

Preparasi dan Aktivitas Katalis Sintesis Dimetil Eter

Oleh: **Holisoh^{*)}** dan **Chairil Anwar^{**)}**

^{*)} Peneliti Pertama, ^{**)} Peneliti Madya pada Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi "LEMIGAS" Jl. Ciledug Raya Kav. 109, Cipulir, Kebayoran Lama, P.O. Box 1089/JKT, Jakarta Selatan 12230 INDONESIA
Teregistrasi I Tanggal 18 Maret 2009; Diterima setelah perbaikan tanggal 13 April 2009
Disetujui terbit tanggal: 17 September 2009

S A R I

Penelitian tentang preparasi katalis sintesis DME telah dilakukan dengan metode kopresipitasi, ko-impregnasi, dan impregnasi garam logam copper nitrat, zinc nitrat, dan aluminium nitrat. Karakterisasi katalis dilakukan dengan metode BET, TPR, dan XRD. Katalis yang diperoleh dari ko-impregnasi memberikan hasil BET cukup baik, TPR pada 298°C, dan spektrum XRD yang tajam untuk spesies CuO, ZnO, dan Al₂O₃. Uji aktivitas katalis sintesis DME di dalam reactor autoclave pada kondisi operasi, yaitu temperatur 260 – 300°C, dan tekanan 40- 42 bar dengan umpan campuran gas sintesis H₂/CO sebesar 2,2 memberikan hasil DME 10% berat, MeOH 44,824%, metana sebesar 25,188% berat, CO₂ sebesar 0,306% berat, CO₂ sebesar 7,8% berat, dan hidrokarbon ringan.

Kata kunci: katalis, impregnasi, ko-presipitasi, ko-impregnasi, dan calcinations.

ABSTRACT

Preparation of catalyst for DME synthesis has been carried out by using coprecipitation method, co-impregnation, and metal salt impregnation of copper nitrate, zinc nitrate, and aluminum nitrate. The catalysts were characterized by using BET, TPR, and XRD methods. The result of catalyst modification by co-impregnation method gives good surface area by BET, TPR at 298°C, and XRD spectra with sharp peaks for CuO, ZnO, and Al₂O₃ species. Activity tes of DME synthesis catalyst in autoclave reactor at operation condition, such us; temperature at 260 – 300°C, and pressure reactor is 40-42 bar which uses synthetic gas as a feed with H₂/CO ratio of 2,2 produce DME of approx 10wt %, and the composition of products are, MeOH 44,824 wt%, methane 25.188 wt%, CO₂ 0.306 wt%, and light hydrocarbons.

Key words: catalyst, impregnation, co-precipitation, co-impregnation, and calcinations

I. PENDAHULUAN

Indonesia memiliki banyak sumber cadangan gas alam marginal yang letaknya tersebar dan belum dimanfaatkan karena alasan tidak ekonomis sehingga sulit untuk dikembangkan menjadi unit produksi gas. Permintaan bahan bakar bersih, seperti permintaan akan gas alam yang terus kian meningkat. Pemanfaatan gas alam sebagai LNG masih terkendala keekonomian. Biaya pabrikasi LNG dan transportasi LNG sangat mahal; sehingga produksi lapangan gas kurang dari 2 juta ton/tahun dinilai tidak ekonomis.

Pertumbuhan ekonomi Indonesia akhir-akhir ini telah mendorong peningkatan kebutuhan energi sehingga perlu memperbesar pasokan bahan bakar. Lapangan gas alam dengan komposisi gas mengandung sedikit CO₂ dapat dikembangkan menjadi unit produksi DME tanpa pemisahan CO₂. Pemanfaatan gas alam dari sumur-sumur gas marginal dapat dikonversi menjadi bahan bakar cair seperti dimetil eter (DME), dan proses *Gas To liquid* (GTL) menjadi bensin, solar, dan nafta, atau produk kimia. Bahan bakar hasil konversi ini lebih ramah lingkungan bila dibandingkan dengan bahan

bakar yang berasal dari minyak bumi. Spesifikasi bahan bakar yang dikeluarkan WWFC menetapkan bahwa kandungan sulfur dalam minyak diesel 5 ppm sementara minyak diesel di Indonesia 500 ppm. Kebutuhan bahan bakar untuk transportasi, pembangkit listrik dan industri energi lain dihadapkan pada tuntutan publik yang mengharuskan produsen bahan bakar untuk mereduksi beban lingkungan yang diakibatkannya.

