kunci:** lignit (batubara kualitas rendah), sintesis metanol, katalis murah, fixed bed reaktor tekanan rendah.

#### ABSTRACT

Utilization of coal as well as its processing as an alternative energy is quite large in Indonesia and absolutely necessary. Especially on coal with low calorific value such as lignite, handling with direct combustion as in conventional coal power plant is an environmentally friendly manner because its emission contains harmful substances NOx and CO. With clean coal technologies (such as gasification), emission of harmful substances into the environment can be reduced. This gasification process, coal is converted into syngas which is an intermediate product that can be directed into various types of alternative fuels such as methanol. Development of efficient and low cost methanol synthesis from syngas produced from gasification of coal has been our interest, in particular development of low cost catalyst which is shown by Low Pressure Fixed Bed Reactor. In this research scheme, we develop the catalyst using Co-precipitation method and Copper based catalyst. In this preliminary study, the synthesis of catalyst based on CuZnAl has been performed and tested in once trough process micromeritic reactor at mild operating condition. The results show that methanol synthesis at 20 bar and 270°C reach a good conversion, i.e. 1.15% of methanol at Molar Ratio (Cu:Zn/ CuZn:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):4: 3: 1. These results have been compared to commercial catalyst on the same conditions which reached 0.26% of methanol.

**Kata Kunci:** low rank coal, methanol synthesis, low cost catalyst, low pressure fixed bed reactor

#### PENDAHULUAN

Pemanfaatan batubara kelas rendah untuk pembakaran seperti pada PLTU batubara konvensional yang menghasilkan gas berbahaya SO<sub>2</sub>, NOx dan CO sehingga proses ini dianggap

tidak ramah lingkungan [1]. Oleh karena itu diperlukan pengembangan teknologi pemanfaatan batubara jenis ini agar dapat tetap dimanfaatkan hingga meminimalkan polutan yang ditimbulkan dari pemanfaatan ini. Mengingat isu lingkungan, pemanfaatan langsung batubara yang tidak ramah lingkungan, maka alternatifnya dengan teknologi batubara bersih (seperti gasifikasi) emisi zat berbahaya tersebut dapat berkurang [2,3]. Pemanfaatan syngas sebagai bahan baku pembuatan methanol merupakan salah satu alternative untuk bahan bakar. Teknologi proses micro merupakan salah satu terobosan yang menjanjikan dengan melibatkan catalyst Cu/ZnO-support catalysts dalam Integrated micro packed bed reactor-heat exchanger (IMPBRHE) [4-6]. Pada proses ini, CO yang merupakan salah satu polutan akan berperan sebagai reaktan dengan H<sub>2</sub> akan bereaksi menjadi methanol dengan proses berkatalis dalam fixed bed reactor.

Pada saat belum ada industri yang mengembangkan catalyst. Oleh karena itu kebutuhan industri kimia Indonesia akan katalis terpaksa harus dipenuhi dengan melakukan impordari negara lain terutama Amerika, Jepang, dan Eropa. Hal inilah yang mendasari untuk terus melakukan pengembangan katalis dalam rangka mewujudkan kemandirian Indonesia akan catalyst [7]. Produksi metanol generasi I dilakukan dengan proses suhu tinggi dan tekanan tinggi dengan catalyst sintesis metanol ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dioperasikan pada 350° C dan 250-350 bar, sekitar 20-75 % atom Zn. Pada proses tersebut menunjukkan aktivitas dan selektivitas yang tinggi serta ketahanan terhadap racun sulfur dari syngas gasifikasi batubara. Pada generasi selanjutnya, kandungan yang bersifat racun tersebut dipisahkan lebih dulu, sehingga bahan catalyst Cu bisa digunakan. (Fiedler, 2003). Trend perkembangan teknologi catalyst pada saat ini mengarah pada proses operasi suhu dan tekanan rendah berbasis katalis Cu.

Pada kegiatan pengembangan ini akan dilakukan optimalisasi pengembangan catalyst yang disiapkan di PTPSE BPPT. Sebagai langkah awal yang telah dilakukan adalah memformulasikan komposisi catalyst yang kinerjanya paling baik pada Low Pressure Fixed Bed Reactor.

