

SINTESIS DME BERBAHAN DASAR SYNGAS DENGAN MENGUNAKAN REAKTOR CSTR DAN PFR

(Synthesis of DME Based Syngas Using PFR and CSTR Reactors)

Holisoh

Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi "LEMIGAS"
Jl. Ciledug Raya Kav.109, Cipulir, Kebayoran Lama, Jakarta Selatan
Telepon: +62-21-7394422, Fax.: +62-21-7246150

E-mail: holisoh09@gmail.com; holisoh@lemigas.esdm.go.id

Teregistrasi I tanggal 29 Januari 2018; Diterima setelah perbaikan tanggal 15 Maret 2018;
Disetujui terbit tanggal: 30 April 2018

ABSTRAK

Dimetileter memiliki bilangan oktana tinggi dan sifat mirip dengan LPG, dapat digunakan sebagai bahan bakar diesel untuk mobil dan LPG alternatif untuk rumah tangga. Reaksi sintesis DME merupakan reaksi kesetimbangan yang dipengaruhi oleh kemampuan aktivitas katalis. Penanganan panas hasil reaksi dapat berpengaruh pada terbentuknya reaksi sekunder, sehingga mengurangi pembentukan DME. Dalam penelitian telah dicoba proses sintesis dengan 2 (dua) reaktor yang berbeda yaitu reaktor CSTR (*Continuous Stirrer Tank reactor*) dan PFR (*Plug Flow Reactor*) untuk mempelajari kemampuan katalis sintesis DME. Maksud dan tujuan penelitian ini adalah mendapatkan teknologi sintesis DME dengan menggunakan reaktor CSTR dan PFR, serta mempelajari kinerja katalis terhadap produk DME pada reaktor tersebut. Katalis yang digunakan terdiri dari katalis sintesis metanol Cu/ZnO/Al₂O₃ dan katalis dehidrasi γ -Al₂O₃, HZSM-5. Uji kinerja katalis DME kopresitasi pada reaktor CSTR menghasilkan hidrokarbon ringan (54,52%), metanol (25,15%), dan DME (10,10%). Panas reaksi berlebih pada reaktor CSTR menurunkan aktivitas katalis dehidrasi. Sedangkan pada reaktor *Plug Flow Reactor* (PFR) dengan sistem unggun katalis *fixed bed* katalis ko impegtrasi memberikan komposisi produk DME yang baik yaitu DME (88%), metanol (10%), dan sedikit hidrokarbon ringan (2%). Reaktor PFR memberikan penanganan panas yang lebih baik, dan mampu memberikan produk reaksi lebih baik dari pada reaktor CSTR.

Kata Kunci: dimetileter, katalis, reaktor CSTR, reaktor PFR.

ABSTRACT

DME has high cetane number and properties similar to LPG, it can be used either for an alternative fuel for diesel automobile or LPG for household. DME synthesis reaction is an equilibrium reaction that is influenced by ability of the activity of the catalyst. Heat of reaction result can be impact to secondary reaction, so that reduce to DME product. The catalyst used consisted of a methanol synthesis catalyst Cu/ZnO/Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ dehydration catalyst, HZSM-5. DME catalyst coimpregnation performance in CSTR reactor produce light hydrocarbons (54,52%), methanol (25,15%), DME (10,10%). Excessive heat of reaction in the reactor CSTR catalyst reduce to dehydration catalyst activity. DME reactor catalyst performance Plug Flow Reactor (PFR) with a fixed bed catalyst bed in the catalyst performance coimpregnation provide more product such us DME (88%), 10% methanol(10%), and light hydrocarbons (92%). PFR reactor provide better heat management, and able to provide better reaction product.

Keywords: dimethyl Ether, catalyst, CSTR reactor, PFR reactor.

I. PENDAHULUAN

Kebutuhan bahan bakar LPG dalam negeri terus meningkat pada tahun 2014 sebesar 6,97 juta metric ton, sementara produksi LPG dalam negeri sebesar 2,285 juta metric ton untuk memenuhi kebutuhan dilakukan melalui impor LPG sebesar 3,72 juta ton (60%).(CNN, Indonesia, 27 Februari 2015).

Untuk memenuhi kebutuhan LPG dapat disubstitusi dengan bahan bakar alternatif seperti DME. Dimetileter dapat diperoleh dari beberapa sumber bahan baku, yaitu gas bumi, batubara dan biomassa.

Dimetileter banyak mendapatkan perhatian sebagai alternatif bahan bakar diesel bersih dengan efisiensi termal tinggi sebanding dengan bahan bakar diesel, emisi NOx lebih rendah, bebas asap, dan kebisingan mesin rendah. (Adachi Y, et al. 2000, Dimitar D & Krasimir I. 2007)

Dimetileter biasanya digunakan sebagai *propellant* (pendorong) untuk aerosol kosmetik, cat, pestisida, dll. Senyawa DME memiliki nilai kalori sebesar 6.900 kkal/kg lebih rendah dari metana dan propana dan lebih tinggi dari metanol sehingga dapat digunakan sebagai alternatif LPG sebagai bahan bakar rumahtangga, angka setana DME juga cukup tinggi sebesar 60 cukup tinggi sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar mesin disel, dengan gas buangnya lebih bersih dari solar. Proses sintesis DME dapat dilakukan dengan reaktor CSTR atau PFR dengan katalis yang sama. Tulisan ini bertujuan untuk mendapatkan teknologi sintesis dimetileter.

Akhir-akhir ini, DME telah digunakan sebagai bahan bakar rumahtangga sebagai alternatif LPG pada beberapa negara di Asia, seperti: Cina, Korea Selatan, dan Jepang.

Sudah hampir selama dua dekade penelitian proses sintesis langsung dari *syngas* menjadi DME. Hardhor Topsoe telah mempelajari katalis hibrida untuk sintesis DME dengan penambahan perlakuan khusus terhadap H-ZSM-5 dengan menggunakan katalis sintesis metanol Cu/ZnO/Al₂O₃. Namun, pada produksi DME dari *syngas* juga menghasilkan air dalam jumlah besar terutama, ketika berlangsungnya reaksi hidrogenasi pada sintesis metanol, dan sintesis CO₂. Sedangkan, air dapat menyebabkan katalis mengalami deaktivasi. (Adachi Y, et al. 2000, Dimitar D & Krasimir I. 2007, Dong & Xiaming 2014, Haldor 1993, dst.)

