

**SINTESIS DIMETIL ETER MENGGUNAKAN
KATALIS Cu-Zn/HZAM DALAM REAKTOR *FIXED BED***

SKRIPSI

WITTA KARTIKA RESTU

0606076860



**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA**

**DEPOK
DESEMBER 2009**

**SINTESIS DIMETIL ETER MENGGUNAKAN
KATALIS Cu-Zn/HZAM DALAM REAKTOR FIXED BED**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

WTTA KARTIKA RESTU

0606076860



**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA**

DEPOK

DESEMBER 2009

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : Witta Kartika Restu

NPM : 0606076860

Tanda Tangan :

Tanggal : 28 Desember 2009

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Witta Kartika Restu
NPM : 0606076860
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Sintesis Dimetil Eter Menggunakan Katalis Cu-Zn/HZAM dalam reaktor *fixed bed*

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Heri Hermansyah, S.T, M.Eng. ()
Pembimbing : Dr. Ir. Slamet M.T. ()
Penguji : Ir. Rita Arbianti, M.Si ()
Penguji : Tania Surya Utami, S.T, M.T ()
Penguji : Prof. Dr. Ir. Anondho Wijanarko, M.Eng ()

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 28 Desember 2009

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah serta puji dan syukur tak hentinya penulis panjatkan kepada Allah SWT serta shalawat dan salam kepada Nabi besar Muhammad SAW atas segala rahmat dan Hidayah-Mu sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan sebaik-baiknya. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sngatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Dr. Heri Hermansyah S.T. MEng, dan Dr. Ir. Slamet, MT, selaku pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Widodo W.Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
3. Bapak Dr. Ir. Slamet, M.T. selaku Pembimbing Akademik penulis.
4. Orang tua dan keluarga saya yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral.
5. Rekan-rekan mahasiswa Teknik Kimia 2006 atas semua kerjasamanya.
6. Serta berbagai pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu untuk segala kontribusinya.

Penulis berharap makalah ini dapat berguna suatu saat kelak bagi setiap orang yang membacanya. Kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan untuk perbaikan makalah ini agar dapat memberikan manfaat yang lebih baik lagi.

Depok, Desember 2009

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS
AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Witta Kartika Restu
NPM : 0606076860
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

Sintesis Dimetil Eter Menggunakan Katalis Cu-Zn/HZAM
dalam reaktor *fixed bed*

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikia pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 28 Desember 2009

Yang menyatakan

(Witta Kartika Restu)

ABSTRAK

Nama : Witta Kartika Restu
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Sintesis Dimetil Eter Menggunakan Katalis Cu-Zn/HZAM dalam Reaktor *Fixed Bed*

Dimetil eter (DME) diproduksi dengan dua metode: (1) metode tidak langsung yang memiliki dua langkah prosedur, pembentukan metanol dari gas sintesis dilanjutkan dehidrasi metanol dan (2) metode langsung yang memiliki satu langkah prosedur yaitu proses pembentukan dimetil eter secara langsung dari gas sintesis. Sintesis langsung dimetil eter dari gas sintesis secara termodinamika lebih berprospek karena memiliki konversi yang lebih tinggi dan secara ekonomi memiliki biaya operasi yang rendah. Penelitian ini bertujuan membuat katalis bifungsi dengan karakteristik kristalinitas tinggi dan luas permukaan besar dengan aktivitas yang tinggi. Katalis yang digunakan adalah logam Cu-Zn sebagai katalis sintesis metanol dan Zeolit Alam Malang teraktivasi (HZAM). Metode preparasi katalis yang digunakan adalah kopresipitasi-sedimentasi dan sol gel-impregnasi. Dilakukan variasi temperatur kalsinasi pada 350, 500, dan 600°C. Pengujian terhadap zeolit alam teraktivasi yang dihasilkan adalah dengan menggunakan karakterisasi BET untuk mengetahui luas permukaan dan karakterisasi XRF untuk mengetahui rasio Si/Al di dalamnya. Pada katalis bifungsi dilakukan karakterisasi BET, XRD, dan XRF. Katalis bifungsi beroperasi pada kondisi tekanan 20 bar dan temperatur 220°C. Hasil uji aktivitas katalis terbaik yaitu pada katalis dengan metode kopresipitasi sedimentasi, menunjukkan konversi CO sebesar 34% (% mol), selektivitas dimetil eter sebesar 55% (% mol), dan yield dimetil eter sebesar 19% (% mol).

Kata kunci:

dimetil eter, zeolit alam Malang, kopresipitasi-sedimentasi, sol gel-impregnasi.

ABSTRACT

Name : Witta Kartika Restu
Study Program: Chemical Engineering
Title : Synthesis of Dimethyl Ether using Cu-Zn/HZAM Catalyst in Fixed Bed Reactor

Dimethyl ether produced using methods (1) Indirect method, synthesis and dehydration of methanol (2) Direct method, synthesis dimethyl ether from syngas. It has higher conversion thermodynamically and lower operating cost. This research aims to make a bifunctional catalyst with some characteristic such as high crystallinity, high surface area, and high activities. Catalyst consists of Cu-Zn metal as synthesis methanol catalyst and activated natural zeolite as dehydration catalyst. Method using in preparation catalyst is coprecipitation sedimentation and sol gel impregnation. Variation is done in calcinations temperature, 350, 500, and 600°C. Activated natural zeolite characterized by BET to know surface area and XRF to know Si/Al ratio. Bifunctional catalyst characterized by BET surface area, XRD, and XRF. Operation condition of bifunctional catalyst is 20 bar and 220°C. Best catalyst activity, catalyst with coprecipitation sedimentation method show CO conversion 34% (% mole), dimethyl ether selectivity 55% (% mole), and yield dimethyl ether 19% (% mole).

Keyword:

dimethyl ether, Malang natural zeolite, coprecipitation sedimentation, sol gel impregnation.

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	v
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR PERSAMAAN	xi
BAB I PENDAHULUAN	1
I.1 Latar Belakang	1
I.2 Perumusan Masalah	2
I.3 Tujuan penelitian	2
I.4 Batasan Masalah	2
I.5 Sistematika Penulisan	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Dimetil Eter (DME)	4
2.2 Proses Sintesis Dimetil Eter (DME)	4
2.3 Katalis Bifungsi	5
2.4 Jenis Katalis Bifungsi Dimetil Eter dan Uji Aktivasnya	7
2.5 Zeolit	18
2.6 Metode Preparasi Katalis	23
2.7 Karakterisasi Katalis	25
2.8 Kinerja Katalis	28
BAB III METODE PENELITIAN	30
3.1 Diagram Alir Penelitian	30
3.2 Lokasi Penelitian	31

3.3 Peralatan Percobaan	31
3.4 Prosedur Penelitian.....	33
3.5 Karakterisasi Katalis	35
3.6 Uji Aktivitas Katalis	36
3.7 Perhitungan Kinerja Katalis	37
BAB IV PEMBAHASAN.....	40
4.1 Preparasi Katalis Bifungsi.....	40
4.2 Analisis Karakterisasi Katalis	44
4.3 Aktivitas Katalis.....	52
BAB V PENUTUP	59
5.1 Kesimpulan	59
5.2 Saran	59
DAFTAR PUSTAKA	60
LAMPIRAN.....	Error! Bookmark not defined.

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Unit Pembangun Primer	19
Gambar 2.2 Unit Pembangun Sekunder	19
Gambar 2.3 Unit Pembangun Polihedral	20
Gambar 2.4 Struktur Mordenit	22
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian	30
Gambar 4.1 Mekanisme perangkapan partikel Cu-Zn dalam zeolit teraktivasi.....	41
Gambar 4.2 Hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM pada suhu kalsinasi 350°C.....	46
Gambar 4.3 Hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM pada suhu kalsinasi 500°C.....	48
Gambar 4.4 Hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM pada suhu kalsinasi 600°C.....	50
Gambar 4.5 Grafik konversi gas karbon monoksida pada variasi metode.....	53
Gambar 4.6 Grafik selektivitas dimetil eter pada variasi metode.....	54
Gambar 4.7 Grafik yield dimetil eter pada variasi metode.....	55
Gambar 4.8 Grafik konversi gas karbon monoksida pada variasi temperatur kalsinasi.....	56
Gambar 4.9 Konversi katalis pada variasi temperatur kalsinasi	56
Gambar 4.10 Grafik selektivitas dimetil eter pada variasi temperatur kalsinasi ...	57
Gambar 4.11 Grafik yield dimetil eter pada variasi temperatur kalsinasi	58

DAFTAR PERSAMAAN

Persamaan 2.1	5
Persamaan 2.2	5
Persamaan 2.3	5
Persamaan 2.4	5
Persamaan 2.5	19
Persamaan 2.6	21
Persamaan 2.7	23
Persamaan 2.8	23
Persamaan 2.9	23
Persamaan 2.10	26
Persamaan 2.11	27
Persamaan 2.12	28
Persamaan 2.13	29
Persamaan 3.1	36
Persamaan 3.2	37
Persamaan 3.3	38
Persamaan 3.4	38
Persamaan 3.5	38
Persamaan 3.6	39
Persamaan 4.1	48
Persamaan 4.2	48

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Aktivitas katalis berbasis Cu/HZSM-5.....	7
Tabel 2.2 Pengaruh penambahan ZrO ₂ pada katalis bifungsi	9
Tabel 2.3 Aktivitas katalis berbasis Cu-Zn-Al ₂ O ₃ /Na-ZSM-5	10
Tabel 2.4 produksi DME pada katalis dengan keasaman berbeda.....	11
Tabel 2.5 Efek penambahan MgO pada katalis bifungsi	12
Tabel 2.6 Aktivitas dan selektivitas katalis Cu-ZnO-ZrO ₂ /HZSM-5	13
Tabel 3.1 Kondisi operasi kromatografi gas.....	32
Tabel 4.1 Hasil karakterisasi XRF HZAM	44
Tabel 4.2 Kandungan katalis Cu-Zn/HZAM	45
Tabel 4.3 Data puncak hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM(suhu kalsinasi 350°C) .	48
Tabel 4.4 Ukuran partikel komponen katalis bifungsi (suhu kalsinasi 350°C).....	48
Tabel 4.5 Data puncak hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM(suhu kalsinasi 500°C) .	49
Tabel 4.6 Ukuran partikel komponen katalis bifungsi (suhu kalsinasi 500°C).....	49
Tabel 4.7 Data puncak hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM(suhu kalsinasi 600°C) .	50
Tabel 4.8 Ukuran partikel komponen katalis bifungsi (suhu kalsinasi 600°C).....	51

BAB I PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Dimetil eter (DME) yang diketahui sebagai bahan bakar baru yang bersih dapat dijadikan sebagai sebuah solusi terhadap permasalahan akan pemenuhan kebutuhan energi di masa depan. Sifat fisika maupun kimia dari dimetil eter menjadikannya dapat digunakan sebagai pengganti *Liquified Petroleum Gas* (LPG) dan bahan bakar diesel yang ramah lingkungan karena dimetil eter tidak mengeluarkan karbon (*soot*) dan partikel lain (Ogawa, 2003).

Dalam mensintesis dimetil eter terdapat dua proses yang dapat dilakukan yaitu proses dua langkah atau juga disebut sintesis tidak langsung yang memproduksi metanol dari gas sintesis dengan menggunakan katalis berbasis logam tembaga (Cu), diikuti dengan proses dehidrasi metanol dengan menggunakan katalis padatan asam. Proses yang lain adalah sintesis langsung dimetil eter dari gas sintesis menggunakan katalis bifungsi yang mengandung katalis sintesis dan dehidrasi metanol (Yoo, 2007).

Proses sintesis langsung dimetil eter dari gas sintesis lebih berprospek dibandingkan dengan proses dehidrasi metanol dikarenakan proses sintesis langsung ini secara termodinamika memiliki konversi yang lebih tinggi dan secara ekonomi memiliki biaya operasi yang rendah (Hu, 2007). Untuk itu diperlukan suatu katalis bifungsi yaitu katalis dengan dua fungsi saat reaksi berlangsung. Dalam sintesis langsung dimetil eter ini katalis tersebut berfungsi sebagai katalis sintesis metanol dan juga dehidrasinya.

Adapun berbagai jenis katalis sintesis metanol yang dapat digunakan adalah katalis yang berbasis logam tembaga, seng, alumina, krom, kobalt, dll (Sun, 2003). Sedangkan untuk katalis padatan asam yang umumnya digunakan sebagai katalis dehidrasi metanol adalah $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, silika-alumina, dan zeolit (Mao, 2004).

I.2 Perumusan Masalah

Permasalahan yang terdapat dalam penelitian ini adalah bagaimana memperoleh katalis bifungsi dengan kristalinitas tinggi dan luas permukaan yang besar. Dengan kristalinitas yang tinggi diharapkan dapat diperoleh ukuran partikel katalis yang kecil sehingga dapat mencegah terjadinya sintering pada katalis bifungsi. Selain itu juga bagaimana memperoleh kinerja berbagai katalis (konversi, selektivitas, dan yield) yang optimum pada kondisi operasi yang sama. Preparasi katalis bifungsi tersebut akan dilakukan dengan menggunakan metode preparasi kopresipitasi-sedimentasi dan sol gel-impregnasi. Kedua metode tersebut kelebihan masing-masing yaitu pemakaian kelarutan garam yang rendah dan kelarutan reaktan yang tinggi pada metode kopresipitasi sedimentasi dan lebih sedikitnya jumlah pengotor yang timbul pada metode sol gel impregnasi.

I.3 Tujuan penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah memperoleh katalis bifungsi dengan karakteristik kristalinitas tinggi, luas permukaan besar, dan memiliki kinerja katalis (konversi, selektivitas, dan yield) yang optimum.

I.4 Batasan Masalah

1. Logam yang digunakan untuk sintesis metanol adalah logam tembaga (Cu) dan seng (Zn) dengan prekursor nitrat.
2. Katalis padatan asam yang digunakan untuk dehidrasi metanol adalah Zeolit Alam Malang (ZAM).
3. Zeolit Alam Malang (ZAM) yang teraktivasi selanjutnya disebut H-ZAM ataupun HZAM.
4. Metode preparasi yang digunakan adalah metode kopresipitasi-sedimentasi dan sol gel-impregnasi.
5. Karakterisasi yang digunakan adalah karakterisasi BET, XRD, dan XRF
6. Pengujian aktivitas katalis dengan menggunakan umpan CO dan H₂ pada kondisi operasi:

- Tekanan reaksi = 20 bar
 - Temperatur reaksi = 220 °C
 - Rasio umpan CO : H₂ = 1 : 2
7. Reaktor yang digunakan adalah reaktor jenis *fixed bed* bertekanan tinggi.
 8. Parameter kinerja katalis yang digunakan adalah konversi umpan, selektivitas, dan yield dimetil eter.

I.5 Sistematika Penulisan

Makalah seminar ini terdiri dari tiga bab yaitu:

BAB I PENDAHULUAN

Meliputi latar belakang penelitian, perumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah penelitian, dan sistematika penulisan makalah.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini menjelaskan secara umum tentang dimetil eter, proses sintesis dimetil eter, katalis bifungsi, zeolit alam, metode preparasi katalis, dan karakterisasi katalis.

BAB III METODE PENELITIAN

Pada bab ini dibahas tentang diagram alir penelitian, peralatan dan bahan yang digunakan, serta prosedur penelitian.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Dimetil Eter (DME)

Dimetil eter adalah golongan eter yang paling sederhana yang memiliki rumus kimia CH_3OCH_3 . Saat ini dimetil eter kebanyakan hanya digunakan sebagai penyemprot bahan bakar seperti cat dan kosmetik. Produksi dari dimetil eter ini telah mencapai 10000 ton/tahun di Jepang dan 150000 ton/tahun di dunia (Ogawa, 2003). Dimetil eter digunakan sebagai bahan bakar aerosol, dan digunakan bersamaan dengan propana untuk memberikan ekspansi termal dengan temperatur yang rendah yaitu -60°C . Sifat ini berguna dalam pembekuan kriogenik. Dimetil eter juga merupakan alternatif pembakaran sempurna pada pencairan *petroleum*, pencairan gas alam, diesel, dan gasolin. Produksi dimetil eter secara konvensional menggunakan metode dehidrasi metanol. Untuk memproduksi dimetil eter dalam skala besar sebagai bahan bakar terdapat metode lain yang sedang dikembangkan, dimana yang paling utama adalah sintesis dimetil eter dari gas sintesis yaitu hidrogen dan karbonmonoksida.