Dimetileter (DME) adalah bahan bakar bersih yang dapat dihasilkan dari gas alam, batu bara, dan biogas melalui gas sintesis dengan konversi langsung. Sifat DME yang hampir sama dengan LPG dan dapat digunakan untuk berbagai tujuan, seperti bahan bakar untuk pembangkit listrik, transportasi, pendingin, dan *propellant* (cat, bahan kimia pertanian, kosmetik dan lain-lain). Dimetileter memiliki sifat yang setara dengan minyak solar yang dapat dihasilkan melalui sintesis gas langsung dengan komposisi ratio H_2 , dan CO tertentu dengan bantuan katalis. Pengembangan sintesis DME langsung hingga saat ini belum dikomersilkan. Namun, proses konversi DME tak langsung yaitu melalui sintesis metanol dinilai mahal. Untuk itu perlu dikembangkan proses sintesis DME yang murah yaitu melalui sintesis langsung.

Proses sintesis DME langsung merupakan reaksi katalitik memerlukan katalis yang tahan pada suhu tinggi karena reaksi pembentukan DME sangat eksotermis. Pengembangan katalis sangat penting dimana reaksi pembentukan DME berjalan simultan dalam satu reaktor sehingga kemampuan katalis dan modifikasi reaktor dapat membantu mengantisipasi panas yang dihasilkan dari reaksi. Penelitian ini bertujuan untuk memilih bahan katalis yang aktif terhadap reaksi dengan metode preparasi katalis untuk mendapatkan katalis yang diinginkan.

II. SINTESIS DME

Dikenal dua proses sintesis yang telah dikembangkan untuk sintesis DME,

proses sintesis langsung dan sintesis tak langsung. Pada proses tak langsung terdiri dari konversi gas sintesis menjadi metanol, lalu diikuti dengan dehidrasi metanol menjadi DME dan sintesis langsung, yaitu konversi gas sintesis langsung menjadi DME. Proses langsung lebih ekonomis dibanding dengan proses sintesis tak-langsung karena melalui konversi satu tahap.

Reaksi sintesis DME sangat dipengaruhi oleh kemampuan katalis dalam mengarahkan reaksi yang terjadi. Sintesis DME langsung hingga kini masih dalam tahap pengembangan, beberapa pengembang antara lain; Haldhorp Topsoe, Air Product, NKK.

Proses konversi DME langsung merupakan proses konversi gas sintesis langsung menjadi DME. Proses sintesis melalui 2 tahap reaksi utama secara simultan dalam satu reaktor. Reaksi katalitik yang terlibat sepanjang proses sintesis DME langsung, adalah sebagai berikut :



Reaksi pembentukan DME langsung meliputi reaksi sintesis metanol, dehidrasi, dan reaksi water gas shift. Proses sintesis langsung menggunakan katalis pada reaksi water gas shift (3), dimaksudkan untuk mengurangi pembentukan air. Katalis ini sebagai campuran katalis sintesis metanol dan katalis sintesis DME. Reaksi yang terjadi adalah eksotermis berjalan secara simultan, semua itu terjadi dalam dan menggunakan reaktor yang sama. Pelepasan panas dan daur ulang CO_2 adalah titik kunci dari proses ini. Tahapan reaksi pembentukan DME diharapkan memberikan konversi yang lebih tinggi dibandingkan dengan proses sintesis tak langsung. Secara termodinamika reaksi ini berlangsung sangat eksotermis, untuk itu diperlukan katalis yang tahan terhadap temperatur tinggi dan juga membutuhkan penanganan panas agar tidak merusak katalis.

