

Pengaruh 5% MgO pada CuO-ZnO-Al₂O₃ sebagai Katalis Bifungsi untuk Sintesis Langsung DME dari Syngas pada Tekanan 15 Bar

Indah Retno Wulandary, Aisyah Ardy, Aslamiah, Edi Susanto, dan Herri Susanto*

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri, Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganesha 10 Bandung 40132

*E-mail: herri@che.itb.ac.id

Abstract

The application of fossil fuels for transportation and household is one of the main reasons for environmental issues. Imports of liquefied petroleum gas (LPG) are continuously rising up to 70%, while domestic production is constant or even decreases. Therefore, the Indonesian government encourages to use dimethyl ether (DME) as an alternative energy for LPG to reduce import. The objective of this study was developing a catalyst based in CuO-ZnO-MgO-Al₂O₃ as a bifunctional catalyst for direct synthesis of DME from synthetic gas. The mineral composition in the proposed catalyst was about 31:16:53 by mass. The preparation methods of the catalyst include co-precipitation and 5 hours calcination at 350°C. The performances of CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA) and CuO-ZnO-Al₂O₃ with 5% MgO (CZMA5) were observed. The catalysts were activated using a mixture of 5% H₂ and N₂ as reducing gas. Furthermore, the activity of the catalyst was tested by conducting a direct synthesis of DME from a synthetic gas consisting of 65% H₂, 28% CO, 7% N₂. The DME synthesis was carried out in a fixed bed reactor at 15 bar, with two different temperatures of 260 and 280°C. The maximum DME yield achieved by 0,12% using the CZA bifunctional catalyst at 260°C and 15 bar.

Keywords: direct synthesis of DME, syngas, bifunctional catalyst, co-precipitation

Pendahuluan

Dimetil eter (DME) memiliki sifat yang mirip dengan propana dan butana, karenanya DME dapat digunakan sebagai bahan bakar substitusi LPG. DME dikenal sebagai bahan bakar ramah lingkungan, memiliki penyimpanan dan penanganan yang aman karena tidak membentuk peroksida yang mudah meledak, tekanan uap yang mirip dengan LPG sehingga DME dapat diperoleh dari pengembangan infrastruktur yang telah ada untuk pembuatan LPG.

DME dapat diproduksi melalui proses tidak langsung (*indirect*) dan proses langsung (*direct*). Proses tidak langsung menggunakan metanol sebagai umpan dehidrasi metanol menjadi DME dan proses langsung menggunakan syngas sebagai umpan dengan bantuan katalis bifungsi. Umumnya, sintesis metanol berlangsung pada kondisi operasi yang tinggi dan dibatasi oleh termodinamika. Beberapa peneliti melakukan sintesis langsung DME dari syngas dengan kondisi operasi: tekanan 16-50 bar, temperatur 220-300°C, dan katalis CuO-ZnO-Al₂O₃ (Lee dkk., 2006; Erena dkk., 2008; Jeong dkk., 2019). Kesetimbangan konversi syngas menjadi metanol sangat rendah jika dibandingkan dengan konversi langsung syngas ke DME (STD) yang memiliki keunggulan secara termodinamika (Asthana dkk., 2016). Reaksi yang terlibat pada sintesis langsung DME sebagai berikut :

- Sintesis metanol dari CO
$$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} \quad \Delta H^\circ_{298\text{K}} = -90,4 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$
- Dehidrasi metanol
$$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H^\circ_{298\text{K}} = -23,0 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$
- Water gas shift (WGS)
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta H^\circ_{298\text{K}} = -41,0 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