2.2 Proses Sintesis Dimetil Eter (DME)

Produksi dimetil eter dimulai dengan menggunakan gas alam, batubara, atau bahan baku lain untuk menghasilkan gas sintesis yang terdiri dari karbon monoksida dan hidrogen. Dimetil eter dihasilkan dari gas sintesis dapat melalui dua cara yaitu dehidrasi metanol (sintesis tak langsung) atau sintesis langsung.

a. Produksi Dimetil Eter dengan Dehidrasi Metanol

Dehidrasi metanol adalah proses pembentukan dimetil eter melalui reaksi dehidrasi, dimana metanol dihasilkan dari gas sintesis.

b. Produksi dimetil eter secara langsung dari gas sintesis

Pada proses ini dimetil eter dihasilkan melalui sintesis langsung yang berasal dari gas sintesis. Produksi dimetil eter secara langsung dilakukan

dengan menggunakan campuran katalis yang terdiri atas katalis sintesis dehidrasi metanol. Katalis campuran tersebut merupakan katalis bifungsi.

Sintesis langsung dari dimetil eter membutuhkan temperatur sekitar 210-290°C dan tekanan sekitar 3-10 Mpa. Dalam hal ini katalis campuran digunakan untuk mendapatkan metanol dan mendehidrasinya. Di bawah ini adalah reaksi kimia dan untuk sintesis dimetil eter.



Reaksi sintesis dimetil eter dari gas sintesis pada persamaan (2.1) memiliki tiga tahapan yaitu reaksi sintesis metanol pada persamaan (2.2), reaksi dehidrasi pada persamaan (2.3), dan reaksi pergeseran air pada persamaan (2.4).

2.3 Katalis Bifungsi

Produksi dimetil eter dengan sintesis langsung dari gas sintesis meliputi dua tahapan proses reaksi, sintesis metanol dan diikuti dengan dehidrasi metanol. Produksi dimetil eter ini menggunakan katalis bifungsi yaitu untuk sintesis dan dehidrasi metanol. Katalis bifungsi merupakan suatu katalis yang memiliki dua fungsi.

Katalis bifungsi terdiri atas katalis logam dan katalis padatan asam. Pada proses sintesis langsung dimetil eter ini, katalis logam digunakan untuk mensintesis metanol dari gas sintesis. Katalis logam tersebut tersusun atas komponen-komponen yang dapat menunjang sifat dan fungsi katalis yang diinginkan. Katalis logam tersebut umumnya dibentuk dari tiga komponen yang masing-masing memiliki fungsi sebagai (Richardson, 1982) :

1. Inti Aktif (*Active Site*)

Merupakan komponen katalis yang mempunyai tugas utama yaitu mempercepat dan mengarahkan reaksi, sehingga komponen ini harus aktif mengkonversikan reaktan dan selektif terhadap pembentukan produk yang diinginkan. Dalam sintesis langsung dimetil eter yang berasal dari gas

sintesis ini, inti aktif yang umumnya digunakan adalah logam tembaga (Cu). Logam tembaga dipilih karena setelah dilakukan preparasi nantinya akan diperoleh kristal tembaga yang memiliki luas permukaan besar (Setiadi,1998)

2. Promotor (*Promotor*)

Istilah promotor digunakan secara umum untuk suatu bahan yang bila ditambahkan dalam jumlah yang relatif sedikit pada waktu preparasi katalis akan menghasilkan peningkatan kinerja katalis. Adapun promotor yang umumnya digunakan dalam proses sintesis langsung dimetil eter adalah logam seng (Zn). Dengan adanya komponen Zn sebagai promotor dapat menstabilkan kristal logam tembaga yang berperan sebagai inti aktif dan menghindari terjadinya *sintering* padanya (Setiadi, 1998). Promotor menurut fungsinya dibagi menjadi dua, yaitu:

- *Textural promotor*, berfungsi secara fisik sebagai penyetabil dengan cara mencegah terjadinya penggabungan (*sintering*) kristal inti aktif, sehingga tidak menyatu satu sama lain dan inti aktif akan lebih terdispersi.
- *Structural promotor*, menghasilkan efek kimia yang mempengaruhi komposisi katalis sehingga mempengaruhi keaktifan katalis.

3. Penyangga (*Support*)

Penyangga adalah bahan *inert* tempat terdistribusinya katalis. Fungsi lain dari penyangga adalah menghasilkan kekuatan mekanik (*mechanical strength*) dari suatu bahan katalis yang rapuh. Penyangga dapat menunjang keaktifan katalis, tergantung pada jenis dan kondisi reaksi, serta dapat juga bereaksi dengan komponen penyusun katalis yang lain selama proses pembuatan katalis. Dalam penelitian ini, jenis penyangga yang digunakan adalah zeolit alam Malang yang telah teraktivasi.

2.4 Jenis Katalis Bifungsi Dimetil Eter dan Uji Aktivitasnya

2.4.1 Katalis Cu/HZSM

Katalis Cu/HZSM-5 dibuat untuk dibandingkan aktivitas dan luas permukaan aktifnya dalam sintesis langsung dimetil eter dengan katalis Cu-ZnO/HZSM-5 dan Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5. Katalis Cu/HZSM-5 tidak aktif untuk sintesis dimetil eter dan aktivitas katalisnya bertambah dengan besar dengan penambahan komponen ZnO. Namun dengan penambahan komponen kedua, ZrO₂, semakin menambah aktivitasnya. Rasio energi aktivasi, E_a , pada Cu/HZSM-5, Cu-ZnO/HZSM-5, dan Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 diperkirakan sekitar 17:4.5:1 dengan mengasumsikan reaksi sebagai reaksi orde satu. Hal ini mengindikasikan bahwa efek penambahan ZnO dan ZrO₂, terutama ZnO, sangat besar untuk sintesis dimetil eter. Penambahan ZnO dan ZrO₂ menurunkan energi aktivasi. Selain itu, rasio luas permukaan tembaga dari ketiga jenis katalis itu adalah 1:2:3, sehingga dapat disimpulkan bahwa aktivitas berhubungan dengan luas permukaan aktif Cu. Namun kenaikan luas permukaan tembaga bukanlah satu-satunya alasan, alasan lain seperti pusat aktif atau keadaan valensi tembaga dengan penambahan zat aditif, merupakan peranan yang dapat bermain dalam hal ini (Jia, 2002).

Pada ketiga jenis katalis ini dilakukan uji aktivitas dengan memvariasikan temperature reaksinya yaitu 210, 220, 230, dan 240°C. jika ditinjau dari konversi CO yang terjadi, maka katalis Cu/HZSM-5 memiliki konversi yang lebih tinggi dengan semakin tingginya suhu operasi. Konversi CO yang terjadi hingga mencapai 91,35. Berikut ini adalah tabel yang menunjukkan aktivitas ketiga jenis katalis pada berbagai variasi temperatur (Jia, 2002).

Tabel 2.1 Aktivitas katalis berbasis Cu/HZSM-5 (Jia, 2002)

Katalis	20°C	240°C					
	Konversi CO (%)	Konversi CO (%)	Selektivitas Produk				
			CH ₃ OH	DME	C ₂	CO ₂	CH ₄
Cu/HZSM-5	1,56	5,61	16,73	54,11	0,0	27,16	0,11

Cu-ZnO/HZSM-5	56,31	82,50	6,17	60,56	1,23	32,04	0.01
Cu-ZnO-ZrO ₂ /HZSM-5	84,90	91,35	2,65	75,99	0,55	20,81	0.01

2.4.2 Katalis Cu-ZnO/HZSM-5

Katalis Cu-ZnO/HZSM-5 memiliki aktivitas yang sangat baik dalam sintesis dimetil eter namun memiliki stabilitas yang kurang baik dibanding dengan Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 (Ge, 1998). Dalam jurnal lain, katalis Cu-ZnO/HZSM-5 divariasikan jenis prekursornya, yaitu menggunakan prekursor nitrat dan asetat. Prekursor yang memiliki aktivitas terbaik adalah prekursor asetat. Hal ini dikarenakan prekursor yang berbasis asetat memiliki ukuran kristal yang lebih rendah dibandingkan dengan prekursor nitrat yang memiliki ukuran kristal yang lebih tinggi. Selain itu, prekursor asetat memiliki sisi aktif yang lebih tinggi dikarenakan material aktif dari asetat dapat didispersikan lebih mudah dibandingkan dengan nitrat (Kim, 2006).

Katalis dengan berbeda precursor ini kemudian diujikan aktivitasnya pada berbagai temperature dan tekanan kondisi operasi. Pada variasi temperatur, yang dimulai dari temperatur 270, 275, hingga 290°C dengan tekanan yang tetap yaitu 50 atm, terlihat bahwa katalis dengan precursor asetat memiliki konversi CO yang lebih besar dibandingkan katalis dengan precursor nitrat. Konversi yang dihasilkan yaitu mencapai 71% sedangkan pada katalis precursor nitrat, konversinya hanya mencapai 55%. Pada uji selanjutnya yang menggunakan variasi tekanan, yaitu 30-70 atm, dengan temperatur operasi yang tetap yaitu 280°C, dapat dilihat bahwa konversi CO yang dihasilkan hampir sama yaitu 66% untuk precursor nitrat dan 70% untuk precursor asetat. Akan tetapi pada katalis dengan precursor nitrat, terdapat kenaikan konversi CO yang signifikan dari tekanan 40-50 atm dimana perubahan konversinya hingga mencapai 20% (Kim, 2006).

2.4.3 Katalis Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5

Katalis Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 memiliki aktivitas dan stabilitas yang sangat baik dalam sintesis dimetil eter (Ge, 1998). Dengan dilakukannya variasi kandungan ZrO₂ dalam katalis, ukuran kristalinitas dari CuO dan ZnO semakin menurun seiring dengan kenaikan kandungan ZrO₂ dalam katalis. Penambahan ZrO₂ memiliki efek promotor yang kuat pada konversi CO dan yield DME. Yield DME optimal ditemukan pada kandungan ZrO₂ sebesar 8% berat. Katalis dengan kandungan ZrO₂ menunjukkan konsentrasi Cu dan rasio Cu/Zn yang lebih tinggi di permukaan dibandingkan dengan tanpa kandungan ZrO₂ (Sun, 2003).

Katalis-katalis bifungsi tersebut beroperasi pada kondisi operasi dengan tekanan 3 MPa dan temperatur 250°C. Adapun hasil dari uji aktivitas seiring dengan penambahan persen berat ZrO₂ ditunjukkan pada tabel di bawah ini. Hasil uji aktivitas ini merupakan hasil setelah 100 jam berlangsung sintesis DME.

Tabel 2.2 Pengaruh penambahan ZrO₂ pada katalis bifungsi (Sun, 2003)

Katalis	Konversi CO (% mol)	Selektivitas DME (% mol)	Yield DME (% mol)
CZZ/H-0	42,81	45,70	19,56
CZZ/H-2	57,63	74,99	43,22
CZZ/H-4	67,25	79,07	53,17
CZZ/H-6	72,79	83,12	60,50
CZZ/H-8	71,57	82,50	59,04
CZZ/H-14	69,56	82,69	57,52

2.4.4 Katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5

Dalam katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5, terdapat beberapa variasi, salah satu variasinya adalah katalis ZSM-5 yang dapat dimodifikasi menjadi katalis H-ZSM-5 atau Na-ZSM-5. Kekuatan asam dari katalis jika diurutkan sebagai berikut: H-ZSM-5 (30) > H-ZSM-5

(50) > H-ZSM-5 (100) \approx Na-ZSM-5 (30) > Na-ZSM-5 (50) > Na-ZSM-5 (100). Dehidrasi metanol tergantung kepada kekuatan asam dari katalis padatan asam. Pada penelitian ini diteliti mengenai efek dari komposisi katalis padatan asam dalam katalis. Keseluruhan laju sintesis dimetil eter ditentukan oleh laju sintesis metanol intrinsik pada katalis *admixed* dengan komposisi katalis padatan asam yang lebih besar dibandingkan dengan komposisi optimal dan laju secara keseluruhan dapat dikontrol dengan laju dehidrasi metanol pada katalis *admixed* dengan komposisi katalis padatan asam yang lebih rendah dengan komposisi yang optimal (Kim, 2003).

Proses sintesis dimetil eter yang dilakukan oleh ketiga katalis tersebut dialnsungkan pada kondisi operasi dengan temperature yang bervariasi dan tekanan yang tetap. Adapun variasi temperaturnya adalah 250-280°C dan berda dalam tekanan 4,2 MPa. Setelah dilangsungkannya proses sintesis dimetil eter pada varisi kondisi operasi tersebut, diperoleh suatu hasil dimana konversi CO dan yield dimetil eter tersbesar pada katalis Na-ZSM-5 (30) dengan kondisi operasi berada pada temperatur 280°C. Berikut ini adalah tabel yang menunjukkan hasil dari aktivitas katalis pada proses sintesis dimetil eter (Kim, 2003).

Tabel 2.3 Aktivitas katalis berbasis Cu-Zn-Al₂O₃/Na-ZSM-5 (Kim, 2003)

Katalis	Temperatur (°C)	Konversi (%)	Yield (%)		
			CO ₂	CH ₃ OH	DME
CZA/ Na-ZSM-5 (30)	250	20,5	5,9	1,8	12,8
	260	30,0	8,9	2,3	18,9
	270	39,8	11,9	2,4	25,5
	280	45,5	13,9	3,8	27,8
CZA/ Na-ZSM-5 (50)	250	21,1	3,1	11,9	6,2
	260	31,3	6,6	11,1	13,5
	270	34,4	8,0	10,9	15,5
	280	38,3	9,2	11,1	18,0
CZA/ Na-ZSM-5 (100)	260	6,7	0,7	6,0	-

Dalam katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5, juga telah dicari komposisi antara katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol yang tepat serta telah diteliti pula rasio Si/Al yang tepat untuk katalis sintesis langsung dimetil eter. Untuk katalis dehidrasi metanol yang menggunakan HZSM-5, komposisi katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol yang terbaik adalah 4:1. Ini dikarenakan konversi CO dan selektivitas dimetil eter yang dihasilkan lebih besar dibanding dengan komposisi 2:1 dan 1:2 (Wang, 2006). Keasaman dari katalis padatan asam memiliki pengaruh yang sangat penting dalam laju sintesis metanol dan secara tidak langsung mempengaruhi hidrogenasi dari CO. Keasaman dari zeolit memiliki pengaruh penting dalam sintesis langsung dimetil eter. Keasaman yang lebih kecil menyebabkan hanya sebagian metanol yang terbentuk dapat didehidrasi, namun jika kelebihan akan mengakibatkan hal yang tidak diinginkan untuk aktivitas dari katalis sintesis metanol. Sehingga interaksi dari Cu-ZnO-Al₂O₃ dengan zeolit, dan selanjutnya reaksi dehidrasi dari DME menjadi hidrokarbon akan bertambah. Proses sintesis dimetil eter dengan berbagai variasi keasaman pada katalis tersebut berlangsung pada kondisi operasi yang sama yaitu pada tekanan 3 MPa dan temperatur 260°C. Berikut ini adalah tabel yang menunjukkan hasil dari proses sintesis tersebut (Wang, 2006).