Sifat fisik dimetileter adalah gas yang tidak berwarna, *inert*, non-korosif. Pada temperatur ruang dimetil eter berwujud gas. Batas eksplosif hampir mendekati propana tapi lebih rendah dari metana dan titik didihnya $-25,6^\circ\text{C}$ hampir mendekati LPG. Senyawa dimetil eter memiliki angka *cetane* (55-60) yang hampir sama dengan bahan bakar diesel; dengan nilai bakar bersih 14.200 kkal/ Nm^3 yang memungkinkan digunakan sebagai substitusi bahan bakar diesel. Batas eksplosifnya (3,4 – 17)% volume dalam udara lebih rendah dibanding dengan metana sekitar (5-15)% volume dalam udara sehingga penggunaan DME tidak membutuhkan penanganan khusus.

III. PERCOBAAN

Preparasi Katalis

Katalis Dehidrasi :

- Bahan pendukung g-alumina yang telah ditimbang dan diukur volume porinya ditempatkan dalam suatu bejana.
- Selanjutnya meneteskan larutan asam klorida dengan konsentrasi 0,1 M., sebanding dengan volume pori yang sebelumnya telah diketahui.
- Katalis yang dihasilkan, dikeringkan dan di kalsinasi.

Katalis Bifungsi

Ko-Presipitasi

- Bahan katalis dipreparasi dengan mencampurkan larutan tembaga, seng nitrat, aluminium nitrat secara serentak dengan total konsentrasi 1,0 mol/l dan larutan sodium karbonat dengan konsentrasi 1,0 mol/l kedalam beker gelas yang telah diisi *deionized water*.
- Suspensi campuran diaduk secara kontinu dan pH dijaga antara 7,0 dan suhu larutan 70°C.
- Presipitat didiamkan pada temperatur yang sama selama 1 jam sambil diaduk.
- Presipitat dicuci dan dikeringkan pada 80°C selama 12 jam.
- Katalis dikalsinasi pada temperatur antara 350 – 500°C dengan variasi waktu. Katalis dikarakterisasi dengan XRD, BET,TPR.

Ko-Impregnasi

- Campuran larutan tembaga nitrat dan seng nitrat dengan perbandingan 2/1 mol.
- 150 ml larutan sodium karbonat yang mengandung 13 gr Na₂CO₃ ditambah serentak kedalam beker yang berisi 5,1 gr g-alumina dan 150 ml air deionisasi, pada temperatur 70°C.

- Presipitat dicuci dan dikeringkan pada 80°C selama 12 jam.
- Katalis dikalsinasi pada temperatur antara 350 – 500°C dengan variasi waktu. Katalis dikarakterisasi dengan XRD, BET,TPR

Impregnasi

- Kepada g-alumina yang telah ditimbang dan diukur volume porinya ditempatkan dalam suatu bejana.
- Teteskan larutan tembaga nitrat 10% berat dan seng nitrat 15% berat , secara bergantian sebanding dengan volume pori pendukung yang sebelumnya telah diketahui.
- Katalis yang dihasilkan lalu dikeringkan dan kalsinasi.
- Hasil kalsinasi dikarakterisasi luas permukaan, TPR, dan XRD.