## **BAHAN DAN METODE**

### **Preparasi Catalyst**

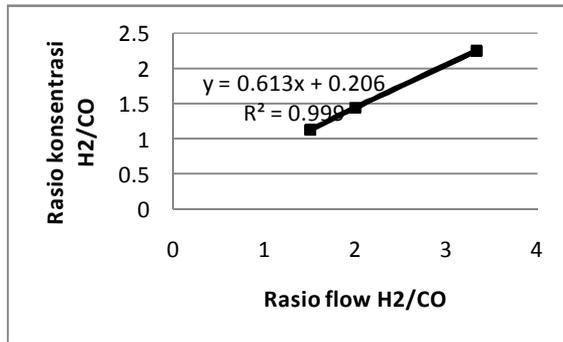
Catalyst Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan loadings Cu dan ZnO disiapkan dengan impregnasi kering  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bagian dari Cu pada catalyst teroksidasi ditampilkan sebagai Cu[Zn], dari bentuk molekul CuO dalam fasa CuO/ZnO, reduksinya dipengaruhi oleh ZnO [8]. Catalyst CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (misalkan dengan Cu:Zn:Al=60:30:10) dipreparasi dengan metode co-presipitasi, pH = 7, dan temperatur 70°C. Larutan nitrat logam ([Cu<sup>2+</sup>] + [Zn<sup>2+</sup>] + [Al<sup>3+</sup>] = 1 M) dan larutan sodium karbonat 1 M. Endapannya dicuci dengan aquadest untuk membuang sisa ion Na<sup>+</sup> dan inkubasi over night pada 110°C [10].

### **Kalibrasi Micromeritics dengan GC**

Fixed Bed Reactor, micromeritic, di kalibrasikan dengan melakukan konfirmasi pengaturan flow rate gas H<sub>2</sub> / CO pada micromeritics dibandingkan dengan konsentrasi gas yang tertampung plastic sample bag. Sehingga didapatkan estimasi pengaturan flow rate terhadap komposisi gas H<sub>2</sub>/CO seperti pada grafik berikut:

### **Pengujian kinerja catalyst pada micromeritics.**

Aktivitas catalyst diuji pada microreactor fixed-bed tubular kontinyu seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Kondisi operasi dilakukan pada tekanan 2 bar dan suhu



**Gambar 1.** Kalibrasi Flowrate gas H<sub>2</sub>/CO

270°C. Loading catalyst dalam reactor sebanyak 1gr. Karakterisasi fisik dengan XRD. Difraksi sinar-X (XRD) merupakan metode yang efektif untuk menentukan struktur kristal catalyst. Uji XRD ini dilakukan untuk menunjukkan daerah domain kristal lebih besar dari 3-5 nm. Susunan ini merupakan struktur kristal massal dan komposisi fasa kimia.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Secara stoichiometri reaksi yang diharapkan dari proses produksi methanol:



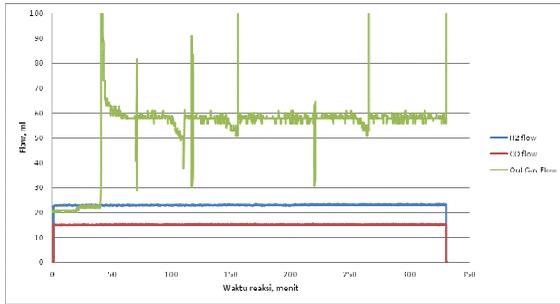
Untuk mendapatkan 1 mol CH<sub>3</sub>OH maka dibutuhkan 1 mol H<sub>2</sub> dan 1 mol CO. Berdasarkan kurva kalibrasi flowrate gas, untuk mendapatkan H<sub>2</sub>/CO = 1:1, maka flow rate CO diatur pada aliran 15 ml/menit sedangkan H<sub>2</sub> 22.57 ml/menit. Pada pengujian yang diberlakukan terhadap 4 jenis methanol: catalyst komersial sebagai control dan 3 catalyst berbasis Cu yang dikembangkan di laboratorium PTPSE, BPPT dengan komposisi Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = {4:3:1 ; 5:3:1 ; 6:3:1} didapatkan hasil pada table berikut.

**Tabel 1.** Uji kinerja katalis untuk produksi methanol

Cu-Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH
Komersial	0.26%
4:3:1	1.15%
5:3:1	0.28%
6:3:1	0.39%

tekanan dan suhu rendah. Adapun kinerja catalyst komersial tidak menunjukkan hasil yang diharapkan, walaupun pada tekanan tinggi dan suhu tinggi bisa menghasilkan methanol yang lebih banyak.

