



KAJIAN AWAL KATALIS HARGA RENDAH UNTUK PRODUKSI DIMETIL ETER SECARA LANGSUNG DARI SYNGAS BATUBARA

Preliminary Study Of Low Cost Catalyst For Direct Synthesis Dimethyl Ether Production From Syngas Of Coal

Bhakti Tjahya Agung, Zulaicha Dwi, Joni Prasetyo^{*}, Galuh Wirama Murti, Nurdiah Rahmawati, Tyas Puspitarini

Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi, TIEM- BPPT
Gedung 625 Cluster Energi, PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan, Banten
*E-mail: joni.prasetyo@bppt.go.id

ABSTRAK

Pemanfaatan batubara kualitas rendah seperti lignit, termasuk pemrosesannya bisa digunakan sebagai bahan bakar alternatif adalah sangat banyak tersedia di Indonesia dan banyak dibutuhkan. Pada penanganan dengan pembakaran langsung seperti pada pembangkit listrik konvensional merupakan proses yang tidak ramah lingkungan. Pada emisi proses tersebut mengandung polutan yang berbahaya seperti NO_x dan CO. Pendekatan dengan proses teknologi bersih dilakukan seperti gasifikasi. Proses gasifikasi mengkonversi lignit menjadi syngas yang merupakan produk tengah. Pemanfaatan syngas tersebut bisa untuk memproduksi berbagai macam bahan bakar alternatif seperti DME atau metanol. Pengembangan sintesa DME yang murah dan efisien bisa dilakukan melalui pengondisian pada tekanan dan suhu rendah. Syngas yang dihasilkan dari gasifikasi lignit merupakan topik yang menarik, terlebih lagi dengan pengembangan katalis dengan harga murah yang ditunjukkan dengan Fixed Bed Reactor tekanan rendah. Skema penelitian ini, metode yang digunakan untuk pembuatan katalis adalah ko-presipitasi dengan berbasis katalis Copper. Pada studi pendahuluan ini, sintesa DME menggunakan katalis Sud Chemie yang telah dimodifikasi dengan HZSM-5 sebagai dual catalyst. Proses ini akan diujikan untuk produksi DME pada satu tahap proses Fixed Bed Reactor reactor micromeriti pada kondisi yang mild. Hasil modifikasi katalis ini diberi label Sud-Chemie/NaHZSM-5/Si/Al25 menunjukkan produktivitas sintesa DME pada 30 bar and 270°C mencapai konversi tertinggi 0,9% dan diperkirakan masih bisa meningkat.

Kata Kunci: batubara kualitas rendah, sintesa DME, katalis harga rendah, fixed bed reactor pada tekanan rendah

ABSTRACT

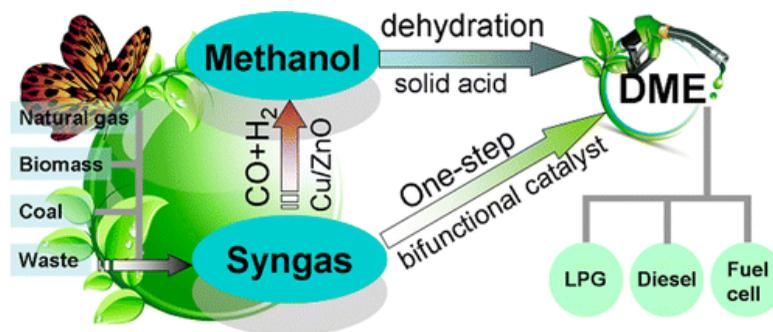
Coal utilization including its processing for an alternative energy is quite large in Indonesia and absolutely necessary. Especially on coal with low calorific value like lignite, at handling with direct combustion as in conventional coal power plant is an environmentally friendly manner because its emission contains harmful substances NO_x and CO. Approaching with clean coal technologies gasification emissions of harmful substances into the environment can be reduced. This gasification process, coal is converted into syngas which is an intermediate product that can be directed into various types of alternative fuels such as methanol. Development of efficient and low cost DME synthesis from syngas produced from gasification of coal has been our interest, in particular development of low cost catalyst which is shown by Low Pressure Fixed Bed Reactor. In this research scheme, we develop the catalyst using Co-precipitation method and Copper based catalyst. In this preliminary study, the DME synthesis of catalysts based on Methanol catalyst has been modified by combined with HZSM-5 as dual catalyst. This process will perform DME production in one step Fixed Bed Reactor micromeriti reactor at mild operating condition. The results of modified catalyst to Sud-Chemie/NaHZSM-5/Si/Al25 showed that DME synthesis at 30 bar and 270°C reaches a good conversion up to 0.9% and predicted still able to increase.

