

M5-024 SINTESA DIMETHYL ETER DARI GAS SINTETIK (CO dan H₂) DENGAN KATALIS Cu/ZnO/Al₂O₃/γ-Al₂O₃

Said Hi. Abbas

Program Studi Teknik Mesin Universitas Khairun Ternate

e-mail : saidhabbas@yahoo.com

ABSTRAK

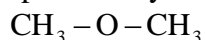
Dengan menipisnya cadangan dan produksi minyak dan gas (migas) nasional, sedangkan kebutuhan akan bahan bakar migas meningkat dari tahun ke tahun, maka perlu dicari cadangan energi alternatif lain yang ramah terhadap lingkungan. Kini dikembangkan penelitian dengan bahan baku gas alam untuk diubah menjadi bahan bakar baru, misalnya dimethyl ether (DME). Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari proses pembuatan Dimethyl Ether (DME) dengan menggunakan bahan baku (CO, H₂) dan mempelajari preparasi katalis, serta menguji berbagai jenis aktivitas Cu/ZnO/Al₂O₃/γ-Al₂O₃ sebagai katalis untuk sintesa DME pada berbagai kondisi operasi. Preparasi katalis menggunakan metode impregnasi, dimana Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O dan γ-Al₂O₃ dengan volume tertentu diaduk pada suhu kamar selama 2 jam, penyaringan, pengeringan, kalsinasi dengan mengaliri gas N₂ dan reduksi dengan mengaliri gas H₂. Katalis diuji dengan XRD dan AAS. Uji reaksi dilaksanakan dalam reaktor fixed bed vertikal dengan perbandingan H₂/CO = 2, tekanan 40 bar, suhu reaksi 220-300 °C berat katalis 1,5 gram. Disimpulkan pada kondisi 260°C tekanan 40 bar diperoleh konversi 77% CO dan selektivitas dimethyl ether 37%.

Kata kunci : syngas; dimethyl ether; katalis; suhu dan tekanan operasi.

1. Pendahuluan

Beberapa tahun belakangan ini, bumi mengalami perubahan iklim dan cuaca yang tidak menentu. Salah satu faktor yang menyebabkan hal ini adalah pencemaran lingkungan. Pencemaran lingkungan meningkat seiring dengan kenaikan jumlah penduduk, kualitas hidup manusia, guna memenuhi kebutuhan energi untuk aktivitas di sektor industri dan rumah tangga.

Salah satunya adalah pemanasan global yang sangat merugikan manusia. Pemanasan global sebagai dampak dari rusaknya lapisan ozon yang melapisi bumi dari sinar matahari. *Chlorofluorocarbons (CFC)* merupakan salah satu dari sekian banyak senyawa kimia yang dapat merusak lapisan ozon. *Dimethyl ether (DME)* merupakan salah satu senyawa kimia yang dapat digunakan sebagai alternatif untuk menggantikan *CFC* yang kurang ramah lingkungan. Salah satu dari sifat *DME* adalah mudah larut dalam air sehingga dengan sifat ini, *DME* akan mudah terdegradasi (hancur) di dalam lapisan troposfer sebelum mencapai lapisan ozon. *Dimethyl Ether (DME)* merupakan senyawa ether yang paling sederhana.



Pada mulanya *Dimethyl Ether* ini adalah produk samping dari sintesa methanol pada tekanan yang tinggi. Namun dengan adanya perkembangan proses sintesa methanol dari tekanan tinggi yang beralih menjadi tekanan rendah maka dimulailah penelitian-penelitian untuk memproduksi *DME* ini. Senyawa ini terdiri dari satu atom oksigen yang diapit oleh dua atom karbon yang membentuk formula ROR. Rumus molekul dari *dimethyl ether* ini adalah C₂H₆O, tetapi sering juga ditulis seperti (CH₃)₂O atau CH₃OCH₃. Kebanyakan senyawa-senyawa yang jumlah atomnya sedikit seperti ether, methyl ether, dan yang lainnya berada pada fase gas atau cair, sedangkan senyawa dengan kandungan

Seminar Nasional Tahunan Teknik Mesin (SNTTM) VIII

Universitas Diponegoro, Semarang 11-12 Agustus 2009

atom yang banyak berada pada fase padat. Dengan kata lain bahwa dimethyl ether berada pada fase gas pada suhu kamar, namun akan berada pada fase cair jika ditempatkan pada tangki bertekanan.