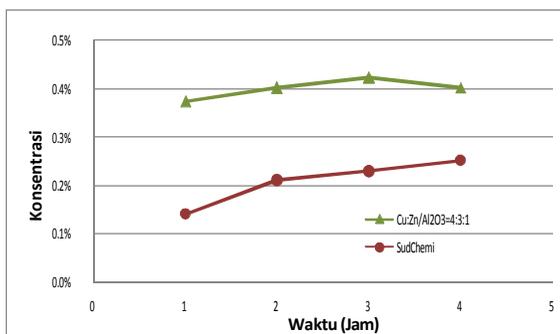
Perbandingan hasil produksi methanol antara catalyst komersial dengan



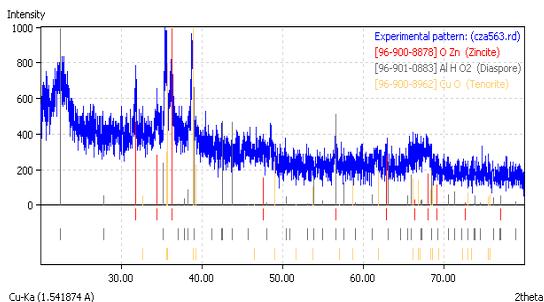
**Gambar 2.** Display gas metric pada pengamatan produksi methanol di micromeritic.

catalyst dengan komposisi  $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3 = 4:3:1$ . Selama proses produksi selama 4 jam pertama penggunaan catalyst yang dikembangkan di laboratorium PTPSE menunjukkan bahwa kinerja yang lebih baik ditunjukkan dengan konsentrasi methanol pada setiap sample bag yang lebih tinggi. Catalyst tersebut bekerja lebih efektif dibandingkan catalyst komersial.

Efektifitas kinerja catalyst itu kemungkinan disebabkan penyebaran logam aktif CuO pada catalyst tersebar merata, ZnO yang berperan sebagai promotor meningkatkan selektifitas kearah pembentukan methanol. Hal ini bisa dilihat dari hasil analisa XRD yang menunjukkan Adapun bila dilihat dari data tersebut menunjukkan bahwa kinerja catalyst yang dikembangkan bisa menghasilkan methanol lebih tinggi pada



**Gambar 3.** Perbandingan kinerja catalyst yang dikembangkan dengan catalyst komersial.



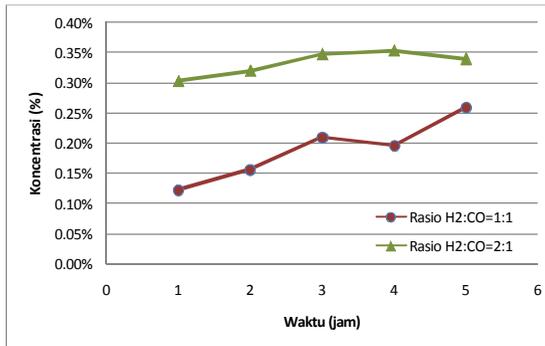
**Gambar 4.** Profil difraksi sinar X untuk peak sample

Selain itu analisa statistic yang berkaitan dengan struktur parameter dengan nilai

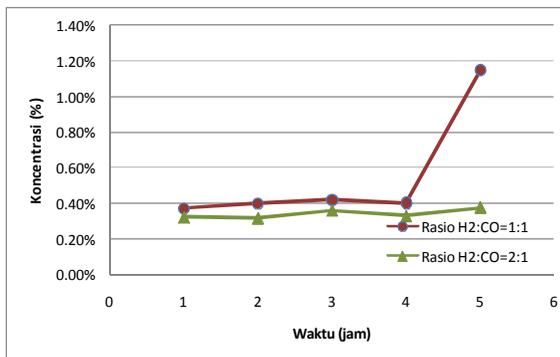
$$\chi^2 \text{ (chi-squared)} = 1.097 \quad (2)$$

menunjukkan bahwa tingkat yang diharapkan dari hasil pengamatan dan teori.  $\chi^2$  dengan nilai 1.097 menunjukkan bahwa untuk nilai  $p = 0.05$ , probabilitas bahwa hasil ini hanya bersifat kebetulan saja hanya 5%, adapun yang 95% struktur atomic fasa crystalline dan orientasinya tersebut sesuai dengan yang diharapkan. Berdasarkan standard  $p > 0.05$ , maka nilai ini merupakan dalam area yang bisa diterima. Jadi, hipotesa untuk sample ini dari  $\chi^2$  secara significant hasilnya sesuai dengan yang diharapkan (teori).