IV. HASIL DAN DISKUSI

A. Luas Permukaan

Perubahan suhu kalsinasi mempengaruhi luas permukaan katalis, komposisi fase juga hasil TPR, dan XRD. Luas permukaan total katalis yang diukur dengan peralatan Pulse Chemisop 2705 Micromeritic dengan analisis BET yaitu luas permukaan total disajikan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1
Luas permukaan katalis

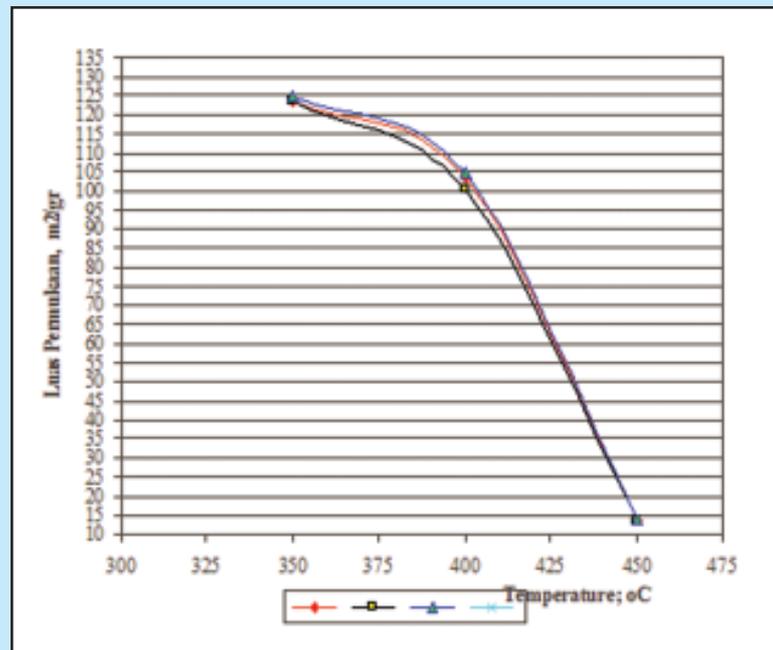
No	Metode/Identitas	Luas Permukaan, m ² /gr	Kalsinasi,	
			Temperatur, °C	Waktu, Jam
	Impregnasi			
1	DME-406	123,36	350	6
2	DME-506	100,60	400	8
3	DME-606	13,64	450	10
	Ko-impregnasi			
4	DME-408	123,43	350	6
5	DME-508	103,64	400	8
6	DME-608	13,64	450	10
7	DME-308	58,15	350	8
	Ko-presipitasi			
8	DME-410	124,74	350	6
9	DME-304	104,873	400	8
10	DME-610	13,95	450	10

Dengan perlakuan temperatur kalsinasi bervariasi untuk tiap-tiap katalis, memberikan luas permukaan yang berbeda terhadap katalis tersebut. Katalis yang dipreparasi dengan metode ko-impregnasi untuk sampel DME-408, DME-304, DME-608, secara berurutan dengan temperatur kalsinasi masing-masing 350°C selama 6 jam, 400°C selama 8 jam, dan 450°C selama 10 jam memberikan luas permukaan katalis berturut-turut 123,43 m²/gr; 103,64 m²/gr; 13,64 m²/gr. Terlihat bahwa peningkatan temperatur mengakibatkan turunnya luas permukaan. Penurunan ini dipengaruhi oleh luas permukaan Zn sebagai promotor katalis.

Katalis memberikan luas permukaan cukup besar pada temperatur kalsinasi 350°C selama 6 jam, dengan meningkatnya temperatur menjadi 400°C yang luas permukaan katalis cenderung turun.

Pada katalis yang dipreparasi dengan metoda impregnasi dengan sampel DME-406, DME-506, DME-606 dengan perlakuan kalsinasi 350°C selama 6 jam, 400°C selama 8 jam, dan 450°C selama 10 jam DME-606 memberikan luas permukaan 123,43 m²/gr, 100,64 m²/gr, 13,64 m²/gr. Terlihat bahwa peningkatan temperatur mengakibatkan turunnya luas permukaan hal ini dipengaruhi oleh luas permukaan Zn sebagai promotor katalis.