Beberapa literatur melaporkan bahwa katalis hibrida biasanya digunakan untuk proses sintesis *syngas* menjadi DME. Katalis hibrida tersebut

terdiri dari campuran dari katalis sintesis metanol dan katalis asam padat. Beberapa asam padat seperti C-Al₂O₃ (Haldor 1993), silika-alumina (Haldor 1993, Inui 1996), TiO₂-ZrO₂ (Haldor 1993, Kim et al. 2004), dan zeolit (Haldor 1993, Inui 1996, Jianchao et al. 2004, Won Jun et al. 2002) digunakan sebagai katalis dehidrasi untuk sintesis DME.

Maksud dan tujuan penelitian ini adalah mendapatkan teknologi sintesis DME dengan menggunakan reaktor CSTR dan PFR, serta mempelajari kinerja katalis terhadap prtoduk DME pada reaktor tersebut.

Pustaka

Xu dkk. 1997 (Haldor 1993) melaporkan bahwa air memiliki sifat racun terhadap katalis γ -Al₂O₃ pada reaksi dehidrasi metanol menjadi DME. Molekul air diketahui menutup situs asam katalis, dan menghambat adsopsi metanol pada permukaan katalis γ -Al₂O₃.

Ki-Won Jun dkk. 2002 melaporkan bahwa γ -Al₂O₃ merupakan katalis stabil pada kondisi tanpa air, tapi dengan cepat mengalami deaktivasi dengan adanya air. Modifikasi γ -Al₂O₃ dengan silika oksida 1% dapat memperbaiki kinerja katalitik.

Sebaliknya, katalis H-ZSM-5 cenderung tidak stabil, tetapi katalis dapat stabil dengan umpan ikutan metanol dan air. HZSM-5 adalah katalis yang paling aktif di antara beberapa katalis dehidrasi yang diuji. Disamping itu, hasil penelitian menyatakan bahwa situs asam kuat pada zeolite HY memberikan *yield* rendah dan cepat mengalami deaktivasi karena terbentuk kokas.(Won Jun et al. 2003).

Oh Sim Joo dkk. 2002, melaporkan bahwa situs asam kuat dari katalis asam padat dapat merusak selektivitas DME dengan adanya air. Adanya air akan mempengaruhi aktivitas katalis. Oleh karena itu, katalis HZSM-5 perlu dimodifikasi lebih dahulu untuk meningkatkan selektivitas sintesis DME (Jehad Abu Dahrieha & David Rooney 2012).

Xu dkk. 1997, melaporkan bahwa situs asam lemah atau menengah berpengaruh terhadap selektifitas pembentukan DME, sedangkan situs asam kuat dapat mempercepat pembentukan produk samping seperti CO₂ dan hidrokarbon, yang menyebabkan selektivitas DME menurun (Won Jun et al. 2003).

Para peneliti telah mempelajari hubungan antara sifat asam dan kinerja katalitik asam kuat untuk dehidrasi metanol. Beberapa peneliti melaporkan bahwa situs asam dengan kekuatan asam lemah

atau sedang berpengaruh terhadap selektifitas pembentukan DME (Haldor 1993, Inui 1996, Won Jun et al. 2003). Sedangkan situs asam kuat dapat mempercepat pembentukan produk samping seperti CO₂ (Won Jun et al. 2003) dan hidrokarbon (Haldor 1993, Inui 1996), yang juga menyebabkan selektivitas DME menurun.

Ki woon Ju 2002, telah melakukan pengujian katalis dehidrasi metanol menjadi DME dengan menggunakan modifikasi γ -alumina dengan silika (1%) mampu memperbaiki aktifitas katalis, dan tahan air (Jehad Abu Dahrieha & David Rooneya 2012).

Seong Hoo-Lee 2006 telah melakukan penelitian sintesis DME langsung dari *syngas* pada katalis Cu/ZnO dengan penyangga Ga₂O₃, MgO dan ZrO₂ (0,05 - 5% berat) dan katalis dehidrasi γ - alumina. Hasilnya dapat disimpulkan bahwa penyangga katalis Ga₂O₃ mampu memperbaiki dispersi partikel Cu dan aktivitas katalis Cu/ZnO, tapi umur katalis tidak meningkat sehingga penambahan penyangga MgO untuk mereduksi pembentukan kokas dengan sifat basa MgO. Sedangkan, penyangga ZrO₂ memiliki sifat tahan air dan meningkatkan aktivitas dengan sifat basa kuat dan daya tahan (Naik SP et al. 2008).

Katalis hibrida untuk sintesis DME langsung dari *syngas* biasanya dibuat dengan dua cara, antara lain: pencampuran secara fisik katalis sintesis metanol dan katalis asam padat atau menggabungkan katalis dari dua jenis logam yang berbeda melalui preparasi katalis dengan metode kopresipitasi, impregnasi, dan koimpregnasi. Katalis yang dibuat melalui metode kopresipitasi impregnasi memiliki aktivitas lebih rendah dari katalis fisika yang dicampur secara fisik pada kondisi reaksi katalis *Syngas* menjadi DME (Haldor 1993).

Namun demikian proses ini tidak mudah karena membutuhkan teknologi modifikasi reaktor yang sesuai dan penggunaan katalis yang mampu menanganai proses katalitik terkait.