Dimethyl Ether (DME) dengan berat molekul 46.07 tidak berwarna dan tidak berbau baik dalam fase gas maupun cair dan mampu larut didalam pelarut organik alkohol, air serta memiliki sifat *flammable* dan *explosive* yang tinggi sehingga dalam penyimpanannya harus sangat diperhatikan.

Dimetil eter (DME) merupakan bahan kimia penting untuk pembuatan gasoline, etilen, aromatis dan bahan kimia lainnya. Dimetil eter (DME), sekarang digunakan sebagai pengganti klorofluorokarbon, memiliki angka cetane tinggi karena suhu pembakarannya yang rendah. Karena DME tidak memiliki ikatan karbon-karbon, campuran tidak dibentuk ketika DME digunakan sebagai bahan bakar untuk mesin diesel. Lagi pula, dilaporkan bahwa produksi NO_x dikurangi bahkan ketika mesin dioperasikan pada efisiensi tinggi. Oleh karena itu, DME diharapkan menjadi bahan bakar alternatif dengan performansi tinggi untuk mesin diesel [6].

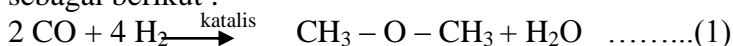
Jepang sedang mengembangkan teknologi yang berkaitan dengan sintesis dimetil eter (DME) dari syngas. Meskipun tujuan utama pengembangan teknologi DME adalah untuk digunakan sebagai bahan bakar untuk power plant, karena karakteristik uniknya, juga memiliki potensial sebagai bahan bakar multifungsi, DME dapat digunakan tidak hanya sebagai pembangkit listrik dalam power plant tetapi juga sebagai bahan bakar motor yang bersih dan pengganti gas LPG.

Berikut ini merupakan sifat dimethyl ether (DME) dan beberapa bahan bakar lainnya menurut NKK Corporation Jepang [7].

Tabel 1 Properti DME dan bahan bakar lainnya

<i>Item</i>	DME	Methane	Propane	Methanol	Diesel
Chemical formula	CH ₃ OC H ₃	CH ₄	C ₃ H ₈	CH ₃ OH	-
Titik didih (°C)	-25,1	-161,5	-42	64,5	180~360
Densitas liquid (gr/cm ³ , 20 °C)	0,67	-	0,49	0,79	0,84
Specific gravity of Gas	1,59	0,55	1,52	-	-
Vapor pressure (atm, 25 °C)	6,1	-	9,3	-	-
Ignition point (°C)	235	650	470	450	250
Explosion limit (%)	3,4 ~ 17	5 ~ 15	2,1 ~ 9,4	5,5 ~ 36	0,6~7,5
Cetane number	55 ~ 60	0	5	5	40~55
Net calorific value (kcal/kg)	6.900	12.000	11.100	4.800	10.200
Net calorific value (kcal/Nm ³)	14.200	8.600	21.800	-	-

Kelebihan yang dimiliki dimethyl ether adalah kemampuannya untuk dapat diperbaharui karena synthesis gas yaitu campuran antara gas CO, CO₂, H₂, dapat diproduksi dari senyawa biomass selain dari gas alam (natural gas). Reaksi pembentukan DME dan syngas (campuran CO dan H₂) adalah sebagai berikut :



Dalam permasalahan ini peneliti melakukan penelitian untuk mencari berbagai jenis dan formulasi katalis yang terbaik dalam konversi syngas menjadi DME, yang nantinya akan memberikan konversi syngas dan selektivitas DME yang relatif baik.