Perlakuan yang sama juga dilakukan terhadap katalis yang di preparasi dengan metoda kopresipitasi, Sampel DME-410 dikalsinasi pada temperatur 350°C selama 6 jam, DME-510 dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 8 jam, DME-610 di kalsinasi pada temperatur 450°C selama 10 jam masing-masingnya memberikan luas permukaan 124,74 m²/gr, 104,64 m²/gr, dan 13,94 m²/gr. Sampel DME-308 yang dibuat dengan metode preparasi kopresipitasi, dikalsinasi pada temperatur 350°C selama 8 jam memberikan luas permukaan sebesar 58,15 m²/gr. Hasil ini menunjukkan bahwa lamanya pemanasan dapat menurunkan luas permukaan katalis.



Gambar 4. 1
Pengaruh temperatur terhadap luas permukaan

B. TPR (*Temperature Programme Reduction*)

Beberapa hal yang mempengaruhi TPR adalah sifat dispersi atom Cu²⁺ dari Cu⁺ pada matrik oksida, lingkungan kimia Cu²⁺, ukuran kristal CuO dan tingkat kristalisasi. Sifat-sifat tersebut saling terkait dan menentukan perilaku proses reduksi. Namun, TPR adalah perangkat yang sangat bernilai untuk menentukan perubahan keadaan Cu²⁺ dalam sampel berbeda. Profil TPR antara yang didapat untuk metode kopresipitasi, memberikan absorbansi yang tinggi terhadap gas H₂ pada temperatur 232 °C yaitu DME-304, sedangkan katalis dengan metode impregnasi tereduksi pada 363°C. Untuk DME-406 tereduksi pada temperatur 290°C, DME-506 tereduksi pada temperatur 326°C, serta DME-606 tereduksi pada temperatur 363 °C. Jadi reduksi logam Cu terjadi pada semua katalis DME antara temperatur 232°C sampai 363°C. Jika komponen katalis dehidrasi ditambahkan kepada katalis metanol akan meningkatkan dispersi masing-masing komponen. Komponen pembentuk metanol dan komponen dehidrasi memiliki efek sinergi agar komponen *copper* dan *zinc* lebih aktif dan reduksi lebih mudah.

C. Analisis Difraksi Sinar-X

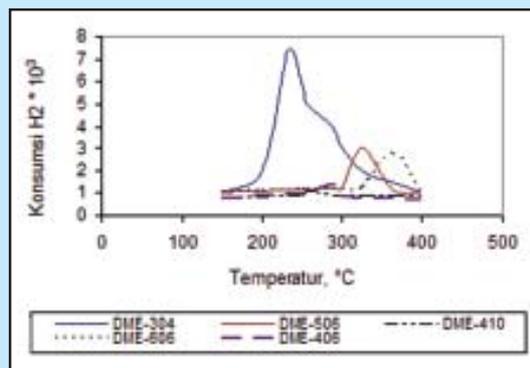
Analisis menggunakan XRD terhadap katalis yang telah dipreparasi dengan metoda yaitu ko-impregnasi, kopresipitasi dan impregnasi. Difraksi sinar x dapat digunakan untuk mendapatkan informasi struktur dan komposisi bahan kristal. Senyawa biasanya diidentifikasi menggunakan tabulasi pola referensi. Batas deteksi minimal sekitar 5% untuk senyawa dan 1% untuk unsur.

Temperatur kalsinasi mempengaruhi pembentukan kristal molekul katalis seperti yang dihasilkan pada tampilan XRD bahwa untuk metoda impregnasi DME-406 dengan temperatur kalsinasi 350 °C selama 6 jam memberikan tampilan pola XRD sebagian amorf dan terlihat adanya spesies CuO. Sementara untuk DME-408 dengan temperatur kalsinasi 400 °C selama 8 jam memberikan tampilan pola XRD yang sama dengan temperatur 350°C selama 4 jam dan DME-410 dengan temperatur kalsinasi 450°C selama 10 jam .