Reaksi katalitik yang terlibat pada sintesis DME langsung, adalah sebagai berikut:

- 1). $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} \quad \Delta\text{H} = -43,4 \text{ kkal/mol}$
- 2). $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CHOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta\text{H} = -5,6 \text{ kkal/mol}$
- 3). $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta\text{H} = -9,8 \text{ kkal/mol}$
- 4). $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta\text{H} = -49,6 \text{ kkal/mol}$
- 5). $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \quad \Delta\text{H} = -58,8 \text{ kkal/mol}$

Produk sintesis *syngas* dari reaksi pertama (1) adalah metanol dikonsumsi untuk reaksi (2)

adalah pembentukan dimetileter dan air. Pada reaksi WGSR (*water gas shift*) (3) reaksi antara air dan CO membentuk karbon dioksida dan hidrogen. Pada reaksi (4,5) bila ratio *syngas* yaitu (H₂/CO) hidrogen terhadap karbon monoksida adalah 1, atau 2 akan menghasilkan DME. Hal ini menggambarkan bahwa untuk tahapan reaksi keseluruhan memungkinkan konversi *syngas* dalam satu tahap (Takashi Ogawa 2003).

Proses konversi DME langsung merupakan proses konversi gas sintesis langsung menjadi DME. Proses konversi ini melalui 2 tahap reaksi utama secara simultan dalam satu reaktor. Akhir-akhir ini, proses konversi STD (*syngas to dimethy ether*) telah dikembangkan menjadi sintesis langsung DME dari gas sintesis dalam reaktor tunggal pada katalis hibrida yang terdiri dari katalis sintesis metanol berbasis tembaga dan asam padat (Saito et al. 1996, Ramos et al. 1996). Langkah-langkah kunci dalam proses STD adalah sintesis metanol, metanol dehidrasi dan reaksi WGSR (*water gas shift reaction*).

Jiangchou Xia dkk. 2004 telah melakukan pengujian sintesis DME satu tahap dengan modifikasi ZSM-5 sebagai katalis dehidrasi. Katalis uji adalah katalis dehidrasi zeolit ZSM-5 mampu memberikan konversi CO sangat tinggi sekitar 94 % ,sedangkan katalis HFe-30 memberikan aktivitas katalis lebih rendah konversi CO sekitar 92% untuk dehidrasi metanol, dan HFE Al-S2 memberikan konversi CO sekitar 73%.(7)

II. BAHAN DAN METODE

Alur kerja dalam penelitian ditunjukkan dalam Gambar 1.

Komposisi katalis yang di uji terdiri dari katalis bifungsi dan katalis dehidrasi dimasukkan ke dalam reaktor. Sebelum dilakukan uji kinerja katalis perlu dilakukan reduksi untuk mengaktifkan logam-logam katalis. Logam katalis tembaga, seng yang masih berupa senyawa logam kompleks agar tereduksi menjadi oksida logam CuO, dan ZnO yang memiliki aktivitas optimal pada kondisi operasi reaksi. Reduksi katalis adalah perlakuan katalis dengan melakukan pemanasan secara bertahap sambil dialiri gas H₂. Prosedur kerjanya adalah:

- Katalis yang telah ditimbang, lalu ditempatkan dalam reaktor;
- Reaktor dipanaskan secara bertahap mulai dari 25°C sampai 110°C selama 2 jam, dan dialiri gas H₂ dengan laju 0,5 cc/ menit;

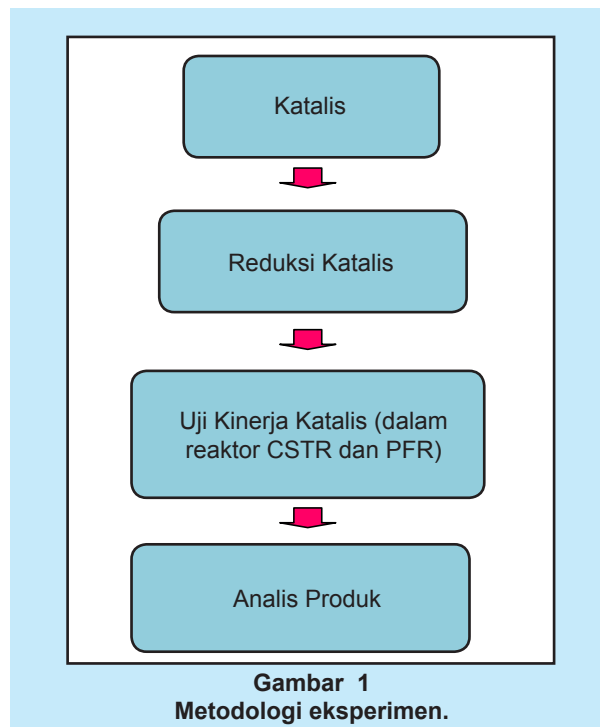
- Temperatur dinaikkan dari 110-150°C selama 40 menit, lalu temperatur ditahan 2 jam;
- Temperatur dinaikkan dari 150-230°C selama 30 menit, dan ditahan selama 2 jam pada tekanan atmosferik.

III. HASIL & DISKUSI

A. Reaktor CSTR

Komposisi produk dari katalis yang dipreparasi dengan metoda impregnasi memberikan hasil fraksi ringan yaitu metana sebesar 62%, metanol sebesar 26,45%, dan DME sebesar 2,52%. Reaksi sintesis cenderung membentuk metana, metanol, dan sebagian kecil DME. Hal ini menunjukkan katalis cenderung membentuk metana dan hidrokarbon ringan, dimana katalis tidak mampu mengarahkan reaksi pembentukan metanol dan DME.

Komposisi produk yang dihasil dari uji katalis yang telah dipreparasi dengan metode ko-presipitasi terdiri dari metanol sebesar 30,72%, metana sebesar 17,2%, etana sebesar 12%, dan DME sebesar 9,25%. Katalis cenderung mengarahkan reaksi sintesis pembentukan hidrokarbon ringan, metanol, metana, DME, dan CO₂. Reaksi cenderung membentuk DME, CO₂ karena ratio syngas (H₂/CO) adalah 1, dan reaksi berlangsung pada kondisi operasi *overheating* karena reaktor CSTR sistem batch dimana panas reaksi terakumulasi. Kondisi tersebut dapat menyebabkan katalis mengalami perapuhan/kehilangan luas permukaan.