Terdapat beberapa publikasi hasil penelitian tentang konversi syngas membentuk DME antara lain sebagaimana tersebut berikut. Sofianos dan Scurrrell (1991) telah melakukan sintesis syngas menjadi DME dengan katalis $Zn-Al/\gamma-Al_2O_3$ dengan metode preparasi *coprecipitated*. Konversi tertinggi CO adalah (55-60)% pada tekanan 4 Mpa, suhu $300^{\circ}C$, rasio mol umpan $H_2:CO=2:1$ dan $GHSV=16.000\ h^{-1}$. Li dkk. (1996) telah melakukan sintesis syngas menjadi DME dengan katalis $CuO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ sebagai katalis hybrid yang dipreparasi dengan berbagai metode. Dengan metode preparasi Coprecipitation Cu-Zn dengan Na_2AlO_2 , tekanan 3 Mpa, suhu $270^{\circ}C$, $GHSV=2000\ h^{-1}$ dan rasio mol $H_2/CO/CO_2=64/31/5$ dicapai yield DME 43,7% dan konversi $CO=63,8\%$. Pada tahun 1998, Ge dkk meneliti peran $CuO-ZnO-Al_2O_3$ sebagai katalis yang dipersiapkan dengan bermacam-macam metode preparasi dan penyangga. Ditemukan bahwa $CuO-ZnO-Al_2O_3/HZMS-5$ dan $CuO-ZnO-Al_2O_3/HSY$ dengan metode *Co-precipitating sedimentation* merupakan katalis dengan unjuk kerja terbaik. Pada kondisi operasi reaktor suhu= $290^{\circ}C$, tekanan=4 Mpa, $GHSV=1500\ h^{-1}$ dan rasio mol umpan $H_2/CO=2$ serta $CO_2=5\%$ dicapai konversi $CO=89\%$ dan selektivitas DME=99%. Selanjutnya, Takeguchi dkk. (2000) telah mempelajari pengaruh sifat asam padat terhadap konversi syngas-to-dimethyl ether (STD) dari bermacam-macam katalis hybrid. Metode preparasi yang diterapkan adalah metode *uniform-gelation* dan kondisi reaktor yang digunakan suhu $270^{\circ}C$, tekanan = 5 MPa, $GHSV=4200\ h^{-1}$ dan rasio mole umpan $H_2/CO/CO_2=67/30/3$ (%mol). Dilaporkan bahwa katalis yang tersusun dari katalis sintesis untuk sintesis metanol dan silica-alumina yang kaya silica memberikan yield yang tinggi sekitar 55,5% dengan selektivitas DME=93,5%.

Katalis yang dipakai untuk konversi syngas menjadi DME merupakan katalis padat yang tersusun dari penyangga dan logam-logam aktif yang terimpregnasi dipermukaannya.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Sabagai bahan penyangga adalah gamma alumina (Al_2O_3) karena bahan ini memiliki luas permukaan spesifik tinggi dan tahan pada suhu tinggi. Sebagai logam aktif adalah logam tembaga (Cu) dan Seng (Zn) yang keduanya berasal dari garam nitratnya $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ dan $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Gas-gas yang dibutuhkan sebagai reaktan hidrogen (H_2) grade UHP, karbon monoksida (CO) grade HP dan nitrogen (N_2) grade HP. Penelitian dilakukan melalui 2 tahap : preparasi katalis dan uji konversi syngas.

Tahap Preparasi Katalis; Preparasi katalis dilakukan dalam 4 tahap, yaitu :

1. Tahap Impregnasi; mencampurkan larutan kupri nitrat dan seng nitrat dengan konsentrasi dan volum tertentu ke dalam larutan yang mengandung gamma alumina tertentu selanjutnya diaduk pada suhu kamar selama sekitar 1 jam;
2. Tahap Pengeringan; Campuran diuapkan dalam *water bath* pada $T = 80^{\circ}C$ sambil diaduk sampai terbentuk pasta; Pasta dikeringkan dalam *furnace* pada $T = 120^{\circ}C$ selama 4 jam;
3. Tahap Kalsinasi; padatan hasil pengeringan selanjutnya dikalsinasi pada $T = 350^{\circ}C$ selama ± 6 jam sambil dialiri gas N_2 dengan kecepatan 10 ml/menit;
4. Tahap Reduksi, Padatan hasil kalsinasi selanjutnya dialiri dengan gas H_2 dengan kecepatan 100 ml/menit pada $T = 230^{\circ}C$ selama 4 jam.

