

## UJI KARAKTERISTIK PADA PEMBUATAN KATALIS CU/ZNO UNTUK SINTESIS METANOL

Yusi Prasetyaningsih  
Program Studi Teknik Kimia Politeknik TEDC Bandung  
E-mail: [yusi\\_prasetyaningsih@yahoo.co.id](mailto:yusi_prasetyaningsih@yahoo.co.id)

### Abstrak

Biomassa merupakan sumber hayati yang dapat diubah menjadi gas sintesis melalui proses gasifikasi. Gas sintesis dapat dikonversi lagi menjadi bahan bakar nabati (BBN) seperti metanol yang berguna untuk mensubstitusi bahan bakar minyak. Proses sintesis metanol dilaksanakan pada fasa gas dengan laju difusifitas yang sangat besar. Permasalahan yang dihadapi dari proses tersebut adalah laju reaksi yang lebih lambat jika dibandingkan dengan reaksi fasa cair. Oleh karena diperlukan suatu katalis yang tepat untuk mempercepat laju reaksi sintesis metanol fasa gas. Penelitian ini bertujuan untuk membuat katalis sintesis metanol Cu/ZnO menggunakan metode kopresipitasi, dengan memvariasikan waktu *aging* (0 dan 2 jam), komposisi reaktan (25%, 50%, dan 75%), volume pendispersi (300, 450, 600 mL), dan proses pencampuran (langsung dan perlahan-lahan). Selain itu juga akan dibuat katalis Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan metode impregnasi. Katalis diuji dengan reaktor *fixed bed* pada 20 bar dan 170°C. Katalis dikarakterisasi dengan uji sifat pori (BET), uji kristalinitas (XRD) dan uji struktur morfologi (SEM). Hasil karakterisasi dengan metode BET menunjukkan katalis dengan luas permukaan terbesar diperoleh dengan metode impregnasi sebesar 151,397 m<sup>2</sup>/g. Katalis yang dibuat dengan metode kopresipitasi memiliki luas permukaan terbesar 77,024 m<sup>2</sup>/g yang dibuat dengan menambahkan 10% Al-nitrat yang disertai proses *aging*.

Kata kunci : Cu/ZnO, sintesis metanol, kopresipitasi, impregnasi

### Abstract

*Biomass is a biological source that can be converted into synthesis gas through the gasification process. Synthesis gas can be converted again into biofuels as a useful methanol fuels to substitute oil. Methanol synthesis process carried out in the gas phase with a very large diffusivity rate. The problem faced from this process is the slower reaction rate when compared to the liquid phase reaction. Therefore, we need a appropriate catalyst to accelerate the reaction rate of methanol synthesis in gas phase. This research aims to create a methanol synthesis catalyst, Cu/ZnO by co-precipitation method by varying the composition of the reactants (25%, 50%, and 75%), mixing processes (direct and slowly), aging time (0 and 2 h), and amount of solvent (300, 450, 600 ml). It will also made catalyst Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by impregnation method. The catalyst was tested using a fixed bed reactor at 20 bar and 170°C. Catalysts were characterized by pore properties test (BET), crystallinity test (XRD), and structure morphology test (SEM). The results of characterization by BET method showed the largest surface area of the catalyst obtained by impregnation method of 151.397 m<sup>2</sup>/g. The catalysts were prepared by coprecipitation method has the largest surface area of 77.024 m<sup>2</sup>/g which is made with added 10% Al-nitrate by aging process.*

*Key words: Cu/ZnO, methanol synthesis, co-precipitation, impregnation*

## 1. Pendahuluan

Berdasarkan data dari Ditjen Listrik dan Pemanfaatan Energi pada tahun 2001 tentang potensi energi terbarukan, biomassa berada pada porsi terkecil dari sumber daya yang belum dimanfaatkan. Energi yang dapat dibangkitkan dari biomassa yaitu 50.000 MW. Namun pemanfaatan biomassa yang ada hanya sebesar 0,604% dengan kapasitas terpasang 302 MW (Sadewo,H.,2012). Oleh karena itu masih terdapat sumber yang melimpah untuk memanfaatkan limbah biomassa, salah satu alternatifnya yaitu dengan mengubah menjadi gas sintesis.