Katalis dehidrasi yang digunakan alumina aktif bersifat asam sedang. Terlihat bahwa katalis dehidrasi aktivitasnya rendah karena kehilangan luas permukaan, seperti uraian sebelumnya reaksi sintesis menghasilkan air signifikan, sedangkan alumina bersifat *hidrophilic* sehingga alumina akan kehilangan permukaan aktif menyebabkan deaktivasi dari metana sebesar 25,19%, metanol sebesar 34,72%, DME sekitar 10,10%, dan hidrokarbon ringan. Hal ini menunjukkan bahwa aktivitas

Tabel 1
Produk hasil konversi katalis DME pada reaktor CSTR;
T=290°C, P =40-50 bar; GHSV = 2000 h⁻¹; H₂/CO=2

Produk	Konversi, %		
	Metoda Impregnasi (1)	Metoda Ko presitasi (2)	Metoda Ko Impregnasi (3)
CH4	62.11	17.25	25.19
Etilena	1.36	5.23	1.66
Etana	4.04	12.82	14.22
Propana	2.65	8.77	9.74
DME	2.52	9.25	10.1
MeOH	26.45	30.72	34.72
Butene-1	0.28	5.51	3.13
n-butane	0.34	4.73	0.58
CO ₂	0.24	5.63	0.66

dehidrasi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tidak dapat mengarahkan reaksi menuju ke pembentukan metanol dan DME terhadap umpan syngas belum memberikan hasil yang baik karena kesetimbangan reaksi memberikan hasil metanol yang dominan, dan hidrokarbon ringan, sementara pembentukan DME masih rendah.

Komposisi produk katalis yang telah dipreparasi dengan metoda koimpregnasi antara lain adalah metana sebesar 25,19%, etana sebesar 14,20%, propana 9,70%, DME sebesar 10%, metanol sebesar 34,70%. Reaksi katalitik katalis cenderung mengarahkan ke pembentukan metanol yang lebih banyak, metana dan hidrokarbon ringan, sedikit DME. Katalis metanol memiliki aktivitas lebih baik, karena memiliki distribusi logam aktif yang lebih baik sehingga memiliki luas permukaan lebih besar. Katalis dehidrasi alumina memiliki aktivitas rendah disebabkan oleh panas berlebih yang dihasilkan dari reaksi sintesis menyebabkan katalis mengalami deaktivasi. Katalis γ -alumina aktif, memiliki kecenderungan menyerap air pada permukaannya, sehingga kehilangan aktivitasnya karena adanya air, dan bersifat *hydrophilic* (Jianchao Xia et al. 2004).

Katalis Dimetileter (DME) yang diuji terdiri dari katalis $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diletakkan dalam reaktor CSTR yang bervolume 5 (lima) liter dengan dilengkapi pengaduk. Sebelum dilakukan uji kinerja reaktor perlu diuji terhadap kebocoran, dan

kestabilan temperatur. Reaktor dipanaskan secara bertahap hingga mencapai temperatur 250-300°C, dan dialiri umpan syngas (komposisi gas $\text{H}_2/\text{CO}=2$) sampai tekanan reaktor 35-50 bar dengan GHSV (*gas hourly space velocity*) sebesar: 2000 cc/g.kat. hr. Kondisi operasi dijaga, dan ditahan selama 2 jam pada kondisi temperatur dan tekanan tersebut. Produk yang dihasilkan di ambil untuk dianalisis sampling menggunakan *gas chromatography* yang dilengkapi dengan detektor *FID*.

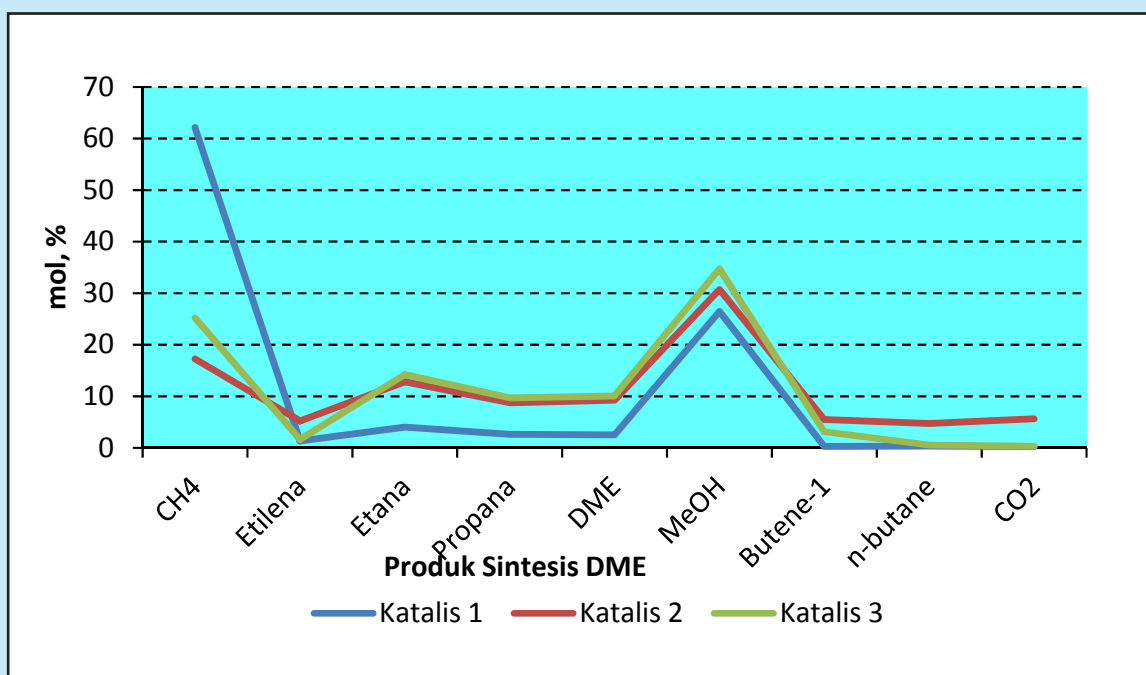
B. Pengujian pada Reaktor PFR (*Flug Flow Reactor*)

1. Katalis DME 1

Katalis yang digunakan terdiri dari katalis bifungsi dan katalis dehidrasi, Sebelum digunakan katalis perlu di reduksi untuk mengaktifkan logam-logam kataliknya. Reduksi katalis dilakukan dengan pemanasan dan dialiri gas Hidrogen, sebagai berikut:

Katalis ditempatkan dalam reaktor dan dipanaskan dari 25°C sampai 110°C selama 2 jam, temperatur dinaikkan dari 110-150°C selama 40 menit, lalu temperatur ditahan 2 jam. Temperatur dinaikkan dari 150-30°C selama 30 menit, dan ditahan selama 2 jam pada tekanan atmosferik.