Keywords: low rank coal, DME synthesis, low cost catalyst, low pressure fixed bed reactor

PENDAHULUAN

Peningkatan penggunaan LPG di masyarakat domestic meningkat secara

signifikan menggantikan konsumsi minyak tanah. Sejalan dengan perkembangan program konversi minyak tanah ke LPG 3 kg



Gambar 1. Diagram proses DME dari berbagai bahan baku sampai dengan pemanfaatannya [6].

dan perkembangan pemakaian dari pengguna LPG 3 kg untuk isi ulang/refill LPG 3 kg tahun 2013 diproyeksikan sebesar 3,86 – 4,29 juta [1], dan terus meningkat seiring dengan program konversi minyak tanah ke LPG. Beberapa keuntungan penggunaan LPG seperti mudahnya penguasaan, aman, hemat, dan lebih bersih. Namun LPG merupakan bahan bakar fosil yang terbatas. Oleh karena itu diperlukan bahan bakar alternative pengganti seperti Dimethyl Ether DME yang karakteristik penggunaannya mirip dengan dengan LPG [2].

Pembuatan DME dari syngas batubara yang jumlahnya masih sangat banyak menjadi salah satu solusi untuk menutup kebutuhan LPG tersebut. Dimana batubara kelas rendah untuk pembakaran seperti pada PLTU batubara konvensional yang menghasilkan gas berbahaya SO_2 , NO_x dan CO sehingga proses ini dianggap tidak ramah lingkungan [3]. Perlunya pengembangan teknologi pemanfaatan batubara jenis ini yang meminimalkan polutan, mengingat isu lingkungan, pemanfaatan batubara dengan teknologi pembakaran seperti gasifikasi emisi zat berbahaya tersebut dapat berkurang [4,5]. Dikarenakan syngas sebagai bahan baku DME menggunakan CO sebagai reaktannya.

Sintesa katalis DME bisa terjadi melalui *direct synthesis* dan *indirect synthesis*. *Indirect synthesis* melalui sintesa metanol biasanya menggunakan katalis berbasis tembaga (Cu), dilanjutkan dengan dehidrasi metanol katalis asam (Si-Al). Kedua proses ini terjadi dalam reaktor yang berbeda. *Direct synthesis*, menggunakan katalis bifungsional (*dual catalyst*), sehingga kedua proses diatas terjadi pada satu reactor. Oleh karena itu diharapkan pada *Direct synthesis* akan meningkatkan efisiensi [7]. Pada preliminary study ini akan dikembangkan catalyst bifungsional CuO-ZnO- Al_2O_3 /NaHZSM-5 [8]. Catalyst ini merupakan penggabungan dari catalyst CuO-ZnO- Al_2O_3 yang sudah proven untuk produksi methanol [9] dan zeolit yang berfungsi untuk dehidrasi metanol. Pemilihan zeolit ini berdasarkan sifat yang dimilikinya ketahanan impuritas *moisture*. Modifikasi dengan Na dilakukan untuk memoderatkan kekuatan asam puncak Bronsted dalam zeolit HZSM-5 dan meminimalkan pembentukan hidrokarbon dari DME. Pada preliminary study akan dikembangkan dual catalyst yang memiliki aktivitas yang tinggi dan stabil. Target inimerupakan tantangan besar dalam pengembangan catalyst khususnya *direct synthesis*.