Gas sintesis dapat diproduksi dari biomassa dengan proses gasifikasi. Gas tersebut dapat dikonversi lagi menjadi bahan bakar nabati (BBN) seperti metanol yang berguna untuk menyubstitusi bahan bakar minyak. Metanol merupakan salah satu bahan bakar cair sekunder yang paling fleksibel karena dapat menghasilkan berbagai macam produk akhir antara lain: gasolin, etanol, dimetil eter (DME), bahan bakar diesel, bahan bakar jet, hidrogen, dan lain-lain.

Pada tahun 1980-an *Chem System Inc.*(CSI) dan *Air Product and Chemicals Inc.*(APCI) mengawali pengembangan sintesis metanol fasa cair dengan umpan gas sintesis dari proses gasifikasi. Proses sintesis metanol fasa cair memiliki beberapa keunggulan, antara lain: kontrol temperatur yang tepat karena panas reaksi langsung diserap oleh cairan; konversi *per-pass* tinggi; produk metanol yang terbentuk bisa langsung larut dalam campuran *slurry*; membutuhkan alat penukar panas yang tidak terlalu besar; stabilitas katalis akan menjadi lebih baik.

Permasalahan yang sering dihadapi ketika memproduksi metanol dalam fasa cair adalah proses yang lebih lambat jika dibandingkan dengan reaksi fasa gas. Dalam pelaksanaannya, proses sintesis metanol fasa cair juga memiliki kesulitan pada pengamatan reaktan dan kelarutan  $H_2$  yang rendah dalam cairan. Pada berbagai industri, sintesis metanol dilakukan dengan fasa gas menggunakan tekanan yang sangat tinggi. Tekanan yang tinggi akan mengakibatkan besarnya biaya investasi dan kebutuhan energi. Proses sintesis metanol fasa gas memiliki laju difusifitas yang sangat besar. Permasalahan yang dihadapi dari proses tersebut adalah laju reaksi yang lebih lambat jika dibandingkan dengan reaksi fasa cair. Oleh karena itu diperlukan suatu katalis yang tepat untuk mempercepat laju reaksi sintesis metanol fasa gas. Selain itu juga diperlukan

penelitian lebih lanjut terkait penggunaan tekanan yang lebih rendah pada sintesis metanol fasa gas.

Katalis memiliki peran penting dalam suatu reaksi yaitu dapat mempercepat laju dan mengarahkan reaksi. Katalis pertama kali yang digunakan dalam sintesis metanol adalah  $ZnO/Cr_2O_3$  yang dikembangkan oleh *Baden Aniline and Soda Factory* (BASF) yang dikenal dengan proses tekanan tinggi pada 250 – 350 bar dan temperatur 300 – 400°C. Setelah itu *Imperial Chemical Industries* (ICI) memperkenalkan katalis berbasis tembaga ( $Cu/ZnO/Al_2O_3$ ). Keberadaan logam Cu dan Zn berguna untuk meningkatkan keaktifan katalis sehingga memungkinkan berlangsungnya reaksi pada tekanan dan temperatur yang lebih rendah yaitu 50 – 100 bar dan 220 – 280°C. Penggunaan katalis sintesis metanol fasa cair juga telah dilakukan oleh BNL (1986) dan Ohyama (1999) yang membuat katalis campuran NaH, alkohol, dan logam asetat. Logam yang memberikan aktivitas katalis paling tinggi adalah nikel untuk kondisi umpan gas yang mengandung  $H_2$  dan CO. Pada tahun yang sama, Xing Quan, dkk., mengembangkan katalis dengan kombinasi CuCl oksida atau CuCr oksida dengan  $CH_3ONa$ . Hasilnya adalah ketika rasio umpan gas  $H_2/CO$  dinaikkan akan menyebabkan turunnya aktivitas katalis.

Pembuatan katalis sintesis metanol terus mengalami perbaikan untuk menghasilkan katalis yang mampu memberikan keuntungan dari segi operasi dan ekonomi. Jianqing, dkk. (2002) menggunakan katalis  $Cu/ZnO$  yang diuji dalam reaktor batch dan semi kontinyu. Katalis  $Cu/ZnO$  juga dibuat pada tahun 2004 oleh Reybrocharoen, dkk. Berdasarkan hasil penelitian, katalis  $Cu/ZnO$  memiliki aktivitas terbaik pada rasio ekuimolar antara Cu dan Zn.