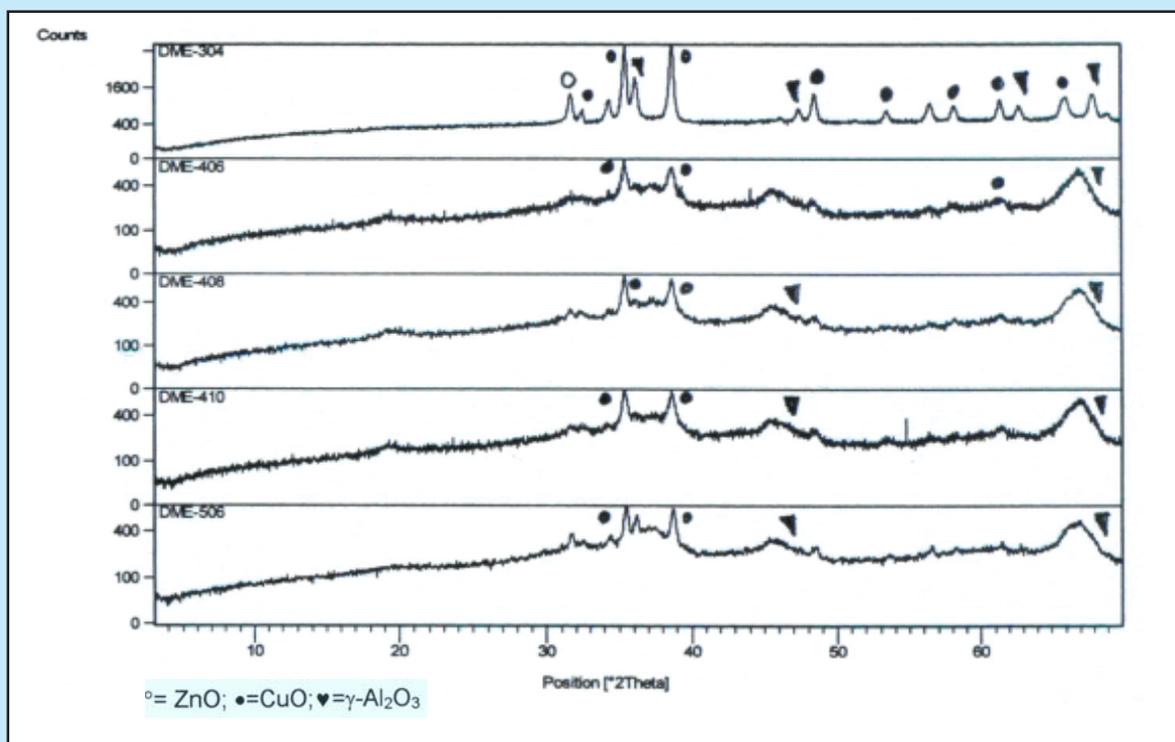
Pembentukan kristal molekul pada Cu, ZnO, dan Al₂O₃ diperkirakan belum sempurna. Hal ini

disebabkan cara penggabungan molekul melalui impregnasi untuk terhadap lebih dari dua oksida logam memberikan pola XRD amorf sehingga pembentukan molekul oksida logam kurang optimal.

Pada sampel DME-506 analisis XRD memberikan komposisi CuO (10%) dan Al₂O₃(90%)



Gambar 4.2
Profil TPR katalis DME



Gambar 4.3
Difraktogram katalis DME hasil preparasi

dengan kristal yang amorf. Sedangkan pada sampel DME-508 dengan komposisi CuO (19%), ZnO (11%) dan Al₂O₃ (70%). Sampel DME-510 menghasilkan pola XRD CuO (85%), ZnO(7%), dan Al₂O₃ (8%).

