FORMULASI KATALIS BIFUNGSIONAL SINTESA DME SATU TAHAP

Formulation of Dual Catalyst in Direct Synthesis of Dme

Ade Syafrinaldy dan Zulaicha Dwi Hastuti

Pusat Teknologi Sumberdaya Energi dan Industri Kimia (PTSEIK)

Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT)

Gedung 625 Kawasan PUSPIPTK Serpong - Tangerang Selatan 15314

Email: ade.syafrinaldy@bppt.go.id; zulaicha.dwi@bppt.go.id

Diterima: 17 Oktober 2017; Diperiksa: 13 Nopember 2017; Revisi: 24 Nopember 2017; Disetujui: 11 Desember 2017

Abstract

This research is aiming to formulate the most appropriate catalyst which is expected to be able to direct the reaction to form Dimethyl Ether (DME) in direct synthesis process using dual catalyst. It is commonly known that DME can be formulated from synthetic gasses reaction, H₂ and CO. The process might be gone through indirect synthesis, methanol synthesis and dehydration, or direct synthesis in which both reactions take place in one reactor. Both processes, indirect or direct synthesis, each would be needed the right catalyst. Dual catalyst is prepared by mixing physically methanol synthesis catalyst and methanol dehydration to form DME. As methanol dehydration catalyst, we make use of HZSM-5 with Si/Al ratio of 25 and 90. This HZSM-5 is firstly calcined for 6 hours at 500°C. The temperature is raised to 500°C from ambient with pace of 5°C/min. The methanol synthesis catalyst is based on CuZnAl, made by coprecipitation method from Cu(NO₃)₂·3H₂O; Zn(NO₃)₂·4H₂O and Al(NO₃)₃·9H₂O. The catalyst was then calcined at 350 °C for 6 hours, then reduced by hydrogen 10 ml / minute and nitrogen 90 ml / min at 240 °C, atmospheric pressure for 10 hours to remove the O component in the catalyst. The catalyst that has been prepared is CuZnAl with a ratio of 4: 3: 1; 5: 3: 1 and 6: 3: 1. The ratio of the two catalysts is 2: 1 for Cu / Zn / Al₂O₃: HZSM-5. The catalytic activity test is carried out using a continuous tubular fixed-bed microactivity reactor. The reaction is carried out at a pressure between 3 - 4 MPa and a temperature in the range of 200 - 300 °C. The flow rate of the reactant gas is controlled by a mass flow controller, with a mass of 1 g of catalyst. Through the catalytic activity test, the best methanol synthesis was given by CuZnAl catalyst with a 5: 3: 1 molar ratio, which resulted in a CO conversion of 19.66% greater than the commercial catalyst of CZA-Sudchemie of 15.62%. As for dehydration of methanol, the best result was given by Sudchemie-ZSM-5 catalyst with Si / Al 25 ratio resulting in higher DME concentration (0.90%) than Si / Al 90 ratio (0.45%).

Keywords: direct synthesis, methanol synthesis, methanol dehydration, dual catalyst, CO conversion

Abstrak

Kegiatan pengujian ini dimaksudkan untuk memformulasikan katalis yang tepat, yang mampu mengarahkan reaksi ke arah produk Dimethyl Ether (DME) dalam proses produksi satu tahap menggunakan katalis bifungsional. Sebagaimana diketahui DME dapat dibentuk dari gas sintesis H₂ dan CO yang dihasilkan dari gasifikasi berbagai jenis bahan baku seperti batubara dan biomassa ataupun gas alam. Proses produksi DME dapat melalui jalur dua tahap (indirect synthesis), sintesa metanol dan dehidrasi metanol, serta jalur satu tahap (direct synthesis) yang menyatukan kedua reaksi dalam satu reaktor. Kedua jalur proses produksi tersebut memerlukan katalis yang tepat. Katalis bifungsional (dual catalyst) dipreparasi dengan mencampur secara fisik katalis sintesa metanol dan katalis dehidrasi metanol untuk membentuk DME. Katalis dehidrasi metanol yang digunakan adalah HZSM-5 dengan rasio Si/Al sebesar 25 dan 90. HZSM-5 ini dikalsinasi terlebih dahulu pada suhu 500°C selama 6 jam. Temperatur naik ke 500°C dari suhu lingkungan dengan laju 5°C/min. Katalis untuk sintesa metanol dari syngas yang berbasis CuZnAl dibuat dengan metode kopresipitasi dari bahan-bahan Cu(NO₃)₂·3H₂O; Zn(NO₃)₂·4H₂O dan Al(NO₃)₃·9H₂O. Katalis kemudian dikalsinasi pada suhu 350°C selama 6 jam, kemudian direduksi dengan mengalirkan hidrogen 10 ml/menit dan nitrogen 90 ml/menit pada suhu 240°C, tekanan atmosferik selama 10 jam untuk menghilangkan komponen O dalam katalis. Katalis yang telah dibuat adalah CuZnAl dengan rasio 4:3:1; 5:3:1 dan 6:3:1. Rasio kedua katalis adalah sebesar 2:1 untuk Cu/Zn/Al₂O₃:HZSM-5. Uji aktivitas katalitik dilaksanakan menggunakan microactivity reactor fixed-bed tubular kontinyu. Reaksi dilakukan pada tekanan antara 3 – 4 MPa dan suhu di kisaran 200 – 300°C. Laju aliran dari gas reaktan dikendalikan oleh pengontrol aliran massa, dengan massa katalis 1 gram. Melalui uji aktivitas katalitik, sintesa metanol terbaik diberikan oleh katalis CuZnAl dengan rasio molar 5:3:1, yang menghasilkan konversi