Selanjutnya terhadap katalis dilakukan uji kinerja katalitik dengan menaikkan temperatur dan tekanan secara bertahap untuk mencapai temperatur



Gambar 2
Komposisi produk hasil konversi katalis DME dengan reaktor CSTR.

operasi dan di tekanan sesuai dengan kondisi yang diinginkan. Sementara itu gas sintesis yang terdiri dari komposisi H_2 , CO , CO_2 , dan N_2 dialirkan dengan laju alir tertentu sesuai dengan GHSV.

Kondisi operasi, sebagai berikut:

Tekanan, P : 40 bar

Temperatur, T : 250-300°C

GHSV : 2000-4000 cc/g.kat. hr.

H_2/CO : 2-2,33

Untuk mencari kondisi optimum dilakukan dengan mengubah kondisi operasi temperatur operasi, pada suhu antara 260-290°C dan jenis komposisi katalis yang memberikan hasil komposisi produk lebih baik, seperti terlihat dalam Tabel 2, dan Gambar 2.

Produk Sintesis DME pada temperatur 260°C tekanan 40 bar dan $H_2/CO=2$ menghasilkan DME sebesar 1,46%, MeOH sebesar 22,82%, hidrokarbon ringan sebesar 46,29%, CO_2 sebesar 0,01% dan CH_4 sekitar 29,42%. Ketika temperatur reaktor dinaikkan menjadi 270°C produk yang didapat terdiri dari DME sebesar 30,72%, MeOH sebesar 20,07%, hidrokarbon ringan sebesar 19,78%, CO_2 sebesar 0,01%, dan CH_4 sekitar 29,42%. Ketika temperatur

reaktor naik menjadi 290°C diperoleh produk DME sebesar 3,97%, MeOH 6%, hidrokarbon ringan 80,96%, dan CH_4 sekitar 9,15%.

Katalis lebih cenderung mengarah ke pembentukan reaksi sekunder yaitu pembentukan hidrokarbon ringan, metanol, DME. Katalis dehidrasi γ -alumina memiliki aktifitas yang rendah karena panas reaksi yang berlebih menyebabkan katalis mengalami deaktivasi.

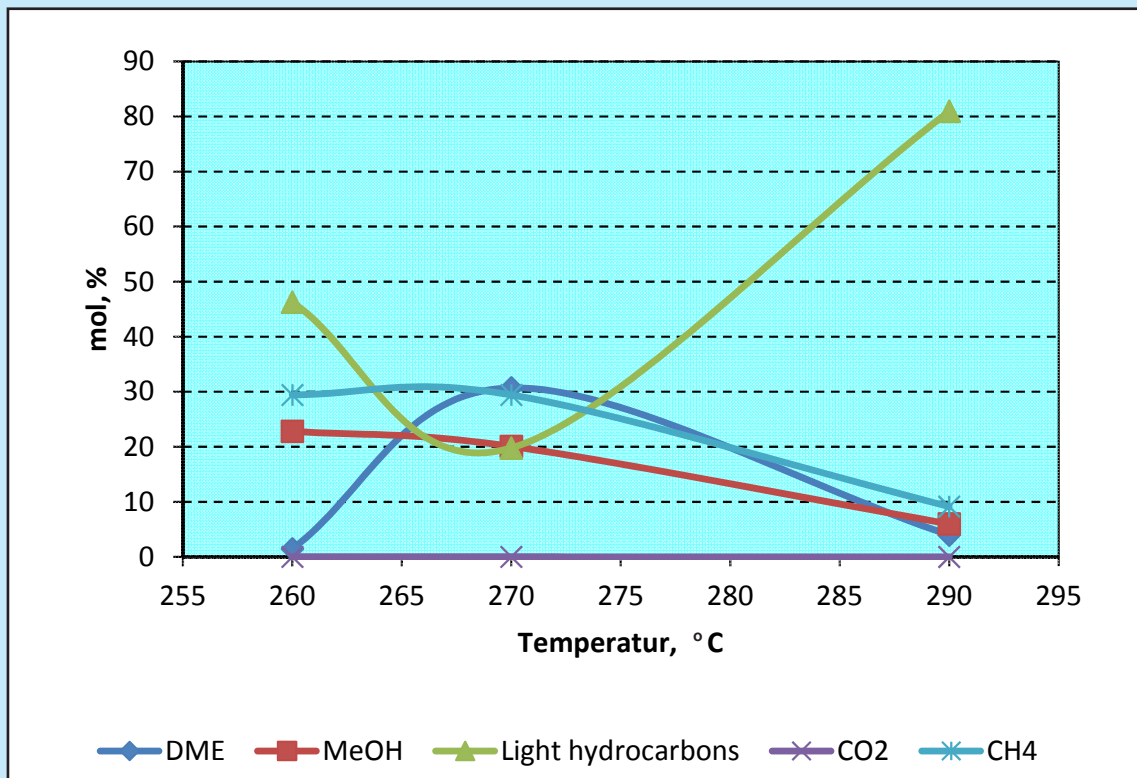
Kondisi optimal dari katalis yang memberikan hasil DME dan metanol optimum adalah temperatur 270°C, dan tekanan 40 bar, jika temperatur diturunkan menjadi 260°C produk yang dominan adalah hidrokarbon ringan, dan ketika temperatur meningkat menjadi 290°C produk dominan juga hidrokarbon ringan. Keadaan ini menggambarkan bahwa katalis dehidrasi HZSM- 5 cenderung bersifat asam kuat, dengan adanya peningkatan pada 270°C produk DME meningkat, demikian juga hidrokarbon ringan akan meningkat pada temperatur makin meningkat. Kondisi optimal katalis DME adalah pada temperatur 270°C, tekanan 40 bar, sesuai dengan hasil uji adsorpsi katalis dengan hidrogen pada temperatur 270°C merupakan titik maksimal absorpsi hidrogen.