Tabel 2.4 produksi DME pada katalis dengan keasaman berbeda (Wang, 2006)

Catalyst	The total weight of catalyst (g)	CZA(g)	Total acid number (mmol NH ₃)	CO conversion (%)	DME yield (mol/mol CO)	Product selectivity (%)				
						CH ₄	CO ₂	C ₂	DME	CH ₃ OH
CZAHS(50,4)	0.91	0.27	0.059	69.20	0.45	1.12	32.84	0.87	64.82	0.35
CZAHS(300,4)	1.02	0.30	0.020	16.60	0.027	5.91	23.33	3.19	16.29	51.28
CZAHS(50,2)	0.90	0.27	0.12	60.00	0.38	1.2	33.34	1.52	64.05	0.097
CZAHS(300,2)	0.88	0.26	0.035	43.33	0.24	2.05	31.71	1.18	55.26	9.80
CZAHS(50,0.5)	0.90	0.27	0.47	36.68	0.21	1.80	35.77	4.19	58.25	n.d
CZAHS(300,0.5)	0.90	0.27	0.14	41.32	0.26	1.44	33.69	1.734	63.14	n.d
CZAS	0.98	0.29	n.d	15.62	0.015	6.44	20.98	3.50	9.29	59.79

Katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 dengan konsentrasi sol silika yang berbeda-beda telah diuji dan dikembangkan. Hal tersebut bertujuan untuk mendapatkan sifat kimia katalis yang baik namun tetap baik pula

dalam hal uji aktivitasnya. Dalam kisaran 0-20% berat dari silika sol, tidak terdapat tanda penurunan dalam aktivitas katalis, walaupun konversi CO dan yield DME menurun dengan kenaikan kandungan sol silika, mengindikasikan bahwa ketahanan terhadap pengurangan katalis diperbaiki tanpa penurunan aktivitas yang besar. Karakterisasi dari katalis menunjukkan sedikit efek pada sifat kimia katalis (Teng, 2008).

Magnesium oksida dapat didispersikan ke dalam pori zeolit HZSM-5. Kristalinitas dari MgO tidak dapat dideteksi sampai kandungannya 10% berat. Selektivitas dari dimetil eter naik secara signifikan dengan katalis hibrida Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 dengan modifikasi HZSM-5 sebagai komponen dehidrasi metanol, karena menghalangi reaksi samping yang tidak diinginkan. Namun, dengan magnesium oksida yang lebih besar maka selektivitas dimetil eter kecil dan konversi CO yang lebih rendah. Hal tersebut dapat dilihat pada tabel dibawah ini.

Tabel 2.5 Efek penambahan MgO pada katalis bifungsi (Mao, 2005)

Kandungan MgO (%berat)	Konversi CO (%)	Selektivitas (%)			
		DME	Metanol	CO ₂	Hidrokarbon
0	95,8	49,1	4,5	37,1	9,30
0,5	96,3	64,5	4,6	30,5	0,37
1,25	96,0	64,4	4,8	30,7	0,08
2,5	95,6	64,1	4,8	30,9	0,12
5,0	67,6	21,4	48,9	29,4	0,32
10,0	64,7	15,5	53,3	30,9	0,19

Berdasarkan tabel tersebut dapat dilihat bahwa penambahan kandungan magnesium oksida dalam katalis padatan asam menunjukkan kurva seperti puncak dimana seiring penambahan magnesium oksida, maka konversi CO dan selektivitas dimetil eter semakin besar. Akan tetapi penambahan yang semakin banyak justru menjadikan konversi CO dan selektivitas dimetil eter menjad turun (Mao, 2005).

Proses pembuatan dimetil eter juga dapat menggunakan biosyngas. Biosyngas dihasilkan dari tongkol jagung. Komposisi biosyngas yaitu mendekati 1 ($H_2/CO \approx 1$). Proses sintesis berlangsung pada reaktor *fixed bed* dengan katalis Cu/Zn/Al/HZSM-5. Konversi CO berada pada kisaran 82.0–73.6% dengan kondisi operasi 260°C and 4.3 MPa. Adapun selektivitas metanol adalah 0.65% (Li, 2009) .

2.4.5 Katalis Cu-ZnO-MgO/HZSM-5

Katalis Cu-ZnO-MgO/HZSM-5 memiliki aktivitas yang sangat baik dalam sintesis dimetil eter namun memiliki stabilitas yang kurang baik dibanding dengan Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5. Hal tersebut dapat dilihat pada tabel berikut yang menunjukkan besarnya konversi CO dan selektivitas dari dimetil eter yang berlangsung pada prose sintesis ini. Proses sintesis dimetil eter ini berlangsung pada kondisi operasi dengan temperatur 280°C dan tekan 4 MPa (Ge, 1998).

Tabel 2.6 Aktivitas dan selektivitas katalis Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5(Ge, 1998)

Catalyst	CO conv. %(mol)	Product distribution / %(mol)				
		CO ₂	CH ₄	CH ₃ OH	C ₂ +C ₂ ⁼	DME ^b
Cu-ZnO-ZrO ₂ /HZSM-5 ^d	85.9	17.2	1.4	1.1	1.0	79.3
Cu-ZnO-ZrO ₂ /HZSM-5	89.9	14.8	0.4	0.5	0.5	83.8
Mg-(Cu-ZnO-ZrO ₂)/HZSM-5	90.7	13.7	0.3	0.7	0.6	84.7
Cu-ZnO-ZrO ₂ /V-HZSM-5	90.6	14.0	0.3	0.5	0.4	84.8
Mg-(Cu-ZnO-ZrO ₂)/V-HZSM-5	91.4	13.9	0.4	0.5	0.6	84.6
Sr-(Cu-ZnO-ZrO ₂)/V-HZSM-5	92.0	15.3	0.4	0.4	0.7	83.3

2.4.6 Katalis Cu-ZnO/ γ -Al₂O₃

Katalis Cu-ZnO/ γ -Al₂O₃ telah divariasikan terhadap prekursornya. Prekursor yang digunakan adalah prekursor yang berbasis asetat dan prekursor yang berbasis nitrat. Selain itu, katalis Cu-ZnO telah divariasikan katalis dehidrasi metanol, katalis dehidrasi metanol yang divariasikan antara lain adalah Na-ZSM-5 dan γ -Al₂O₃. Ditemukan bahwa laju produksi DME secara signifikan lebih baik Na-ZSM-5 dibandingkan dengan γ -Al₂O₃. Efisiensi dari laju produksi

dimetil eter ditemukan bergantung kepada banyaknya keasaman katalis selama reaksi. Aktivitas dari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menurun samapai 10% dalam 200 menit selama pengujian. Namun, aktivitas katalis dengan Na/ZSM-5 terjaga diatas 95% selama lebih dari 500 menit (Ju, 2004).

Telah pula divariasikan terhadap metode yang yang dilakukan. Dalam variasi metode preparasi katalis, katalis dipreparasi dengan tujuh metode, metode itu antara lain adalah

- i. Kopresipitasi dengan Na_2CO_3
- ii. Kopresipitasi dengan NaAlO_2
- iii. Kopresipitasi Sedimentasi
- iv. Kopresipitasi Impregnasi
- v. Metode Sol-Gel
- vi. Metode Sol-Gel Impregnasi
- vii. Metode Impregnasi

Metode preparasi yang terbaik yang dihasilkan untuk memperoleh luas permukaan yang besar, tingkat kristalinitas yang tinggi, dan ukuran kristal yang rendah serta memiliki aktivitas yang baik untuk memproduksi dimetil eter secara langsung dari sintesis gas adalah sol-gel impregnasi (Moradi, 2006) dan kopresipitasi sedimentasi (Lee, 2006).

Metode sol-gel impregnasi memiliki keuntungan dibanding dengan metode yang lain dikarenakan komposisi aktual yang dihasilkan memiliki perbedaan yang relatif sedikit dibandingkan dengan komposisi teoritisnya. Selain itu, keuntungan lainnya adalah selektivitas dari CO_2 sebagai produk yang tidak diinginkan dalam reaksi sintesis langsung dimetil eter lebih kecil dibanding dengan metode lain (Moradi, 2006). Adapun derajat kristalinitas, ukuran partikel, dan komposisi kimia dari gel dihasilkan secara kritis bergantung pada temperatur, laju pengendapan, pH akhir, komposisi ion, konsentrasi larutan awal, dan waktu pengadukan (Brinker, 1990). Sedangkan keuntungan metode kopresipitasi sedimentasi adalah pemakaian kelarutan produk garam yang rendah dan kelarutan reaktan

yang tinggi, senyawa produk mudah terdekomposisi oleh panas menjadi oksida membentuk partikel kristal berukuran kecil serta pencampuran antara komponen metanol dan komponen dehidrasi metanol lebih homogen. Sedangkan kelemahannya adalah sukarnya mengatur inti aktif dan pori karena pembuatan penyangga dan logam aktif dilakukan secara bersamaan.

2.4.7 Katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃

Katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ divariasikan terhadap kandungan MgO dan didapatkan bahwa tingkat kristalinitas katalis menurun dengan kenaikan kandungan MgO. Kandungan MgO sama atau lebih besar dari 5% berat, selektivitas dari DME menurun secara tajam karena kenaikan selektivitas dari metanol, yang diindikasikan bahwa aktivitas katalis dari dehidrasi metanol menurun.

Pada katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ divariasikan γ-Al₂O₃ yang dimodifikasi dengan sulfat. Hasil yang diperoleh adalah selektivitas metanol menurun dengan naiknya kandungan sulfat dan aktivitas katalis dehidrasi metanol naik. Selektivitas DME naik dengan kandungan sulfat sampai 10% berat dan berkurang dengan kandungan sulfat yang naik. Keasamaan dari katalis padatan asam berakibat pada selektivitas DME: keasaman yang lebih kuat mengakibatkan banyaknya produk samping seperti hidrokarbon dan CO₂.

Selain itu, katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ divariasikan dalam konsentrasi persen volume, efek dari zat pengendap, rasio komponen Cu-ZnO-Al₂O₃ dan γ-Al₂O₃, dan suhu kalsinasi (Hadipour, 2007). Zat pengendap yang umumnya digunakan adalah Na₂CO₃ dan (NH₄)CO₃. Namun, aktivitas katalis yang menggunakan (NH₄)CO₃ sebagai zat pengendap lebih besar dibandingkan dengan aktivitas katalis yang menggunakan Na₂CO₃. Hal ini dikarenakan efek dari natrium yang tidak diinginkan pada aktifitas katalis (Hadipour, 2007). Pada katalis sintesis metanol Cu-ZnO-Al₂O₃ dan dehidrasi metanol γ-Al₂O₃, komposisi katalis sintesis metanol dibanding katalis dehidrasi metanol

terbaik adalah komposisi 2:1 karena aktivitas dan selektivitas dari dimetil eter memiliki nilai yang lebih tinggi. Katalis tersebut berada dalam kondisi operasi dengan temperatur 250°C dan tekan 8 barg (Hadipour, 2007).

Suhu kalsinasi yang digunakan adalah 350°C, 500°C, 700°C. Dalam hal ini, suhu yang terbaik adalah suhu 350°C karena pada suhu yang lebih tinggi terjadi sintering parsial dari partikel katalis dan area aktif katalis tereduksi serta ukuran partikel kristal tembaga naik (Hadipour, 2007). Namun, suhu 500°C juga merupakan suhu yang terbaik karena semua senyawa karbonat, oksalat, dan dan nitrat terdekomposisi (Moradi, 2006).

2.4.8 Katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/SAPO

Dengan berbagai macam katalis dehidrasi metanol dengan katalis SAPO, maka didapatkan berbagai macam akibat. SAPO-34 dan -18 dengan struktur pori yang tidak diinginkan terdeaktivasi dengan akumulasi zat arang. Sedangkan SAPO-11 dan -5 keterbatasan dalam pelebaran pori dicegah untuk membentuk zat arang dalam jumlah yang besar. Katalis ini memiliki stabilitas katalis yang baik. Untuk katalis yang dicampur dengan SAPO-34 memiliki pengaruh aktivitas dehidrasi awal yang tinggi ditunjukkan dengan perilaku katalis yang rendah dalam reaksi. Oleh karena itu, stabilitas dari katalis padatan asam merupakan faktor kritis yang berperan dalam peningkatan kemampuan katalis untuk menghasilkan dimetil eter secara langsung (Yoo, 2007).

2.4.9 Katalis Cu-ZnO-Cr₂O₃/γ-Al₂O₃

Dengan variasi komposisi dari Cr₂O₃, maka didapatkan hasil bahwa kandungan Cr₂O₃ tidak mempengaruhi luas permukaan katalis, sedangkan ukuran kristal katalis menurun dengan naiknya kandungan Cr dalam katalis. Aktivitas dari katalis ini, yaitu laju dari sintesis

dimetil eter berbanding lurus terhadap luas permukaan dari logam tembaga (Venugopal, 2007).

2.4.10 Katalis CuO-ZnO-Al₂O₃-Ga₂O₃-MgO/ γ - Al₂O₃

Dalam katalis ini divariasikan cara pengendapan dan komposisi katalis. Cara pengendapan yang digunakan adalah

1. Larutan zat pengendap ditambahkan pada larutan logam. pH bervariasi pada saat pengendapan dan pada saat akhir pengendapan, dicapai pH 7.
2. Larutan zat pengendap dan larutan logam secara simultan diteteskan ke dalam air demin. pH dijaga pada 7 selama proses pengendapan.

Hasil yang terbaik adalah cara pengendapan dengan cara yang kedua, hal ini dikarenakan dispersi logam dengan metode yang kedua lebih baik dibandingkan dengan metode yang pertama, selain itu juga, aktivitas dengan cara pengendapan yang kedua memiliki aktivitas yang lebih baik (Lee, 2006).

Sedangkan untuk komposisi, katalis CuO-ZnO-Al₂O₃-Ga₂O₃-MgO/ γ - Al₂O₃, sintesis metanol yang terbaik adalah 40/40/18.5/1.0/0.5 dengan dengan produktifitas katalisnya sebesar 1.13 kg/L.cat.jam. seluruh katalis tersebut dilangsungkan pada kondisi operasi dengan temperatur 260°C dan tekanan 50 bar (Lee, 2006).

2.4.11 Katalis CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/ γ - Al₂O₃

Komposisi katalis CuO-ZnO-Al₂O₃- ZrO₂/ γ - Al₂O₃, sintesis metanol yang terbaik adalah 40/40/15/5 dengan dengan produktivitas katalisnya sebesar 1.04 kg/L.cat.jam.

2.4.12 Katalis CuO-ZnO-ZrO₂/ γ - Al₂O₃

Katalis berbasis Cu-Zn-Cr dengan campuran γ -Al₂O₃ diuji aktivitasnya dengan didalamnya terdapat perbedaan perlakuan. Adapun perlakuan berbeda yang dilakukan adalah dengan pemberian

panas. Dalam pembuatannya, terdapat dua jenis katalis dengan komposisi persen mol yang berbeda yaitu 44:44:12 dan 47:38:15 untuk logam Cu:Zn:Cr. Berdasarkan proses sintesis langsung yang telah dilakukan, diperoleh suatu hasil bahwa katalis bifungsi dengan perlakuan panas memiliki luas permukaan BET lebih rendah dibandingkan dengan katalis tanpa perlakuan panas. Selain itu, katalis tanpa perlakuan panas memiliki konversi karbon monoksida dan yield dimetil eter yang lebih besar. Hal ini dikarenakan, terdapatnya dispersi logam tembaga yang terjadi secara optimum. Pada kondisi operasi temperatur yang semakin meningkat, yaitu dari 250°C hingga 280°C, terlihat bahwa yield dimetil eter semakin meningkat pula.

2.4.13 Katalis CuO-ZnO- Al₂O₃/ Ga/La/Zr

Dalam jurnal ini dibahas mengenai peranan dari *modifier* yang ditambahkan ke dalam katalis bifungsi berbasis Cu-Zn-Al. *Modifier* yang ditambahkan adalah logam berbasis Ga, La, dan Zr. Berdasarkan proses yang telah dilakukan, diketahui bahwa penambahan *modifier* tersebut menurunkan aktivitas dari katalis bifungsi itu sendiri. Hal tersebut dikarenakan adanya penambahan modifier tersebut menyebabkan turunnya luas permukaan dari logam tembaga. Dengan menurunnya luas permukaan logam tembaga, maka dispersi partikelnya pun semakin berkurang pula.

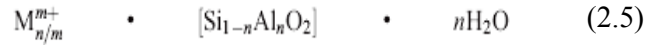
2.5 Zeolit

Zeolit pertama kali ditemukan di alam adalah jenis *stiblit* oleh ahli mineralogy Swedia, *Cronsted*, tahun 1756. Dinamakan zeolit yang berarti “*Batu Mendidih*” karena memperlihatkan gelembung yang banyak sekali bila zeolit ini dipanaskan. Hal ini terjadi karena air zeolit menguap membentuk gelembung bila dididihkan (Scott, 2003).