CO sebesar 19,66% lebih besar daripada katalis komersial CZA-Sudchemie sebesar 15,62%. Sedangkan untuk dehidrasi methanol, hasil terbaik diberikan oleh katalis Sudchemie-ZSM-5 dengan rasio Si/Al 25 yang menghasilkan konsentrasi DME lebih tinggi (0,90%) dibanding dengan rasio Si/Al 90 (0,45%).

Kata kunci: *Dimethyl Ether, direct synthesis*, sintesa methanol, katalis bifungsional, konversi CO

1. PENDAHULUAN

Penggunaan DME sebagai bahan bakar telah diaplikasikan di banyak negara, di antaranya Jepang, Cina, Korea, dan Swedia. Cina bahkan telah menggunakan DME dalam skala besar untuk memenuhi kebutuhan domestik negaranya yang telah digunakan di 6 propinsi, khususnya sebagai substitusi LPG dan bahan bakar mobil.

Di Indonesia sendiri, DME adalah produk impor dan digunakan hanya sebatas sebagai gas pendorong (*propellant*) atau campuran cat. DME juga dapat digunakan sebagai refrigeran pengganti chloro fluoro carbons (CFC) dan menjadi intermediate untuk berbagai jenis produk bahan kimia di antaranya dimetil sulfat, metil asetat dan olefin ringan.

Hal menarik dari DME yang perlu dikembangkan adalah DME sebagai bahan bakar, baik sebagai pengganti LPG maupun sebagai bahan bakar pada mesin diesel (Park, S.H., Lee, C.K., 2014). Sebagai bahan bakar pada mesin diesel ini dikarenakan DME memiliki nilai cetana tinggi dan emisi hasil pembakaran yang rendah, terutama partikulat (Dodgar, F., et.al., 2016; Thomas, G., et.al., 2014).

DME diproduksi dari syngas, hydrogen dan CO dengan rasio tertentu. Proses produksi DME dapat terjadi melalui jalur dua tahap (*indirect synthesis*) dan jalur satu tahap (*direct synthesis*). Proses komersial pada saat ini banyak menggunakan *indirect synthesis* yang terdiri dari tahap sintesa metanol dan tahap dehidrasi metanol yang berlangsung dalam reaktor yang berbeda. Di sisi lain, sintesa methanol dibatasi oleh kesetimbangan termodinamika dan memerlukan tekanan tinggi dan aliran recycle yang tinggi (Dodgar, F., et.al., 2016). Sedangkan proses *direct*, reaksi sintesa methanol dan dehidrasi methanol terjadi dalam satu reaktor sehingga proses *direct* dianggap sebagai proses yang lebih efisien karena konversi syngas yang lebih tinggi dan desain reaktor yang sederhana (Thomas, G., et.al., 2014; Garcia-Trenco, A., Martinez, A., 2012).

Kunci utama sintesa methanol secara *direct* ini adalah hidrogenasi CO dan CO menjadi methanol dan dehidrasi methanol menjadi DME serta reaksi water gas shift (WGS) sebagaimana reaksi di bawah ini:

Tantangan besar dalam proses *direct synthesis* ini adalah pengembangan katalis yang memiliki

aktivitas yang tinggi dan stabil. Katalis ini harus memiliki 2 komponen yaitu komponen sintesa metanol dan komponen dehidrasi metanol. Sintesa methanol melibatkan katalis berbasis Cu-ZnO dan dehidrasi methanol menggunakan katalis berbasis zeolite dan alumina.

Ada 2 jenis sistem katalis yang dapat digunakan, yaitu sistem katalis hibrida atau *dual catalyst*, yang merupakan campuran fisik dari katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol, dan sistem katalis bifungsional, dimana kedua fungsi katalis berada dalam satu katalis tunggal.