Katalis yang sudah dibuat diuji dengan peralatan XRD untuk mengetahui keberadaan logam aktif yang terimpregnasi dalam penyangga dan diuji AAS untuk menentukan prosen logam dalam katalis.

3. Tahap uji konversi syngas

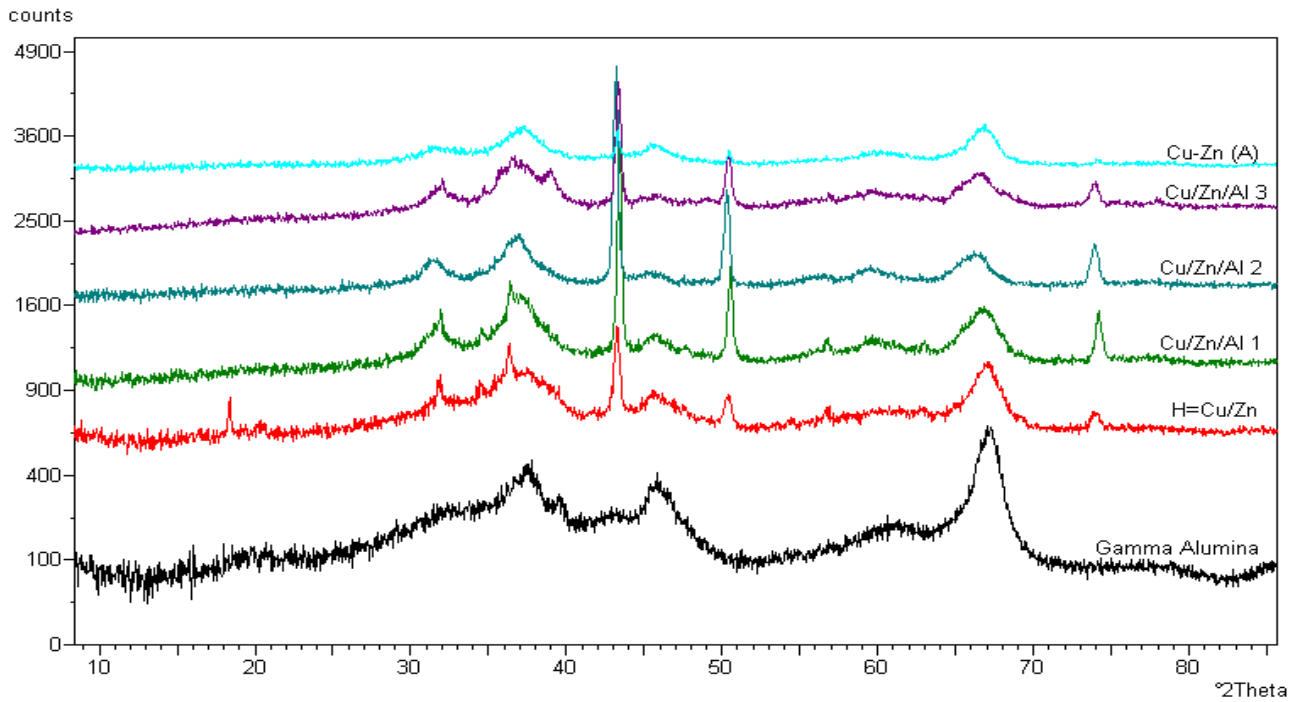
Konversi syngas menjadi dimethyl ether dilaksanakan dalam reaktor unggun tetap bertekanan dengan kondisi; perbandingan mol $H_2/CO = 2/1$; kecepatan aliran total 600 ml/menit; suhu reaksi 220-300°C; berat katalis 1 gram, dan tekanan 40 bar. Diameter dalam reaktor 10 mm terbuat dari *stainless steel* panjang reaktor 300 mm. Reaktor dilengkapi dengan jaket pemanas dari kawat nikelin 750 Watt.