BAHAN DAN METODE

Preparasi dual catalyst CuO-ZnO- Al_2O_3 /NaHZSM-5

Catalyst CuO-ZnO- Al_2O_3 dengan Cu:Zn:Al=60:30:10 dipreparasi dengan metode coprecipitasi, pH = 7, dan temperatur 70°C. Larutan nitrat logam ($[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Al}^{3+}] = 1 \text{ M}$) dan larutan sodium karbonat 1 M. Endapannya dicuci dengan aquadest untuk membuang sisa ion Na^+ dan inkubasi over night pada 110°C [10]. Zeolit NaHZSM-5 didapatkan dengan menghilangkan secara parsial kation Na^+ dalam zeolite NaZSM-5 sehingga kekuatan asam sedikit menurun dan dapat meminimalkan proporsi olefin ringan dalam gas produk.

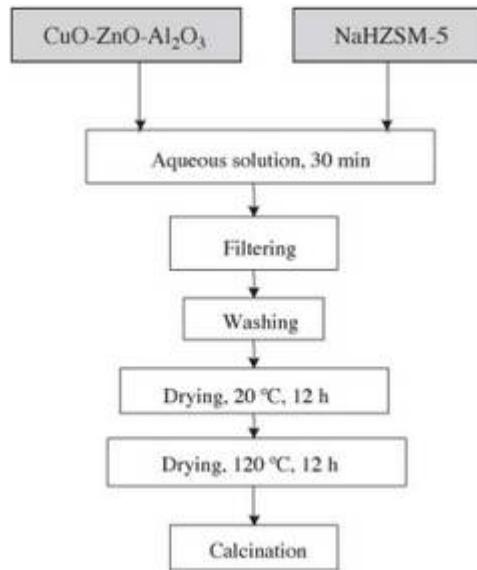
Kalibrasi Micromeritics dengan GC

Fixed Bed Reactor, micromeritic, di kalibrasikan dengan melakukan konfirmasi pengaturan flow rate gas H_2 / CO pada micromeritics dibandingkan dengan konsentrasi gas yang tertampung plastic sample bag. Sehingga didapatkan estimasi pengaturan flow rate terhadap komposisi gas H_2 /CO seperti pada grafik berikut:

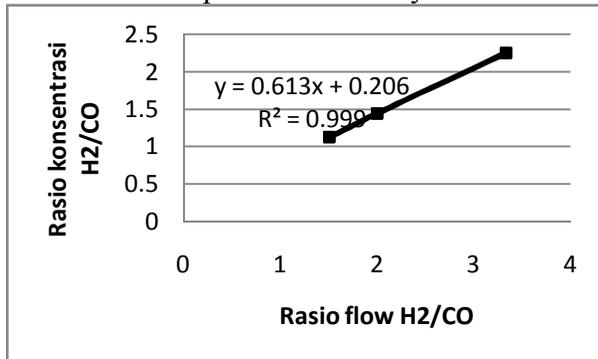
Pengujian kinerja catalyst pada micromeritics

Agung dkk.

Preparasi catalyst pada uji kinerja produksi DME. Catalyst direduksi secara in situ dalam micromeritics pada: flowrate gas dengan 10% H₂ dalam N₂ pada 200°C selama 14 jam, dilanjutkan dengan flowrate gas dengan 20% H₂ dalam N₂ pada 300°C selama 1 jam. Aktivitas catalyst diuji pada microreactor fixed-bed tubular kontinyu seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Kondisi operasi dilakukan pada tekanan 2 bar dan suhu 270 °C. Loading catalyst dalam reactor sebanyak 1gr.



Gambar 2. Preparasi dual catalyst CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5



Gambar 3. Kalibrasi Flowrate gas H₂/CO

HASIL DAN PEMBAHASAN

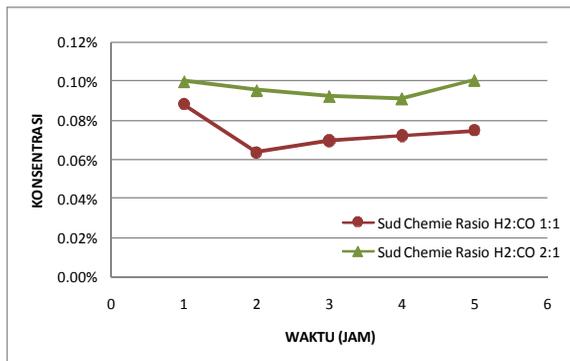
Secara stoichiometri, 1 tahap reaksi produksi DME dengan dual catalyst:



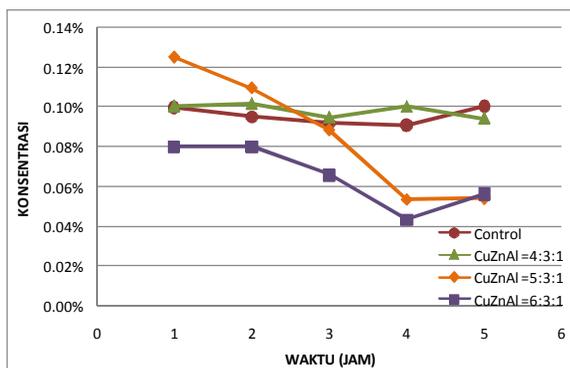
Untuk mendapatkan 1 mol $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ maka dibutuhkan 4 mol H_2 dan 2 mol CO . Berdasarkan kurva kalibrasi flowrate gas, untuk mendapatkan $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$, maka flow rate CO diatur pada aliran 15 ml/menit sedangkan H_2 22.57 ml/menit. Pada experiment ini diharapkan seluruh H_2 akan terkonversi.

Pengujian pada catalyst komersial methanol dimana DME merupakan produk samping. Proses produksi pembentukan DME selama 5 jam diamati sebagaimana Gambar 4. Sesuai dengan stoichiometri, rasio flow rate $\text{H}_2 : \text{CO} = 2:1$, DME yang dihasilkan 0.1%. Pengurangan rasio flow rate menjadi $\text{H}_2 : \text{CO} = 1:1$ hanya menurunkan produktifitas menjadi 0.09%.

Pengujian juga dilakukan pada catalyst yang dikembangkan di Laboratorium PTPSE-BPPT memberikan hasil produk DME yang hampir sama. DME sebagai produk samping catalyst methanol ini berkisar 0.1% untuk $\text{Cu-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4:3:1$, pada rasio flow rate $\text{H}_2 : \text{CO} = 2:1$. Sedangkan catalyst dengan komposisi yang berbeda, ternyata tidak memberikan hasil yang memuaskan, dan untuk menggeser produk dari methanol menjadi DME, maka perlu dilakukan dehydrolysis sehingga dengan menarik air dari 2 molekul methanol



Gambar 4. Produksi DME dengan catalyst komersial methanol



Gambar 5. Produksi DME dengan Catalyst Methanol yang dikembangkan di PTPSE – BPPT.

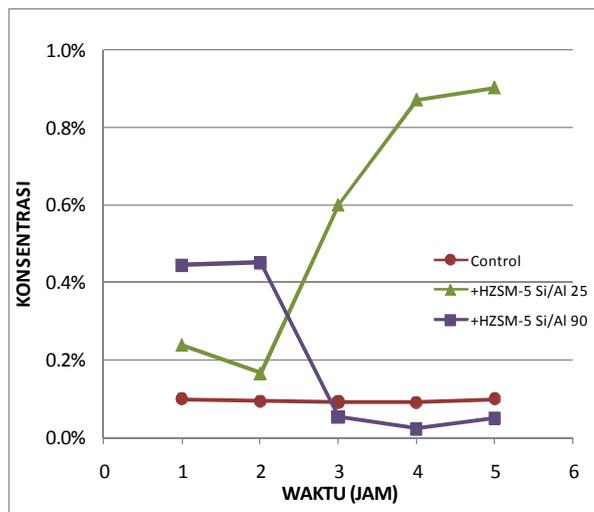
menjadikan produk ke arah DME. Oleh karena itu, maka perlu dilakukan kombinasi dengan catalyst NaHZSM-5 . Hasil yang diharapkan dari proses ini, produk methanol akan terkonversi menjadi DME.

terjadi deaktivasi catalyst dengan cepat sehingga produk DME turun. Dual catalyst $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{NaHZSM-5}$

Modifikasi catalyst methanol dengan NaHZSM-5 dalam experiment dilakukan dengan memvariasikan parameter Si/Al = 25