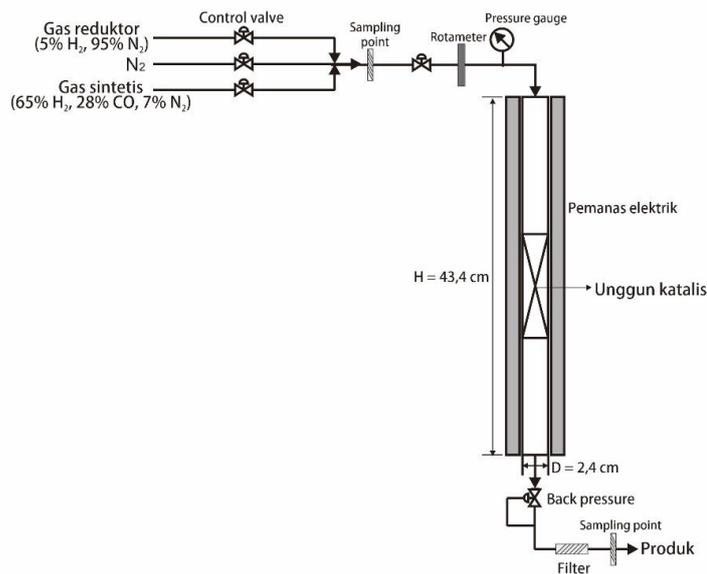
Katalis untuk proses sintesis langsung DME harus memiliki situs bifungsional untuk sintesis methanol dan dehidrasi metanol. Katalis bifungsi yang umum digunakan adalah katalis CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA), namun belum memperoleh hasil yang cukup tinggi. Sintesis langsung DME dari syngas yang telah dilakukan oleh Takeishi dan Akaike (2010) dengan menggunakan katalis CZA pada tekanan dan temperatur rendah yaitu 16 bar dan 220°C, memperoleh selektivitas DME yang cukup baik namun tidak menjelaskan berapa besar konversi CO yang diperoleh. Efek menguntungkan dengan penambahan MgO dalam dehidrasi metanol telah dilaporkan oleh Mao dkk. (2006). Namun belum banyak diselidiki peran MgO dalam katalis bifungsional untuk proses sintesis langsung DME. Konversi CO yang diperoleh oleh Asthana dkk (2016) juga masih rendah pada sintesis langsung DME dari syngas dengan kondisi 20 bar dan 260°C menggunakan penambahan MgO pada katalis CZA. Oleh karena itu, penelitian ini

difokuskan pada pengaruh MgO pada katalis bifungsi untuk proses sintesis langsung DME dari *syngas* dengan kondisi operasi: tekanan 15 bar, temperatur 260°C dan 280°C. Pada kondisi tersebut diharapkan dapat memperoleh konversi CO dan perolehan DME yang lebih baik.

Metode Penelitian

Pada penelitian ini, bahan yang digunakan adalah $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, dan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Penelitian ini terdiri dari beberapa tahapan proses, yaitu ko-presipitasi katalis bifungsi, aktivasi katalis, sintesis langsung DME dari *syngas*, dan analisis gas hasil. Dua jenis katalis yang dibuat adalah campuran larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ yaitu CZA dan campuran larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ yaitu CZMA5. Campuran larutan diendapkan dengan bantuan larutan Na_2CO_3 , dengan temperatur dan pH dijaga konstan pada 70°C dan pH 7. Kemudian dilanjutkan dengan proses *aging* selama 4 jam agar terbentuk endapan katalis. Proses selanjutnya merupakan pencucian endapan katalis hingga pH filtrat 7. Endapan dikeringkan pada temperatur 105°C selama 15 jam dan kemudian dikalsinasi pada temperatur 350°C selama 5 jam untuk memperoleh katalis bifungsi CZA dan CZMA5. Katalis CZA dibuat dengan rasio 31:16:53 sebagai rasio dasar untuk sintesis langsung DME dari *syngas* yang ditetapkan oleh United States Patent Application Publication (2005). Kemudian katalis CZMA5 dibuat dengan penambahan 5% berat MgO pada rasio dasar.