Produk reaksi yang berupa gas diuji dengan alat Gas Chromatography. (GC) MS 5A dengan detector TCD untuk menganalisis CO dan H_2 . GC dengan tipe packing Poropak-Q dengan detector FID untuk menganalisis DME, metana dan penyusun lain yang terbentuk. Hasil analisis dengan kedua alat GC ditunjukkan dalam khromatogram, dan ini digunakan untuk menghitung komposisi baik umpan maupun produk reaksi serta konversi reaksi.

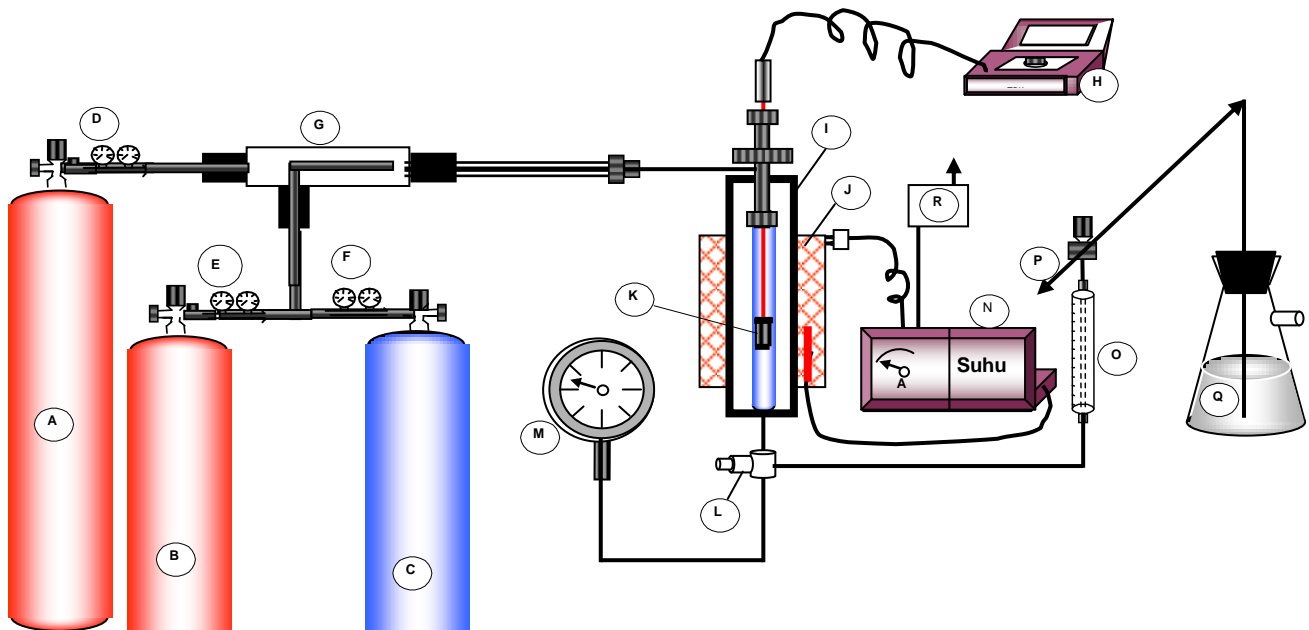
4. Hasil dan Pembahasan

Hasil uji XRD berupa difraktogram salah satunya disajikan dalam Gambar 1 dengan difraktogram untuk γ -Alumina sebagai pembanding. Pada Gambar 1 keberadaan penyangga γ -Alumina ditandai dengan sedikitnya 10 puncak (*peak*). Tiga puncak tertinggi berturut-turut terdapat pada sudut 2θ : $5,65^\circ$ dengan IR=64,78%; $37,52^\circ$ dengan IR=50,47% dan $67,34^\circ$ dengan IR=100%. Disamping itu, pada Gambar 2 ditunjukkan difraktogram katalis Cu-Zn/ γ -Alumina. Keberadaan logam Cu ditunjukkan oleh puncak-puncak pada sudut 2θ berturut-turut: $2\theta = 43,3^\circ$ dengan IR=99,89%; $2\theta = 50,45^\circ$ dengan IR=33,49%; $2\theta = 66,86^\circ$ dengan IR=100% dan $2\theta = 74,13^\circ$ dengan IR=14,58%. Selain itu, keberadaan logam Zn yang terdapat dalam bentuk Zincite(ZnO) ditunjukkan oleh puncak-puncak pada sudut 2θ berturut-turut: $2\theta = 31,89^\circ$ dengan IR=33,7% dan $2\theta = 34,81^\circ$ dengan IR=14,58%. Dari uji AAS katalis ini memiliki persen *loading* Cu=6,8% dan Zn=3,4%.