2.5.1 Struktur zeolit

Zeolit merupakan kristal aluminasilika hidrat yang mempunyai rangka struktur tiga dimensi dengan ukuran 3-10 Å dan bersifat mikroporous (Campbell, 1988). Zeolit dibangun oleh tetrahedral (SiO₄)⁻⁴ dan (AlO₄)⁻⁵ yang diikat oleh jaringan atom oksigen serta membentuk rongga

dan celah intrakristalin yang teratur. Struktur zeolit merupakan gabungan dari beberapa bentuk polihedral yang tersusun secara khusus membentuk struktur zeolit yang khusus. Zeolit mempunyai formula (Scott, 2003) :



dengan:

$M_{n/m}$ = kation dengan valensi n, dapat dipertukarkan, bukan kerangka

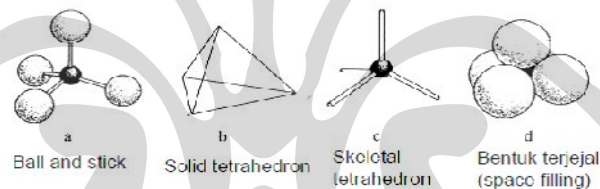
[] = kerangka aluminosilika

nH_2O = air zeolit, bukan kerangka

Zeolit mempunyai struktur molekul yang kompleks, yang tersusun berdasarkan (Riberio, 1984) :

1. Primary Building Unit

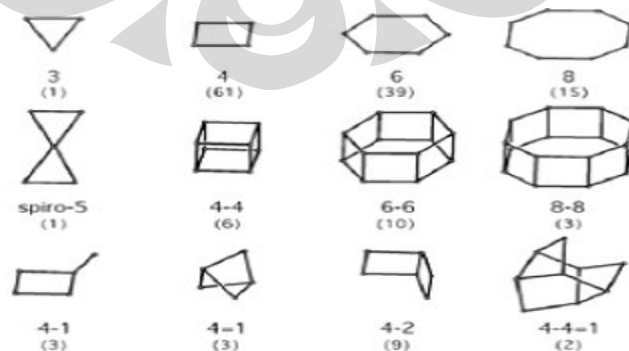
Adalah sebuah tetrahedron yang dibangun atas atom oksigen yang mengelilingi pusat atom silikon atau aluminium. Gambar 2.1 merupakan gambar unit pembangun primer dari zeolit.



Gambar 2.1 Unit Pembangun Primer (Riberio, 1984)

2. Secondary Building Unit

Merupakan gabungan dari *primary building unit* membentuk sudut-sudut yang saling membagi atom oksigen. Gambar dari unit pembangun sekunder dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 2.2 Unit Pembangun Sekunder (Riberio, 1984)

3. Building Polyhedral Unit

Tiap-tiap *secondary unit* tersebut saling bergabung membentuk *polyhedral*, dengan arah pertumbuhan masing-masing kristalnya dapat tumbuh dari masing-masing bidang kristal *secondary unit*. Contohnya melalui bidang segi-empat (empat ring), bidang segi lima (lima ring), dst. Berikut adalah gambar dari unit pembangun polihedral dari zeolit.



Gambar 2.3 Unit Pembangun Polihedral (Riberio, 1984)

Karakteristik zeolit yang dihubungkan dengan pemanfaatannya sebagai katalis adalah luas permukaan dan derajat kekristalan. Luas permukaan (*surface area*) merupakan salah satu karakter zeolit yang dihubungkan dengan kemampuannya untuk bereaksi dengan reaktan dalam proses katalisis. Dalam mekanisme katalisis, zat reaktan perlu menempel pada permukaan katalis. Sehingga luas permukaan yang dimaksud adalah jumlah tempat pada zeolit yang dapat diisi dengan zat reaktan untuk melangsungkan reaksi katalisis. Adapun derajat kekristalan adalah ungkapan yang dipakai untuk mengkarakterisasikan suatu katalis, yang merujuk pada jumlah relatif satuan kristalin dalam zeolit (Katili, 1993).

Zeolit dapat berfungsi sebagai katalisis asam/basa mengingat kationnya dapat dipertukarkan. Sebagai contoh zeolit alam yang umumnya memiliki jenis kation alkali (seperti Na) bila dipertukarkan dengan NH_4 yang diikuti dengan pemanasan, maka pada permukaan zeolit akan terdapat ion H^+ .

2.5.2 Jenis-jenis Zeolit

Zeolit tersusun atas tetrahedral alumina dan silika sehingga kandungan Si dan Al turut mempengaruhi struktur yang terbentuk. Berdasarkan perbandingan Si/Al tersebut beberapa zeolit dikelompokkan sebagai berikut (Riberio, 1984) :

◆ Zeolit dengan kadar Si/Al rendah (1-1.5)

Yaitu zeolit Adan X

◆ Zeolit dengan kadar Si/Al menengah (1.5-10)

- a. Zeolit alam : Erionit, chabazit, clinoptilolit, mordenit.
- b. Zeolit sintetis : Y, L, omega, mordenit dengan pori besar.

◆ Zeolit dengan kadar Si/Al tinggi (10-100)

- a. Dari modifikasi kerangka
Y dari jenis yang kaya akan silika, mordenit, erionit
- b. Hasil sintetis langsung : ZSM-5

2.5.3 Zeolit Alam Malang

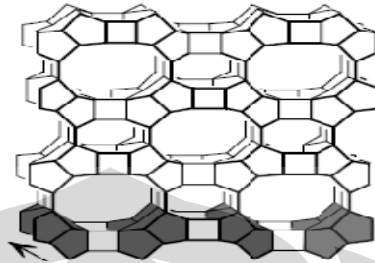
Zeolit alam asal Malang banyak mengandung mineral jenis mordenit (55%-85%). Mordenit tergolong sebagai zeolit yang mempunyai pori yang terbentuk melalui cincin oksigen 12 unit (pori berukuran besar) yang sekelas dengan zeolit Y (Laniwati, 1999). Mordenit alam umumnya mengandung garam sodium yang dinyatakan sebagai berikut (Suharti, 1995):



Mordenit tersusun secara kristalin dengan struktur yang terdiri atas rantai cincin-5 yang membentuk saluran (*channels*) cincin-12, dengan diameter sekitar 7 Å, dan diselingi oleh cincin-8 dengan diameter sekitar 2.6 dan 4.8 Å serta masih bersifat hidrofilik (Wojciechowski, 1986).

Mordenit tersedia dalam beberapa rasio Si/Al, yaitu dari Si/Al = 5-10. Struktur cincin-5 yang dimiliki menyebabkan mordenit mempunyai kestabilan termal yang tinggi karena bentuk cincin tersebut yang secara termodinamika relatif stabil. Struktur tetrahidratnya memiliki saluran

(*channel*) 2 dimensi yang mampu melewati molekul kecil. Berikut ini adalah gambar dari struktur zeolit dengan jenis mordenit.



Gambar 2.4 Struktur Mordenit (Cejka, 2007)

2.5.4 Metode Aktivasi Zeolit

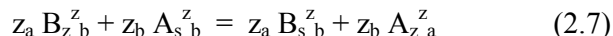
Proses aktivasi zeolit dilakukan untuk menghasilkan zeolit dengan sifat-sifat yang diinginkan sehingga dapat digunakan sebagai katalis. Terdapat beberapa tahap dalam melakukan aktivasi terhadap zeolit. Adapun tahapan tersebut adalah dealuminasi, pertukaran ion, dan kalsinasi (Scott, 2003).

2.5.4.1 Dealuminasi

Metode ini adalah teknik yang digunakan untuk mengurangi kandungan aluminium zeolit. Proses ini menyebabkan pergeseran tetrahedral aluminium dari posisi rangka ke posisi non rangka tetapi tidak menghilangkan aluminium dari zeolit. Pada proses ini dilakukan pencucian zeolit dengan asam kuat. Larutan asam yang umumnya digunakan adalah asam florida dan klorida. Florida maupun klorida adalah zat yang sangat sensitif terhadap zeolit, dimana hal tersebut tergantung pada kondisi perlakuannya seperti konsentrasi, lamanya pencucian, kadar air, dan temperatur pencucian. Alumina dan silika dapat bereaksi dengan florida dan klorida pada kondisi yang tidak terlalu pekat dan lingkungan biasa (temperatur kamar). Dealuminasi zeolit dengan florin akan menghasilkan $AlF_x(OH)_y$ dan dengan klorin akan menghasilkan $AlCl_x(OH)_y$.

2.5.4.2 Pertukaran Ion

Pertukaran ion dalam zeolit adalah proses dimana kation yang ada dalam sistem pori intrakristalin ditutup dengan kation lain yang berasal dari larutan. Larutan zeolit akan mencapai kesetimbangan sesuai dengan persamaan berikut:



dimana z_a dan z_b adalah muatan kation A dan B yang bertukar dan z dan s menunjukkan zeolit dan larutan. Pertukaran ion tersebut tidak akan berlangsung sempurna jika konsentrasi larutan yang digunakan tidak sangat besar atau temperatur sistem dinaikkan sehingga menggeser kesetimbangan. Dalam pertukaran ion tersebut, terdapat dua hal penting yaitu jenis dan konsentrasi dari larutan pertukaran ion yang digunakan (Royae, 2007).

2.5.4.3 Kalsinasi

Kalsinasi adalah perlakuan panas terhadap zeolit pada temperatur yang relatif tinggi dalam *furnace*. Hal ini dilakukan untuk menghilangkan zat organik yang dikandung zeolit, juga untuk menguapkan amoniak zeolit sehingga diperoleh H-zeolit. Mekanismenya adalah sebagai berikut:



dimana K adalah kation (umumnya logam alkali). Persamaan (2.9) merupakan hasil dari pertukaran ion, yaitu antara K-zeolit dengan larutan NH_4NO_3 , sedangkan persamaan (2.8) merupakan proses kalsinasi. Pada proses kalsinasi ini terjadi penyusunan kembali alumina silika yang tidak stabil menjadi bentuk yang lebih stabil dan menghasilkan susunan kristal yang lebih baik.

2.6 Metode Preparasi Katalis

Metode preparasi katalis merupakan hal signifikan dalam pembuatan katalis itu sendiri. Metode preparasi katalis meliputi variabel-variabel yang

mempengaruhi rangkaian kegiatan seperti pH, tekanan, dan temperatur serta jenis peralatan yang digunakan. Metode preparasi yang digunakan untuk katalis sintesis langsung dimetil eter antara lain adalah:

2.6.1 Kopresipitasi

Dalam metode ini, larutan garam logam (logam pembentuk katalis sintesis metanol, logam Cu dan Zn) diendapkan kemudian disaring, dikeringkan dan dikalsinasi. Sedangkan pencampuran antara katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol dilakukan dengan pencampuran fisika (Kim, 2006; Moradi, 2006; Ju, 2004).

2.6.2 Kopresipitasi Sedimentasi

Dalam metode ini, larutan garam logam pembentuk katalis sintesis metanol diendapkan dengan menggunakan zat pengendap (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaAlO_2). Hasil dari pengendapan dicuci dan disaring. Kemudian katalis dehidrasi metanol ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atau zeolit yang teraktivasi) disuspensikan ke dalam air. Hasil endapan dari katalis sintesis metanol dan suspensi dari katalis dehidrasi metanol diaduk selama satu jam. Kemudian hasil pengadukan tersebut disaring, dikeringkan, dan dikalsinasi (Ge, 1998; Luan, 2007; Moradi, 2006; Jia, 2002; Hadipour, 2007).

2.6.3 Kopresipitasi Impregnasi

Preparasi dalam metode ini meliputi larutan garam logam pembentuk katalis sintesis metanol dan zat pemercepat pengendapan diteteskan secara simultan ke dalam suspensi katalis dehidrasi metanol. Kemudian dikeringkan dan dikalsinasi (Moradi, 2006).

2.6.4 Metode Sol-Gel

Larutan garam logam pembentuk katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol dilarutkan dalam etanol dengan konsentrasi 1 molar dan didinginkan di dalam rendaman es. Dan kemudian larutan

asam oksalat dalam etanol diteteskan ke dalam larutan garam logam. Kemudian suspensi dari campuran garam oksalat yang terbetuk dipanaskan dengan suhu 70°C untuk menguapkan etanol yang akan menghasilkan gel yang kemudian dikeringkan dan dikalsinasi (Moradi, 2006).

2.6.5 Metode Sol-Gel Impregnasi

Campuran larutan garam logam pembentuk katalis sintesis metanol dilarutkan dalam etanol dengan total konsentrasi 1M kemudian ditambahkan katalis dehidrasi metanol. Kemudian larutan asam oksalat dalam etanol diteteskan ke dalamnya untuk menghasilkan endapan garam oksalat pada suhu 0°C . Setelah etanol diuapkan pada suhu 70°C , kemudian gel yang dihasilkan dikeringkan dan dikalsinasi (Moradi, 2006).

2.6.6 Metode Impregnasi

Dalam metode ini, katalis dehidrasi metanol diimpregnasi ke dalam larutan satu molar larutan garam logam katalis sintesis metanol. Kemudian dikeringkan dan dikalsinasi (Moradi, 2006).

2.6.7 Pencampuran Fisika

Dalam metode ini, katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol masing masing ditumbuk hingga didapatkan ukuran yang diinginkan dan kemudian dicampur dan diaduk sampai homogen (Moradi, 2007).

2.7 Karakterisasi Katalis

Karakterisasi merupakan rangkaian dari proses preparasi suatu katalis. Parameter-parameter yang diukur memberikan informasi mengenai spesifikasi dari produk yang dihasilkan dan selain itu karakterisasi dapat digunakan untuk memperkirakan kondisi operasi penggunaan suatu katalis. Prosedur preparasi dapat diperkirakan dan dikoreksi hanya jika data sifat-sifat suatu katalis

tersedia. Karakterisasi ini juga sebagai acuan langkah selanjutnya seperti disain alat, preparasi, dan manufaktur.

2.7.1 Karakterisasi dengan *Brunauer, Emmert, dan Teller (BET)*

Untuk mengetahui luas permukaan dari sampel katalis digunakan metode BET. Metode ini dikembangkan pada tahun 1938 oleh Brunauer-Emmert-Teller mengacu pada teori kinetika Langmuir untuk pembentukan *multilayer* pada peristiwa *fisisorpsi*. BET mengasumsikan terjadi kesetimbangan dinamis antara lapisan molekul adsorbat teradsorpsi dengan uapnya. Lapisan pertama berkesetimbangan dengan uapnya sehinggaterbentuk lapisan kedua. Lapisan kedua pun demikian, membentuk lapisan ketiga dst. Hingga pada akhirnya terbentuk lapisan-lapisan bertumpuk atau *multilayer*.

Dengan berdasar pada persamaan Langmuir untuk kesetimbangan antara lapisan pertama adsorbat, maka dapat diperoleh persamaan empiris sebagai berikut :

$$\frac{P/P_0}{V \{1 - (P/P_0)\}} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)P/P_0}{V_m \cdot C} \quad (2.10)$$

dengan :

V = Volume gas saat teradsorpsi pada tekanan P (cm³)

V_m = Volume gas saat teradsorpsi dan membentuk *monolayer* (cm³)

P = Tekanan gas saat teradsorpsi (atm)

P₀ = Tekanan jenuh adsorbat pada temperature percobaan (atm)

C = Konstanta = /

Q_a = Panas adsorbs pada layer pertama

Q_p = panas pencairan gas pada layer lain

2.7.2 Karakterisasi dengan *X-Ray Diffraction (XRD)*

Metode difraksi nar X merupakan metode utama untuk mengidentifikasi dan menggambarkan struktur zeolit. Untuk menguji katalis yang meliputi struktur dan intensitasnya digunakan metode XRD.