Aktivasi katalis dan uji aktivitas katalis dilakukan pada reaktor *fixed-bed*, dengan diameter 2,5 cm dan tinggi 40 cm. Sebelumnya dilakukan uji kebocoran pada reaktor, dengan umpan gas nitrogen hingga tekanan 15 bar dan teramati bahwa tekanan dalam reaktor dapat dijaga tetap (indikasi tidak ada terjadinya kebocoran). Katalis bifungsi diaktivasi dengan cara reduksi, tujuan utama dari reduksi yaitu mengubah CuO menjadi logam Cu aktif. Reduksi dilakukan dengan mengalirkan gas reduktor (campuran 5% H_2 dan N_2) dengan laju alir 50 mL/menit, temperatur reaktor dinaikkan secara perlahan hingga 320°C dan ditahan hingga konsentrasi H_2 *output* sama dengan konsentrasi H_2 *input*.



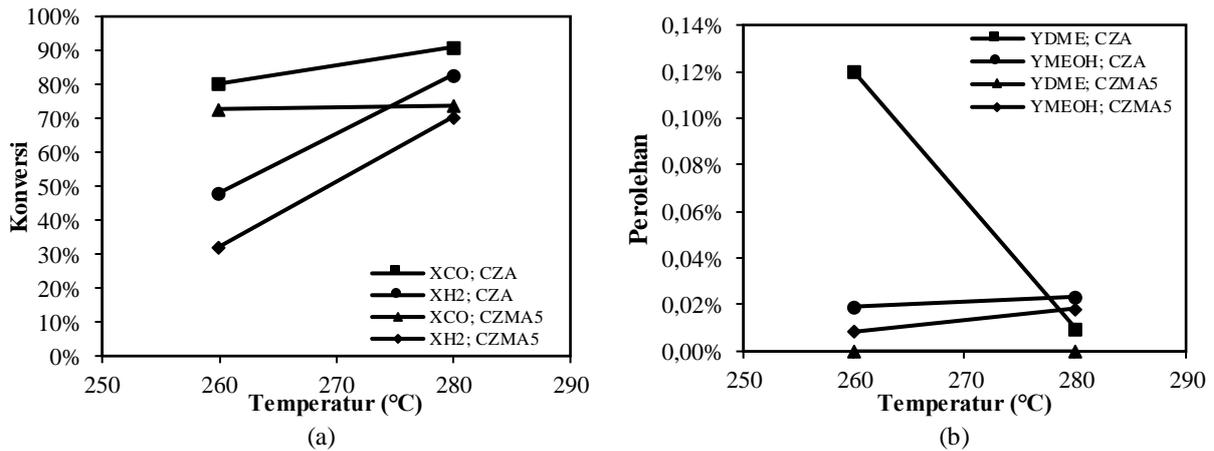
Gambar 1. Konfigurasi reaktor *fixed-bed* untuk sintesis langsung DME dari *syngas*

Selanjutnya, katalis akan diuji aktivitasnya melalui proses sintesis langsung DME dengan kondisi operasi: tekanan 15 bar, temperatur 260°C dan 280°C. *Syngas* yang dijadikan umpan memiliki komposisi 65% H_2 , 28% CO , dan 7% N_2 . Proses sintesis dilakukan secara *batch* selama 10 jam dan pengambilan sampel dilakukan pada jam ke-10. Gas hasil dianalisis menggunakan kromatografi gas (GC-14B Shimadzu) dengan waktu analisis selama 60 menit. Kromatografi gas yang digunakan memiliki dua macam kolom pemisah, yaitu kolom pemisah Porapak Q untuk analisis Metanol, DME, H_2O , dan N_2 dan kolom pemisah TDX-01 untuk analisis CO , H_2 , N_2 , CO_2 , dan CH_4 .