Produksi metanol yang diintegrasikan dengan pemanfaatan biomassa dengan katalis berbasis tembaga akan memberikan beberapa keuntungan. Pada tahap gasifikasi, keuntungan menggunakan biomassa adalah meningkatnya jumlah gas sintesis yang dihasilkan serta mengurangi potensi pencemaran lingkungan. Pada proses sintesis metanol fasa gas dengan katalis berbasis Cu dan penggunaan tekanan rendah diharapkan mampu mengimbangi hasil konversi sintesis metanol fasa cair. Berdasarkan alasan tersebut, proses ini menarik untuk dikaji dan dikembangkan lebih lanjut.

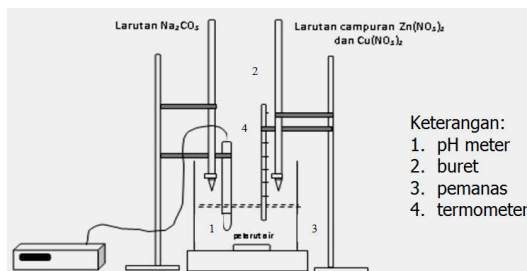
## 2. Metodologi

Kegiatan percobaan dilakukan dengan beberapa tahap yaitu: pembuatan katalis dengan metode kopresipitasi dan impregnasi; karakterisasi katalis; dan uji aktivitas katalis komersial dan katalis

pembuatan sendiri untuk sintesis metanol dalam reaktor *fixed bed*. Uji aktivitas diawali dengan uji katalis komersial ICI untuk melihat konversi yang dapat dihasilkan. Setelah mengetahui kinerja katalis komersial, maka dilakukan uji terhadap katalis yang dibuat sendiri dengan metode kopresipitasi dan impregnasi. Berdasarkan hasil kinerja katalis tersebut, nantinya akan dapat dibandingkan katalis manakah yang memberikan nilai konversi lebih besar.

### Pembuatan katalis

Larutan 0,1 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , larutan 0,1 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dan 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dicampurkan pada wadah yang mengandung cairan pendispersi yang dipanaskan pada  $65^\circ\text{C}$  dan pH 7 disertai pengadukan. Proses kopresipitasi berlangsung selama 2 jam diikuti dengan aging. Setelah itu, larutan didinginkan dan dilanjutkan dengan proses penyaringan, pencucian, pengeringan, dan kalsinasi pada  $350^\circ\text{C}$  selama 1 jam. Proses pembuatan katalis ditunjukkan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Rangkaian alat pembuatan katalis Cu/ZnO tahap kopresipitasi

### Karakterisasi katalis

Analisa dengan metode BET digunakan untuk mengetahui sifat pori katalis. Alat yang digunakan untuk karakterisasi BET adalah *Quantochrome Instruments Nova 3200e*. Sebelum tahap analisis, air dan udara terikat pada sampel dihilangkan melalui tahap *out gassing* dalam *out gasser* pada temperatur  $300^\circ\text{C}$  selama 4 jam. Selanjutnya analisis dilakukan pada bagian *gas sorption analyzer* pada temperatur  $-195,79^\circ\text{C}$  (titik cair gas  $\text{N}_2$ ) hingga sejumlah titik data dipenuhi. Alat yang digunakan untuk karakterisasi katalis dengan XRD adalah *Bruker D8 Advance* menggunakan anoda Cu yang dapat menghasilkan sinar-X, Cu-K dengan panjang gelombang  $1,54 \text{ \AA}$ . Alat dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA. Pengukuran dilakukan pada rentang sudut  $2\theta$  antara  $10^\circ$  hingga  $90^\circ$  dengan step sebesar  $0,02^\circ$  ( $0,4$  detik per *step*). Karakterisasi SEM menggunakan alat *Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-Ray*

*System*, dengan merk JEOL tipe JSM-6360LA, nomer seri MP 18700055.