Atom-atom dalam zat padat dapat menghamburkan sinar X. Ketika sinar X jatuh pada kristal, akan terjadi hamburan ke segala arah karena pada kristal atom-atom tersusun secara teratur maka sinar X yang terhambur akan bersifat koheren sehingga dapat berinterferensi saling menguatkan atau saling melemahkan. Atom-atom dalam kristal dapat dipandang sebagai unsur yang dapat membentuk susunan bidang datar yang masing-masing susunan mempunyai jarak karakteristik antara bidang-bidang komponennya. Bidang-bidang ini dinamakan bidang *Bragg*. Berdasarkan hal tersebut hukum Bragg menyatakan bahwa:

$$\lambda = nd \sin \theta \quad (2.11)$$

dengan:

λ = panjang gelombang dari berkas sinar X yang tergantung dari tabung anoda pada generator penghasil sinar X yang dipakai.

n =bilangan bulat yang menyatakan fasa dimana difraksi menghasilkan garis terang

d =lebar celah (jarak antara molekul untuk senyawa atau jarak antar atom untuk suatu unsur)

θ = sudut pengukuran

Dari hasil pengukuran XRD ini didapatkan data nilai d (*d value*) dan intensitas. Setiap unsure atau senyawa akan memiliki nilai dan intensitas yang spesifik.

Secara umum hasil yang diperoleh dari metode XRD adalah analisis kualitatif. Pengukuran intensitas dari difraksi sinar X menggunakan skala relatif. Penentuan kristalinitas atau sering diungkapkan sebagai %kristalinitas, pada dasarnya adalah membandingkan intensitas yang diperoleh dari suatu sampel dengan intensitas sampel standar. Penentuan ini menjadi lebih mudah dengan jalan merata-rata tinggi dari beberapa puncak dominan, kemudian dibagi rata-rata tinggi peak sampel standar yang dianggap mempunyai kristalinitas 100%. Selanjutnya kristalinitas dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\frac{\Sigma}{\Sigma} \text{ ————— } 100\% \quad (2.12)$$

Karakterisasi katalis dengan menggunakan metode ini adalah untuk melihat struktur serta tingkat kristalinitas dari katalis tersebut. Jangkauan sudut difraksi (2θ) yang digunakan adalah pada rentang 20° - 100° .

2.7.3 Karakterisasi dengan *X-Ray Florescence (XRF)*

X-ray fluorescence (XRF) adalah emisi dari karakteristik materi yang telah terekspos dengan energi tinggi sinar X. Bila bahan yang terkena panjang gelombang sinar X atau sinar gamma, maka ionisasi dari masing-masing komponen atom dapat dilakukan. Ionisasi terdiri dari tereksitasinya satu atau lebih elektron dari atom dan dapat berlangsung jika atom terkena radiasi dengan energi lebih besar dari potensial ionisasi. Sinar X dan sinar gamma memperoleh energi yang cukup untuk melepaskan elektron dari inti orbital atom. Sinar X yang dipancarkan dalam proses ini disebut X-Ray Fluorescence atau XRF. Sedangkan proses dalam mendeteksi dan menganalisis pancaran sinar X tersebut disebut X-Ray Fluorescence Analysis (B. Beckhoff, 2006).

Karakterisasi *X-Ray Florescence (XRF)* bertujuan untuk melakukan analisis terhadap komposisi kimia zeolit alam dan katalis zeolit alam hasil modifikasinya. Karakterisasi ini juga berguna untuk mengetahui perubahan komposisi kimia zeolit setelah mengalami modifikasi, yaitu rasio Si/Al dari katalis. Selain itu karakterisasi ini juga bertujuan untuk mengetahui komposisi logam-logam pembentuk katalis. Metode XRF digunakan secara luas untuk mengukur komposisi dari bahan tersebut. Metode ini merupakan metode yang dipilih untuk aplikasi lapangan dan produksi industri dalam mengontrol material karena sifatnya yang cepat dan tidak merusak sampel.

2.8 Kinerja Katalis

Pada umumnya kinerja katalis yang banyak digunakan dalam pengujian aktivitas dan stabilitas katalis meliputi konversi umpan serta selektivitas dan yield produk.

2.8.1 Konversi

Konversi adalah fraksi umpan atau beberapa material dalam umpan yang dikonversikan menjadi produk. Oleh karena itu persen konversi didefinisikan sebagai:

$$\% = \frac{\text{jumlah mol produk}}{\text{jumlah mol reaktan}} \times 100 \% \quad (2.13)$$

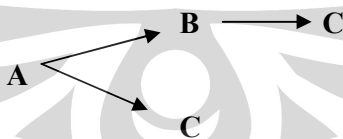
Basis yang digunakan dalam perhitungan harus jelas agar tidak terjadi kesalahan dalam perhitungan. Konversi berhubungan dengan derajat penyelesaian reaksi, yang umumnya merupakan persentase atau fraksi dari reaktan pembatas yang dikonversikan menjadi produk.

2.8.2 Selektivitas

Selektivitas adalah perbandingan antara jumlah mol suatu produk (umumnya yang diharapkan) dengan jumlah mol produk yang tidak diharapkan yang diproduksi dalam serangkaian reaksi.

2.8.3 Yield

Yield untuk suatu reaktan dan produk adalah massa atau mol produk dibagi dengan massa atau mol reaktan mula-mula baik yang dipakai maupun yang dikonsumsi. Bila lebih dari satu reaktan yang terlibat, maka reaktan dengan basis yield harus ditentukan dengan jelas. Sebagai contoh adalah reaksi berurutan berikut ini.



Dengan B sebagai produk yang diharapkan dan C adalah yang tidak diharapkan, yield dari B adalah jumlah mol/massa B yang terproduksi dibagi dengan mol/massa A yang dipakai atau dikonsumsi. Selektivitas dari B adalah jumlah mol B dibagi dengan jumlah mol C yang terproduksi.

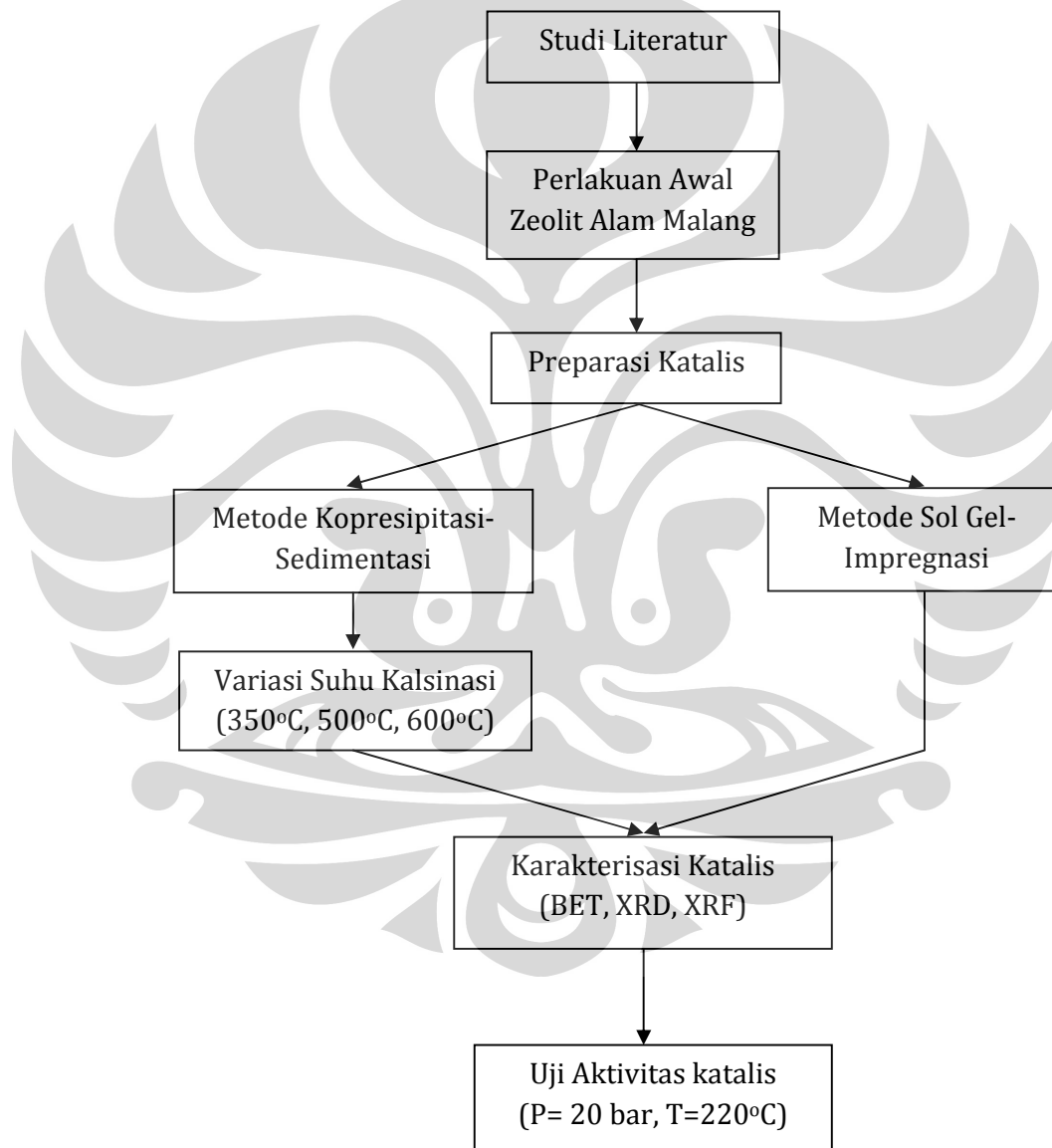
Nilai yield dan selektivitas adalah nilai yang mengukur derajat perbandingan antara reaksi yang diinginkan dan yang tidak diinginkan.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

Secara sistematis, penelitian yang dilakukan dapat digambarkan dalam diagram alir yang terdapat pada gambar 3.1 berikut ini.



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

3.2 Lokasi Penelitian

Aktivitas utama penelitian ini yaitu berupa preparasi katalis Cu-Zn/H-Zeolit Alam dengan metode kopresipitasi-sedimentasi dan sol gel-impregnasi dilakukan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia (RPKA), Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia, Depok. Adapun karakterisasi katalis dilakukan dengan karakterisasi BET, XRD, dan XRF.

3.3 Peralatan Percobaan

3.3.1 Peralatan Preparasi Katalis

1. Gelas Beaker 500 ml 3 buah
2. Erlenmeyer plastik 4 buah
3. Buret dan statip
4. *Magnetic Stirrer*
5. Kertas Saring
6. Oven
7. *Furnace Controllable*
8. Timbangan dan piring timbangan
9. Termometer
10. Pengaduk kaca
11. Spatula
12. Cawan petri 5 buah
13. Saringan 200 mesh
14. Wadah plastik
15. pH meter

3.3.2 Peralatan Uji Aktivitas

Reaktor yang digunakan untuk menguji keaktifan katalis adalah reaktor pipa (*tubular reactor*) bertekanan tinggi jenis unggun tetap (*fixed bed*) tipe MCB 890 buatan *Vinci Technologies* dengan diameter 6 mm dan kapasitas volume katalis 0.5-1 ml. Instalasi reaktor yang digunakan dalam pengujian katalis ini terdiri dari 3 bagian/unit, yaitu:

1. Reaktor

2. Controller

3. Analyzer (gas chromatograph)

Untuk menganalisis produk yang dihasilkan oleh reaksi dalam reactor, maka digunakan kromatografi gas buatan Shimadzu tipe GC – 8A yang dilengkapi dengan kolom diisi dengan *packing* berjenis porapak Q.

Untuk memencetak hasil analisis keluaran reactor oleh kromatografi gas yang berupa waktu tinggal dan luas area *peak* digunakan *Digital Electronic Integrator* buatan Shimadzu tipe C –R6A *Chromatopac*. Kondisi operasi yang digunakan pada penelitian ini ditunjukkan pada tabel berikut ini.

Tabel 3.1 kondisi operasi kromatografi gas

Kolom	Carrier Gas	Suhu Injeksi (°C)	Suhu Detektor/ TCD (°C)	Suhu Kolom (°C)
Porapak Q	Argon	130	100	100

3.3.3 Bahan-bahan Percobaan

Preparasi katalis dilakukan dengan menggunakan bahan-bahan sebagai berikut:

1. Copper (II) nitrate trihydrate (GR for analysis), min 99.5%, digunakan sebagai *active sites* katalis sintesis metanol.
2. Zinc nitrate tetrahydrate (GR for analysis), min 98.5%, digunakan sebagai *support sites* katalis sintesis metanol.
3. Sodium carbonate (GR for analysis), min 99.9%, digunakan sebagai pemercepat terjadinya endapan pada metode kopresipitasi-sedimentasi.
4. Oxalic acid dihydrate (GR for analysis), min 99.5-102.5%, digunakan untuk metode sol gel-impregnasi.
5. Ethanol, min 99.5%, digunakan sebagai pelarut dalam metode sol gel-impregnasi.
6. Zeolit Alam Malang (ZAM), digunakan sebagai katalis dehidrasi metanol.
7. Larutan HF 3%
8. Larutan HCl 6M

9. Larutan NH_4Cl 1M, 2M, 3M
10. Air demin
11. Aquades
12. Es batu

3.4 Prosedur Penelitian

Prosedur dalam penelitian ini meliputi preparasi Zeolit Alam Malang (ZAM) dan preparasi katalis bifungsi dengan menggunakan metode kopresipitasi-sedimentasi dan sol gel-impregnasi.

3.4.1 Preparasi Zeolit Alam

a. Persiapan Sampel

- Penyaringan zeolit untuk mendapatkan ukuran zeolit dengan ukuran sekitar 200 mesh
- Zeolit dengan ukuran tersebut dicuci dengan air demin 2-3 kali
- Kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada suhu 110°C .
- Kemudian zeolit tersebut diambil sebanyak 200 gram

b. Dealuminasi Zeolit

- Zeolit kemudian diaduk dalam larutan HF 3% dengan 100 ml untuk setiap 50 gram zeolit pada kecepatan 450 RPM dan waktu pengadukan 20 menit.
- Sampel dicuci dengan air demin 2-3 kali.
- Zeolit kemudian diaduk dalam HCl 6M 200 ml dengan kecepatan 450 RPM selama 48 jam dan dipanaskan pada suhu 80°C .
- Zeolit dicuci dengan air demin sebanyak 2-3 kali dan dikeringkan.

c. Pertukaran Ion

- Zeolit hasil dealuminasi dipertukarkan ionnya dengan menggunakan NH_4Cl 2M sebanyak 200 ml selama 24 jam dalam temperatur ruang.
- Sampel dicuci dengan air demin 2-3 kali dan disaring.
- Sampel kemudian dikeringkan di dalam oven pada temperatur 110°C selama 2 jam.

d. Kalsinasi

- Sampel dikalsinasi pada temperature 500°C selama 6 jam. Temperatur naik 5°C/menit dari suhu awalnya.
- Sampel kemudian disimpan dalam desikator.

3.4.2 Metode preparasi katalis

Pada preparasi katalis ini dilakukan dengan menggunakan dua metode yaitu metode-kopresipitasi sedimentasi dan sol gel-impregnasi.

3.4.2.1 Metode Kopresipitasi-Sedimentasi

1. Membuat larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan total konsentrasi 1 M dalam air demin dengan komposisi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adalah 6:4.
2. Meneteskan kedua larutan dan Na_2CO_3 1M secara simultan ke dalam 200 ml air demin sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*. Kondisi campuran dijaga pada pH 7 dan suhu 50°C (323 K).
3. Campuran larutan tersebut didiamkan selama 2 jam dalam kondisi diaduk pada suhu yang sama.
4. Endapan yang dihasilkan kemudian disaring dan dicuci dengan air panas ($T=353\text{K}$).
5. Endapan tersebut ditambahkan ke dalam suspensi H-ZAM.
6. Campuran kemudian diaduk selama 1 jam, kemudian disaring dan dikeringkan pada suhu 80°C (353K) selama 15 jam.
7. Kemudian dikalsinasi dalam udara pada variasi suhu 350/500/600°C selama 6 jam. Temperatur naik ke 500°C dari suhu lingkungan dengan perlahan 5°C/ menit.

