

PENGARUH *LOADING* METAL DALAM KATALIS Cu-Zn-Al/ γ -Al₂O₃ TERHADAP KONVERSI PADA HIDROGENASI KARBON MONOKSIDA MENJADI DIMETHYL ETHER

S. Lourentius, A. Roesyadi dan Mahfud^{*)}

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari unjuk kerja dua katalis Cu-Zn-Al/ γ -Al₂O₃ untuk hidrogenasi karbon monoksida menjadi DME. Metal-metal dengan "coprecipitating sedimentation method", dilanjutkan penyaringan. Endapannya dikeringkan pada 120 °C, kemudian dikalsinasi pada 350 °C dan direduksi dengan hydrogen pada 230 °C. Selanjutnya, katalis dianalisis dengan instrument X-Ray Diffraction (XRD) dan Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICPS). Katalis Cu-Zn-Al/ γ -Al₂O₃ memiliki loading Cu=8,11%, Zn=1,98% dan Al=0,99%, sementara Cu-Zn-Al/ γ -Al₂O₃ memiliki loading 11% Cu, 1,74% Zn dan 2,0% Al. Hidrogenasi karbon monoksida dilaksanakan dalam reaktor unggun tetap dengan diameter dalam 10 mm dan panjang 300 mm. Kondisi proses: perbandingan mol hydrogen terhadap karbon monoksida (CO) =2/1, kecepatan aliran produk 88-109 ml/menit, suhu 240-300°C; berat katalis 3 gram dan tekanan 4 MPa. Komposisi umpan dan produk reaksi dianalisis dengan Gas Chromatography. Disimpulkan bahwa kedua katalis mampu mengarahkan reaksi hidrogenasi karbon monoksida menjadi DME dan katalis (dengan loading lebih besar yaitu) Cu-Zn-Al/ γ -Al₂O₃ dengan loading Cu=11%, Zn=1,74%, dan Al=2% mempunyai unjuk kerja yang lebih baik. Kondisi proses yang lebih baik dicapai pada suhu reaktor = 260 °C, kecepatan produk 88 ml/menit dan tekanan 40 bar, dengan konversi CO=0,926 dan seletivitas DME =0,940.

Kata kunci: CO, DME, hidrogenasi; katalis; loading

Pendahuluan

Produksi minyak mentah di Indonesia pada tahun 2002 rata-rata sebesar 1,26 barel/hari atau 581,6 juta barel/tahun dan tingkat konsumsi 1,13 juta barel/hari, sehingga menghasilkan *net oil export* sebesar 130.000 barel/hari. Pada tahun berikutnya turun sekitar 8% menjadi rata-rata 1,146 juta barel/hari. Penurunan tingkat produksi tercatat telah berlangsung hampir 10 tahun, yakni turun dari tingkat produksi 1,528 juta barel/hari yang dicapai pada tahun 1993. Cadangan efektif gas alam sebesar 90,3 triliun cubic feet (tcf) dan tingkat produksi 2,48 tcf, *net gas exports* 1,28 tcf. Cadangan tertampung (*recoverable reserves*) dari batu bara yang dimiliki Indonesia sebesar 53,5 milyar ton (Mmt), dengan produksi batu bara 144 juta ton (Mmt) per tahun, dan *net coal export* 112,8 juta ton/tahun (Susanto dkk., 2004). Penurunan produksi tersebut dikarenakan sumur-sumur minyak yang sudah cukup tua. Berbagai usaha telah dilakukan untuk mengkompensasi penurunan produksi tersebut antara lain: mengeksplorasi sumur-sumur minyak yang cadangannya relatif kecil. Proyek-proyek eksplorasi tersebut misalnya: proyek minyak lepas pantai Kalimantan Timur, Natuna Barat dan Jawa Timur;

yang kesemuanya diharapkan dapat berproduksi sebelum tahun 2004. Akan tetapi dengan selesainya proyek-proyek minyak tersebut, tidak akan meningkatkan produksi minyak secara nyata (signifikan). Di lain pihak, konsumsi minyak bumi menunjukkan kecenderungan meningkat. Rasio cadangan terhadap produksi sumberdaya minyak bumi, gas alam dan batu bara di Indonesia ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Rasio Cadangan dan Produksi Minyak Bumi Gas Alam dan Batu Bara di Indonesia.

Sumber Energi	Cadangan	Cadangan/Produksi Tahun 2002
Minyak bumi	5 (milyar bbl)	10,1
Gas alam	92,5 (TCF)	41,6
Batu bara	5370 (juta ton)	58

Berdasarkan Tabel 1 Indonesia akan menjadi negara pengimpor minyak pada sekitar 10,1 tahun mendatang. Cadangan gas alam masih dapat dimanfaatkan selama sekitar 41,6 tahun, sedangkan cadangan batu bara selama sekitar 58 tahun. Metode pengangkutan gas alam umumnya dengan sistem

^{*)}Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Kampus ITS, Keputih, Sukolilo, Surabaya 60111
E-mail: ratno@mail.wima.ac.id

perpipaan atau dalam bentuk cair yang diangkut dengan kapal tangker. Oleh karena gas alam ditambang dalam fase gas, gas alam lebih sulit ditransportasikan daripada minyak bumi atau batu bara. Sistem perpipaan adalah salah satu pilihan model transportasi, akan tetapi penyaluran gas lewat perpipaan dari ladang gas ke konsumen adalah cukup mahal terutama jika melalui jarak yang cukup jauh. (Priyanto dan Bakri, 2002).