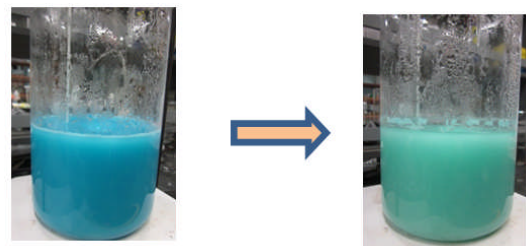
## 3. Hasil dan pembahasan

### Hasil karakterisasi katalis

#### a. Pengaruh aging

Pengaruh *aging* terhadap luas permukaan hasil karakterisasi BET diperlihatkan pada katalis CZA50/50/0/300/P/A dan CZA50/50/0/300/P/TA. Katalis yang mengalami proses *aging*, CZA50/50/0/300/P/A memiliki luas permukaan yang lebih kecil dibandingkan katalis tanpa melalui proses *aging*, CZA50/50/0/300/P/TA. Fenomena ini disebabkan oleh banyaknya variabel yang berpengaruh ketika kopresipitasi berlangsung seperti pengaturan pH. Pada katalis CZA50/50/0/300/P/TA, pH akhir yang teramati sebesar 7,02, sedangkan katalis CZA50/50/0/300/P/A memiliki pH 7,99. Pada pH yang semakin basa, jumlah Cu yang mengendap menjadi berkurang sehingga luas permukaan yang dihasilkan menjadi lebih kecil jika dibandingkan dengan katalis tanpa *aging*.

Pengaruh *aging* berdasarkan hasil uji kandungan CuO/ZnO menunjukkan kristalinitas yang terbentuk pada katalis CZA50/50/0/300/P/A dan CZA50/50/0/300/P/TA sama-sama mempunyai kristal CuO dan ZnO yang muncul pada sudut  $2\theta=32,5; 35,5; 39; 49; 53,5; 58,5; 62; 66; 75; 80; 82,5^\circ$  dan  $2\theta=31,5; 34; 36; 43; 52; 63; 68; 77; 90; 95^\circ$ . Jumlah kristal katalis CZA50/50/0/300/P/A lebih besar dibandingkan katalis CZA50/50/0/300/P/TA karena pada proses *aging* ada kesempatan bagi sistem untuk bereaksi secara sempurna sehingga semua ion logam dapat mengendap dengan baik. Pengaruh *aging* dapat terlihat dari perubahan warna selama proses pembuatan katalis. Hasil pengamatan perubahan warna ketika *aging* disajikan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Tahap perubahan warna ketika *aging*

*Aging* merupakan proses yang sangat penting karena berfungsi untuk menginduksi cacat mikrostruktur (*microstrain*) di partikel tembaga yang dapat mengatur sifat-sifat katalis akhir yang diinginkan. Selama preparasi prekursor, proses *aging* merupakan tahap yang menentukan dan mengarah pada

berkurangnya fase *aurichalcite* dan digantikan Zn dalam bentuk *zincian malachite*. Akibatnya, kristal Cu dan ZnO terdistribusi dengan baik dan merata pada sisi aktif katalis yang dapat meningkatkan kinerja sintesis metanol. Selama *aging*, produk metastabil (endapan amorf) berubah menjadi produk (endapan kristal) dengan pengadukan *mother liquor*. Peningkatan dispersi Cu, aktivitas intrinsik dan aktivitas secara keseluruhan merupakan fungsi dari adanya prekursor yang dominan seperti *aurichalcite*, *zincian malachite* di Cu, atau *rosasite* jika terdapat logam Cu, Zn, dan Al.

Pengaruh *aging* juga diperlihatkan pada Gambar 4 yang menunjukkan hampir tidak ada pengaruh dari sisi struktur katalisnya. Pengaruh *aging* dapat dianalisa lebih lanjut dengan menggunakan XRD untuk mengetahui senyawa yang terbentuk. Berdasarkan karakterisasi XRD yang ditampilkan pada Gambar 3, pada katalis yang mengalami *aging* mempunyai komposisi kristal CuO yang lebih besar dibandingkan dengan katalis tanpa *aging*, yaitu sebesar 48,4 %-berat dan 46,9%-berat. Whittle dkk. (2002), melakukan pengamatan Cu/ZnO untuk oksidasi CO. Mereka menemukan hasil bahwa dengan meningkatkan waktu *aging* diperoleh perubahan bentuk menjadi campuran *aurichalcite* dan *rosasite*. Perubahan tersebut mengakibatkan perubahan morfologi katalis Cu/ZnO dari bentuk seperti jarum/nanopartikel menjadi ukuran kristal yang lebih kecil dan memiliki luas permukaan besar di katalis akhir. Akan tetapi pada penelitian ini tidak menunjukkan hasil yang demikian karena proses *aging* terkait dengan beberapa parameter sintesis lain selama kopresipitasi sehingga belum dipahami dengan sempurna [Zander, dkk., (2013)].