Untuk katalis kedua, keberadaan logam Cu ditunjukkan oleh puncak-puncak pada sudut 2θ berturut-turut: $2\theta = 43,3^\circ$ dengan IR=99,89%; $2\theta = 50,45^\circ$ dengan IR=33,49%; $2\theta = 66,86^\circ$ dengan IR=100% dan $2\theta = 74,14^\circ$ dengan IR=16,82%. Selain itu, keberadaan logam Zn yang terdapat dalam bentuk Zincite(ZnO) ditunjukkan oleh puncak-puncak pada sudut 2θ berturut-turut: $2\theta = 31,18^\circ$ dengan IR=33,7%; $2\theta = 33,8^\circ$ dengan IR=14,58%; $2\theta = 37,2^\circ$ dengan IR=82%; $2\theta = 66,86^\circ$ dengan IR=100%. Dari uji AAS katalis ini memiliki persen *loading* Cu=8,75% dan Zn=5,4%.



Gambar 1. Difraktogram Katalis Cu/Zn/Al/ γ -Alumin



Keterangan Gambar :

- A : Tabung gas H₂
- B : Tabung gas CO
- C : Tabung gas N₂
- D : Regulator H₂
- J : Furnace
- K : Katalis
- L : Safety Valve
- M : Pressure Gauge

Seminar Nasional Tahunan Teknik Mesin (SNTTM) VIII

Universitas Diponegoro, Semarang 11-12 Agustus 2009

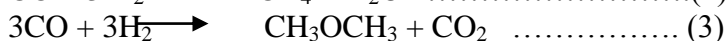
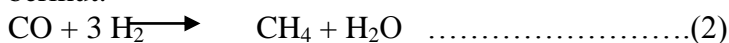
Gambar 2. Rangkaian Alat Konversi Syngas Menjadi DME

Kondisi operasi untuk konversi: perbandingan mol $H_2/CO=2/1$; kecepatan aliran 600 ml/menit; suhu reaksi 220-300⁰C; berat katalis 1gram, dan tekanan 40 bar. Dari kedua katalis yang diuji yang memberikan konversi reaksi lebih tinggi adalah yang katalis Cu/Zn/Al/ γ -Alumina. Oleh karenanya hasil uji konversi yang dikemukakan dalam makalah ini hanyalah untuk katalis pertama. Sebagai contoh hasil uji ditunjukkan hasil perhitungan komposisi umpan dan produk reaksi khususnya untuk katalis yang memberikan konversi tinggi yaitu suhu reaksi 260⁰C sebagai ditunjukkan dalam Tabel 2 berikut.