Hal tersebut selain tidak ekonomis juga rawan terhadap keamanan penyediaannya. Penjualan gas alam dalam fase cair (LNG=Liquified Natural Gas) seringkali lebih ekonomis dan keamanan suplainya lebih terjamin. Kendala yang dihadapi dalam pemanfaatan gas alam adalah masalah transportasi gas yang membutuhkan biaya investasi yang cukup besar. Pemanfaatan teknologi dapat meningkatkan efektivitas pemanfaatan gas alam. Pemanfaatan teknologi yaitu gas-to-liquid (GTL) yang mengkonversi gas alam menjadi gasoline dan konversi gas alam menjadi dimethyl ether dapat meningkatkan efektivitas pemanfaatan gas alam. Teknologi tersebut dapat sesuai jika diterapkan di tempat terpencil yang tidak ekonomis apabila gas alam tersebut dimanfaatkan dalam bentuk *Liquified Natural Gas* (LNG). Penelitian tentang pemanfaatan gas alam dengan mengkonversinya menjadi dimethyl ether merupakan penelitian yang sedang dikembangkan dalam 9 tahun terakhir ini. Dimethyl ether merupakan bahan bakar yang apabila dibakar, gas hasil pembakaran yang dihasilkannya bersifat lebih ramah terhadap lingkungan (Ohno, 2002). Sifat-sifat yang dimiliki dimethyl ether yang lazim disingkat dengan DME hampir sama dengan sifat-sifat yang dimiliki LPG (*Liquified Petroleum Gas*) khususnya berkaitan dengan dengan panas pembakaran 31,75 MJ/kg. Pada masa mendatang, DME diharapkan dapat mensubstitusikan minyak bumi di sektor transportasi dan rumah tangga khususnya LPG dengan harga yang cukup kompetitif, seperti dilaporkan oleh Energy Information Administration US. Government; EIA (2002) dalam Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan Harga bahan Bakar Baru dan Konvensional

Fuel	Present CIF Price*) (US Cents/Mcal)	Future CIF Price**) (US Cents/Mcal)
Crude Oil	1.89	2.1 (2005)
LNG	1.87	2.5 (2005)
LPG	3.5	High
Gas Oil	2.71	---
Gasoline	2.58	---
Methanol	3.4	---
DME	---	2.3 (2005)
GTL (Gasoline)	---	3.46
Steam Coal	0.92(\$48/ton)	1.0 (2005)

Dimethyl ether dapat juga digunakan sebagai pengganti refrigeran kelompok *chlorofluorocarbon* (CFC) yaitu *trichlorofluoromethane*, *dichlorodifluoromethane* dan *chlorotrifluoromethane*. CFC merupakan salah satu jenis senyawa, disamping senyawa-senyawa: *methylene chloride*, *1,1,1-trichloroethane*, *trichloroethylene* dan *perchloroethylene* yang dapat merusak ozon dalam lapisan stratosfer setebal 50 mil setinggi 10 mil di atas permukaan bumi (Allen and Rosselot, 1997). Jika dimethyl ether dipakai sebagai pengganti CFC untuk refrigeran, oleh karena sifat dimethyl ether yang mudah larut di dalam kabut yang terdapat dalam lapisan troposfer setebal 3,5-10 mil di atas permukaan bumi, maka senyawa tersebut tidak akan pernah mencapai lapisan ozon dalam stratosfer dan ozon terbebas dari perusakan.

Manfaat dimethyl ether lainnya adalah sebagai bahan baku untuk pembuatan senyawa hidro karbon dengan rantai yang lebih panjang misalnya methyl acetat, asam asetat, premium, gasolin dan senyawa-senyawa aromatis (Adachi dkk., 2000).

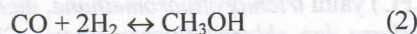
Dimethyl ether merupakan senyawa sederhana. Pada mulanya dimethyl ether ini merupakan produk samping dari sintesis metanol pada tekanan tinggi sekitar 4 MPa. Akan tetapi dengan adanya perkembangan proses sintesis metanol tersebut beralih dari tekanan tinggi ke tekanan rendah, maka dimulailah penelitian-penelitian untuk memproduksi dimethyl ether ini. Salah satu keunggulan bahan dimethyl ether ini adalah kemampuannya untuk diperbarui karena gas sintesis yaitu gas campuran yang tersusun dari karbon monoksida (CO), karbon dioksida (CO₂) dan hidrogen (H₂), dapat diproduksi dari senyawa biomassa, selain dari gas alam. Konversi metana dalam gas alam menjadi gas sintesis sudah banyak dilakukan (*proven*)(Cheng and Kung, 1994). Reaksi konversi ini merupakan reaksi oksidasi parsial metana. Reaksi ini agak eksotermis, yang berbeda dengan kondisi sangat eksotermis pada proses *steam reforming* dan berlangsung menurut persamaan reaksi berikut:



Reaksi ini dapat memproduksi syngas secara stoikiometris untuk sintesis metanol. Katalis efektif diperlukan untuk mencapai selektivitas reaksi pada suhu menengah. Peneliti dari Univeritas Oxford melaporkan tentang kondisi proses pembentukan metanol satu tahap dari syngas pada suhu 775°C (seletivitas 97% pada konversi 94%) dengan katalis *lanthanide ruthenium oxide* atau *alumina supported ruthenium*. Suhu proses tersebut berbeda jauh dengan suhu yang dipakai secara konvensional sebelumnya yaitu 1200 °C (Cheng and Kung, 1994). Karbon monoksida juga dapat diproduksi dari proses gasifikasi batu bara dengan gas karbon dioksida.

Dimethyl ether dapat dibuat melalui 2 cara yaitu 2 tahap dan 1 tahap. Reaksi pembentukan dimethyl ether 2 tahap yaitu tahap pembentukan metanol dan

kedua tahap dehidrasi metanol menurut persamaan reaksi berikut:



$\Delta H_{f600K} = -100,46$ kJ/mole dan $\Delta G_{f600K} = +45,36$ kJ/mole

Reaksi bersifat eksotermis dan mengingat nilai ΔG_{f600K} yang positif berarti reaksi (2) sukar berlangsung, oleh karenanya dilaksanakan pada suhu tinggi 200-280 °C, dan tekanan tinggi = 5-10 MPa dan katalis CuO-ZnO/Al₂O₃ (Cheng and Kung, 1994).