3.4.2.2. Metode Sol Gel-Impregnasi

1. Membuat campuran larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan total konsentrasi 1 molar dalam etanol.
2. Hasil larutan prosedur 1 ditambahkan ke dalam sejumlah H-ZAM.
3. Kemudian satu molal asam oksalat dalam etanol diteteskan ke dalam larutan campuran Cu/Zn dan menghasilkan endapan campuran garam oksalat pada suhu 0°C.

4. Campuran tersebut kemudian dievaporasi pada suhu 70°C sehingga menghasilkan gel.
5. Kemudian gel yang dihasilkan dikeringkan pada suhu 80°C selama 12 jam.
6. Gel tersebut dikalsinasi dalam udara pada suhu 500°C (673 K) selama 6 jam. Temperatur naik ke 500°C dari suhu lingkungan dengan perlahan 5°C/ menit.

3.5 Karakterisasi Katalis

Adapun karakterisasi katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

1. Karakterisasi dengan BET

Pada karakterisasi ini digunakan unit Autosorb-6 buatan *Quantachrom* yang terdapat di Departemen Teknik Kimia FTUI, Depok. Alat ini bekerja berdasarkan prinsip adsorpsi fisik gas, dalam hal ini gas yang digunakan adalah N₂, pada kondisi vakum dan temperature nitrogen cair -196°C (77 K). Prosedur analisis luas permukaan katalis menggunakan Autosorb adalah sebagai berikut:

1. Memasukkan terlebih dahulu katalis ke dalam alat *degasser* untuk menghilangkan uap air, gas-gas, dan pengotor lainnya dalam katalis.
2. Katalis yang telah dibersihkan dalam *degasser* lalu dimasukkan ke dalam alat Autosorb-6 untuk dianalisis luas permukaannya. Hasil analisis yang berupa data luas permukaan langsung dapat dilihat pada komputer (PC) yang dihubungkan langsung dengan unit Autosorb-6.

2. Karakterisasi dengan XRD

Karakterisasi katalis dengan menggunakan metode difraksi sinar X ini adalah untuk melihat struktur serta tingkat kristalinitas dari katalis tersebut. Difraksi sinar X untuk bahan serbuk adalah metode yang penting untuk karakterisasi secara kualitatif. Ukuran kristal dapat diukur dengan persamaan (Suryanarayana, 1998):

$$= \frac{\text{---}}{\text{(---)}} \quad (3.1)$$

dengan :

L = ukuran kristal (nm)

λ = panjang gelombang radiasi sinar X-Ray (Cu $K\alpha$ = 0.154118 nm)

K = 0.89

β = lebar dari setengah puncak gelombang tertinggi

θ = sudut pengukuran (sudut difraksi)

Pengujian dengan XRD dilakukan di Fakultas Teknik Metalurgi UI dan Pasca Sarjana Material Sains (FMIPA UI).

3. Karakterisasi dengan XRF

Karakterisasi ini digunakan untuk mengetahui komposisi logam-logam pembentuk katalis. Karakterisasi *X-Ray Florescence* (XRF) bertujuan untuk melakukan analisis terhadap komposisi kimia zeolit alam dan katalis zeolit alam hasil modifikasinya. Karakterisasi ini juga berguna untuk mengetahui perubahan komposisi kimia zeolit setelah mengalami modifikasi, yaitu rasio Si/Al dari katalis. Selain itu karakterisasi ini juga bertujuan untuk mengetahui komposisi logam-logam pembentuk katalis. Metode XRF digunakan secara luas untuk mengukur komposisi dari bahan tersebut. Karakterisasi *X-Ray Florescence* dilakukan di UI Salemba.

3.6 Uji Aktivitas Katalis

Pengujian aktivitas katalis dilakukan dengan memvariasikan katalis pada kondisi operasi yang sama. Prosedur pengujian katalis adalah sebagai berikut:

1. Katalis yang belum direduksi dimasukkan ke dalam reaktor untuk tes kebocoran dengan cara mengaliri gas N_2 pada tekanan tinggi (kira-kira 20 bar) untuk kemudian semua valve ditutup agar gas yang ada terjebak. Setelah 30 menit dapat kita lihat pada indikator *pressure gauge* penurunan tekanan yang terjadi. Penurunan tekanan mengindikasikan adanya kebocoran pada sistem.
2. Katalis yang sudah ada pada reaktor direduksi dengan cara mengalirkan H_2 yang bertemperatur $280^\circ C$ pada tekanan 400 psia.
3. Selanjutnya dilakukan proses *purging* untuk menghilangkan gas hasil reduksi. Dalam proses ini digunakan gas N_2 .

4. Selesai proses reduksi dan *purging*, selanjutnya gas umpan yang terdiri atas CO dan H₂ dengan perbandingan 1:2 yang laju alirnya diatur menggunakan *flow meter* dan *bubble soap* dialirkan ke dalam reaktor. Reaktor kemudian diatur dan pada tekanan dan temperatur tertentu.
5. Produk reaksi yang berupa gas langsung diinjeksikan ke dalam kromatografi gas.
6. Data-data yang diperoleh, berupa laju alir umpan/produk fasa gas dan luas area *peak* kemudia diolah untuk mendapatkan nilai kinerja reaksi.

3.7 Perhitungan Kinerja Katalis

Umpan

Bila V_o = laju alir volumetris gas umpan selama waktu pengambilan sampel umpan (l/jam) dan V = laju alir volumetris produk selama waktu pengambilan sampel produk (l/jam), maka:

- Jumlah laju alir mol umpan gas, n_o (mol/jam) adalah

$$= \text{---} \quad (3.2)$$

- Fraksi umpan gas (y_o)

y_o	0.33	0.67

- Laju alir mol komponen umpan

$$= \text{---}$$

$$= \text{---}$$

Produk

- Jumlah laju alir mol produk

$$= \text{---}$$

- Fraksi produk

$$= \frac{\text{---}}{\text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---}}$$

$$= \frac{\text{---}}{\text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---}}$$

$$= \frac{\text{---}}{\text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---}}$$

$$= \frac{\text{---}}{\text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---}}$$

Dengan

= *peak area* dari GC

= *response factor* (*slope* dari kurva kalibrasi kromatografi gas)

- Laju alir komponen produk

=

=

=

=

3.6.1 Perhitungan Konversi

$$= \frac{\text{---}}{\text{---}} \times 100\% \quad (3.3)$$

$$= \frac{\text{---}}{\text{---}} \times 100\% \quad (3.4)$$

3.6.2 Perhitungan Selektivitas

$$= \frac{\text{---}}{\text{---}} \times 100\% \quad (3.5)$$

3.6.3 Perhitungan Yield

$$= \text{---} \times \text{---} \quad (3.6)$$

3.6.4 Perhitungan Neraca Massa

Umpan

- Berat molekul umpan rata-rata, B_{m0} (g/mol)

$$= \frac{m_1 \cdot B_{m1} + m_2 \cdot B_{m2} + \dots + m_n \cdot B_{mn}}{m_1 + m_2 + \dots + m_n}$$
- laju alir massa gas umpan masuk, m_0 (g/jam)

$$= \dots$$

Produk

- Berat molekul produk rata-rata, B_m (g/mol)

$$= \frac{m_1 \cdot B_{m1} + m_2 \cdot B_{m2} + \dots + m_n \cdot B_{mn}}{m_1 + m_2 + \dots + m_n}$$
- laju alir massa gas produk masuk, m (g/jam)

$$= \dots$$

Total neraca masuk dan keluar

- laju massa masuk total = laju massa umpan = m_0 (g/jam)
- laju massa keluar total = laju massa produk = m (g/jam)

BAB IV

PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Katalis Bifungsi

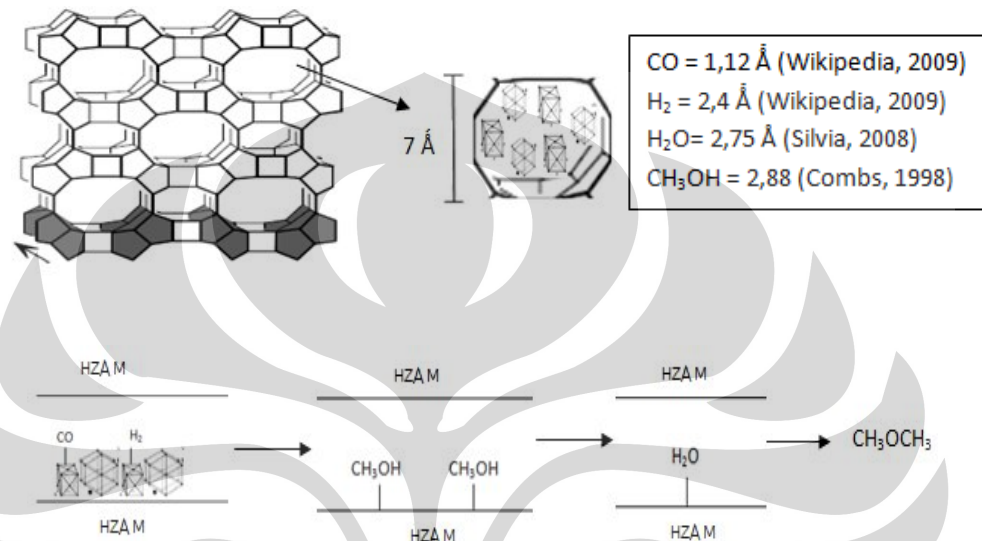
Pada penelitian ini, katalis bifungsi yang digunakan untuk sintesis langsung dimetil eter terdiri atas katalis sintesis metanol dan dehidrasi metanol. Untuk katalis sintesis metanol digunakan katalis logam Cu dan Zn, sedangkan pada katalis dehidrasi metanol digunakan katalis padatan asam zeolit alam yang berasal dari Malang. Kombinasi logam Cu dan Zn pada katalis sintesis metanol merupakan katalis yang baik untuk sintesis metanol. Penggunaan logam Zn sebagai promotor dalam katalis ini dimaksudkan agar dapat menstabilkan kristal logam Cu dan dapat mendispersikan kristal logam tersebut dengan baik (Setiadi, 1998).

4.1.1 Proses Aktivasi Zeolit Alam

Zeolit alam Malang yang digunakan sebagai katalis dehidrasi metanol ini mengalami proses aktivasi terlebih dahulu. Proses aktivasi yang dilakukan terhadap zeolit alam Malang bertujuan untuk menjadikannya lebih aktif dalam proses dehidrasi. Proses aktivasi tersebut terdiri atas proses dealuminasi, pertukaran ion, dan kalsinasi. Pada zeolit alam Malang yang mengandung banyak pengotor perlu dilakukan dealuminasi agar alumina yang tidak terikat pada rangka dapat melarut dalam larutan asam, dimana alumina ini sebelumnya menutupi permukaan efektif zeolit. Dengan demikian akan diperoleh zeolit dengan luas permukaan yang besar. Proses pertukaran ion dilakukan agar terjadi pertukaran antara kation dalam zeolit dengan kation dalam larutan yang digunakan. Dalam proses ini adalah pertukaran antara kation yang dimiliki zeolit dengan ion ammonium yang dimiliki oleh larutan. Untuk selanjutnya ion ammonium yang terdapat pada zeolit akan terdekomposisi menjadi ammonia pada proses kalsinasi. Selanjutnya proses kalsinasi yang dilakukan juga bertujuan agar zeolit yang telah bertukar kation dapat dihilangkan kandungan zat organik yang dikandung di dalamnya. Selain itu juga digunakan untuk menguapkan ammonia yang dikandungnya setelah

proses pertukaran kation. Selanjutnya akan dihasilkan H-zeolit alam Malang yang lebih aktif dalam proses dehidrasi metanol.

Berikut ini adalah proses terdispersinya partikel Cu dan Zn dalam zeolit teraktivasi.

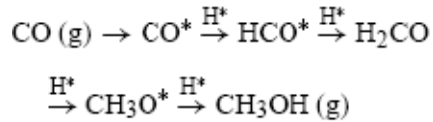


Gambar 4.1 Mekanisme dispersi partikel Cu-Zn dalam zeolit alam teraktivasi

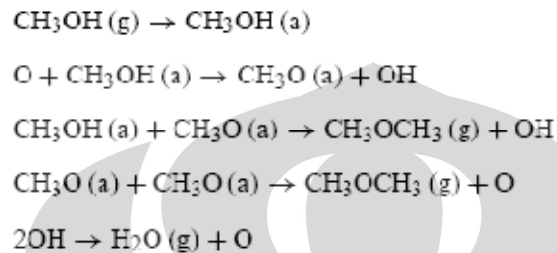
Partikel Cu memiliki diameter atom $1,28 \text{ \AA}$ dan berbentuk *face-centered cubic* dan partikel Zn memiliki diameter atom $1,34 \text{ \AA}$ dengan bentuk *hexagonal* (Wikipedia, 2009). Partikel Cu akan distabilkan oleh partikel Zn sehingga tidak akan terbentuk sintering padanya dan luas kontak dengan reaktan dapat lebih besar. Kemudian partikel Cu akan terdispersi pada permukaan zeolit alam teraktivasi.

Zeolit teraktivasi memiliki cincin 12 dengan ukuran 7 \AA (Wojciechowski, 1986). Di dalam maupun di permukaan pori zeolit teraktivasi akan tersebar partikel Cu dan Zn. Partikel-partikel Cu tersebut akan ditempel oleh komponen reaktan, yaitu karbon monoksida dan hidrogen. Lalu selanjutnya berlangsung proses sintesis metanol. Metanol yang dihasilkan selanjutnya akan diambil komponen airnya oleh zeolit teraktivasi. Sehingga akan dihasilkan dimetil eter dari proses dengan katalis bifungsi ini. Berikut ini adalah mekanisme dari proses sintesis langsung dari katalis bifungsi tersebut.

- Sintesis Metanol:



- Dehidrasi Metanol:



Dalam hal ini, ‘*’ menunjukkan sisi aktif permukaan sintesis metanol, ‘O’ adalah oksigen permukaan yang dibentuk oleh dehidrasi hidroksil dan ‘a’ adalah sisi asam katalis dehidrasi metanol. Pada katalis bifungsi terdapat kontak yang lebih dekat sehingga transformasi dari CH₃O diadsorpsi pada ‘*’ berpindah tempat secara langsung ke sisi ‘a’ tanpa pembentukan CH₃OH (g), karena hidrogenasi dari CH₃O* menjadi metanol merupakan langkah yang paling lambat dalam proses sintesis dimetil eter. Selain itu, kesempatan CH₃O* untuk bereaksi dengan CH₃OH (a) atau CH₃O (a) lebih besar sehingga laju reaksi dari pembentukan dimetil eter akan naik (Sun, 2003).

4.1.2 Preparasi Katalis dengan Metode Kopresipitasi Sedimentasi

Pada metode kopresipitasi sedimentasi, langkah pertama yang dilakukan adalah menyiapkan larutan dari garam logam, dalam penelitian ini larutan garam logam yang dibuat adalah Cu(NO₃)₂ · 3H₂O dan Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, yang kemudian larutan ini akan dijadikan logam oksida. Kemudian larutan ini diendapkan dengan menggunakan Na₂CO₃ dengan konsentrasi 1 M yang bertujuan untuk mempercepat pengendapan larutan garam logam. Proses ini dipengaruhi oleh konsentrasi, suhu, dan pH. Dalam hal ini variabel suhu merupakan hal yang divariasikan dalam penelitian ini. Hidroksida dan karbonat merupakan zat pemercepat endaparn yang diinginkan, hal ini dikarenakan beberapa alasan, diantaranya adalah:

1. Kelarutan dari garam ini pada transisi logam dan komponen katalis lainnya sangat kecil, sehingga memiliki keadaan lewat jenuh yang tinggi dan mengakibatkan ukuran partikel katalis yang kecil.
2. Kelarutan dari prekursor (logam nitrat) tinggi, sehingga didapatkan keadaan lewat jenuh yang tinggi.
3. Hidroksida dan karbonat mudah didekomposisi oleh panas menjadi oksida dengan luas yang tinggi tanpa meninggalkan racun bagi katalis, sebagai contoh sisa sulfur dari kalsinasi sulfat.