Dual catalyst yang telah diuji coba hingga tahap *pilot plant* adalah campuran fisik dari katalis sintesa metanol komersial (Cu/ZnO/Al₂O₃) dan γ -Al₂O₃ pada suhu 250-280°C dan tekanan 50-100 bar. Hasil yang didapat masih kurang memuaskan, dimana JFE mendapatkan konversi CO dan selektivitas DME berturut-turut sebesar 40% dan 90%, sedangkan Air Products berturut-turut sebesar 22% dan 40-90%. Hasil yang kurang baik tersebut diduga disebabkan karena belum optimalnya fungsi site aktif dehidrasi metanol. Sebagaimana diketahui bahwa γ -Al₂O₃ menghendaki suhu operasi yang lebih tinggi agar dapat bekerja optimal. Untuk itu diperlukan modifikasi atau bahkan penggantian jenis katalis dehidrasi metanol agar dapat bekerja optimal pada kondisi operasi *direct process* untuk sintesis DME.

Secara teoritis, aktivitas katalis pada sintesis DME, yang salah satunya ditandai dengan nilai konversi karbon monoksida, tidak bergantung kepada laju dehidrasi metanol, melainkan dikendalikan oleh laju sintesis metanol (Jiang, S., et.al., 2004). Sedangkan selektivitas dari DME bergantung kepada sisi asam dari katalis dehidrasi methanol (Xia, J. Mao, et.al., 2004). Sehingga dapat disimpulkan bahwa kebutuhan komponen fungsi sintesa metanol akan lebih banyak. Hal ini sejalan dengan Hadipour et.al yang menyatakan bahwa komposisi katalis sintesis metanol dibanding katalis dehidrasi metanol terbaik adalah komposisi 2:1 karena aktivitas dan selektivitas dari dimetil eter memiliki nilai yang lebih tinggi. Dalam penelitiannya Hadipour menggunakan katalis sintesis metanol CuO-ZnO-Al₂O₃ dan katalis dehidrasi metanol γ -Al₂O₃ (Hadipour, A., and Sohrabi, M., 2007).

Dari jenis material padatan asam untuk komponen fungsi dehidrasi metanol, Xu et al. melaporkan bahwa HZSM-5 adalah jenis yang paling aktif. Namun, puncak-puncak asam kuat dalam zeolit HZSM-5 diketahui akan mendorong pembentukan produk sekunder seperti hidrokarbon. Mao et al. (2010). juga melaporkan bahwa puncak-puncak asam kuat pada katalis

padatan asam akan merusak selektivitas DME dengan adanya reaksi pembentukan air pada dari metanol dan DME yang selanjutnya mengarah pada produksi CO₂ dan H₂. Dengan demikian, diperlukan modifikasi HZSM-5 untuk meningkatkan selektivitasnya terhadap pembentukan DME. Modifikasi dapat dilakukan menggunakan oksida alkali seperti CaO, MgO atau ZnO (Qing-Li, X., et.al. 2008).

Sedangkan dari segi harga, katalis γ -Al₂O₃ lebih murah dengan pembentukan produk samping yang lebih sedikit. Namun γ -Al₂O₃ memiliki kelemahan dalam hal suhu dehidrasi yang berada di atas suhu optimal sintesa metanol. Pada suhu dehidrasi yang tinggi ini, katalis berbasis Cu akan terdeaktivasi dan menyebabkan penurunan aktivitas overall katalis bifungsional. Suhu yang tinggi ini dapat disebabkan keasaman γ -Al₂O₃ yang dinilai kurang mencukupi untuk reaksi dehidrasi metanol, untuk itu γ -Al₂O₃ dapat dimodifikasi sehingga dapat menyesuaikan dengan suhu optimum komponen katalis berbasis Cu untuk sintesa metanol. Modifikasi γ -Al₂O₃ dilakukan diantaranya menggunakan borat, silika atau fosfor. Fluorinasi diklaim merupakan metode yang efektif untuk meningkatkan kekuatan alumina (Xia, J., et.al., (2004).

Untuk itu, dalam penelitian ini akan dilakukan studi pengembangan katalis bifungsional berbasis Cu-Zn alumina dan HZSM dengan memformulasi katalis yang tepat yang dapat mengkonversi syngas dan mengarahkan reaksi ke arah produk Dimethyl Ether (DME).