Tabel 2
Produk hasil uji aktivitas katalis DME 1 pada T=260-290°C, P=40 bar, $H_2/CO=2,33$

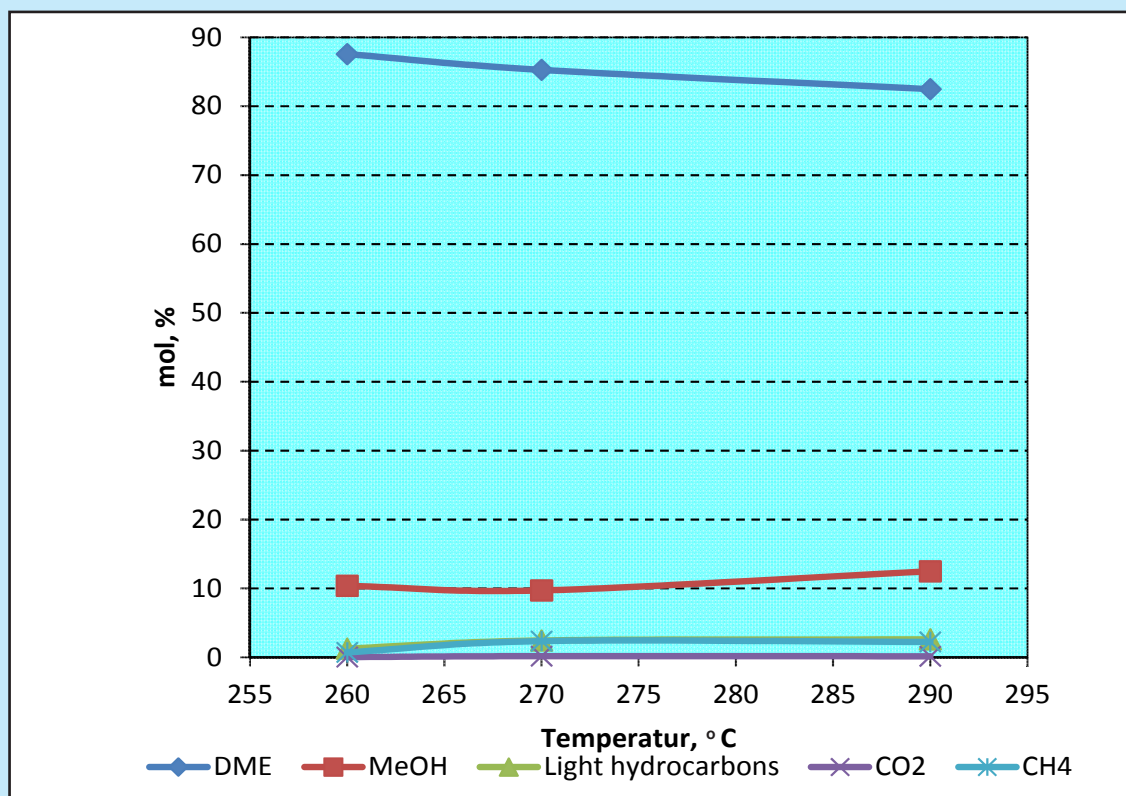
Temperatur, °C	Produk, mol %				
	DME	MeOH	Hk.Ringan	CO_2	CH_4
260	1.46	22.82	46.29	0.01	29.42
270	30.72	20.07	19.78	0.01	29.42
290	3.97	6	80.96	0	9.15

Tabel 3
Produk hasil uji aktivitas katalis DME 2

Temperatur, °C	Produk, mol %				
	DME	MeOH	HK.Ringan	CO_2	CH_4
260	87.57	10.38	1.27	0.04	0.73
270	85.29	9.72	2.45	0.18	2.36
290	82.49	12.482	2.62	0.16	2.25



Gambar 3
Komposisi hasil konversi katalis DME 1.



Gambar 4
Komposisi hasil konversi katalis DME 2

2. Katalis DME 2

Katalis yang digunakan terdiri dari katalis CuO/ZnO komersil (CuO=65,5%, ZnO=22,5%, dan Al₂O₃= 11%) dan HZSM-5 dilakukan uji aktivitas katalis pada T= 260-290 °C dan tekanan 40 bar, H₂/CO=2-2,33, dan GHSV= 4000 h⁻¹

Pada temperatur 260°C tekanan 40 bar dengan ratio H₂/CO sebesar 2, produk yang diperoleh terdiri dari DME sebesar 87,57% , MeOH sebesar 10,38%, hidrokarbon ringan sekitar 1,27%, CO₂ sekitar 0,04% dan CH₄ sebesar 0,73%. Pada temperatur reaktor 270°C produk yang didapat masih didominasi DME sebesar 85,29%, MeOH sekitar 9,72%, hidrokarbon ringan 2,45% , CO₂ sebesar 0,18%, dan CH₄ sekitar 2,36%.

Katalis DME kopresipitasi mengarahkan reaksi sintesis DME cenderung kepada pembentukan metanol, dan DME. Katalis HZSM-5, merupakan katalis asam padat, dan tahan terhadap air.