Hasil dan Pembahasan

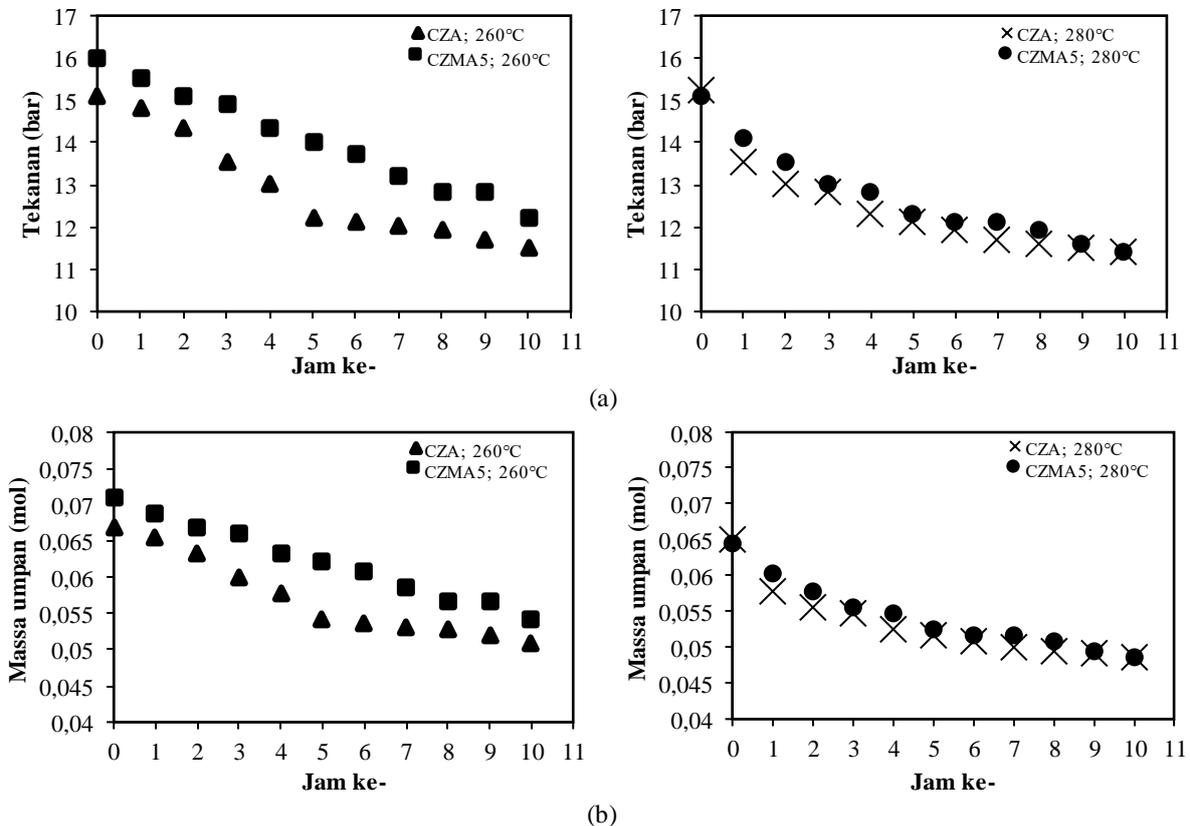
Analisis parametrik dicapai untuk mengevaluasi efek temperatur dan tekanan pada proses sintesis langsung DME dari *syngas*. Pada percobaan diperoleh konversi CO (Gambar 2a) meningkat pada temperatur 260°C dan 280°C berturut-turut adalah 80,21 ke 91,01%; serta konversi H_2 (Gambar 2a) dari 48,05 ke 82,90% pada tekanan 15 bar dengan menggunakan katalis CZA dalam proses sintesis langsung DME. Tetapi uji aktivitas katalis CZMA5 memberikan aktivitas yang lebih rendah dibandingkan katalis CZA dengan konversi CO 72,76% pada 260°C serta 73,73% pada 280°C dan konversi H_2 32,19% pada 260°C serta 70,48% pada 280°C. Fenomena yang sama terjadi pada kedua katalis ini, kenaikan temperatur seakan-akan menaikkan konversi. Hal ini berkaitan dengan laju reaksi di

permukaan katalis. Semakin tinggi temperatur maka laju reaksi akan meningkat dan waktu yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan semakin cepat.