2. BAHAN DAN METODE

Untuk melaksanakan kegiatan pengujian seperti yang tercantum pada ruang lingkup kegiatan, maka tahap-tahap kegiatan disusun sebagai berikut:

2.1. Preparasi Katalis Sintesa Metanol Cu/Zn/ γ -Al₂O₃

Katalis untuk sintesa methanol dari syngas yang berbasis CuZnAl dibuat dengan metode kopresipitasi. bahan-bahan Cu(NO₃)₂·3H₂O; Zn(NO₃)₂·4H₂O dan Al(NO₃)₃·9H₂O dicampur dengan konsentrasi total 1 M dan Na₂CO₃ 1 M diteteskan secara simultan ke dalam *beaker glass* yang mengandung air demin selama 30 menit, pH dijaga tetap dan pada suhu 70°C diaduk dengan *magnetic stirrer*. Setelah itu endapan disaring dan dicuci dengan air pada 80°C. Kemudian ditambahkan ke dalam suspensi γ -Al₂O₃. Campuran diaduk, disaring, dan dikeringkan pada suhu 80°C selama 12 jam.

Katalis kemudian dikalsinasi pada suhu 350°C selama 6 jam, kemudian direduksi dengan mengalirkan gas H₂ 10 ml/menit dan N₂ 90 ml/menit pada suhu 240°C, tekanan atmosferik selama 10 jam untuk menghilangkan komponen O dalam katalis. Katalis yang akan dibuat adalah CuZnAl dengan rasio 4:3:1; 5:3:1 dan 6:3:1.

2.2. Preparasi katalis untuk dehidrasi methanol

Katalis yang digunakan untuk dehidrasi methanol menjadi DME adalah katalis HZSM-5 dengan rasio Si/Al 25 dan 90. HZSM-5 ini dikalsinasi terlebih dahulu pada suhu 500°C selama 6 jam. Temperatur naik ke 500°C dari suhu lingkungan dengan laju 5°C/min.

2.3. Preparasi katalis bifungsional sintesa DME

Katalis bifungsional (*dual catalyst*) dipreparasi dengan mencampur secara fisik katalis sintesa metanol dan katalis dehidrasi metanol pembentuk DME. Rasio kedua katalis adalah sebesar 2:1 untuk Cu/Zn/Al₂O₃:HZSM-5.

2.4. Uji aktivitas katalitik

Uji aktivitas katalitik dilaksanakan dengan menggunakan *microactivity reactor fixed-bed* tubular kontinyu.

Sebelum diuji aktivitas katalitiknya dalam reaktor, katalis direduksi secara in situ di dalam reaktor menggunakan: (a) arus H₂ diluted dalam N₂ (10%) pada 200°C selama 14 jam dan (b) arus H₂ diluted dalam N₂ (20%) pada 300°C selama 1 jam.

Reaksi dilakukan pada tekanan antara 3 – 4 MPa dan suhu di kisaran 200 – 300°C. Laju aliran dari gas reaktan dikendalikan oleh pengontrol aliran massa, dengan massa katalis 1 gram.

Umpa reaktan berupa syngas diperoleh dari campuran gas CO dan H₂ dengan rasio mol 1:2 dengan laju alir tertentu. Arus gas produk keluar dari reaktor dilewatkan suatu separator cair/cair/gas dimana produk samping berupa cairan yang mungkin terbentuk dapat dipisahkan dari arus gas.

2.5. Analisa Gas Produk Menggunakan Gas Chromatography

Reaktan dan produk gas dianalisa menggunakan Gas Chromatography dengan menggunakan metode TCD dan FID. Pada TCD, kolom yang digunakan dioctyl phtalat, sedangkan FID menggunakan kolom molecular sieve 5A.

Analisa produk hasil pengujian DME dari syngas menggunakan Gas Chromatograph Shimadzu 2014. Untuk mengetahui nilai konversi analisa dilakukan dengan GC-TCD terhadap reaktan (sampel syngas terutama CO sebelum bereaksi), dan juga sampel produk yang diambil tiap batch selama sekian jam.

Dari perbandingan luas area antara CO reaktan dan CO produk maka CO yang terkonversi dapat ditetapkan. Sedangkan untuk mengetahui yield produk dan selektivitas DME terhadap produk lain yang terbentuk dilakukan analisa menggunakan GC-FID. Melalui perbandingan area antara standard dan produk dapat diketahui konsentrasi DME

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Katalis yang digunakan untuk pembuatan DME satu tahap ini pada dasarnya terdiri dari dua katalis, yakni methanol sintesis dan dehidrasi methanol menjadi DME. Katalis untuk sintesa

Gambar 1. Proses Preparasi Katalis Cu/Zn/ γ -Al₂O₃ dengan Metode Kopresipitasi Sedimentasi

methanol yang digunakan adalah katalis berbasis CuZnAl dan katalis komersial dari Sud Chemie. Sedangkan katalis untuk dehidrasi methanol menjadi DME menggunakan katalis berbasis zeolit HZSM-5. Untuk memproduksi DME melalui proses satu tahap dari bahan baku syngas, maka digunakan kedua jenis katalis tersebut di atas. Penggunaan dua jenis katalis tersebut dapat dengan pencampuran kedua jenis katalis tersebut sehingga menjadi bentuk *pellet* atau menggunakannya dengan membuat lapisan layer atas dan bawah.