Kemudian larutan ini dibilas dengan air panas ($\pm 80^{\circ}\text{C}$) untuk menghilangkan ion natrium dan ion nitrat, karena ion natrium hanya larut dalam air panas. Pencucian ini bertujuan untuk agar katalis tidak mudah untuk menggumpal (*sintering*), selain itu, ion tersebut menutupi inti aktif berupa pengotor (*impurities*).

Hal yang dilakukan selanjutnya adalah mencampurkan presipitasi dengan zeolit alam termodifikasi yang berperan sebagai penyangga. Zeolit tersebut disuspensikan di dalam air dan kemudian diaduk serta didiamkan beberapa lama. Hal ini bertujuan agar katalis sintesis metanol yang dihasilkan dapat masuk ke dalam rongga-rongga penyangga, dan terdispersi dengan baik pada permukaan penyangga. Kemudian pengeringan (*drying*) dan kalsinasi. Dalam hal ini, pengeringan bertujuan untuk menghilangkan sejumlah besar air yang terdapat dalam katalis. Kandungan air yang terdapat dalam katalis dapat berakibat pada luas permukaan yang semakin berkurang dan volume pori pada katalis yang makin membesar. Kalsinasi adalah perlakuan panas selanjutnya setelah pengeringan. Dalam kalsinasi, hal yang terjadi adalah menghilangkan secara kimia ikatan air dan karbon dioksida, mengubah distribusi ukuran pori, menghasilkan fase aktif, mengkondisikan permukaan, dan stabilisasi dari sifat mekanik.

4.1.3 Preparasi Katalis dengan Metode Sol Gel Impregnasi

Metode sol gel impregnasi yang digunakan merupakan metode sol gel yang dikembangkan. Keuntungan dari metode ini dibandingkan dengan metode lainnya adalah antara komposisi aktual dan komposisi teoritisnya

hampir sama (tidak banyak berbeda). Selain itu selektivitas dari karbon dioksida sebagai produk yang tidak diinginkan dalam katalis dengan metode preparasi sol-gel impregnasi lebih kecil dengan metode ko-presipitasi sedimentasi.

Pada metode ini, prekursor logam dilarutkan dalam solven (pelarut). Selanjutnya zeolit alam termodifikasi diimpregnasikan ke dalam larutan logam. Setelah itu dilakukan penambahan larutan sehingga sol dari campuran logam dan zeolit alat teraktivasi berubah menjadi gel. Gel yang dihasilkan kemudian dievaporasi, sehingga alkohol yang menjadi pelarutnya akan hilang karena teruapkan. Proses selanjutnya adalah pengeringan dan kalsinasi. Dalam metode sol gel impregnasi ini derajat kristalinitas, ukuran partikel dan komposisi kimia dari gel bergantung pada suhu, kecepatan presipitasi, pH akhir larutan, komposisi ion, konsentrasi larutan ion, dan waktu tunggu dari sol menjadi gel.

4.2 Analisis Karakterisasi Katalis

4.2.1 Analisis Komposisi Katalis

Untuk mengetahui komposisi perubahan komposisi pada Zeolit alam Malang sebelum dan setelah proses aktivasi, maka dilakukan pengujian terhadap kedua jenis zeolit tersebut. Selain itu juga dapat dilihat tingkat homogenitasnya. Adapun hasil dari karakterisasi kedua jenis zeolit tersebut dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

Tabel 4.1 Hasil karakterisasi XRF HZAM

Komponen	Zeolit Alam (%berat)	HZAM (%berat)
Mg	1,6934	-
Al	10,2394	8,6106
Si	41,0461	78,4497
S	0,2175	-
K	3,8795	5,6931
Ca	28,0507	1,3195
Ti	1,0334	1,5181

Mn	0,5373	-
Fe	12,7417	1,8787
Cu	0,3521	0,1387
Zn	0,1003	0,3732
Zr	0,1085	-
Pb	-	2,0185

Berdasarkan analisis XRF yang telah dilakukan, zeolit alam sebelum proses aktivasi memiliki banyak pengotor dan rasio Si/Al yang rendah yaitu 4,2. Setelah proses aktivasi, zeolit memiliki rasio Si/Al sekitar 10. Pada proses aktivasi zeolit ini, semakin lama proses dealuminasi maka semakin sedikit pengotornya. Selain itu, konsentrasinya dari larutan pengasam juga turut berperan. Konsentration dari larutan HF yang digunakan untuk proses dealuminasi harus tepat. Hal ini dikarenakan jika terlalu kecil, maka proses dealuminasi berlangsung kurang optimal karena masih ada alumina non rangka yang belum terlarutkan. Jika terlalu besar konsentrasinya, maka alumina yang berada dalam rangka dapat terlarutkan dan membuat rangka dari zeolit tersebut menjadi rapuh.

Dengan adanya proses aktivasi ini, dapat terlihat bahwa rasio Si/Al meningkat sekitar 5,8. Dapat dilihat pula bahwa terdapat peningkatan kandungan silikon hampir dua kali lipat. Hal ini dapat dikarenakan meluruhnya alumina luar rangka yang menutupi pori-pori zeolit serta pengotor-pengotor lain yang juga turut larut dalam proses pengasaman. Dengan meningkatnya rasio ini maka tingkat keasaman zeolit akan meningkat. Dengan tingkat keasaman yang cukup tinggi membuat proses dehidrasi metanol oleh zeolit berlangsung dengan baik. Sehingga dapat dihasilkan dimetil eter sejumlah dengan metanol yang dihasilkan.

Selanjutnya dilakukan uji XRF pada katalis sintesis DME yang dibuat dengan menggunakan metode kopresipitasi sedimentasi dan sol gel impregnasi. Berikut ini adalah tabel yang menunjukkan kandungan dari kedua katalis tersebut.

Tabel 4.2. Hasil karakterisasi XRF katalis Cu-Zn/HZAM

Komponen	Metode kopresipitasi sedimentasi (% berat)	metode sol gel impregnasi (% berat)
Na	7,0938	-

Al	1,8939	1,3935
Si	14,6703	9,0348
S	-	0,2357
K	1,0688	0,6648
Ca	0,3510	0,3746
Ti	0,2322	0,1497
Mn	-	0,1943
Fe	0,4753	0,6650
Ni	-	0,1409
Cu	42,9558	52,8014
Zn	29,3302	34,3552
Pb	1,9288	-

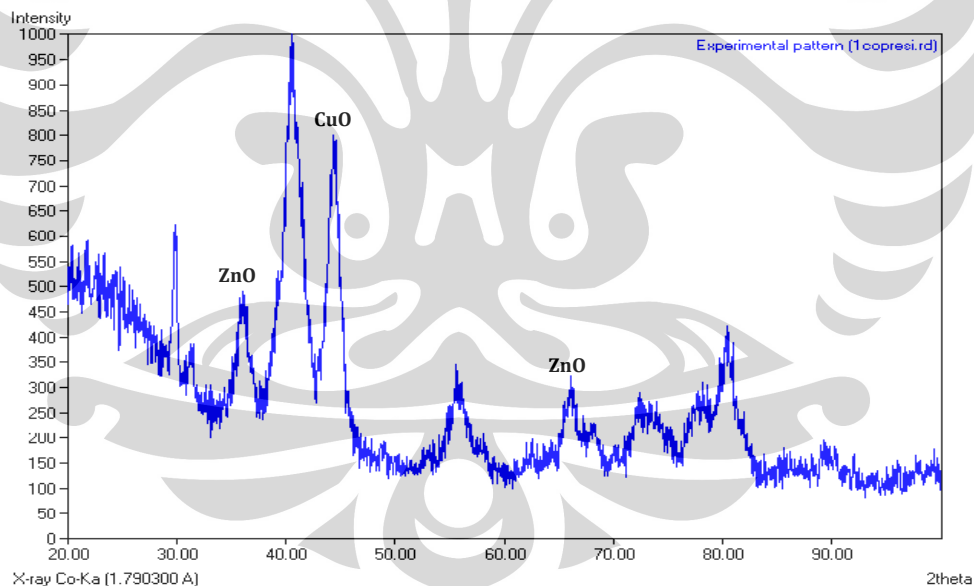
Berdasarkan hasil karakterisasi tersebut dapat dilihat bahwa pada metode kopresipitasi sedimentasi rasio Si/Al lebih besar dibandingkan pada metode sol gel impregnasi. Peningkatan rasio ini dikarenakan perlakuan yang terus menerus (kontinyu) pada HZAM dalam pembuatan katalis dimetil eter. Dalam hasil karakterisasi tersebut terlihat bahwa komposisi Cu dan Zn dengan menggunakan metode kopresipitasi sedimentasi masing-masing adalah 42,9558% dan 29,3302%. Sedangkan komposisi Cu dan Zn dengan menggunakan metode sol gel lebih besar yaitu masing-masing 52,8014% dan 34,3552%. Perbedaan yang cukup besar antara kedua metode ini dapat disebabkan oleh adanya pengotor yang masih terkandung dalam metode kopresipitasi sedimentasi.

Dalam katalis yang diperoleh dari metode kopresipitasi sedimentasi ini terdapat kandungan pengotor yang relatif besar. Pengotor tersebut adalah komponen logam natrium. Pengotor ini dapat dihasilkan dari proses pencucian yang kurang lama setelah proses kopresipitasi. Sehingga jumlah kandungan logam natrium masih cukup banyak. Jika proses pencucian katalis hasil pengendapan dengan air panas 80°C berlangsung lebih lama, maka kandungan logam natrium akan lebih berkurang. Selain itu, komposisi yang lebih kecil ini juga dapat disebabkan tidak terendapkannya secara sempurna larutan Cu dan Zn. Dalam metode sol gel, komposisi logam Cu dan Zn lebih besar dikarenakan tidak adanya

proses pencucian. Di dalam metode ini, proses yang berlangsung adalah penguapan dan hidrolisis. Oleh karena itu, pada katalis tersebut juga tidak diperoleh adanya kandungan logam natrium.

4.2.2 Analisis Kristalinitas Katalis

Karakterisasi dengan difraksi sinar X (XRD) merupakan karakterisasi yang esensial dalam mengidentifikasi dan mengkarakterisasi zeolit dalam berbagai proses seperti sintesis, modifikasi, dan penggunaannya sebagai katalis. Berdasarkan hasil XRD, diketahui bahwa di dalam katalis dapat terdeteksi senyawa CuO, ZnO, dan zeolit alam termodifikasi. Dalam penelitian ini dilakukan variasi terhadap suhu kalsinasi pada pembuatan katalis. Variasi ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh dari suhu kalsinasi terhadap kristalinitas katalis yang dihasilkan. Adapun suhu kalsinasi yang divariasikan yaitu pada 350°C, 500°C, dan 600°C. Berikut ini adalah hasil karakterisasi XRD dari katalis Cu-Zn/HZAM pada suhu kalsinasi 350°C.



Gambar 4.2 Hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM pada suhu kalsinasi 350°C

Hasil dari karakterisasi XRD yang dilakukan pada katalis Cu-Zn/HZAM dengan suhu kalsinasi 350°C menunjukkan banyak puncak yang berada pada rentang $2\theta = 35-45$. Diketuinya puncak tersebut dimiliki oleh unsur maupun senyawa tertentu didasarkan atas data dari berbagai puncak yang keluar yang disamakan dengan data referensi dari senyawa tertentu yang menjadi komponen

utama dalam katalis bifungsi ini. Selain itu, tabel di bawah ini juga menunjukkan karakteristik dari puncak kristal masing-masing komponen. Selanjutnya data-data tersebut akan digunakan dalam perhitungan untuk menentukan ukuran dari partikel katalis bifungsi ini.

Tabel 4.3 Data puncak hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM (suhu kalsinasi 350°C)

Senyawa	$^{\circ}2\theta$	Lebar puncak ($^{\circ}2\theta$)
CuO	44,440	0,2
ZnO	36,080	0,2
	55,760	0,3

Berdasarkan perhitungan yang dilakukan dengan menggunakan metode Scherrer, maka diperoleh ukuran kristal partikel untuk setiap komponen katalis bifungsi sebagai berikut.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

dengan :

L = ukuran kristal (nm)

λ = panjang gelombang radiasi sinar X-Ray (Cu $K\alpha$ = 0.154118 nm)

K = 0.89

β = lebar dari setengah puncak gelombang tertinggi

θ = sudut pengukuran (sudut difraksi)

Didapatkan ukuran kristal dengan cara:

1. Nilai β dan nilai θ didapat dari data yang dihasilkan dari analisis XRD.
2. Nilai β yang berasal dari data masih dalam bentuk derajat ($^{\circ}$), selanjutnya diubah dalam bentuk radian, dengan cara:

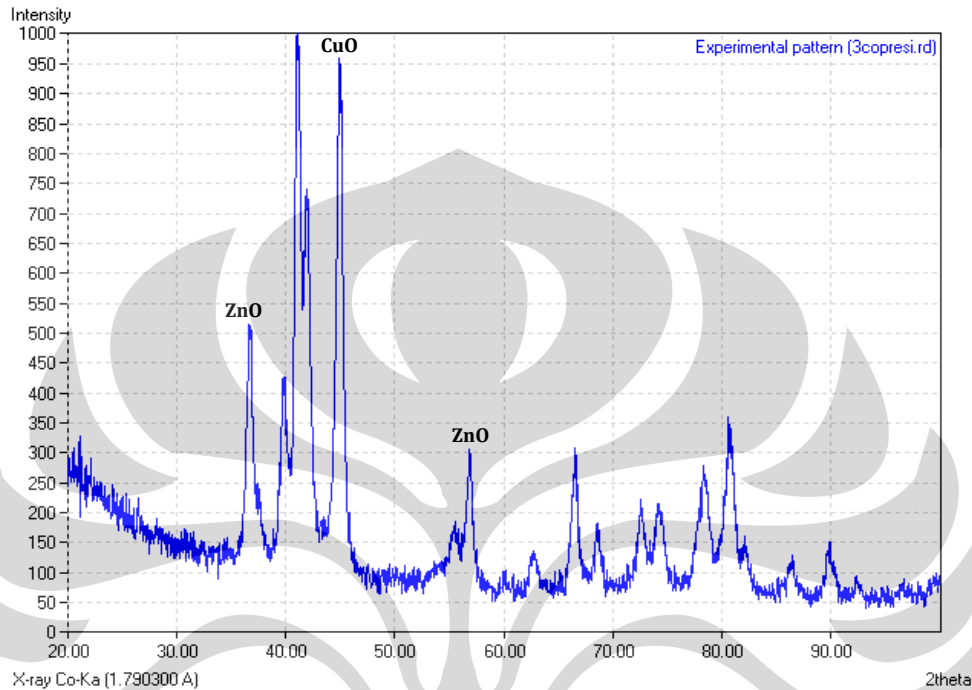
$$\beta (\text{radian}) = \frac{\beta (\text{derajat}) \cdot \pi}{180} \quad (4.2)$$

3. Selanjutnya dimasukkan dalam persamaan, sehingga diperoleh data ukuran partikel komponen sebagai berikut ini.

Tabel 4.4 Ukuran partikel komponen katalis bifungsi (suhu kalsinasi 350°C)

Komponen	L (nm)
CuO	42,901
ZnO	41,773
	44,939

Selanjutnya adalah hasil karakterisasi dari katalis katalis Cu-Zn/HZAM yang dikalsinasi pada suhu kalsinasi 500°C. Berikut ini adalah puncak-puncak yang dihasilkan oleh katalis bifungsi ketika ditembakkan sinar X padanya.



Gambar 4.3 Hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM pada suhu kalsinasi 500°C

Puncak-puncak yang dihasilkan dari karakterisasi tersebut memiliki lebar yang tertentu. Untuk itu tabel dibawah ini menunjukkan spesifikasi dari puncak-puncak tersebut.