Reaksi dehidrasi metanol berlangsung menurut persamaan reaksi:



$\Delta H_{f600K} = -20,59$ kJ/mole dan $\Delta G_{f600K} = -10,71$ kJ/mole

Reaksi ini bersifat eksotermis dan mengingat nilai $\Delta G_{f600K} = -10,71$ kJ/mole yang negatif berarti reaksi mudah berlangsung. Xu dan kawan-kawan (1997) melaporkan bahwa dalam 10 menit pada 225°C dicapai konversi metanol 27,5% dengan selektivitas dimethyl ether 78,5% dengan hasil samping CO dan CH₄. Setelah reaksi berlangsung sekitar 4,5 jam, konversi metanol menurun dari 27,9% sampai 16,5%, sementara selektivitas dimethyl ether menurun sedikit. Disamping itu juga ditemukan bahwa karbon aktif yang dioksidasi dengan amonium sulfat mempunyai grup asam terkuat dan sangat aktif dalam dehidrasi metanol menjadi dimethyl ether. Pada suhu 453°K dengan katalis tersebut dicapai konversi reaksi 12,61%, kecepatan reaksi = 27 μmol/(g.menit) dan tenaga aktivasi 85,5 kJ/mol. (Cheng and Kung, 1994).

Reaksi hidrogenasi karbon monoksida (CO) menjadi DME khususnya untuk rasio mol umpan hidrogen terhadap CO = 2:1 dengan mekanisme satu tahap adalah sebagai berikut :



Secara teoritis reaksi konversi ini berlangsung dalam fase gas dengan panas reaksi dan energi bebas Gibbs pada 600°K adalah $\Delta H_{f600K} = -35,31$ kJ/mole dan $\Delta G_{600K} = +79,97$ kJ/mol. Terdapat beberapa publikasi hasil penelitian tentang konversi gas sintesis membentuk DME antara lain penelitian yang dilakukan oleh Sofianos dan Scurrrell (1991) yang telah melakukan konversi gas sintesis menjadi DME dengan katalis Zn-Al/γ-Al₂O₃ dengan metode preparasi *coprecipitated*. Dari penelitian tersebut dilaporkan bahwa konversi tertinggi CO menjadi DME adalah (55-60)% pada tekanan 4 MPa, suhu 300°C, rasio mol produk H₂:CO=2:1 dan *Gas Hourly Space Velocity* (GHSV)=16.000 jam⁻¹. Li dan kawan-kawan. (1996) juga telah melakukan percobaan konversi gas sintesis menjadi DME dengan katalis CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ sebagai katalis hybrid yang dipreparasi dengan berbagai metode. Dari penelitian tersebut dilaporkan bahwa dengan metode preparasi

Coprecipitation Cu-Zn dengan Na₂AlO₂, tekanan 3 MPa, suhu 270°C, GHSV=2000 h⁻¹ dan rasio mol H₂/CO/CO₂=64/31/5 dicapai yield DME=43,7% dan konversi CO=63,8%. Pada tahun 1998, Ge dan kawan-kawan (1998) meneliti peran CuO-ZnO-Al₂O₃ sebagai katalis yang dipersiapkan dengan bermacam-macam metode preparasi dan penyangga. Dari kegiatan tersebut ditemukan bahwa CuO-ZnO-Al₂O₃/HZMS-5 dan CuO-ZnO-Al₂O₃/HSY dengan metode *Coprecipitating sedimentation* merupakan katalis dengan unjuk kerja terbaik. Dengan katalis tersebut pada kondisi operasi reaktor sebagai berikut: suhu=290°C, tekanan = 4MPa, GHSV=1500 h⁻¹ dan rasio mol umpan H₂/CO=2 serta CO₂=5% dicapai konversi CO=89% dan selektivitas DME=99%. Takeguchi dan kawan-kawan. (2000) mempelajari pengaruh sifat asam padat terhadap konversi gas sintesis-to-DME (STD) pada bermacam-macam katalis hybrid, dan melaporkan bahwa katalis yang tersusun dari katalis sintesis metanol dan silica-alumina yang kaya silica menunjukkan yield yang tinggi sekitar 55,5% dengan selektivitas 93,5% DME. Metode preparasi yang digunakan adalah *uniform-gelation method*. Kondisi operasi pada reaktor sebagai berikut: suhu =270°C, tekanan =5 MPa, GHSV = 4200 h⁻¹ dengan ratio umpan : H₂/CO/CO₂ = 67/30/3 (% mol). Omata dan kawan-kawan. (2002) mempelajari Sintesis DME pada tekanan rendah dengan hybrid katalis berbasis Cu dengan "gradient temperatur reactor" mendapatkan konversi tertinggi CO menjadi DME adalah 90% pada kondisi operasi, tekanan berkisar 1-5 Mpa dan suhu berkisar 498-550°K dengan metode preparasi *oxalate ethanol method*.

Selanjutnya, Sun dan kawan-kawan. (2003) telah mempelajari sintesis langsung DME dengan katalis bifungsional. Metode preparasi katalis yang diterapkan *coprecipitating sedimentation method*. Kondisi operasi unjuk kerja katalis yaitu komposisi umpan 30% CO, 3% CO₂ dan 67% H₂ dan kondisi tekanan reactor = 3 MPa, suhu = 250 °C dan GHSV = 1.500 jam⁻¹.

Pemilihan katalis yang tepat pada suatu reaksi menjadi hal sangat penting. Kegiatan ini membutuhkan panduan yang berupa teori katalisis, hubungan antara sifat (fisika, kimia, termodinamika) katalis dengan sifat dan mekanisme reaksi. Reaksi adalah proses penyusunan (pemutusan dan pembentukan) ikatan atom dalam molekul-molekul reaktan, sehingga diperoleh molekul dengan struktur kimia yang berbeda dari reaktannya. Unjuk kerja reaksi yaitu konversi maksimum dan laju reaksi yang ditentukan oleh dua sifat reaksi (termodinamika dan kinetika reaksi). Kedua sifat ini pada saat terjadinya reaksi sangat diperlukan, terutama untuk kegiatan seperti: perancangan kondisi reaksi dan reaktor, evaluasi unjuk kerja reaksi dan reaktor serta pengendalian kondisi reaksi.