Gambar 2. Katalis Hasil Kalsinasi

3.1. Pengujian Aktivitas Katalis pada *Fixed-bed Reactor*

Sebelum dilakukan pengujian aktivitas katalis, maka hal yang perlu diperhatikan adalah pengaturan flow umpan hidrogen dan karbon monoksida dengan konsentrasi umpan. Optimasi reaktan ini dengan mengatur flow umpan hidrogen dan karbon dioksida kemudian umpan dianalisa menggunakan Gas Chromatography (GC). Hasilnya ditunjukkan pada gambar di bawah ini.

Gambar 3. Optimasi reaktan

Pengukuran flow reaktan tersebut didasarkan pada basis flow reaktan 15 ml/menit. Dari grafik di atas, dapat dihitung bahwa untuk mendapatkan rasio konsentrasi H₂/CO sebesar 1:1, maka flow rate H₂/CO diatur pada rasio 1,5. Dalam pengujian aktivitas katalis ini, rasio konsentrasi H₂/CO sebesar 1:1 sehingga flow karbon monoksida diatur pada aliran 15 ml/menit, sedangkan aliran hidrogen diatur pada 22,57 ml/menit. Pada saat operasi reaksi pada reactor fixed bed, semua parameter baik suhu, tekanan, aliran umpan dipantau, baik pada operasi reduksi katalis maupun reaksi sintesa.

Reaksi dijalankan pada 270°C; tekanan 20 bar selama 270 menit dengan memasukkan H₂ sebesar 30 ml/menit dan CO sebesar 15 ml/menit.

3.2. Pengaruh Rasio Cu:zn:al dalam Katalis Sintesa Metanol

Dari hasil pengujian aktivitas katalitik katalis sintesa metanol yang telah dipreparasi, didapatkan hasil sebagai berikut.

Tabel 1. Hasil uji aktivitas katalitik katalis sintesa metanol. Pengujian dilakukan pada tekanan 20 bar dan suhu 270°C

Katalis	Rasio Molar	Area peak metanol	Konversi CO (%)
CZA 1	4:3:1 (C:Z/CZ:A)	213.854.328	16,25%
CZA 2	5:3:1 (C:Z/CZ:A)	221.847.309	19,66%
CZA 3	6:3:1 (C:Z/CZ:A)	127.198.611	13,98%

Dari hasil uji aktivitas katalitik dapat diketahui bahwa katalis yang memberikan hasil yang optimal adalah katalis dengan rasio molar Cu:Zn:Al sebesar 5:3:1, yang menghasilkan konversi CO dan produk metanol dalam jumlah paling besar di antara katalis yang lain.

(Rase, et al., 2000).

Secara teoritis, peran Cu dalam katalis adalah sebagai puncak aktif terjadinya reaksi hidrogenasi CO membentuk metanol. Cu berperan dalam

adsorpsi disosiatif H₂, sedangkan CuO berperan dalam adsorpsi CO₂ dimana selanjutnya CO₂-teradsorp dan H-teradsorp akan bereaksi membentuk metanol. Hal ini sejalan dengan mekanisme reaksi yang diusulkan oleh Rase sebagai ditunjukkan pada Gambar 4.

Zn berperan sebagai co-promotor yang akan meningkatkan stabilitas katalis sehingga memperpanjang lifetime dari katalis. Zn dalam bentuk oksidanya yaitu ZnO bekerja dengan cara sebagai berikut:

- Mencegah aglomerasi Cu.
- Bereaksi dengan cepat terhadap racun Cu seperti senyawa sulfur dan klorin.
- Menetralkan keasaman alumina yang akan menyebabkan terbentuknya produk samping.

Sedangkan alumina (Al₂O₃) berperan sebagai penyangga (support) yang berfungsi untuk menyediakan struktur yang diperlukan oleh katalis, di antaranya adalah menyediakan luas permukaan yang luas sebagai tempat terdispersinya katalis. Di samping itu, Al₂O₃ juga berperan dalam meningkatkan stabilitas katalis dimana Al₂O₃ akan memisahkan kristal-kristal Cu sehingga menghindari sintering.

Setiap komponen yang ada dalam katalis memiliki peranan penting, baik itu puncak aktif, co-promotor maupun penyangga. Dan untuk itu, diperlukan suatu komposisi yang tepat dari ketiga komponen tersebut agar katalis dapat bekerja dengan optimal. Dari hasil pengujian, dengan menggunakan metode preparasi katalis yang disebutkan sebelumnya, didapat hasil bahwa rasio Cu:Zn:Al yang optimal untuk sintesa metanol adalah 5:3:1.