**Tabel 1.** Rancangan percobaan pembuatan katalis

No.	Katalis	Cu:Zn:Al (%w/w)	Volum pendispersi (mL)	Proses pencampuran	Aging/Tanpa aging	Metode pembuatan
1.	CZA50/50/0/300/L/A	50:50:0	300	Langsung	Aging	kopresipitasi
2.	CZA50/50/0/600/L/A	50:50:0	600	Langsung	Aging	kopresipitasi
3.	CZA50/50/0/450/L/A	50:50:0	450	Langsung	Aging	kopresipitasi
4.	CZA50/50/0/300/P/A	50:50:0	300	Perlahan-lahan	Aging	kopresipitasi
5.	CZA50/50/0/300/P/TA	50:50:0	300	Perlahan-lahan	Tanpa aging	kopresipitasi
6.	CZA75/25/0/300/P/A	75:25:0	300	Perlahan-lahan	Aging	kopresipitasi
7.	CZA25/75/0/300/P/A	25:75:0	300	Perlahan-lahan	Aging	kopresipitasi
8.	CZA60/30/10/300/P/A	60:30:10	300	Perlahan-lahan	Aging	kopresipitasi
9.	CZA012/8/80	12:8:80	-	-	-	impregnasi

**Tabel 2.** Hasil karakterisasi katalis dengan SEM

No.	Sampel	Luas permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Total volum pori (cc/g)	Diameter pori (Å)	Tingkat kristalinitas	
					Kristal	Amorf
1.	CZA50/50/0/300/L/A	54,683	0,4040	295,541	73,9%	26,1%
2.	CZA50/50/0/600/L/A	53,972	0,2457	182,114	69%	31%
3.	CZA50/50/0/450/L/A	57,603	0,3378	234,550	68,4%	31,6%
4.	CZA50/50/0/300/P/A	58,237	0,4355	299,132	67,5%	32,5%
5.	CZA50/50/0/300/P/TA	61,591	0,4427	287,480	65,7%	34,3%
6.	CZA75/25/0/300/P/A	36,110	0,2407	266,595	69%	31%
7.	CZA25/75/0/300/P/A	57,603	0,4608	307,014	73,6%	26,4%
8.	CZA60/30/10/300/P/A	77,024	0,5782	300,256	45%	55%
9.	CZA012/8/80	151,397	0,3365	88,907	53,6%	46,4%

**b. Pengaruh komposisi reaktan**

Pengaruh komposisi reaktan terhadap luas permukaan hasil karakterisasi BET diperlihatkan pada katalis CZA50/50/0/300/P/A, CZA75/25/0/300/P/A, CZA25/75/0/300/P/A dan CZA60/30/10/300/P/A. Pada katalis yang ditambahkan logam Al, dapat memberikan luas permukaan yang lebih besar yaitu 77,024 m<sup>2</sup>/g. Hal ini dikarenakan dengan adanya logam Al maka dapat menambah jumlah sisi aktif dari katalis dengan cara membentuk agregat yang baru. Perbandingan Cu/Zn yang menghasilkan luas permukaan terbesar, diperoleh pada Cu:Zn=1:1 (katalis CZA50/50/0/300/P/A). Ketika perbandingan Cu/Zn lebih besar atau lebih kecil, luas permukaannya menurun karena pusat aktif Cu tidak terdistribusi dengan baik pada kisi ZnO sehingga akan mempengaruhi uji aktivitas seperti percobaan yang dilakukan oleh Reybrocharoen, dkk. (2004).

