

## ABSTRAK

Produksi olefin saat ini adalah hasil dari proses *thermal cracking* nafta berbasis minyak bumi dan gas alam. Produksi olefin masih bergantung terhadap bahan baku *non-renewable* yang tidak *sustainable* untuk jangka panjang. Menipisnya cadangan nafta, minyak bumi, gas alam, isu lingkungan mengenai pemanasan global, dan meningkatnya konsumsi energi telah menarik perhatian beberapa peneliti untuk mengembangkan teknologi produksi olefin dari sumber yang dapat diperbaharui dan ramah lingkungan. Limbah biomassa merupakan salah satu sumber energi terbarukan yang belum dimanfaatkan potensinya secara maksimal di Indonesia. Diperkirakan bahwa Indonesia memproduksi sekitar 146,7 juta ton biomassa per tahun, atau setara dengan sumber energi sebesar 470 GJ/tahun. Sumber utama energi biomassa diperoleh dari residu pertanian yang memberikan potensi energi terbesar teknis 150 GJ/tahun dan karet kayu sebesar 120 GJ/tahun. Limbah biomassa melalui proses gasifikasi akan dihasilkan *syngas* (CO dan H<sub>2</sub>) sebagai produk *intermediate* untuk produksi bahan kimia, diantaranya adalah metanol. Karbon monoksida (CO) dan hidrogen (H<sub>2</sub>) bereaksi menghasilkan metanol dengan menggunakan katalis campuran tembaga, seng oksida, dan alumina. Proses reaksi terjadi pada tekanan 5–10 MPa (50–100 atm) dan 250 deg C. Metanol merupakan senyawa *intermediate* untuk produksi bahan kimia, antara lain: asam asetat, formaldehid, *methyl tertier buthyl eter* (MTBE), polyvinyl, polyester, rubber, resin sintesis, farmasi, dimetil eter (DME). Berdasarkan ini, maka metanol merupakan bahan baku potensial untuk menggantikan nafta sebagai bahan baku olefin. *Metanol-to-olefin* (MTO) merupakan *route alternative* untuk memproduksi olefin dari bahan baku *non-fossil*. Untuk meningkatkan produk selektivitas olefin maka digunakan katalis SAPO-34 (*silica alumnio phosphate*) dan ZSM-5. Namun kedua katalis ini masih memiliki kelemahan, yaitu waktu deaktivasi katalis yang cepat (untuk SAPO-34) dan selektivitas olefin masih rendah (ZSM-5).

Penelitian ini difokuskan untuk mempelajari pengaruh impregnasi logam alkali tanah (Ca/Mg/Sr/Ba) dan logam transisi lantanum (La) pada katalis ZSM-5 untuk sintesis olefin dari metanol. Alasan menggunakan logam alkali tanah pada penelitian adalah karena alkali tanah memiliki sifat basa, logam mudah didapatkan dan harganya terjangkau. Penambahan logam alkali tanah dan lantanum yang tepat diharapkan dapat mengurangi keasaman Brønsted dan meningkatkan situs aktif katalis sehingga selektivitas olefin meningkat, produk aromatik berkurang dan waktu deaktivasi katalis lebih lama. Walaupun penelitian tentang MTO sudah banyak dilakukan beberapa peneliti sebelumnya, namun penelitian MTO dengan impregnasi logam (Ca/Mg/Sr/Ba/La) belum dilakukan. Bakare et al. (2016) sudah mempelajari pengaruh impregnasi logam (Mg/Ca/ Ba) pada reaksi MTO. Perbedaan dengan penelitian Bakare et al. (2016) adalah menggunakan larutan surfaktan kationik *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB) pada proses impregnasi dan menggunakan larutan etanol pro-analisis untuk melarutkan katalis komersial dan logam, sedangkan pada penelitian ini tidak menggunakan CTAB dan menggunakan air *deionize* untuk melarutkannya. Parameter proses yang diamati adalah suhu (400, 450, and 500) deg C, *weight hourly space velocity* (WHSV) (4.75, 9.5, and 14.25 ( $h^{-1}$ )), jenis logam yang diimpregnasikan. Selanjutnya, hasil penelitian dievaluasi untuk menyusun kinetika reaksi metanol menjadi olefin dengan Model *four lump*, *eight lump*, mikrokinetik dan *Langmuir Hinshelwood Hougen Watson* (LHHW). Dari hasil perhitungan ini, disusun model matematis yang menggambarkan pengaruh suhu dan WHSV terhadap produk distribusi pada proses.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa *light olefin* (etilen, propilen dan butilen) dapat diproduksi dari metanol dengan menggunakan katalis ZSM-5. Sebelum diimpregnasi aktivitas katalis dapat mengkonversi metanol 100 % selama 4 jam dengan selektivitas *light olefin* tertinggi sebesar 69,08 % terdiri dari 34,42; 25,7; 8,88 % untuk etilen, propilen dan butilen, secara berurutan. Selanjutnya, pengaruh impregnasi logam alkali tanah (Mg/Ca/Sr/Ba) dan logam lantanum pada katalis ZSM-5 dapat meningkatkan selektivitas olefin dan waktu pakai katalis. Impregnasi dengan logam kalsium (Ca-ZSM-5) merupakan katalis dengan unjuk kerja terbaik. Aktivitas katalis stabil mengkonversi metanol 100 % selama 38 jam dengan selektivitas total olefin sebesar 87,48% terdiri dari 18,02; 53,19; 15,73 %, untuk etilen, propilen dan butilen, secara berurutan. Untuk studi kinetika model *four lump*, *eight lump*, mikrokinetika dan *Langmuir Hinshelwood Hougen Watson* (LHHW) dapat menggambarkan dengan baik mekanisme reaksi MTO. Proses sintesis metanol menjadi olefin dipengaruhi oleh suhu, *weight hourly space velocity* dan jenis katalis.