Hasil yang lebih detail mengenai yield dan selektivitas produk metanol belum dapat ditampilkan secara kuantitatif karena keterbatasan bahan standar pengujian. Namun sebagai perbandingan awal, area peak metanol yang diperoleh dari katalis dapat dibandingkan dengan area peak metanol yang diperoleh dari katalis komersial.

Jika dibandingkan dengan hasil uji aktivitas katalitik pada kondisi yang sama untuk katalis sintesa metanol komersial dari Sud Chemie, didapatkan bahwa konversi yang didapat oleh katalis CZA 2 lebih baik daripada katalis komersial Sud Chemie, dengan besaran area peak metanol yang hampir sama.

Tabel 2. Hasil uji aktivitas katalitik katalis sintesa metanol komersial. Pengujian dilakukan pada tekanan 20 bar dan suhu 270°C

Katalis	Rasio Molar	Area peak metanol	Konversi CO (%)
CZA Sudchemie	42% CuO, 47% ZnO, dan 10% Al ₂ O ₃	223.010.442	15,62%

Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa dari segi aktivitas katalitiknya, performa katalis sintesa metanol yang dipreparasi ini telah dapat menyamai performa katalis sintesa metanol komersial. Meski demikian, perlu dilakukan pengujian katalis lebih lanjut untuk mendapatkan hasil yang lebih akurat, dimana selain terkait aktivitas katalis, juga diperlukan selektivitas katalis yang memuaskan serta stabilitas katalis terhadap deaktivasi selama kurun waktu tertentu penggunaannya.

3.3. Pengaruh Rasio Si/al dalam Katalis HZSM-5 sebagai Katalis Dehidrasi Metanol

Secara teori, konversi metanol membentuk DME akan naik seiring dengan kenaikan jumlah keseluruhan puncak asam pada katalis. Namun, selektivitas katalis akan tergantung pada jenis puncak asam yang ada. Secara umum, reaksi dehidrasi memerlukan puncak asam dengan kekuatan medium (moderat) dan kondisi operasi yang mild. Katalis dehidrasi yang paling baik adalah katalis yang memiliki puncak asam moderat dalam jumlah besar. Namun tingkat keasaman yang tinggi cenderung membentuk hidrokarbon sebagai produk samping (Vishwanathan, V., et.al., 2004).

HZSM5 memiliki kedua macam puncak asam Lewis dan Brönsted, namun dengan puncak asam kuat Brönsted lebih dominan. Kinerja katalis dehidrasi methanol ini dikorelasikan dengan konsentrasi asam Brönsted (Cai, M., et.al., 2016). Keberadaan air akan memberikan efek negatif pada aktivitas katalitiknya, namun tidak seburuk pada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Hal ini disebabkan karena air kurang memberikan pengaruh pada puncak asam Brönsted. Secara alami, H-ZSM-5 sendiri bersifat hidrofobik. Untuk meningkatkan stabilitas katalis HZSM-5, di antaranya dapat dilakukan dengan menghilangkan extra-framework aluminium dimana terdapat puncak asam Lewis.

Namun, keberadaan puncak asam kuat Brönsted mempunyai dampak negatif terkait dengan kecenderungannya untuk menghasilkan produk samping berupa hidrokarbon dan bahkan coke (Vishwanathan, V., et.al., 2004; Cai, M., et.al., 2016). Oleh karena itu, HZSM-5 murni memiliki aktivitas inisial yang sangat tinggi namun laju deaktivasinya juga sangat tinggi. *Selective poisoning* puncak asam kuat Brönsted menggunakan Na atau NH_3 pada zeolit akan secara signifikan menurunkan keasaman total pada permukaan zeolit serta menurunkan kekuatan puncak asam kuat sehingga selektivitas DME akan meningkat dengan menghambat pembentukan hidrokarbon (Mao, D., et.al., 2010). Hasil percobaan yang telah dilakukan ditunjukkan pada Tabel 3.

Hasil analisa GC menunjukkan bahwa konsentrasi tertinggi diperoleh pada penggunaan katalis Sudchemie-ZSM-5 dengan perbandingan Si/Al 25 yaitu sebesar 0.90%. Nilai selektivitas DME terhadap produk lain yang terbentuk diperoleh berdasarkan nilai normalisasi area diperoleh selektivitas sebesar 25% produk samping yang terbentuk antara lain methanol,

methane dan CO_2 . Sedangkan nilai konversi yang diperoleh pada katalis ini lebih rendah dibandingkan katalis Sudchemie-ZSM 5 dengan Si/Al 90. Rasio Si/Al yang tinggi menghasilkan selektivitas DME yang rendah pada suhu tinggi. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian dari Migliori et al., (2014) menunjukkan bahwa konversi meningkat dengan meningkatnya rasio Al/Si.