Meskipun katalis tidak berubah sampai akhir proses, tidak berarti bahwa katalis tidak ikut serta dalam reaksi. Pada kenyataannya, dalam postulat aktivitas katalis menyatakan bahwa katalis secara aktif mengambil bagian dalam reaksi. Adanya katalis dapat

menurunkan energi aktivasi reaksi. Katalis efektif dalam menaikkan laju reaksi, sebab memuat kemungkinan mekanisme, dimana masing-masing mempunyai energi aktivasi yang lebih rendah dibanding proses yang tanpa katalis.

Dari uraian di atas katalis yang dipakai untuk mengkonversi gas sintesis atau hidrogenasi karbon monoksida menjadi DME merupakan katalis padat yang tersusun dari penyangga dan logam-logam aktif yang terimpregnasi di permukaannya. Logam-logam yang biasa digunakan antara lain tembaga, seng, cobalt dan aluminium. Prosen loading logam, dan rasio mol reaktan dan kecepatan GHSV gas reaktan sangat berpengaruh terhadap konversi gas sintesis serta selektivitas DME. Dengan demikian di dalam penelitian ini jenis dan prosen loading logam menjadi salah satu objektif selain kondisi operasi percobaan (suhu dan tekanan percobaan).

Pada katalis heterogen, reaksi berlangsung di permukaan katalis. Oleh karena itu, katalis heterogen harus dapat menyediakan permukaan yang luas. Akan tetapi karena bentuk kristalnya, sering fasa aktif tidak memiliki permukaan yang luas, akibatnya tidak seluruh pusat aktif dapat melakukan kontak dengan reaktan. Pada keadaan ini fasa aktif perlu dibarengi dipermukaan padatan penyangga berpermukaan luas, dengan tujuan memperluas permukaan kontak antara fasa aktif dan reaktan tanpa mengurangi aktifitas fasa aktif itu sendiri. Bahkan dapat dipilih penyangga yang sekaligus mempengaruhi sifat kimia fasa aktif, sehingga menjadi lebih aktif untuk suatu reaksi.

Ukuran pori penyangga, selain menentukan luas ukuran spesifik, juga dapat menentukan sifat-sifat lain dari katalis. Penyangga dengan pori berdiameter kecil memiliki permukaan yang luas, tetapi dalam penggunaannya sebagai katalis dapat menghasilkan hambatan difusi. Beberapa padatan memiliki pori berukuran molekul dan seragam (zeolite). Sifat padatan yang perlu dipertimbangkan dalam pemilihan penyangga adalah: keinertan, kekuatan mekanikal (keras, tahan terhadap erosi), kestabilan pada rentang kondisi reaksi dan regenerasi, luas permukaan, porositas dan harga yang murah.

Penyangga yang umum digunakan antara lain alumina, silika, karbon aktif. Selain itu masih terdapat penyangga yang mempunyai sifat unik yaitu sangat berpori, pori-porinya berukuran molekul, mampu menukar kation, memiliki pusat asam dan mudah dimodifikasikan, penyangga tersebut tidak lain adalah zeolite. Sejalan dengan itu kini dikembangkan katalis yang mempunyai 2 manfaat: misal katalis yang dapat menghidrogenasi dan sekaligus juga mendehidrasi hasil reaksi.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh loading metal dalam katalis Cu-Zn-Al/ γ - Al_2O_3 terhadap konversi pada hidrogenasi karbon monoksida menjadi dimethyl ether.

Dalam penelitian ini dipilih paduan logam-logam aktif Cu, Zn, Al yang berperan untuk

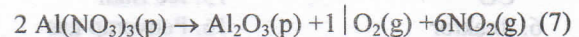
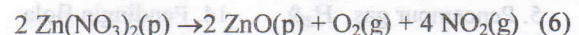
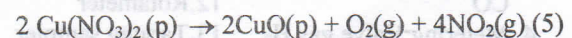
menghidrogenasi karbon monoksida membentuk metanol dan penyangga gamma alumina (γ - Al_2O_3) yang dapat mendehidrasi metanol membentuk dimethyl ether. Katalis yang berperan ganda ini sering disebut sebagai katalis bifungsional.

Metode Penelitian

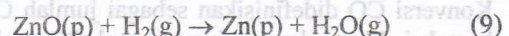
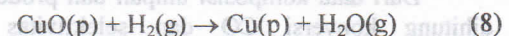
Di dalam penelitian ini bahan penyangga yang digunakan adalah gamma alumina (γ - Al_2O_3) karena bahan ini memiliki luas permukaan spesifik tinggi sekitar $180 \text{ m}^2/\text{gram}$, $\text{BM}=101,94 \text{ gr/mol}$, $\rho=850-1000 \text{ gr/L}$ dan tahan pada suhu tinggi. Sebagai logam aktif adalah logam tembaga (Cu), Seng (Zn) dan Aluminium (Al) yang ketiganya berasal dari garam-garam nitratnya $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Gas-gas yang dibutuhkan sebagai reaktan hidrogen (H_2) grade Ultra High Purity (UHP), karbon monoksida (CO) grade HP dan nitrogen (N_2) grade High Purity (HP). Penelitian dilakukan melalui 2 tahap yaitu tahap preparasi katalis dan uji hidrogenasi karbon monoksida.

Tahap preparasi katalis

Preparasi katalis dilakukan dalam 4 tahap, yaitu: (1) Tahap Impregnasi. Pada tahap ini larutan cupri nitrat, seng nitrat dan aluminium nitrat dengan konsentrasi dan volume tertentu dicampurkan ke dalam larutan yang mengandung gamma alumina dengan berat tertentu selanjutnya diaduk pada suhu kamar selama sekitar 1 jam; (2) Tahap Pengeringan; Campuran diuapkan dalam *water bath* pada $T = 80^\circ\text{C}$ sambil diaduk sampai terbentuk pasta, selanjutnya pasta dikeringkan dalam *oven* pada $T = 120^\circ\text{C}$ selama 4 jam; (3) Tahap Kalsinasi; padatan hasil pengeringan selanjutnya dikalsinasi dalam pipa stainless steel dengan diameter dalam 2,54 cm dan panjang 75 cm pada tekanan = 1 atm dan suhu $T = 350^\circ\text{C}$ selama ± 6 jam sambil dialiri gas N_2 kecepatan 100 ml/menit sebagai media pembawa gas O_2 dan NO_2 yang terbentuk. Pada tahap ini terjadi peruraian garam-garam nitrat yang sudah terimpregnasi ke permukaan penyangga γ - Al_2O_3 menjadi oksid logam dan gas NO_2 . Reaksi-reaksi yang terjadi selama tahap kalsinasi:

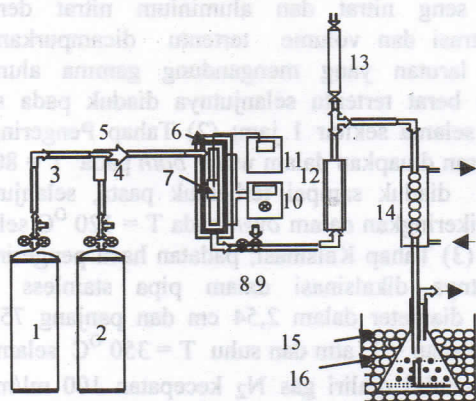


(4).Tahap Reduksi, Padatan hasil kalsinasi selanjutnya dialiri dengan gas H_2 dengan kecepatan 100 ml/menit pada $T = 230^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Reduksi dimaksudkan untuk mengubah oksid logam menjadi logam aktif. Reaksi-reaksi yang terjadi pada tahap reduksi:



Tahap uji katalis (hidrogenasi CO)

Skema peralatan untuk hidrogenasi CO menjadi DME ditunjukkan pada Gambar 1. Hidrogenasi dilaksanakan dalam reaktor unggun tetap bertekanan dengan kondisi; perbandingan mol $H_2/CO=2/1$; kecepatan aliran umpan total bervariasi (diukur pada tekanan 1 atm); suhu reaksi 240-300°C; berat katalis 3 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. Konversi dijalankan pada kecepatan umpan berkisar 88-109 ml/menit atau setara dengan gas hourly space velocity (GHSV) berkisar 2640-3270 jam^{-1} . Komposisi CO dan H_2 dalam umpan dianalisis dengan alat Gas Chromatography (GC) TCD yang dilengkapi kolom packing MS 5A dan detector TCD. Produk reaksi yang berupa gas diuji dengan alat Gas Chromatography (GC) dengan kolom tipe packing MS 5A dengan detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*) untuk menganalisis CO dan H_2 , dilanjutkan dengan GC tipe packing Porapaq-Q dengan detector FID (*Flame Ionization Detector*) untuk menganalisis DME, metana dan penyusun lain yang terbentuk.



Keterangan Gambar

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| 1. Tabung gas CO | 9. Safety valve |
| 2. Tabung gas Hidrogen | 10. Indikator suhu |
| 3. Metering Valve gas CO | 11. Pengendali suhu |
| 4. Metering Valve gas H_2 | 12. Rotameter |
| 5. Pencampur gas H_2 & CO | 13. Tabung sampler |
| 6. Reaktor | 14. Pendingin Bola |
| 7. Tempat katalis | 15. Ice Bath |
| 8. Indikator tekanan | 16. Penyerap gas |

Gambar 1. Rangkaian Alat Hidrogenasi CO Menjadi DME

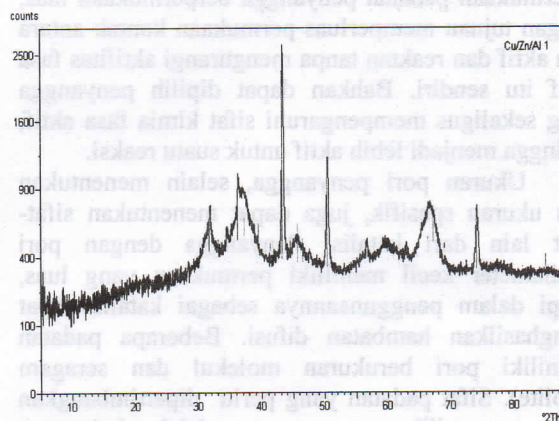
Dari data komposisi umpan dan produk dapat dihitung konversi CO dan selektivitas DME. Konversi CO didefinisikan sebagai jumlah CO yang bereaksi dibagi dengan jumlah mol CO mula-mula, sedangkan selektivitas DME didefinisikan sebagai jumlah mol DME yang terbentuk dibagi dengan

jumlah mol (DME dan produk samping) yang terbentuk.

Hasil dan Pembahasan

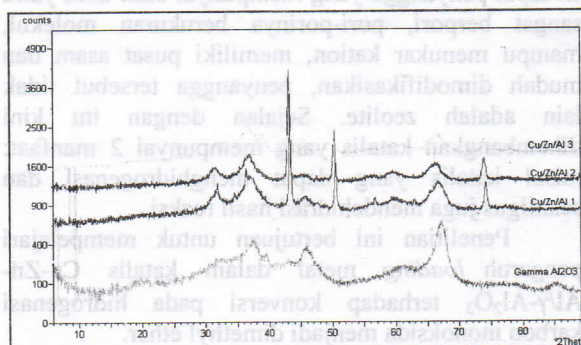
Difraktogram katalis dan loading metal

Dalam penelitian ini ada 3 katalis yang berhasil dipreparasi, salah satu diantaranya adalah Cu-Zn-Al/ γ - Al_2O_3 . Pada Gambar 2 ditampilkan difraktogram katalis Cu-Zn-Al/ γ - Al_2O_3 . Dari Gambar 2 tersebut terlihat bahwa keberadaan logam Cu ditunjukkan oleh puncak-puncak pada sudut 2θ berturut-turut adalah $43,50^\circ$ dengan IR (Intensitas Relatif) = 100%; $50,54^\circ$ dengan IR = 37,89%; dan $74,19^\circ$ dengan IR = 19,21%. Keberadaan logam Zn terdapat dalam bentuk Zincite (ZnO) ditunjukkan oleh puncak pada sudut 2θ berturut-turut $31,93^\circ$ dengan IR=14,66%, $36,42^\circ$ dengan IR=17,48% dan $66,43^\circ$ dengan IR=10,21%. Selain itu keberadaan Al dalam bentuk Al_2O_3 ditunjukkan oleh puncak pada sudut 2θ berturut-turut $37,25^\circ$ dengan IR=15,25% dan $47,68^\circ$ dengan IR=3,44%. Dari uji AAS tipe ICPS (*Inductively Coupled Plasma Spectrometer*), katalis ini memiliki persen loading Cu = 8,11%; Zn = 1,74% dan Al = 0,99%.