Gambar 2. Pengaruh temperatur terhadap konversi CO (X_{CO}) dan H₂ (X_{H_2}), serta perolehan dimetil eter (Y_{DME}) dan metanol (Y_{MEOH}) proses sintesis langsung DME pada 15 bar

Kenaikan konversi CO dan H₂ tidak diimbangi dengan naiknya perolehan DME (Gambar 2b). Walaupun konversi CO dan H₂ meningkat tetapi perolehan DME menurun dari 0,12% ke 0,01% menggunakan katalis CZA. Proses sintesis langsung dari *syngas* tetap melewati dua tahapan sintesis, yaitu sintesis metanol dan dehidrasi metanol menjadi DME. Konversi CO dan H₂ berhubungan dengan sintesis metanol dapat dilihat bahwa perolehan metanol meningkat seiring dengan meningkatnya konversi CO dan H₂. Sehingga dapat disimpulkan bahwa reaksi pembatas proses ini adalah proses dehidrasi metanol menjadi DME dengan bantuan Al₂O₃ pada katalis CZA dan katalis CZMA5. Reaksi dehidrasi metanol berlangsung lebih lambat dibandingkan dengan sintesis metanol.



Gambar 3. Perubahan (a) tekanan dan (b) massa umpan selama proses sintesis langsung DME pada tekanan 15 bar

Penelitian ini juga mempelajari perubahan tekanan reaktor setiap suatu waktu (Gambar 3a) pada proses sintesis langsung DME secara *batch*, dimana penurunan tekanan seiring waktu menunjukkan bahwa reaksi telah berlangsung dan umpan yang terkonsumsi semakin menurun di dalam reaktor. Umpan yang terkonsumsi (Gambar 3b) pada temperatur 260°C dengan katalis CZMA5 lebih besar dibandingkan dengan katalis CZA, yaitu sebesar 0,017 mol dan 0,015 mol. Sedangkan pada temperatur 280°C dengan katalis CZA lebih besar dibandingkan dengan katalis CZMA5. Sehingga dengan penambahan MgO pada katalis bifungsi lebih baik dioperasikan pada temperatur rendah, dimana hal ini sesuai dengan pendapat Asthana dkk. (2016) bahwa MgO mempunyai kemampuan untuk mengurangi temperatur reaksi sintesis langsung DME dari *syngas*. Gas produk keluar reaktor dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas untuk menentukan komposisi gas (Tabel 1).

Hasil analisis gas produk menunjukkan adanya pembentukan gas CO₂. Gas CO₂ dapat terbentuk dari reaksi *water gas shift* (reaksi 3) dan juga reaksi dehidrogenasi CO₂ dari metanol.



Pada katalis dengan penambahan 5% MgO didapatkan konsentrasi CO₂ lebih rendah dibandingkan dengan katalis CZA. Dengan penambahan MgO dapat mempercepat reaksi dehidrasi metanol menjadi DME, sehingga dapat menghambat pembentukan CO₂ melalui reaksi 4 (Asthana dkk., 2016). Hal ini dibuktikan dengan konsentrasi CO₂ yang terbentuk hanya 2,18% menggunakan katalis CZMA5 dan 8,99% menggunakan katalis CZA pada tekanan 15 bar dan temperatur 280°C.

Dari data percobaan dapat disimpulkan bahwa MgO memiliki potensi untuk berperan sebagai promotor struktural yang efektif dan mampu menurunkan pembentukan produk samping. Penurunan produk samping harusnya juga menghasilkan selektivitas tinggi untuk produk yang diinginkan, yaitu DME. Pada komposisi akhir proses sintesis langsung DME, diperoleh bahwa DME terdeteksi dengan tanpa dan penambahan MgO pada katalis bifungsi. Namun, hasil yang diperoleh masih kecil (~0,1%). Sehingga, pada penelitian ini belum dapat menyimpulkan dengan penambahan MgO mampu menghasilkan DME yang lebih baik.