Tabel 3. Jenis Katalis dalam Reaksi dan Konsentrasi DME yang diperoleh

Katalis	Rasio Si/Al	P (Bar)	T (°C)	Konversi CO(%)	Selektivitas DME	Konsentrasi DME
SudChemie /ZSM 5	90	30	270	13%	15.57%	0.45%
SudChemie /ZSM 5	25	30	270	9%	25.84%	0.90%

Di antara berbagai jenis zeolit, H-ZSM-5 dengan rentang rasio Si/Al = 15-25 menunjukkan aktivitas dan stabilitas yang lebih baik dari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dan dilaporkan sebagai katalis yang paling menjanjikan untuk pembuatan DME dari syngas (Vishwanathan, V., et.al., 2004).

Jika dibandingkan dengan kinerja $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H-ZSM-5 memiliki performa yang lebih baik dalam hal dehidrasi metanol menjadi DME sebagaimana dilaporkan oleh Vishwanathan et.al sebagai berikut.

Gambar 6. Perbandingan kinerja H-ZSM-5(A) dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B) pada percobaan sintesis DME dari metanol fase uap menggunakan reaktor fixed bed pada kondisi operasi yang sama

Pengujian katalis ini masih memerlukan penyempurnaan karena banyaknya variabel yang belum diuji sehingga hasilnya tidak dapat dibandingkan secara kuantitatif. Di antaranya adalah penggunaan katalis sintesa metanol CZA2 yang belum diujikan sebagai komponen dual catalyst sintesa DME. Selain itu juga diperlukan pengujian dengan menggunakan katalis komersial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebagai komponen asam dual catalyst

sintesa DME, sebagai pembanding keefektifan H-ZSM-5.

Selain itu, kelemahan H-ZSM-5 terletak pada puncak asam kuat yang dimilikinya, yang memicu reaksi lebih lanjut dari produk DME membentuk produk samping berupa hidrokarbon dan bahkan coke (Mao, D., et.al., 2010). Keberadaan coke ini akan menyebabkan deaktivasi katalis. Oleh karena itu, H-ZSM-5 dimodifikasi dengan menggunakan penambahan Na. Na sebagai co-promotor akan menurunkan keasaman total pada permukaan katalis dan secara selektif menurunkan jumlah puncak asam kuat pada H-ZSM-5 sehingga puncak asam yang ada akan didominasi oleh puncak asam moderat. Hal ini selain meningkatkan stabilitas katalis, juga akan meningkatkan selektivitas katalis.

Pada zeolit, rasio Si/Al hanya mempengaruhi selektivitas pembentukan DME, namun jenis kation akan mempengaruhi aktivitas katalis secara keseluruhan (konversi dan selektivitas). Oleh karena itu, jenis kation menjadi parameter yang lebih penting dibandingkan rasio Si/Al. Urutan keaktifan kation adalah $\text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+$. Keaktifan ini terkait dengan sifat keasaman dari kation.

4. KESIMPULAN

Katalis yang digunakan untuk pembuatan DME satu tahap ini pada dasarnya terdiri dari dua katalis, yakni methanol sintesis dan dehidrasi methanol menjadi DME.

Katalis untuk sintesa methanol yang digunakan adalah katalis berbasis CuZnAl dengan rasio 4:3:1; 5:3:1 dan 6:3:1. dan katalis komersial dari Sud Chemie. Katalis yang digunakan untuk dehidrasi methanol menjadi DME adalah katalis HZSM-5 dengan rasio Si/Al 25 dan 90.

Katalis yang memberikan hasil yang optimal adalah katalis dengan rasio molar Cu:Zn:Al 5:3:1, yang menghasilkan konversi CO sebesar 19,66% lebih besar daripada katalis komersial CZA-Sudchemie sebesar 15,62%.

Penggunaan katalis Sudchemie-ZSM-5 dengan rasio Si/Al 25 menghasilkan konsentrasi DME lebih tinggi (0,90%) dibanding dengan rasio Si/Al 90 (0,45%).

Pengujian katalis ini masih memerlukan penyempurnaan karena banyaknya variabel yang belum diuji sehingga hasilnya tidak dapat dibandingkan secara kuantitatif. Di antaranya adalah penggunaan katalis sintesa metanol CZA 2 yang belum diujikan sebagai komponen dual catalyst sintesa DME. Selain itu juga diperlukan pengujian dengan menggunakan katalis komersial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebagai komponen asam dual catalyst sintesa DME, sebagai pembanding keefektifan H-ZSM-5.