Gambar 2. Difraktogram Katalis Cu-Zn-Al/ γ - Al_2O_3

Untuk katalis sejenis lainnya ditampilkan difraktogramnya pada Gambar 3 dan persen loading – nya pada Tabel 3.



Gambar 3. Difraktogram Katalis Cu-Zn-Al/ γ - Al_2O_3

Tabel 3. Persen Loading Katalis Cu-Zn-Al/ γ -Al₂O₃

Jenis Katalis	Persen Loading Cu,%	Persen Loading Zn,%	Persen Loading Al,%
Cu-Zn-Al1/ γ -Al ₂ O ₃	8,11	1,98	0,99
Cu-Zn-Al2/ γ -Al ₂ O ₃	11	1,74	2,0
Cu-Zn-Al3/ γ -Al ₂ O ₃	9,49	2,7	2,9

Dari ketiga katalis tersebut yang berhasil diuji coba unjuk kerjanya adalah 2 katalis pertama, yaitu Cu-Zn-Al1/ γ -Al₂O₃ dan Cu-Zn-Al2/ γ -Al₂O₃.

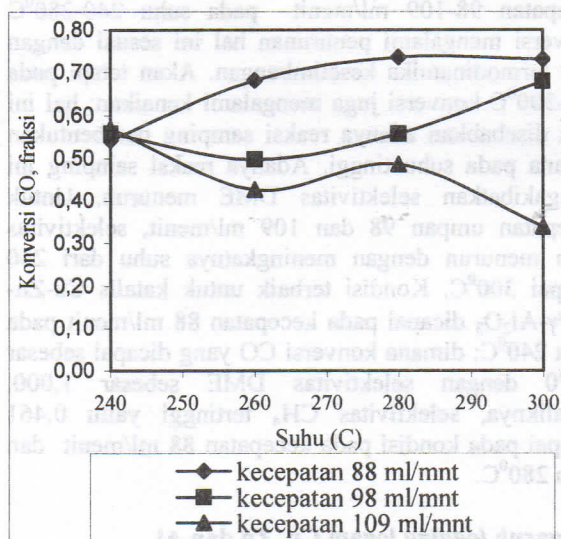
Hasil Uji Unjuk Kerja Katalis

Unjuk kerja katalis Cu-Zn-Al1/ γ -Al₂O₃.

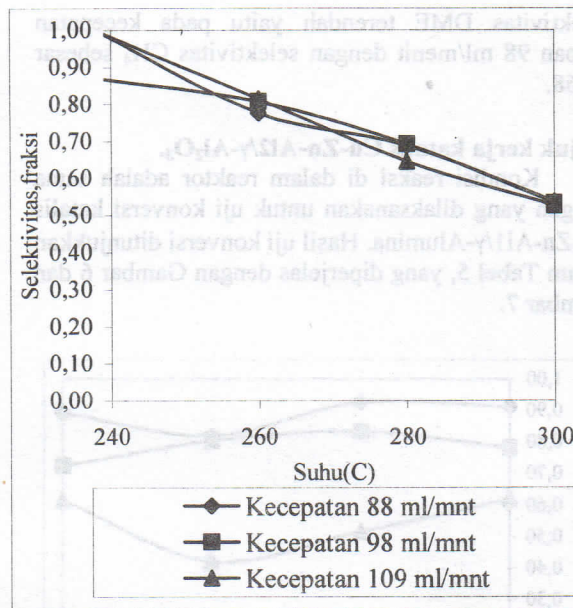
Kondisi reaktor untuk uji katalis ini, suhu berkisar dari 240-300°C, tekanan 4 MPa dan kecepatan aliran gas umpan berkisar 88-109 ml/menit diukur pada tekanan 30°C dan 101,325 kPa. Hubungan antara suhu terhadap konversi CO dan selektivitas DME untuk berbagai kecepatan gas disajikan dalam Tabel 4, yang diperjelas dengan Gambar 4 dan 5 di bawah ini.

Tabel 4. Hubungan Suhu Terhadap Konversi CO dan Selektivitas DME (Cu-Zn-Al1/ γ -Al₂O₃)

Suhu °C	Kecepatan Alir Umpan, ml/mnt					
	88		98		109	
	Kon-versi,	Selek-tivitas	Kon-versi	Selek-tivitas	Kon-versi	Selek-tivitas
240	0,570	1,000	0,558	0,871	0,542	1,000
260	0,682	0,776	0,497	0,807	0,426	0,815
280	0,736	0,688	0,556	0,692	0,487	0,645
300	0,731	0,536	0,679	0,532	0,400	0,526

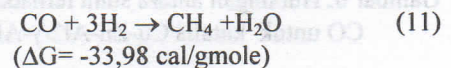


Gambar 4. Hubungan antara suhu terhadap konversi CO untuk katalis Cu-Zn-Al1/ γ -Al₂O₃

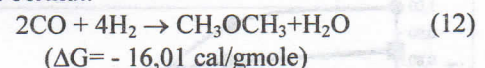


Gambar 5. Hubungan antara suhu terhadap selektivitas untuk katalis Cu-Zn-Al1/ γ -Al₂O₃

Dari Tabel 4 terlihat bahwa makin tinggi suhu, untuk kecepatan 88 dan 98 ml/menit konversi CO makin besar, tetapi selektivitas DME makin kecil. Hal ini disebabkan adanya reaksi samping pembentukan metana pada suhu tinggi. Ditinjau dari nilai ΔG pembentukan, nilai ΔG pembentukan standar untuk CH₄ berikut:



adalah lebih kecil daripada ΔG pembentukan standar untuk DME berikut:

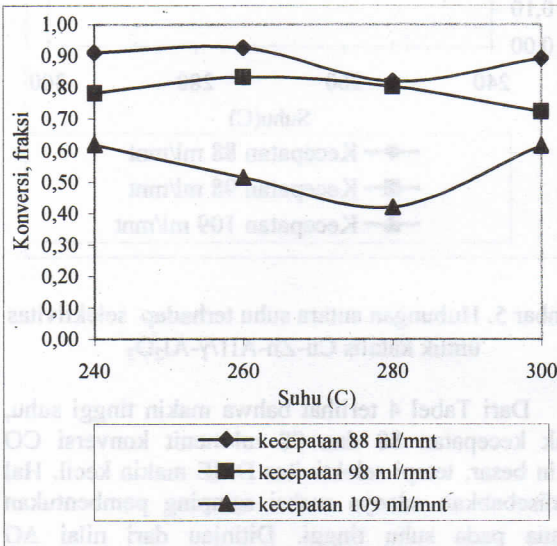


Secara termodinamika kesetimbangan kimia, maka ini berarti bahwa peluang terbentuknya CH₄ pada suhu yang tinggi juga makin besar. Kedua reaksi pembentukan DME dan CH₄ yang berlangsung serentak ini mengakibatkan konversi CO reaksi meningkat dengan meningkatnya suhu. Pada kecepatan 109 ml/menit, umpan CO dan H₂ memiliki waktu tinggal yang lebih singkat dibandingkan 2 kecepatan umpan lainnya; ini mengakibatkan kesempatan kedua reaktan untuk bertumbukan dan mengadakan reaksi juga lebih singkat, sehingga konversi CO akan lebih kecil. Adanya reaksi samping pembentukan CH₄, mengakibatkan selektivitas DME menurun dengan meningkatnya suhu reaksi. Kondisi terbaik untuk katalis Cu-Zn-Al1/ γ -Al₂O₃ dicapai pada kecepatan 88 ml/menit pada suhu 240°C, dengan konversi CO yang dicapai sebesar 0,910 dan selektivitas DME sebesar 1,000. Sebaliknya, oleh karena produk reaksi ada 2 yaitu DME dan CH₄, maka selektivitas CH₄ tertinggi terjadi pada kondisi dimana

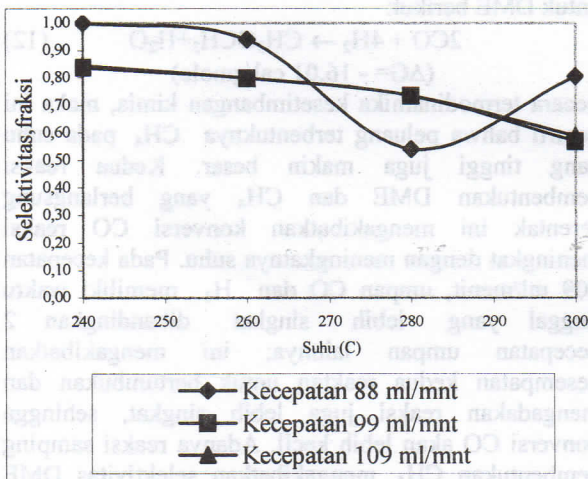
selektivitas DME terendah yaitu pada kecepatan umpan 98 ml/menit dengan selektivitas CH₄ sebesar 0,468.

Unjuk kerja katalis Cu-Zn-Al₂O₃/γ-Al₂O₃.

Kondisi reaksi di dalam reaktor adalah sama dengan yang dilaksanakan untuk uji konversi katalis Cu-Zn-Al₂O₃/γ-Al₂O₃. Hasil uji konversi ditunjukkan dalam Tabel 5, yang diperjelas dengan Gambar 6 dan Gambar 7.



Gambar 6. Hubungan antara suhu terhadap konversi CO untuk katalis Cu-Zn-Al₂O₃/γ-Al₂O₃



Gambar 7. Hubungan antara suhu selektivitas DME untuk Cu-Zn-Al₂O₃/γ-Al₂O₃

Tabel 5. Hubungan Suhu Terhadap Konversi CO dan Selektivitas DME(Cu-Zn-Al₂O₃/γ-Al₂O₃)

Suhu °C	Kecepatan Alir Umpan, ml/mnt					
	88		98		109	
	Kon-versi,	Selek-tivitas	Kon-versi	Selek-tivitas	Kon-versi	Selek-tivitas
240	0,910	1,000	0,781	0,838	0,617	1,000
260	0,926	0,940	0,832	0,800	0,515	0,799
280	0,818	0,539	0,802	0,735	0,421	0,735
300	0,892	0,805	0,721	0,568	0,615	0,588

Dari Tabel 5 untuk aliran gas umpan 88 sampai dengan 109 ml/menit, makin tinggi suhu reaksi (dari kisaran 240 sampai 300 °C) konversi CO bervariasi dan menurun. Tidak semua kurva konsisten dengan penurunan ini terutama pada kecepatan gas 88 ml/menit setelah suhu 280°C; yang menunjukkan keadaan sebaliknya. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi pembentukan DME bukanlah reaksi tunggal, melainkan reaksi simultan, yaitu adanya reaksi samping yaitu pembentukan metana.