Pengaruh komposisi reaktan berdasarkan hasil uji kandungan CuO/ZnO disajikan pada Gambar 3. Berdasarkan gambar tersebut, menunjukkan bahwa senyawa yang terbentuk sama-sama memiliki puncak CuO dan ZnO. Perbedaan dari katalis-katalis tersebut tampak dari persentase jumlah kristal yang dihasilkan sesuai data pada Tabel 2. Katalis CZA50/50/0/300/P/A mempunyai kristalinitas yang lebih kecil dibandingkan CZA25/75/0/300/P/A, dan CZA75/25/0/300/P/A. Namun, pada katalis CZA50/50/0/300/P/A, ZnO muncul dalam bentuk kristal yang lebih teratur dibandingkan dengan CZA75/25/0/300/P/A, CZA25/75/0/300/P/A, dan CZA60/30/10/300/P/A. ZnO tidak hanya berfungsi sebagai zat pendispersi dan stabilizer tetapi juga menyebabkan efek sinergis untuk menyediakan pusat-pusat aktif karena kontak antarmuka dengan fase tembaga. Hasilnya adalah struktur elektronik yang menguntungkan untuk adsorpsi reaktan dan produk (Zander, dkk., 2012). Katalis CZA50/50/0/300/P/A dibuat dengan komposisi ekuimolar antara Cu dan Zn sehingga diharapkan akan memiliki kestabilan kinerja dalam uji aktivitas sintesis metanol.

Berdasarkan hasil karakterisasi dengan SEM pada katalis CZA25/75/0/300/P/A, CZA50/50/0/300/P/A, dan CZA75/25/0/300/P/A, pengaruh konsentrasi Cu menunjukkan bahwa keberadaan Cu yang semakin besar dapat mengakibatkan struktur yang semakin kompak. Penambahan logam Al sebesar 10% pada katalis CZA60/30/10/300/P/A menyebabkan struktur yang hampir sama dengan CZA75/25/0/300/P/A. Logam Al berfungsi sebagai *binder* untuk menggabungkan logam Cu dan Zn sehingga memiliki bentuk yang padat.

**c. Pengaruh volum pendispersi**

Pengaruh volum pendispersi terhadap luas permukaan hasil karakterisasi BET diperlihatkan pada katalis CZA50/50/0/300/L/A, CZA50/50/0/450/L/A, dan CZA50/50/0/600/L/A. Semakin kecil volum pendispersi akan berpengaruh pada menumpuknya larutan prekursor yang disebabkan oleh terbatasnya ruang gerak dari larutan di dalam media pendispersi. Hal ini mengakibatkan jarak partikel menjadi lebih dekat sehingga struktur yang terbentuk akan menghasilkan partikel dengan ukuran yang besar dan berpengaruh pada semakin kecilnya luas permukaan yang teramati. Namun, pada katalis CZA50/50/0/600/L/A, luas permukaan menurun karena pengaruh pengadukan yang melambat sebagai akibat dari meningkatnya beban volum pendispersi. Semakin lambat pengadukan, endapan tidak dapat terdispersi dengan sempurna sehingga padatan menumpuk dan menjadi partikel dengan ukuran lebih besar serta menghasilkan luas permukaan yang kecil.

Pengaruh jumlah volum pendispersi berdasarkan hasil uji kandungan CuO/ZnO menunjukkan puncak kristal yang tidak berbeda pada katalis CZA50/50/0/300/L/A, CZA50/50/0/600/L/A, dan CZA50/50/0/450/L/A. Namun sesuai data pada Tabel 2, katalis CZA50/50/0/450/L/A memiliki jumlah kristal yang paling kecil karena katalis lebih banyak membentuk struktur amorf dengan bentuk yang tidak teratur tetapi memiliki luas permukaan yang besar. Tingkat kristalinitas paling besar didapatkan pada katalis CZA50/50/0/300/L/A karena proses dispersi yang sempurna dengan beban pengadukan yang ringan.

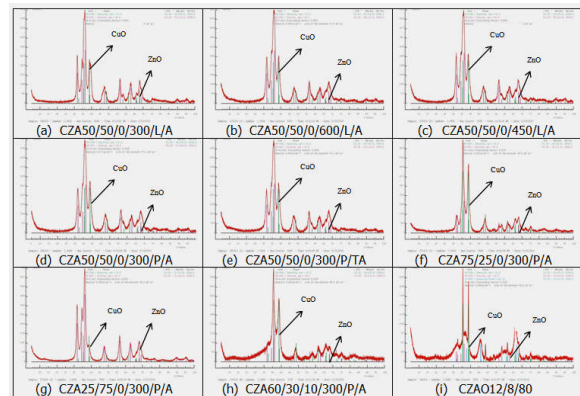
Peningkatan volum pendispersi mengakibatkan struktur yang lebih besar dan cenderung tidak rapat. Hal ini terlihat pada Gambar 4 yang menunjukkan bahwa dalam pelarut dengan jumlah yang semakin banyak akan mempengaruhi semakin besarnya dispersi larutan garam dalam cairan pelarut.