Tabel 2. Komposisi Syngas dan Produk Reaksi Untuk Katalis Cu/Zn/Al/ γ -Alumina pada 260⁰C, 400 Bar

No	Syngas					Produk Reaksi				
	Komp	BM	mol/men	gr/men	%mol	Komp	BM	mol/men	gr/men	%mol
1	CO	28,010	0,018358	0,51423	34,51	CO	28,01	0,00424	0,1190	17,87
2	H ₂	2,016	9	2	64,98	H ₂	0	9	0	23,15
3	Ar	39,948	0,032911	0,06634	0,31	Ar	2,016	0,00550	0,0110	0,69
4	N ₂	28,013	4	9	0,20	N ₂	39,94	3	9	0,44
5			0,000166	0,00663		CO ₂	8	0,00016	0,0065	0,01
6			0	1		C ₂ H ₆	28,01	4	7	28,91
7			0,000105	0,00295		O	3	0,00010	0,0029	0,01
8			6	9		CH ₄	44,01	5	3	28,91
						H ₂ O	0	0,00000	0,0001	
							46,06	3	2	
							9	0,00687	0,3166	
							16,04	3	2	
							3	0,00000	0,0000	
							18,01	3	5	
							5	0,00687	0,1238	
							3	2		
		11,156	0,051541	0,59016	100		24,41	0,02377	0,5802	100
		1	1	2				2	1	

Dari Tabel 2 dapat dihitung konversi reaksi terhadap CO = 76,86% dan selektivitas DME = 37,43%. Dari komposisi hasil reaksi terlihat bahwa reaksi pembentukan DME tidak tunggal sesuai persamaan reaksi 1 di atas, melainkan ada reaksi sampingnya. Reaksi samping tersebut ada 2 sebagai berikut:



Adanya kedua reaksi samping tersebut mengakibatkan selektivitas yang masih rendah, dengan demikian perlu dicari nilai persen loading logam dalam γ -alumina yang memberikan konversi dan selektivitas tinggi.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan:

1. Katalis Cu/Zn/Al/ γ -Alumina dapat mengkonversi syngas menjadi DME dengan konversi reaksi terhadap CO = 76,86% dan selektivitas DME = 37,43% untuk rasio mol H₂/CO dalam umpan =2/1, kecepatan, umpan masuk 600 ml/men, berat katalis 1 gram, suhu 260⁰C dan tekanan 40 Bar;
2. Reaksi konversi syngas menjadi DME tidak tunggal; merupakan reaksi paralel.

Notasi

AAS = Atomic Absorption Spectra

GHSV=Gas Hourly Space Velocity

HP=High Purity

XRD = X-Ray Difrraction

6. Daftar Pustaka

- [1] EIA, March 2002, "International Energy Outlook 2002", <http://www.eia.doe.gov/oiaf/index.html>
 - [2] Ge, Q., Huang, Y., Qui, F., and Li, S., 1998, "Bifunctional Catalysts for Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether", Applied Catalysis A: General, 167, 23-30
 - [3] Li, J.L, Zhang, XG and Inui, T. , 1996, "Improvement in the Catalyst Activity for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas Through Enhancing the Dispersion of CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ in Hybrid Catalysts", Applied Catalysis A: General, 147, 23-33
 - [4] Priyanto, U. dan Bakri, SK. , 2002, "Peranan Gas Batubara Sebagai Sumberdaya Energi di Indonesia pada Abad 21", Prosiding SNTI XI Paradigma Baru Energi di Era Pasar Bebas, 22-23 Oktober 2002
 - [5] Sofianos, AC. and Scurrel, M.S., 1991, "Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether over Bifunctional Catalytic Systems", Ind. Eng. Chem. Res. 30, 2372-2378
 - [6] Takeguchi, T., Yanagisawa, K. Inui, T. and Inoue, M., 2000, "Effect of the Property of Acid Upon Syngas-to-Dimethyl Ether Conversion on the Hybrid Catalysts of Cu-Zn-Ga and Solid Acids", Applied Catalysis A: General, 192, 201-209
 - [7] Adachi, Y., Komoto, M., Watanabe, I., Ohno, Y. and Fujimoto, K. 2000. "Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis." Fuel 79, 229-234.
-