Untuk setiap suhu, makin tinggi kecepatan alir umpan, maka konversi reaksi makin kecil. Untuk suhu 240°C, konversi CO akan menurun dari 0,910 sampai 0,617. Hal ini disebabkan pada kecepatan tinggi untuk berbagai suhu, maka waktu tinggal reaktan dalam reaktor makin singkat, ini akan mengakibatkan kesempatan reaktan untuk bereaksi juga makin singkat, sehingga konversi reaksi akan menurun. Untuk kecepatan rendah 88 ml/menit dan suhu rendah (240°C) konversi 0,910 yang lebih tinggi daripada konversi pada suhu tinggi (300°C) yaitu 0,617. Hal ini terkait dengan sifat termodinamik bahwa untuk reaksi pembentukan DME bersifat eksotermis di mana makin tinggi suhu, maka konversi reaksi makin rendah. Pada kecepatan 98-109 ml/menit pada suhu 240-280°C konversi mengalami penurunan hal ini sesuai dengan sifat termodinamika kesetimbangan. Akan tetapi pada 280-300°C konversi juga mengalami kenaikan; hal ini juga disebabkan adanya reaksi samping pembentukan metana pada suhu tinggi. Adanya reaksi samping ini mengakibatkan selektivitas DME menurun. Untuk kecepatan umpan 98 dan 109 ml/menit, selektivitas akan menurun dengan meningkatnya suhu dari 240 sampai 300°C. Kondisi terbaik untuk katalis Cu-Zn-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ dicapai pada kecepatan 88 ml/menit pada suhu 240°C; dimana konversi CO yang dicapai sebesar 0,570 dengan selektivitas DME sebesar 1,000. Sebaliknya, selektivitas CH₄ tertinggi yaitu 0,461 dicapai pada kondisi pada kecepatan 88 ml/menit dan suhu 280°C.

Pengaruh loading logam Cu, Zn dan Al.

Didasarkan pada Tabel 3, katalis kedua mempunyai loading Cu yang lebih tinggi yaitu 11%, sedangkan loading Zn relatif tetap. Katalis Cu-Zn-Al/γ-Al₂O₃ dapat dikategorikan ke dalam katalis bifungsional. Logam Cu, Zn dan Al dalam hidrogenasi CO secara teoritis berperan dalam pembentukan

metanol, sedangkan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ berperan dalam reaksi dehidrasi dari metanol membentuk DME. Reaksi ini berlangsung sangat cepat sehingga dapat dikatakan sebagai reaksi satu tahap. Berdasarkan Tabel 4 dan 5, terlihat bahwa katalis dengan loading metal kumulatif lebih tinggi akan memberikan konversi CO dan selektivitas DME yang lebih tinggi pula. Dengan demikian, katalis kedua yang karena memiliki loading Cu=11% dan Al=2% yang relatif lebih besar dan loading Zn yang hampir sama yaitu 1,74% mampu memberikan konversi CO dan selektivitas DME yang lebih tinggi baik dibandingkan dengan katalis pertama.

Kesimpulan

Dari uraian di atas dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Kedua katalis memberikan unjuk kerja yang relatif sama yaitu mampu mengarahkan reaksi hidrogenasi CO membentuk DME. Dengan katalis Cu-Zn-Al1/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, kondisi yang relatif baik dicapai pada kecepatan 88 ml/menit pada suhu 240°C ; dimana konversi CO=0,570 dengan selektivitas DME sebesar 1,000; sedangkan dengan katalis Cu-Zn-Al2/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dicapai pada kecepatan 88 ml/menit pada suhu 240°C ; dimana konversi CO=0,910 dengan selektivitas DME sebesar 1,000.
2. Katalis dengan loading Cu yang lebih besar, Cu-Zn-Al2/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan loading Cu=11%, Zn=1,74%, dan Al=2% mempunyai unjuk kerja yang relatif baik. Kondisi proses yang relatif baik dicapai pada suhu reaktor = 240°C , kecepatan produk 88 ml/menit dan tekanan 4 MPa, dengan konversi CO=0,910 dan seletivitas =1,00.

Daftar Pustaka

Adachi, Y., Komoto, M., Watanabe, I., Ohno, Y. and Fujimoto, K., (2000), "Effective Utilization of Remote Coal Through Dimethyl Ether Synthesis", *Fuel*, 79, pp.229-234

Allen, D.T. and Rosselot, K.S., (1997), "Pollution Prevention for Chemical Processes", edisi 1, John Wiley and Sons Inc., New York, pp.182-188

Cheng, W. and Kung, H.H., (1994), "Methanol Production and Use", edisi 1, Marcel Dekker Inc., New York, pp.1-132

Energy Information Administration US. Government (EIA), (2002), "International Energy Outlook 2002", <http://www.eia.doe.gov/oiaf/index.html>

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, pp. 23-30

Li, J.L, Zhang, XG and Inui, T. (1996), "Improvement in the Catalyst Activity for Direct Synthesis of Dimethyl Ether form Synthesis Gas Through Enhancing the Dispersion of CuO/ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Hybrid Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 147, pp. 23-33

Ohno, Y., (2002), "New Clean Fuel DME Synthesis Technology", *Paper on Seminar About DME in ITS*, April 29, 2002, pp.1-27

Omata, K., Watanabe, Y., Umegaki, T., Ishguro, G., Yamada, M. (2002), "Low Pressure DME Synthesis With Cu-Based Hybrid Catalysts Using Temperature Gradient Reactor", *Fuel*, 81, pp.1605-1609

Priyanto, U. dan Bakri, SK, (2002), "Peranan Gas Batu bara Sebagai Sumberdaya Energi di Indonesia pada Abad 21", *Prosiding SNTI XI Paradigma Baru Energi di Era Pasar Bebas*, 22-23 Oktober 2002, pp.1-8

Sofianos, AC. and Scurrrel, M.S., (1991), "Conversion of Synthesis Gas to DME over Bifunctional Catalytic Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, pp. 2372-2378

Sun, K., Lu, W., Qui, F., Liu, S., Xu, X., (2003), "Direct Synthesis of DME over Bifunctional Catalysts Surface Properties and Ctalitics Performance"; *Applied Catalysis A., General* 252, pp. 243-249

Susanto, E., Suwarna, N. dan Panggabean, H., (2004), "Potensi Energi Fossil Fuel dan Energi Alternatif Pengganti Di Indonesia", *Mineral dan Energi*, Vol.2, No.4, pp.22-30

Takeguchi, T., Yanagisawa, K., Inui, T. and Inoue, M., (2000), "Effect of The Property of Acid Upon Syngas-to-Dimethyl Ether Conversion on Hibrid Catalysts of Cu-Zn-Ga and Solid Acids", *Applied Catalysis A., General*, 192, pp. 201-209

Xu, M., Lunsford, J.H., Goodman, D.W., and Bhattacharyya, A., 1977, Synthesis of DME from Methanol over Solid-acid Catalysts, *Apllied Catalysis A: General* 149, pp. 289-301