Sampel DME-606 memberikan komposisi ZnO(58%), CuO(38%), dan Al₂O₃ (5%), DME-608 memberikan pola XRD ZnO(55%), CuO(39%), dan Al₂O₃(7%), sedangkan DME-610 menghasilkan pola XRD ZnO(62%), CuO(34%), dan Al₂O₃ (5%). Pola XRD yang lebih tajam dihasilkan dari proses kalsinasi pada temperatur 450 °C selama 10 jam, ini terlihat pada spesies molekul ZnO, CuO, Al₂O₃.

Katalis yang dihasilkan dari metoda impregnasi, kopresipitasi, dan ko-impregnasi pada temperatur kalsinasi yang sama yaitu 450°C memberikan pola difraksi XRD yang hampir sama. Untuk temperatur kalsinasi 350°C selama 6 jam molekul katalis masih menyerupai amorf. Demikian juga untuk temperatur kalsinasi 400°C selama 6,8,10 jam dengan laju alir gas N₂ sebesar 50 cc/menit. Di sini terlihat bahwa sampel dengan metode preparasi ko-impregnasi dengan temperatur kalsinasi 450°C selama 10 jam memberikan tampilan XRD yang tajam terhadap molekul Cu, Zn, Al₂O₃.

Uji aktivitas katalis sintesis DME di dalam *Reaktor Autoclave* pada kondisi operasi, yaitu temperatur 260 – 300°C, dan tekanan 40- 42 bar dengan umpan campuran gas sintesis H₂/CO sebesar 2,2 memberikan hasil DME 10,096% berat, MeOH sebesar 44,824% berat, CO₂ sebesar 0,306% berat, dan hidrokarbon ringan.

V. KESIMPULAN

- Preparasi katalis dilakukan dengan metoda kopresipitasi, koimpregnasi, dan impregnasi untuk mendapatkan metoda yang sesuai untuk mendapatkan oksida logam karena katalis dibuat dari lebih dari dua logam.
- Metode preparasi dengan ko-impregnasi memberikan lebih baik dari kopresipitasi, dan

impregnasi, di mana karakteristik katalis antara lain; luas permukaan 123 – 125 m²/gr dengan TPR 290°C dan hasil XRD hampir sama dengan metoda kopresipitasi untuk spesies kimia katalis CuO, ZnO, Al₂O₃.

- Preparasi katalis dengan koimpregnasi Cu/ZnO/Al₂O₃ dengan alumina fosfat memberikan luas permukaan 80,67 m²/gr dan TPR sebesar 290 °C dan pola XRD yang tajam untuk CuO, ZnO, dan Al₂O₃.
- Hasil karakterisasi katalis Cu/ZnO/Al₂O₃ melalui kopresipitasi dengan g-Al₂O₃ memberikan luas permukaan 29,94 m²/gr dan TPR 363 °C, dengan pola XRD sangat tajam untuk CuO, ZnO, Al₂O₃.
- Uji aktivitas katalis sintesis DME di dalam reactor autoclave pada kondisi operasi, yaitu; pada temperatur 260 – 300°C, dan tekanan 40-42 bar dengan umpan campuran gas sintesis H₂/CO sebesar 2,2 memberikan hasil DME 10,096% berat, MeOH sebesar 44,824% berat, CO₂ sebesar 0,306% berat, dan HK. Ringan.

KEPUSTAKAAN

1. Charles N.Satterfield, 1992, “Heterogeneous Catalyst in Industrial Practice”, second edition, McGraw-Hill.
2. G. Ertl, H. Knozinger, J.Weitkamp, 1997, “Hadbook of Heterogenous Catalyst”, vol.1, Willey VCH.
3. Peng, X.D, et al., 1998, ”Single Step Syngas-to-Dimethylether Process for Optimal Productivity, Minimal Emision, and Natural Gas Derived Syngas”, Air Product & Chemical Inc.
4. T.Shishido, M.Yamamoto, S.Kai., 998,“Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/MgO Catalyst Prepared by Homogeneous Precipitation Method in Water Gas Shift Reaction”, Departement of Chemical and Chemical Engineering, Graduated school of Engineering, Hiroshima University, Japan1.