Kelemahan H-ZSM-5 terletak pada puncak asam kuat yang dimilikinya, yang memicu reaksi lebih lanjut dari produk DME membentuk produk samping berupa hidrokarbon, dan bahkan coke. Keberadaan coke ini akan menyebabkan

deaktivasi katalis. Oleh karena itu, H-ZSM-5 dimodifikasi dengan menggunakan penambahan Na. Na sebagai co-promotor akan menurunkan keasaman total pada permukaan katalis dan secara selektif menurunkan jumlah puncak asam kuat pada H-ZSM-5 sehingga puncak asam yang ada akan didominasi oleh puncak asam moderat. Hal ini selain meningkatkan stabilitas katalis, juga akan meningkatkan selektivitas katalis.

Pada zeolit, rasio Si/Al hanya mempengaruhi selektivitas pembentukan DME, namun jenis kation akan mempengaruhi aktivitas katalis secara keseluruhan (konversi dan selektivitas). Oleh karena itu, jenis kation menjadi parameter yang lebih penting dibandingkan rasio Si/Al. Urutan keaktifan kation adalah $\text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+$. Keaktifan ini terkait dengan sifat keasaman dari kation.

DAFTAR PUSTAKA

- Cai, M., Palcic, A., Subramanian, V., Moldovan, S., Ersen, O., Vatchev, V., Ordonsky, V.V., Khodakov, A.Y., (2016). Direct dimethyl ether synthesis from syngas on copper-zeolite hybrid catalysts with a wide range of zeolite particle sizes, *Journal of Catalysis* 338 227–238
- Dodgar, F., Myrstad, R., Pfeifer, P., Holmen, A., Venvik, H.J., (2016). *Direct Diethyle Ether Synthesis from Synthesis Gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction*, *Catalysis Today* 270 76-84
- Garcia-Trenco, A., Martinez, A., (2012). *Direct Synthesis of DME From Syngas on Hybrid CuZnAl/ZSM-5 Catalysts: New insights into the role of zeolite acidity*, *Applied Catalysis A: General* 411–412 170– 179
- Hadipour, A., Sohrabi, M., (2007). *Kinetic Parameters and Dynamic Modeling of A Reactor for Direct Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether*, *J. Ind. Eng. Chem.*, **Vol. 13**, No. 4, 558-565
- Jiang, S., Hwang, J.S., Jin, T., Cai, T., Cho, W., Baek, Y.S., Park, S.E., (2004). *Dehydration Of Methanol to Dimethyl Ether Over ZSM-5 Zeolite*, *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 25, No. 2
- Mao, D., Xia, J., Zhang, B., Lu, G., (2010). Highly efficient synthesis of dimethyl ether from syngas over the admixed catalyst of CuO–ZnO–Al₂O₃ and antimony oxide modified HZSM-5 zeolite, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 1134–1139
- Migliori, M., Aloise, A., Giordano, G., (2014). *Methanol to Dimethylether on H-MFI Catalyst: The Influence of The Si/Al Ratio on Kinetic Parameters*, *Catalysis Today* 227 138–143
- Park, S.H., Lee, C.K., (2014). *Applicability Of Dimethyl Ether (DME) In A Compression Ignition Engine as An Alternative Fuel*, *Energy conversion and management* 86 848-863
- Qing-Li, X., Ting-Chn, L., Yong-Jie, Y., (2008). *Effects of Cao-Modified Zeolite on One-Step Synthesis of Dimethyl Ether*, *Fuel Chem Technol*, 36(2), 176-180
- Rase, H.R., (2000). *Handbook Of Commercial Catalysts, Heterogeneous Catalysts*, CRC Press
- Thomas, G., Feng, B., Veeraragavan, A., Cleary, M.J., Drinnan, N., (2014). *Emissions from DME Combustion in Diesel Engines and Their Implications on Meeting Future Emission Norms: A review*, *Fuel Processing Technology* 119 (2014) 286-304
- Vishwanathan, V., Jun, K.W., Kim, J.W., Roh, H.S., (2004). *Vapour Phase Dehydration of Crude Methanol to Dimethyl*

Ether Over Na-Modified H-ZSM-5 Catalysts, Applied Catalysis A: General 276 251–255

Xia, J. Mao, D., Zhang, B., Chen, Q., Tang, Y., (2004). *One-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas With Fe-Modified Zeolite ZSM-5 as Dehydration Catalyst*, Catalysis Letters Vol. 98, No. 4, December 2004.

Xia, J., Mao, D., Xu, N., Chen, Q., Zhang, Y., Tang, Y., (2004). *An Effective Catalyst for Syngas-to-Dimethyl Ether Process with Steamed Zeolite HMCM-49 as Dehydration Component*, Chemistry Letters Vol.33, No.11