Untuk meningkatkan konversi methanol, telah dilakukan double stoichimetri untuk  $H_2$ . Diharapkan dengan excess  $H_2$ , akan menjadikan CO terkonversi lebih tinggi. Pendekatan ini memberikan



**Gambar 4.** Double stoichiometri  $H_2$  pada produksi methanol dengan catalyst komersial.



**Gambar 5.** Double stoichiometri  $H_2$  pada produksi methanol dengan  $Cu-Zn/Al_2O_3 = 4:3:1$ .

hasil yang positif pada katalis komersial sebagaimana di Gambar 4, meningkatkan konsentrasi Methanol sebesar 0.09% dari 0.26% menjadi 0.35%. Tetapi aplikasi meningkatkan excess  $H_2$  pada katalis yang dikembangkan, ternyata menurunkan produktivitas methanol sebagaimana gambar 5.

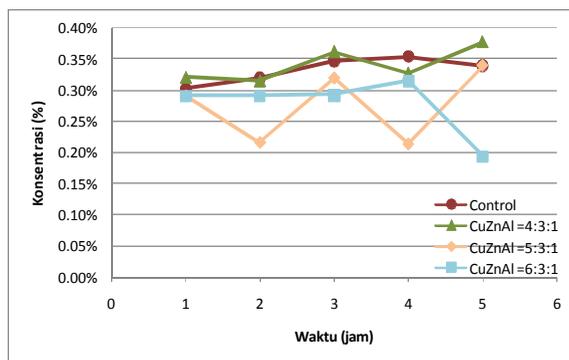
Kemungkinan penurunan ini disebabkan bergesernya keseimbangan bahan baku yang ada:



Excess  $H_2$  mengakibatkan keseimbangan bergeser kekanan yang menyebabkan terbentuknya air dan hal ini mempengaruhi kinerja pembentukan methanol. Kemungkinan lain penyebab penurunan produktivitas methanol adalah peningkatan flow rate tersebut menyebabkan semakin

pendeknya retention reaktan dalam reactor. Sehingga waktu kontak dengan catalyst menjadi pendek dan konversi terbentuknya methanol menurun.

Secara keseluruhan, efek dari ditingkatnya excess  $H_2$  ini sebagaimana Gambar 6. Secara keseluruhan, produktivitas methanol rata-rata dengan  $Cu-Zn/Al_2O_3 = 4:3:1$  adalah 34%, sedikit lebih tinggi dari catalyst komersial 33%.



**Gambar 6.** Double stoichiometri  $H_2$  pada produksi methanol.

## KESIMPULAN

Pengujian kinerja catalyst pada Low Pressure Fixed Bed Reactor antara catalyst yang dikembangkan dibandingkan catalyst komersial. Pada dua kondisi pengoperasian standard 0% excess  $H_2$  dan pengayaannya excess 100%, rata-rata methanol yang dihasilkan dengan catalyst  $Cu-Zn/Al_2O_3 = 4:3:1$  masih lebih tinggi dari catalyst komersial. Kondisi terbaik terjadi pada feed gas dengan rasio  $H_2 : CO = 1 : 1$ , dimana catalyst  $Cu-Zn/Al_2O_3 = 4:3:1$  mampu menghasilkan 1.15% sedangkan catalyst komersial menghasilkan methanol pada level 0.26%. Sedangkan faktor yang mempengaruhi tingginya kinerja catalyst yang dikembangkan ini, salah satunya terletak pada teknik pembuatannya. Dimana dari hasil analisa XRD menunjukkan bahwa tingkat penyebaran logam aktif  $CuO$  tersebar dengan baik. Logam aktif ini sangat menentukan efektifitas pembentukan methanol. Sedangkan  $ZnO$ , catalyst promoter juga ikut berperan dalam aktifitas catalyst dimana  $ZnO$  ini turut serta menentukan tingkat selektifitas catalyst untuk membentuk methanol.

Pada preliminary study ini ada beberapa hal yang harus terus dikembangkan dalam rangka mendapatkan hasil yang lebih baik:

1. Diperlukan standarisasi teknik pembuatan catalyst. Sehingga diharapkan akan didapatkan stabilitas catalyst pada setiap pembuatan catalyst.
2. Masih diperlukan uji kinerja catalyst untuk durasi yang lebih lama. Aktifitas ini diharapkan akan memberikan gambaran yang lebih banyak berkaitan dengan ketahanan dan deaktivasi catalyst.
3. Perlu dikaji pembuatan catalyst dalam skala yang lebih besar, sehingga didapatkan kualitas catalyst yang lebih seragam.