Tabel 1. Komposisi akhir proses sintesis langsung DME dari *syngas* pada tekanan 15 bar
Umpan = 65% H₂, 28% CO, 7% N₂

| T (°C) | H ₂ | N ₂ | CO | CH ₄ | CO ₂ | H ₂ O | MeOH | DME |
|--------|----------------|----------------|-------|-----------------|-----------------|------------------|------------|------------|
| CZA | | | | | | | | |
| 260 | 44,05% | 32,69% | 7,23% | 1,27% | 14,13% | 0,60% | terdeteksi | terdeteksi |
| 280 | 27,79% | 51,38% | 6,29% | 1,77% | 8,99% | 3,76% | terdeteksi | terdeteksi |
| CZMA5 | | | | | | | | |
| 260 | 51,65% | 31,65% | 8,94% | 1,08% | 5,89% | 0,78% | terdeteksi | terdeteksi |
| 280 | 25,25% | 62,17% | 9,68% | 0,33% | 2,18% | 0,38% | terdeteksi | terdeteksi |

Kesimpulan

Penelitian ini difokuskan pada perbandingan uji aktivitas katalis bifungsi CZA dengan perbandingan 31:16:53 dan katalis CZMA5 dengan penambahan 5% MgO. Hasil uji aktivitas pada tekanan 15 bar serta temperatur 260°C dan 280°C menunjukkan bahwa konversi CO dan H₂ didapatkan sebesar 91,01% dan 82,90% menggunakan katalis CZA. Tetapi terbentuk produk samping CO₂ sebesar 8,99% pada temperatur 280°C. Penambahan 5% MgO terbukti dapat menurunkan produk samping CO₂ hingga 2,18% pada temperatur 280°C. Walaupun demikian katalis CZA memberikan Y_{DME} lebih tinggi dibandingkan katalis CZMA.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kepada Institut Teknologi Bandung atas bantuan dana penelitian dalam program riset ITB dan semua pihak yang telah banyak membantu dalam penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Asthana S, Samanta C, Bhaumik A, Banerjee B, Voolapalli RK, Saha B. Direct synthesis of dimethyl ether from *syngas* over Cu-based catalysts: Enhanced selectivity in the presence of MgO. *Journal of Catalysis* 2016; 334: 89–101.
- Ereña J, Sierra I, Olazar M, Gayubo AG, Aguayo AT. Deactivation of a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst in the synthesis of dimethyl ether. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2008; 47(7): 2238–2247.
- Jeong C, Kim J, Kim JH, Lee S, Bae JW, Suh YW. Direct conversion of CO₂ into dimethyl ether over Al₂O₃/Cu/ZnO



- catalysts prepared by sequential precipitation. *Catalysts* 2019; 9: 524.
- Lee SB, Cho W, Park DK, Yoon ES. Simulation of fixed bed reactor for dimethyl ether synthesis. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2006; 23(4): 522–530.
- Mao D, Yang W, Xia J, Zhang B, Song Q, Chen Q. Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component. *Journal of Catalysis* 2006; 230: 140–149.
- Shikada T, Ohno Y, Ogawa T, Mizuguchi M, Ono M, Fujimoto K. United States Patent Application Publication 0038129 A1, 2005.
- Takeishi K, Akaike Y. Direct synthesis of dimethyl ether (DME) from syngas. *DGMK Tagungsbericht* 2015; 2: 101–107.



Lembar Tanya Jawab

Moderator : **Renung Reningtyas (UPN "Veteran" Yogyakarta)**
Notulen : **Heni Anggorowati (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

- Penanya : Renung Reningtyas (UPN "Veteran" Yogyakarta)

Pertanyaan : Apa tujuan dari kalsinasi?
Bagaimana cara menentukan komposisi gas reduktor 5% H₂ : 95% N₂ ?
Apa alasan pemilihan MgO sebagai bahan tambahan pada katalis?

Jawaban : Kalsinasi bertujuan untuk menghidangkan CO₂ yang masih ada di dalam katalis
Komposisi gas 5% H₂ : 95% N₂ sudah sangat umum digunakan untuk proses sintesis DME
MgO mampu menjadi promotor struktural yang efektif karena jari – jari Mg 2% lebih kecil dari Cu sehingga dengan adanya MgO diharapkan lebih banyak Cu per satuan berat katalis terdispersi untuk mencapai selektivitas tinggi dalam pembentukan methanol. MgO juga dapat digunakan terlebih dahulu untuk mensintesis sebelum menggunakan Cu sehingga adanya MgO dapat menghambat proses deaktivasi Cu