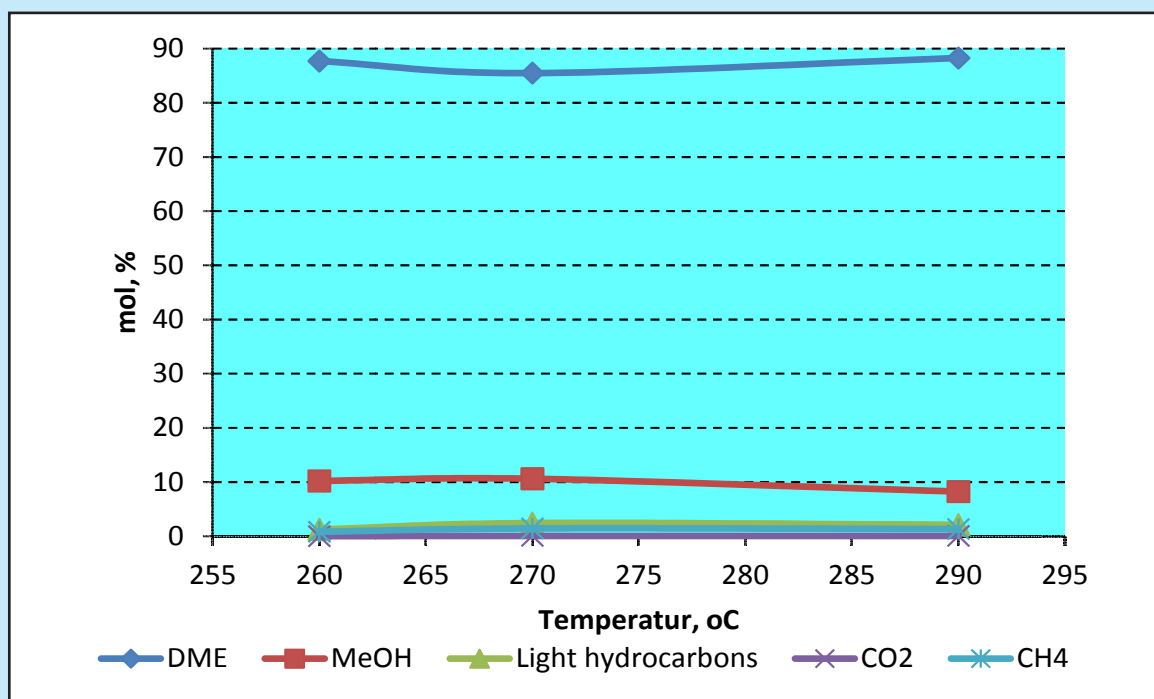
3. Katalis DME 3

Katalis yang digunakan terdiri dari katalis CuO/ZnO komersil dan katalis Dehidrasi □-Al₂O₃ dilakukan uji aktivitas katalis pada T=260-290°C dan tekanan 40 bar, H₂/CO=2-2,33, dan GHSV= 4000 h⁻¹

Pada temperatur reaktor 260°C produk yang diperoleh terdiri dari DME sebesar 87,72%, MeOH sebesar 10,20%, hidrokarbon ringan 1,26%, CH₄ sebesar 0,82%. Ketika temperatur naik menjadi 270°C produk yang diperoleh terdiri dari DME sebesar 85,5-%, Metanol sebesar 10,60%, hidrokarbon

Tabel 4
Produk hasil uji aktivitas katalis DME 3

Temperatur, °C	Produk, mol %				
	DME	MeOH	HK.Ringan	CO ₂	CH ₄
260	87.72	10.2	1.26	0	0.82
270	85.5	10.6	2.42	0.06	1.43
290	88.27	8.24	2.12	0.06	1.32



Gambar 5
Komposisi hasil konversi katalis DME 3.

ringan sebesar 2,42%, CO₂ sebesar 0,06%, dan CH₄ sekitar 1,32 %. Pada temperatur 290°C produk yang diperoleh terdiri dari DME sebesar 88,27%, MeOH sebesar 8,24%, hidrokarbon ringan sebesar 2,12%, CO₂ sebesar 0,06%, dan CH₄ sekitar 1,32%.

Katalis dehidrasi memberikan hasil DME lebih tinggi yaitu 88,27% pada temperatur 290°C, keadaan ini menggambarkan bahwa sifat asam semakin aktif pada kondisi terkait, dan katalis relatif stabil.

Katalis sintesis dimetileter (DME) diuji terdiri dari katalis Cu/ZnO/Al₂O₃, dan γ-Al₂O₃ dalam *Plug Flow Reactor* (PFR) adalah reaktor sumbat yang berbentuk kolom. Sebelum dilakukan uji kinerja reaktor terlebih dahulu dilakukan tes kebocoran dan kestabilan temperatur untuk memastikan bahwa reaksi akan berjalan pada kondisi terkontrol.

Reaktor dipanaskan secara bertahap dan dialiri umpan *syngas* sehingga mencapai temperatur 250-300°C, dan dialiri umpan *syngas* (komposisi gas H₂/CO=2) sampai tekanan reaktor 35- 50 bar. GHSV (*Gas hour space velocity*) sebesar 2000 cc/g.kat. hr.

Produk dari hasil reaksi di sampling dan dianalisa dengan menggunakan gas *chromatography* dengan menggunakan detektor FID.

IV. KESIMPULAN DAN SARAN

Katalis yang digunakan pada sintesis DME terdiri dari katalis sintesis metanol Cu/ZnO/Al₂O₃ dan katalis dehidrasi γ-Al₂O₃, HZSM-5

Kinerja katalis DME pada reaktor CSTR tidak dipengaruhi oleh preparasi katalis. Produk yang dihasilkan adalah hidrokarbon ringan, methanol, DME. Uji kinerja katalis DME kopresitasi pada reaktor CSTR menghasilkan hidrokarbon ringan (54,52%), metanol (25,15%), DME (10,10%). Panas reaksi berlebih pada reaktor CSTR menurunkan aktivitas katalis dehidrasi.

Panas reaksi pada reaktor CSTR menurunkan aktivitas katalis dehidrasi.

Kinerja katalis DME pada reaktor *Plug Flow Reactor* (PFR) dengan unggun katalis *fixed bed* terhadap katalis 2, dan 3 (kopresitasi dan koimpegrasi) memberikan komposisi produk DME (88%mol) DME, metanol (10%mol), dan sedikit hidrokarbon ringan.