Tabel 1. Estimasi DME dari modifikasi catalyst methanol dengan NaHZSM-5

Cu-Zn/Al ₂ O ₃	CH ₃ OH	DME	Estimasi DME
Komersial	0.34%	0.1%	0.37%
4:3:1	0.36%	0.09%	0.37%
5:3:1	0.22%	0.11%	0.22%
6:3:1	0.29%	0.07%	0.21%



Gambar 6. Produksi DME dengan Dual Catalyst modifikasi dari Catalyst komersial methanol.

dan Si/Al = 90 pada catalyst komersial. Sehingga terbentuk dual catalyst Sud-Chemie/NaHZSM-5 Si/Al 25 dan Sud-Chemie/NaHZSM-5 Si/Al 90.

Hasil experiment spade Gambar 6 menunjukkan pergeseran produk menjadi DME. Pada Sud-Chemie/NaHZSM-5 Si/Al 90, pada awalnya mampu menghasilkan DME yang cukup tinggi diawal proses. Tetapi deaktivasi terjadi sangat cepat pada jam ke-3, terjadi penurunan konsentrasi produk DME dari 0.45% menjadi 0.5%. Kemungkinan hal ini karena pengaruh air yang dihasilkan selama proses dehidrolisis.

Sedangkan pada modifikasi catalyst menjadi Sud-Chemie/NaHZSM-5 Si/Al 25, secara keseluruhan menunjukkan hasil yang lebih tinggi. Pada awal proses DME sudah meningkat bila dibandingkan dengan catalyst komersial tanpa modifikasi yang digunakan sebagai kontrol, dari 0.1% meningkat ke 0.22%. Peningkatan ini tidak terlalu tinggi bila dibandingkan dengan modifikasi catalyst yang pertama Sud-Chemie/NaHZSM-5 Si/Al 90 yang mencapai 0.45%. Tetapi terjadi peningkatan produk DME pada jam yang selanjutnya dan mencapai 0.9% pada jam ke-6. Diperkirakan produksi DME ini masih meningkat terus pada jam berikutnya.

KESIMPULAN

Pengujian kinerja catalyst pada Low Pressure Fixed Bed Reactor antara catalyst yang dikembangkan dibandingkan catalyst komersial, dengan focus DME yang pada dasarnya bisa dilakukan dari catalyst methanol. Hasil DME dari catalyst tersebut menunjukkan bahwa tidak terjadi perbedaaan yang significant dari catalyst komersial dengan catalyst yang dikembangkan di Laboratorium PTPSE, sekitar 0.1%.

Modifikasi catalyst dilakukan untuk menggeser produk utama methanol mejadi DME dilakukan dengan HZSM-5 sehingga menjadi dual catalyst untuk membentuk proses One step

produksi DME dalam satu reaktor. Hasilnya menunjukkan pergeseran produk kearah DME, dimana mencapai 0.9%.

Melalui one step produksi DME dengan catalyst ini juga menunjukkan efisiensi konversi produk DME. Dari rata-rata produk yang diperkirakan 0.37%, untuk dual catalyst Sud-Chemie/NaHZSM-5 Si/Al 25 produksi DME rata-rata: 0.56%. Produktifitas kearah DME ini diperkirakan masih bisa ditingkatkan.

Pada preliminary study ini ada beberapa hal yang harus terus dikembangkan dalam rangka mendapatkan hasil yang lebih baik:

1. Diperlukan standarisasi teknik pembuatan catalyst. Sehingga diharapkan akan didapatkan stabilitas catalyst pada setiap pembuatan catalyst.
2. Masih diperlukan uji kinerja catalyst untuk durasi yang lebih lama. Aktifitas ini diharapkan akan memberikan gambaran yang lebih banyak berkaitan dengan ketahanan dan deaktivasi catalyst.
3. Perlu dikaji pembuatan catalyst dalam skala yang lebih besar, sehingga didapatkan kualitas catalyst yang lebih seragam.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian dan pengembangan Preliminary Study of Low Cost Catalyst for Direct Syntheses Dimethyl Ether (DME) Production from Syngas of Coal, mendapat pendanaan dari Insentif Riset Nasional (InSINAS), Kementerian RISTEK-DIKTI tahun 2015.