## ACKNOWLEDGMENT

Penelitian dan pengembangan Effisiensi Produksi Methanol dari Syngas Gasifikasi Batubara dengan Low Pressure Fixed Bed Reactor, mendapat pendanaan dari Insentif Riset Nasional (InSINAS), Kementerian RISTEK-DIKTI tahun 2015.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Furqon, M. (2012) Rancang Bangun & Perencanaan Tungku Fluidized Bed Sirkulasi Batubara Kalori Rendah (Lignit) untuk Menghasilkan Efisiensi Pembakaran Tinggi dan Ramah Lingkungan, Jurnal Riset Industri Vol. VI No. 2, 2012, Hal. 157-163.
2. Blesl, M. *et.al.* (2010) Syngas Production from Coal, ETSAP, <http://www.iea-etsap.org/web/e-techds/pdf/s01-coal%20gasification-gs-gct.pdf>, Jerman.
3. Botha, F., Dobson, R., Harms, T. (2013) Simulation of a syngas from a coal production plant coupled to a high temperature nuclear reactor, Journal of Energy in Southern Africa, Vol 24 No 2, Southern Africa.
4. Bakhtiary-Davijany, H. *et al.* (2011) Characteristics of an Integrated Micro Packed Bed Reactor Heat Exchanger for methanol synthesis from syngas. Chemical engineering Journal, 167(2 -3), pp.496-503.
5. Bakhtiary-Davijany, H. *et al.* (2011), Performance of a multi-slit packed bed microstructured reactor in the synthesis of methanol: comparison with a laboratory fixed-bed reactor. Chemical Engineering Science, p.doi:10.1016/j.ces.2011.04.030.
6. Bakhtiary-Davijany, H. *et al.* (2011) Analysis of external and internal mass transfer limitations at low Reynolds numbers in a multi-slit packed bed microstructured reactor for synthesis of methanol from syngas. Submitted to Industrial and Engineering Chemistry Research journal.
7. Subagjo (2013) Wujudkan Kemandirian Indonesia akan Kebutuhan Katalis untuk Industri, <http://www.itb.ac.id/news/4140.xhtml>, ITB, Bandung.
8. Robinson, WRAM, Mol, J.C. (1990) Structure and activity in CO/H<sub>2</sub> of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol synthesis catalysts, [Applied Catalysis](#), [Volume 60, Issue 1](#), 1990, Pages 61-72, [doi:10.1016/S0166-9834\(00\)82172-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82172-7)

## INDEKS KATA KUNCI

Acid Zinc.....	8, 10	Katalis murah.....	34
Batako.....	22, 23, 24, 25, 26	Lignit (batubara kualitas rendah).....	34
Batubara kualitas rendah.....	28	NaOH.....	14, 16, 17, 18, 19
Chitosan.....	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	Palm oil.....	14
Deasetilasi.....	1, 3, 4, 5, 6, 7	Pencemaran Lingkungan.....	22, 23
Deproteinasi.....	1, 3, 4, 5	Pengawet makanan.....	1
DME synthesis.....	28	Sintesa metanol.....	34
Electroplating.....	8, 10, 11, 12, 13	SNI.....	14, 17, 18, 20, 21
Fixed bed reactor pada tekanan rendah.....	28	Styrofoam.....	22, 23, 24, 26, 27
Fixed bed reaktor tekanan rendah.....	34	XRD.....	22, 24, 25, 26
Fly Ash.....	22, 23, 24, 26, 27	Yield.....	1, 3, 5, 6, 7
Katalis harga rendah.....	28		

## **INDEKS PENULIS**

Achmad Chaer Syofari.....	22
Adiarso.....	34
Agus Salim Afrozi.....	14
Bhakti Tjahya Agung.....	28
Bralin Dwiratna.....	34
Budhi Indrawijaya.....	1, 8
Didik Iswadi.....	14
Erika Rahmawati.....	22
Erlan Rosyadi.....	34
Faevi Nurohmawati.....	8
Galuh Wirama Murti.....	28, 34
Gloria Iwing Pratiwi.....	14
Iis Zakaria.....	8
Irman Ansari.....	8
Joni Prasetyo.....	28, 34
Nida Nuraeni.....	14
Nurdiah Rahmawati.....	28, 34
Satiani.....	1
Tyas Puspitarini.....	28, 34
Zulaicha Dwi.....	28