#### d. Pengaruh metode pencampuran

Pengaruh metode pencampuran terhadap luas permukaan hasil karakterisasi BET diperlihatkan pada katalis CZA50/50/0/300/L/A dan CZA50/50/0/300/P/A. Luas permukaan yang dihasilkan pada katalis CZA50/50/0/300/P/A lebih besar dibandingkan katalis CZA50/50/0/300/L/A. Hal ini disebabkan karena dengan pencampuran larutan secara langsung, waktu reaksi yang dibutuhkan menjadi lebih singkat sehingga proses pengendapan menjadi kurang sempurna dan mempengaruhi hasil katalis akhir.

Pengaruh metode pencampuran berdasarkan hasil uji kandungan CuO/ZnO menunjukkan kristalinitas yang terbentuk hampir tidak dapat dibedakan, yaitu mengandung kristal CuO dan ZnO. Pengaruh metode pencampuran larutan reaktan yang dilakukan secara langsung dan perlahan-lahan mempengaruhi pH yang terbaca saat kopresipitasi. Larutan Cu, Zn dan Al akan dapat mengendap sempurna pada pH=7. Apabila larutan Cu-nitrat dan Zn-nitrat dicampurkan secara langsung dan serentak akan mengakibatkan pH tidak sesuai dengan yang diinginkan. Hasil tersebut akan berpengaruh pada proses uji aktivitas katalis selanjutnya.

Pengaruh metode pencampuran larutan garam saat kopresipitasi ditunjukkan pada Gambar 4. Pencampuran secara langsung menghasilkan struktur katalis yang sangat rapat jika dibandingkan pencampuran secara perlahan-lahan. Hal ini dapat mempengaruhi senyawa yang terbentuk dan ketepatan dalam memprediksi komposisi katalis yang diinginkan.

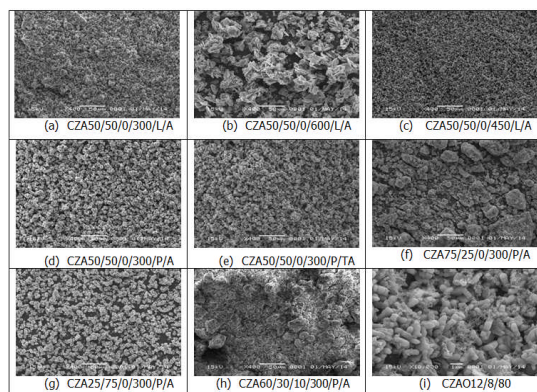


**Gambar 3.** Karakterisasi kandungan CuO/ZnO dengan XRD

#### e. Pengaruh metode pembuatan

Pembuatan katalis dengan metode impregnasi menghasilkan luas permukaan tertinggi yaitu 151,397 m<sup>2</sup>/g. Katalis yang diimpregnasi menggunakan penyangga Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seperti pada katalis CZA012/8/80, mempunyai beberapa kelebihan antara lain: menghambat sintering termal partikel, mencegah keracunan dari sisi aktif katalis, meningkatkan stabilitas kinerja termal. Secara umum, penggunaan penyangga juga berfungsi sebagai lahan untuk menebarkan fasa aktif katalis. Tujuan penebaran ini adalah untuk memperluas permukaan kontak antara fasa aktif dengan reaktan tanpa mengurangi aktivitas intrinsik fasa aktif. Oleh karena itu dengan metode impregnasi beserta penggunaan penyangga mampu meningkatkan luas permukaan katalis.