DAFTAR PUSTAKA

1. Darmawan A. *et al.* (2012) Kajian Analisa Isu-isu Sektor ESDM, ESDM, Jakarta
2. Yeom, K., Bae, C. (2009) Knock Characteristics in Liquefied Petroleum Gas (LPG)-Dimethyl Ether (DME) and Gasoline-DME Homogeneous Charge Compression Ignition Engines, *Energy & Fuels* . 04/2009; 23(4). DOI: 10.1021/ef800846u
3. Furqon, M. (2012) Rancang Bangun & PEREKAYASAAN Tungku Fluidized Bed Sirkulasi Batubara Kalori Rendah (Lignit) untuk Menghasilkan Efisiensi Pembakaran Tinggi dan Ramah Lingkungan, *Jurnal Riset Industri* Vol. VI No. 2, 2012, Hal. 157-163.
4. Blesl, M. *et al.* (2010) Syngas Production from Coal, ETSAP, <http://www.iea-etsap.org/web/e-techds/pdf/s01-coal%20gasification-gs-gct.pdf>, Jerman.
5. Botha, F., Dobson, R., Harms, T. (2013) Simulation of a syngas from a coal production plant coupled to a high temperature nuclear reactor, *Journal of Energy in Southern Africa* • Vol 24 No 2, Southern Africa.
6. Sun, J., *et al.* (2014) Review: Catalysis Chemistry of Dimethyl Ether Synthesis, *ACS Catal.*, 2014, 4 (10), pp 3346–3356. DOI: 10.1021/cs500967j
7. Ahn, Sung-Hwan; Kim, Song-Hyoung; Hahn, Hyun-Sik, (2008), [Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas over metal-pillared ilerites](#), *Research on Chemical Intermediates*;2008, Vol. 34 Issue 8/9, p793
8. Erena, J., Garona, R., Aguayo, AT., Bilbao, J. (2005) Effect of Operating Conditions on the Synthesis of Dimethyl Ether over a CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5 Bifunctional Catalyst, [Catalysis Today](#), 107: 467 - 473. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.116

9. Kaluza, S., *et al.* (2010) "[A Novel Synthesis Route for Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts used in Methanol Synthesis: Combining Continuous Consecutive Precipitation with Continuous Aging of the Precipitate](#)", ChemCatChem, vol. 3, no. 1, 22 December 2010, pages 189-199, XP055032322, DOI: 10.1002/cctc.201000329
 10. Hermansyah, H., Slamet, Rahman, S.F., Restu, W.K. (2010) Sintesis Dimetil Eter Menggunakan Katalis Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ Dalam Reaktor Fixed Bed, SEMINAR REKAYASA KIMIA DAN PROSES, 4-5 Agustus 2010, UNDIP Semarang, ISSN : 1411-4216
 11. Bakhtiary-Davijany, H. *et al.* (2011) Characteristics of an Integrated Micro Packed Bed Reactor Heat Exchanger for methanol synthesis from syngas. Chemical engineering Journal, 167(2 -3), pp.496-503.
 12. Bakhtiary-Davijany, H. *et al.* (2011) Performance of a multi-slit packed bed microstructured reactor in the synthesis of methanol: comparison with a laboratory fixed-bed reactor. Chemical Engineering Science, p.doi:10.1016/j.ces.2011.04.030.
 13. Bakhtiary-Davijany, H. *et al.* (2011) Analysis of external and internal mass transfer limitations at low Reynolds numbers in a multi-slit packed bed microstructured reactor for synthesis of methanol from syngas. Submitted to Industrial and Engineering Chemistry Research journal.
 14. Subagjo (2013) Wujudkan Kemandirian Indonesia akan Kebutuhan Katalis untuk Industri, <http://www.itb.ac.id/news/4140.xhtml>, ITB, Bandung.
- Robinson, WRAM, Mol, J.C. (1990) Structure and activity in CO/H₂ of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts, [Applied Catalysis, Volume 60, Issue 1](#), 1990, Pages 61-72, [doi:10.1016/S0166-9834\(00\)82172-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82172-7)