Kata kunci : Impregnasi, katalis, lump, selektivitas, stronsium.

## ABSTRACT

Currently, olefins are generated from the thermal cracking process of naphtha based on oil and natural gas and are still dependent on non-renewable raw materials. The depletion of the reserves of naphtha, petroleum, and natural gas, environmental issues regarding global warming, and the increase in energy consumption have attracted the attention of several researchers to develop technology to manufacture naphtha from renewable and environmentally friendly sources. Biomass waste is one of the renewable energy sources that has not been utilized to its full potential in Indonesia. It is estimated that Indonesia produces around 146.7 million tons of biomass per year, or equivalent to an energy source of 470 GJ/year. The main source of biomass energy is obtained from agricultural residues which provide the greatest technical energy potential of 150 GJ/year and rubber wood of 120 GJ/year. Biomass waste through the gasification process will produce syngas (CO and H<sub>2</sub>) as intermediate products for the production of chemicals, including methanol. Carbon monoxide (CO) and hydrogen (H<sub>2</sub>) react to produce methanol using a catalyst mixture of copper, zinc oxide, and alumina. The reaction process occurs at a pressure of 5–10 MPa (50–100 atm) and 250 deg C. Methanol is an intermediate compound for the production of chemicals, including: acetic acid, formaldehyde, methyl tertiary butyl ether (MTBE), polyvinyl, polyester, rubber, synthetic resins, pharmaceuticals, dimethyl ether (DME). Based on this, methanol is a potential raw material to replace naphtha as an olefin raw material. Methanol-to-olefin (MTO) is an alternative route to produce olefins from non-fossil raw materials. Two catalysts, namely SAPO-34 (silica-alumina-phosphate) and ZSM-5, are applied to increase the product selectivity of olefins. However, both still have weaknesses: SAPO-34 has a fast catalyst deactivation time, while ZSM-5 has low olefin selectivity.

This research focused on studying the effect of impregnation of alkaline earth metals (Ca/Mg/Sr/Ba) and a transition metal lanthanum (La) on ZSM-5 for olefin synthesis from methanol. Alkaline earth metals were used due to their alkaline properties, availability (easy to obtain), and affordable price. The addition of proper alkaline earth metals and lanthanum aimed to reduce Brønsted acidity and increase the active site of the catalyst, thus increasing the olefin selectivity, reducing aromatic products, and extending the catalyst deactivation time. Although research on MTO has been carried out by several previous researchers, research on MTO with metal impregnation (Ca/Mg/Sr/Ba/La) has not been carried out. Bakare et al. (2016) have studied the effect of metal impregnation (Mg/Ca/Ba) on the MTO reaction. The difference with the research of Bakare et al. (2016) was using a solution of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in the impregnation process and using a pro-analyst ethanol solution to dissolve commercial and metal catalysts, while in this study did not use CTAB and used deionized water to dissolve them. The process parameters observed were temperature, weight hourly space velocity (WHSV), impregnated metal type. The parameters observed were temperature (400, 450, and 500) deg C, weight hourly space velocity (4.75, 9.5, and 14.25 ( $h^{-1}$ )), and the type of metal impregnated. Furthermore, the results of the study were evaluated to develop the reaction kinetics of methanol into olefins using the four-lump, eight-lump, micro kinetic, and Langmuir Hinshelwood Hougen Watson (LHHW) models. Based on the calculation results, a mathematical model to describe the effects of temperature and WHSV on the product distribution in the process was developed.

The results showed that light olefins (ethylene, propylene, and butylene) could be produced from methanol using ZSM-5 as a catalyst. Before impregnation, the catalyst activity could convert 100% methanol for 4 hours with the highest light olefin selectivity of 69.08%, consisting of



UNIVERSITAS  
GADJAH MADA

**SINTESIS OLEFIN DARI METANOL DENGAN KATALIS ZSM-5 TERIMPREGNASI LOGAM ALKALI  
TANAH DAN LOGAM  
TRANSISI**

HERI HERIYANTO, Prof. D.Eng. Ir. Arief Budiman, M.S., IPU.; Prof. Ir. Rochmadi, S.U., Ph.D., IPU.; Ir. Budhijanto, S.  
Universitas Gadjah Mada, 2021 | Diunduh dari <http://etd.repository.ugm.ac.id/>

34.42%, 25.7%, and 8.88% for ethylene, propylene, and butylene, respectively. Furthermore, the effect of the impregnation of alkaline earth metals (Mg/Ca/Sr/Ba) and lanthanum on ZSM-5 could increase the olefin selectivity and catalyst lifetime. Impregnation with calcium metal (Ca-ZSM-5) had the best performance. A stable catalyst activity could convert 100% methanol for 38 hours with total olefin selectivity of 87.48%, consisting of 18.02%, 53.19%, and 15.73%, for ethylene, propylene, and butylene, respectively. The study of kinetics using the four lump, eight lump, microkinetics, and Langmuir Hinshelwood Hougen Watson (LHHW) models could describe the MTO reaction mechanism well. The process of synthesizing methanol into olefins was under the influences of temperature, weight hourly space velocity, and type of catalyst.

Keyword: Catalyst, impregnation, lump, selectivity, strontium.