KEPUSTAKAAN

Adachi, Y., Komoto, M., Watanabe, I., Ohno, Y. and Fujimoto, K., 2000, "Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis", *Fuel*, 79(3-4), 2000:229-234.

Dimitar Dimitrov and Krasimir Ivanov, 2007, "Cu-Cr/ -Alumina Catalyst For Dimethyl Ether Synthesis", *Bulgaria Scientific Papers*, Vol. 35, Book 5.

Dong cen Mao, Dr.Xiaming Guo, 2014, "Dimethyl Ether Shynthesis from Syngas Over The Admixed Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyt and Alkaline Earth Oxide-Modifier HZSM-5 Zeolite", *Energy Technology* volume 2, Issue 11,p. 882-888,Nov.2014.

Haldor Topsoe, 1993, U.S. Patent 4,536,485.

Haldor Topsoe, 1993, U.S. Patent 5,189,203.

Inui T, 1996, "Highly Efective Conversion of Carbon Dioxide to Valuable Compound on Composite Catalyst", *Catalysis Today* no, 29 p. 329-337.

J.H. Kim, M.J. Park, S.J. Kim, O.S. Joo and K.D. Jung, 2004, *Appl. Catal. A* 264 (2004) 37.(8)

Jianchao Xia, Dongsen Mao, Bin Zhang, Qingling Chen and Yi Tang, 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 .

Jehad Abu-Dahrieha, David Rooneya, 2012, "Dimethyl Ether (DME) Synthesis" JICHEC06 The Sixth Jordan International Chemical Engineering Conference 12-14 March 2012, Amman, Jordan.

Kwang-Deog Jung* and Oh-Shim Joo, 2002, "Study on CO Adsorption on in-situ Brass Formed Cu/ZnO", *Bull. Korean Chem. Soc.* 2002, Vol. 23, No. 12

Ki Won-Jun, Hye Soon Lee, 2002, "Catalytic Dehydration of Methanol To Dimethyl Ethet : Over Solid Acid Catalyst" *Bull Korean Chem. Soc.* (2002), vol.23.no.6, pp.805-809.

Ki-Won Jun, Hye-Soon Lee, Hyun-Seog, 2003, "Highly Water-Enhanced H-ZSM-5 Catalyst For Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether", *Bull. Korean Chem. Soc.*2003,Vol.24, No.1,p. 106-108 .

Kaoru Takeishi, Yoshimi Akaike,"Direct Shynthesis of Dimethyl Ether (DME) from Syngas", *Recent Advances in Energy &Environment*, p. 408-410, ISBN:978-960-474-159-5.

Ki-Won Jun, Hye-Soon Lee, Hyun-Seog, 2003, "Highly Water-Enhanced H-ZSM-5 Catalyst For Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether", *Bull. Korean Chem. Soc.*2003,Vol.24, No.1,p. 106-108

M. Xu, J.H. Lunsford, D.W. Goodman and A. Bhattacharyya, 1997, A. Catalytic dehydration Of methanol to dimethyl ether (DME) over Pd / Cab-O-Sil catalysts. *Appl Catal A* 1997, 149(2):303-9

Naik S P, DU H, Wan H, Bui V, Miller J D, Zmierczak W W. A, 2008, " comparative study

of ZnO, CuO/Al₂O₃ / SiO₂ /Al₂O₃ composite and hybrid catalysts for direct synthesis of dimethyl ether from syngas”, [J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(23): 9791-9794.

N.Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati, 2009, “Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether Employing Modified H-ZSM-5 Catalysts”, Iranian Journal of Chemical Engineering Vol. 6, No. 1 (Winter), 2009, IChE.

Ogawa T, Inoue N, Shikada T, Ohno Y, 2003, “Direct dimethyl ether synthesis”, Journal of Natural Gas Chemistry 12(2003): 219-227.

Peng, X.D., et al., 1999, Single Step Syngas-to-Dimethyl Ether Process for Optimal Productivity, Minimal Emissions, and Natural Gas-Derived Syngas(J).Ind.Chem Res, 1999,38(11);4381-4388.

QI G X, Zheng X M, Fei J H, Hou Z Y., 2001” A novel catalyst for DME synthesis from CO hydrogenation: 1. Activity, structure and surface properties”, [J], J Mol Catal A: Chem, 2001, 176(1/2): 195,203.

Ramos F S, Borges L E P, Monteiro J L, Fraga M A, Sousa Aguiar E F, Appell L G. 2005, ” Role of dehydration catalyst acid properties on one step DME synthesis over physical mixtures”[J]. Catal Today, 2005, 101(1): 3944.

Saito, M., Fujitani, T., Takeuchi, M. and Watanabe T., 1996. Development of copper/zinc oxide-based

multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen.

Seung-Ho Lee, Yong-Gi Mo, and Kyunghae Lee, 2006, ” Direct DME Synthesis From Syngas Over Cu/ZnO Based Catalyst Prepared From various Methods: Promotors And Coprecipitations”, 23rd World Gas Conference, Amsterdam 2006.

Mingting Xu, Jack H. Lunsford, 1997, ”Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalyst”, Applied catalyst A General 149(1997) 289-301.

Takashi Ogawa, Norio Inoue, 2003, “Direct Dimethyl Ether Synthesis”, Journal of Natural Gas Chemistry 12(2003)219–227.

Yotaro Ohnoa, Hiroshi Yagia, Norio Inoue, 2005, “Slurry Phase DME Direct Synthesis Technology -100 tons/day Demonstration Plant Operation and Scale up Study”, A.B. Editor et al. (Editors) © 2005 Elsevier B.V./Ltd. All rights reserved.

Single-Step Syngas-to-Distillates (S2D) Synthesis via Methanol and Dimethyl Ether Intermediates: Final Report

Seyyed Ya’ghoob Hosseini, 2012, “One Step Synthe Modeling of Industrial Fixed Bed Reactor to Produce Dimethyl Ether from Methanol and Determination of Optimum Operating Conditions sis of Dimethyl Ether From Syngas With Fe-Modified Zeolite ZSM-5 as Dehydration Catalyst”, Journal of American Science, 2012;8(5