Diameter pori terbesar diperoleh pada katalis CZA25/75/0/300/P/A dengan ukuran 307,014 Å. Ukuran pori penyangga menentukan luas permukaan spesifik. Semakin besar diameter pori akan mengakibatkan semakin kecil luas permukaan katalis dan hambatan difusi porinya semakin kecil, sehingga reaksi diprediksi tidak dikendalikan oleh difusi pori. Penambahan larutan Al nitrat 10% menyebabkan turunnya diameter pori menjadi 300,256 Å. Penurunan ini tidak terlalu signifikan jika dibandingkan dengan penurunan diameter pori yang terjadi pada katalis CZA012/8/80 yang dibuat dengan metode impregnasi. Katalis tersebut mempunyai diameter pori 88,9072 Å. Semakin kecil diameter pori akan mengakibatkan naiknya luas permukaan yaitu 151,397 m<sup>2</sup>/g, tetapi semakin memperbesar hambatan difusi. Turunnya ukuran pori tersebut bisa juga disebabkan karena logam Cu dan Zn teremban di dalam makropori penyangga ( $\Theta > 30 - 35$  nm) sehingga yang terukur adalah ukuran partikel mesopori ( $2 \text{ nm} < \Theta < 30 - 35$  nm). Pembuatan katalis dengan metode kopresipitasi, CZA60/30/10/300/P/A menunjukkan struktur morfologi yang lebih kompak dan berbentuk seperti butiran pasir yang menggumpal tidak merata. Di sisi lain katalis yang dibuat dengan metode impregnasi, CZA012/8/80 menghasilkan tampilan morfologi dimana logam Cu dan Zn menempel di permukaan penyangga  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Gambar 4.** Karakterisasi kandungan CuO/ZnO dengan SEM

#### 4. Kesimpulan

- Katalis yang memiliki luas permukaan terbesar adalah katalis CZA012/8/80 yang dibuat dengan metode impregnasi.
- Setelah kalsinasi semua katalis mengandung struktur kristal CuO (*tenorite*) dan ZnO (*zincite*).

- Struktur morfologi katalis semakin terlihat padat dan kompak dengan jumlah Cu yang semakin besar, penambahan logam Al, dan pencampuran larutan secara langsung.

#### Daftar Pustaka

- Behrens, M., Zander, S., Kurr, P., Jacobsen, N., Senker, J., Koch, G., Ressler, T., Fischer, R.W., dan Robert (2009) : Performance Improvement of Nanocatalysts by Promoter-Induced Defects in the Support Material: Methanol Synthesis over Cu/ZnO:Al, *Journal of The American Chemical Society*, 267, 24-29.
- Hu, B., Yamaguchi, Y., dan Fujimoto, K. (2009) : Low Temperature Methanol Synthesis in Alcohol Solvent over Copper-Based Catalyst, *Catalysis Communications*, 10, 1620-1624.
- Jianqing, Z., Noritatsu, T., Kaoru, F. (2002) : New Process of Low-Temperature Methanol Synthesis from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Based on Dual-Catalyst, *Science in China*, 45, 1.
- Ohyama, S. (1999) : Low Temperature Methanol Synthesis in Catalytic Systems Composed of Nickel Compounds and Alkali Alkoxides in Liquid Phases, *Applied Catalysis A: General*, 180, 217-225.
- Reubroycharoen, P., Tetsuji, Y., Yoneyama, Y., Vitidsant, T. dan Tsubaki, N. (2004) : A New Low-Temperature Methanol Synthesis from Low-Grade Syngas, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 49, 708.
- Whittle, D.M. (2002) : Co-precipitated Copper Zinc Oxide Catalysts for Ambient Temperature Carbon Monoxide Oxidation: Effect of Precipitate Ageing on Catalyst Activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 5915-5920.
- Xing-Quan, L. (1999) : Concurrent Synthesis of Methanol and Methyl Formate Catalyzed by Copper-Based Catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 8, 3.
- Zander, S., Kasatkin, I., Weinberg, G., Kurr, P., Kniep, B., dan Behrens, M. (2013) : *Correlations between Preparation and Microstructure of Cu/ZnO catalysts for Methanol Synthesis – Influence of the pH value during Synthesis of Cu,Zn Hydroxy Carbonates*
- Zander, S., Schumann, J., Kasatkin, J., Weinberg, G., Koch, G., Ressler, T., Kurr, P., Kniep, B., Behrens, M. (2013) : *Promoting Methanol Synthesis Catalysts: Correlations between Microstructure and Activity in Cu/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

- Zhao, Y., Huang, Z., Zhang, K., dan Li, S. (2007) : Investigation of Low-Temperature Methanol Synthesis in a Bubble Column Slurry Reactor with a Flash Column, *Fuel/Processing Technology*, 88, 137–142.
- Zhao, T., Zhang, K., Chen, X., Ma, Q., dan Tsubaki, N. (2010) : A Novel Low-Temperature Methanol Synthesis Method from CO/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Based on The Synergistic Effect Between Solid Catalyst and Homogeneous Catalyst, *Catalysis Today*, 149, 98–104.