Tabel 4.5 Data puncak hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM (suhu kalsinasi 500°C)

Senyawa	$^{\circ}2\theta$	Lebar puncak ($^{\circ}2\theta$)
CuO	45,150	0,1
ZnO	36,830	0,15
	56,875	0,1

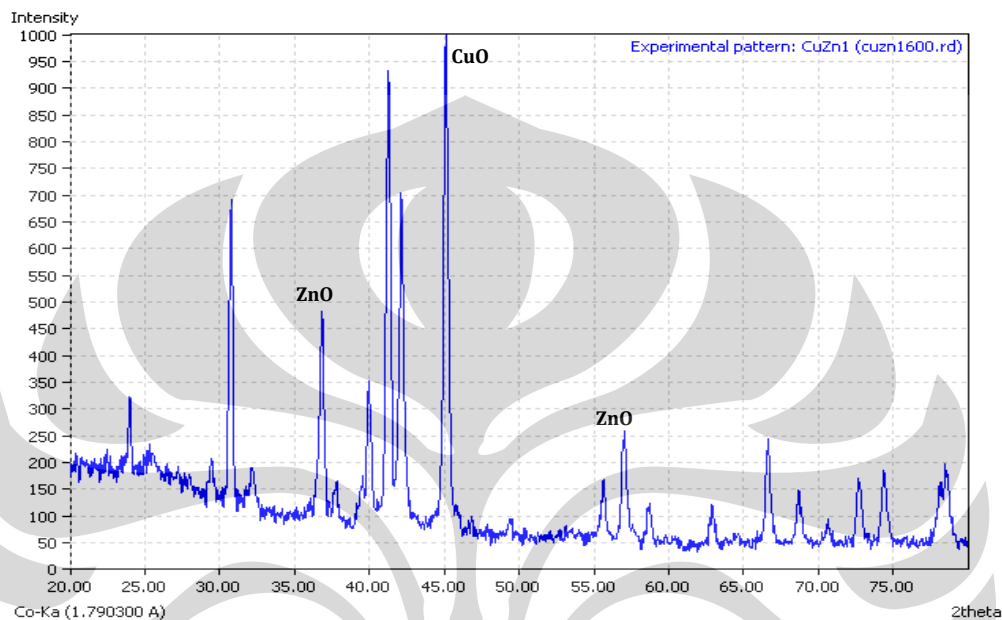
Berdasarkan hasil data puncak yang diperoleh, maka dengan mengambil data puncak yang tertinggi dari setiap komponen, diperoleh hasil sebagai berikut. Hasil berikut ini diperoleh dengan menggunakan perhitungan metode Scherrer.

Tabel 4.6 Ukuran partikel komponen katalis bifungsi (suhu kalsinasi 500°C)

Komponen	L (nm)
CuO	86,080

ZnO	55,815
	90,389

Selanjutnya adalah hasil karakterisasi katalis yang ketiga, yaitu katalis dengan proses kalsinasi yang berlangsung pada suhu 600°C.



Gambar 4.4 Hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM pada suhu kalsinasi 600°C

Jika dibandingkan dengan data hasil karakterisasi yang dihasilkan oleh katalis yang sebelumnya, maka katalis ini memiliki puncak-puncak yang lebih banyak dan lebih runcing. Berikut ini adalah tabel yang menunjukkan lebar dari puncak-puncak yang dengan tinggi signifikan.

Tabel 4.7 Data puncak hasil XRD katalis Cu-Zn/HZAM (suhu kalsinasi 600°C)

Senyawa	$^{\circ}2\theta$	Lebar puncak ($^{\circ}2\theta$)
CuO	45,085	0,05
ZnO	36,825	0,1
	57,075	0,1

Berdasarkan data tersebut dapat dilihat bahwa semakin runcingnya suatu puncak, maka lebar puncak yang dimilikinya juga semakin kecil. Dengan demikian diperoleh ukuran partikel komponen katalis yang lebih besar. Hal tersebut jika dibandingkan dengan katalis pada temperatur kalsinasi 350 dan 500°C. Berikut adalah hasil perhitungannya.

Tabel 4.8 Ukuran partikel komponen katalis bifungsi (suhu kalsinasi 600°C)

Komponen	L (nm)
CuO	172.161
ZnO	83.810
	90.492

4.2.3 Analisis Luas Permukaan Katalis

Pada katalis bifungsi yang terdiri atas katalis sintesis metanol dan dehidrasinya, dilakukan karakterisasi terhadap luas permukaannya. Hal yang pertama dilakukan adalah menghitung luas permukaan dari katalis zeolit alam yang telah mengalami berbagai proses aktivasi. Dengan menggunakan karakterisasi luas permukaan BET, diperoleh bahwa zeolit alam termodifikasi (*H Natural Zeolite*) memiliki luas permukaan sebesar 12,02 m²/g. Adapun ukuran diameter dari pori zeolit alam ini adalah 16,4 Å dengan volume pori yang berukuran 6,06 × 10⁻³cc/g.

Selanjutnya pada katalis bifungsi yang menggunakan metode kopresipitasi sedimentasi dengan katalis dehidrasi metanolnya berupa zeolit alam termodifikasi dengan perbandingan katalis sintesis metanol dan dehidrasi metanol adalah 1:1, dilakukan karakterisasi terhadap luas permukaannya. Katalis bifungsi tersebut memiliki luas permukaan sebesar 1,434 m²/g dengan ukuran diameter pori sebesar 19,2 Å dan volume pori yang sebesar 6,42 × 10⁻⁴cc/g.

Berdasarkan hasil karakterisasi tersebut, diketahui bahwa terdapat pengurangan luas permukaan dari zeolit alam Malang teraktivasi menjadi katalis bifungsi. Hal tersebut mengindikasikan bahwa senyawa Cu-Zn yang bertindak sebagai inti aktif dan promotor dapat menurunkan luas permukaan dari senyawa zeolit alam teraktivasi sebagai katalis dehidrasi metanol. Katalis ini juga memiliki ukuran pori sebesar 1,8 m²/g. Ukuran pori yang dihasilkan merupakan ukuran pori yang cukup baik dikarenakan dengan ukuran seperti ini, katalis bifungsi masih dapat melakukan proses dehidrasi metanol cukup baik. Hal ini dapat dilihat juga pada uji aktivitas katalis. Akan tetapi luas permukaan tersebut masih kurang baik untuk sebuah katalis sintesis langsung dimetil eter, dikarenakan dibutuhkan luas permukaan yang besar untuk proses dehidrasi metanol.

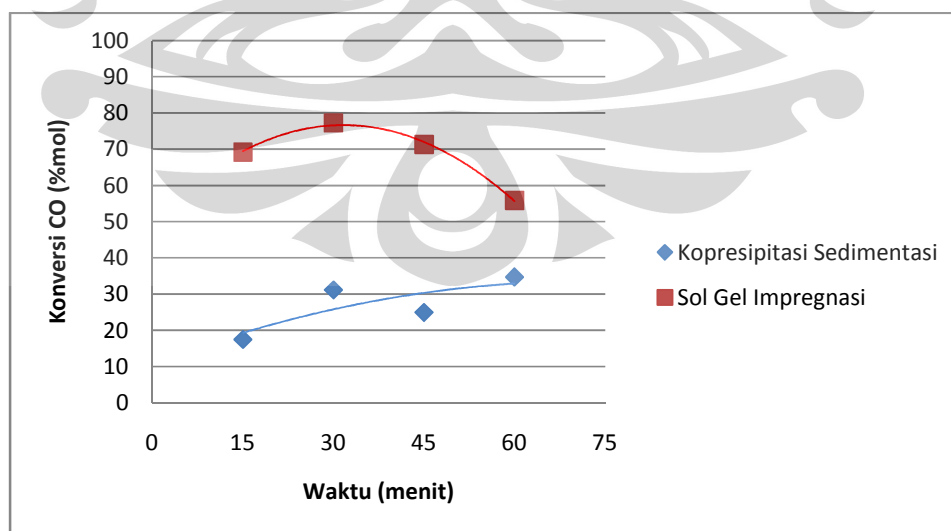
4.3 Aktivitas Katalis

Penelitian terhadap sintesis dimetil eter dengan gas umpan berupa gas sintesis yaitu CO dan H₂ menggunakan katalis Cu-Zn/HZAM menunjukkan bahwa dimetil eter dapat diproduksi. Katalis yang digunakan dengan menggunakan metode kopresipitasi sedimentasi serta sol gel impregnasi terbukti dapat menghasilkan produk utama dimetil eter dan produk samping yaitu metanol.

Hasil tersebut menunjukkan bahwa katalis dengan bahan dasar berupa logam Cu, Zn, dan katalis padatan asam berupa zeolit alam teraktivasi, bersifat cukup selektif dalam menghasilkan dimetil eter. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa kondisi operasi yaitu temperatur dan tekanan yang dipilih berperan penting terhadap kinerja katalis yang telah dibuat. Termasuk di dalamnya adalah konversi, selektivitas, dan yield.

4.3.1 Kinerja Katalis Cu-Zn/HZAM dengan Variasi Metode

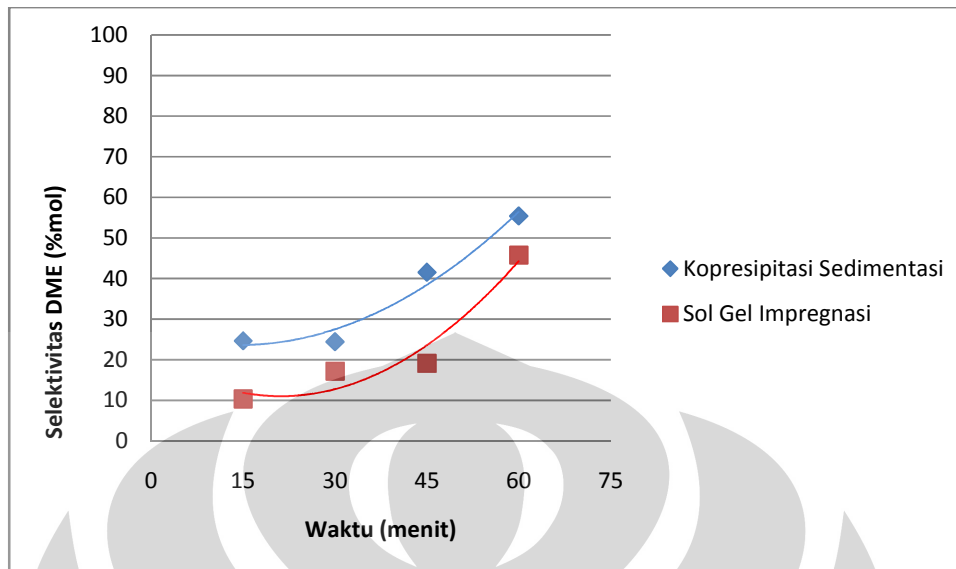
Dalam penelitian ini terdapat dua metode yang dilakukan dalam preparasi katalis, yaitu metode kopresipitasi sedimentasi dan sol gel impregnasi. Kedua katalis yang dipreparasi dengan metode tersebut digunakan dalam sintesis dimetil eter pada kondisi operasi yang sama yaitu tekanan sebesar 20 bar dan temperatur sebesar 220°C. Berikut ini adalah kinerja katalis yang dapat dilihat dari konversi gas karbon monoksida yang terjadi selama 90 menit waktu reaksi.



Gambar 4.5 Grafik konversi gas karbon monoksida pada variasi metode

Kurva di atas menunjukkan bahwa konversi gas umpan, dalam hal ini adalah gas karbon monoksida jauh lebih besar terjadi pada katalis bifungsi yang dipreparasi dengan metode sol gel impregnasi. Hal tersebut dikarenakan katalis yang dipreparasi menggunakan metode sol gel impregnasi memiliki keuntungan dengan sedikitnya pengotor yang ditimbulkan (Moradi, 2006). Perbedaan jumlah pengotor yang terdapat pada kedua katalis tersebut dapat dilihat pada hasil karakterisasi XRF dari kedua katalis pada tabel 4.2. Dapat dilihat pada hasil uji tersebut bahwa katalis dengan metode sol gel impregnasi memiliki jumlah pengotor lebih sedikit. Dengan demikian gas umpan yang terkonversi dapat lebih banyak jumlahnya. Selain itu pula, pada metode kopresipitasi sedimentasi terdapat kelemahan dimana proses pemasukan inti aktif ke dalam pori penyangga dan pembuatan penyangga dilakukan secara bersamaan, sehingga dapat saja inti aktif belum terendapkan secara sempurna dalam metode ini. Konversi yang dihasilkan oleh katalis bifungsi ini dapat mencapai 77% (%mol), sedangkan pada metode kopresipitasi sedimentasi hanya mencapai 36% (%mol).

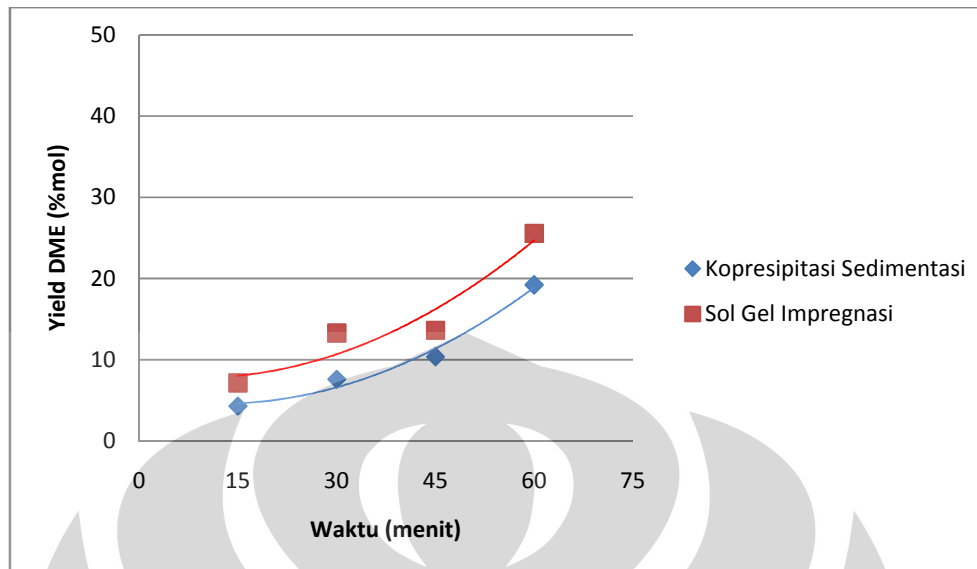
Pada kedua metode ini, selektivitas yang dihasilkan bernilai lebih rendah pada metode sol gel impregnasi. Hal tersebut menunjukkan bahwa katalis dehidrasi metanol yaitu katalis padatan asam zeolit alam teraktivasi bersifat lebih aktif pada katalis yang dipreparasi dengan metode kopresipitasi sedimentasi. Proses itu dapat terjadi dikarenakan berdasarkan hasil karakterisasi XRF, rasio Si/Al pada katalis dengan metode kopresipitasi sedimentasi lebih besar nilainya. Besarnya rasio Si/Al dapat dilihat pada tabel 4.2. Sehingga kemampuan dalam mendehidrasi metanol dapat lebih aktif dibandingkan katalis dengan metode sol gel impregnasi.



Gambar 4.6 Grafik selektivitas dimetil eter pada variasi metode

Dapat dilihat pada gambar bahwa selektivitas terhadap dimetil eter yang dihasilkan dari katalis yang dipreparasi dengan metode kopresipitasi sedimentasi memiliki nilai yang lebih besar. Hal ini berarti bahwa selektivitas terhadap produk yang tidak diinginkan, seperti metanol, berbeda pada kedua katalis tersebut. Berdasarkan hasil karakterisasi XRF yaitu pada tabel 4.2, kandungan inti aktif dan *promotor* dalam katalis yang dipreparasi dengan metode sol gel impregnasi lebih banyak. Oleh karena itu jumlah metanol yang disintesis lebih banyak. Akan tetapi kandungan Si/Al yang merupakan komponen utama pada katalis padatan asam yang akan mendehidrasi metanol, lebih sedikit sehingga proses dehidrasi berjalan kurang aktif dibandingkan pada katalis dengan metode kopresipitasi sedimentasi. Dengan demikian dihasilkan selektivitas yang lebih rendah.

Berdasarkan hasil konversi gas umpan dan selektivitas terhadap dimetil eter yang dihasilkan, maka yield dimetil eter yang dihasilkan bernilai lebih besar pada katalis dengan metode sol gel impregnasi. Nilai yield yang dihasilkan sangat dipengaruhi oleh konversi yang dihasilkan oleh katalis serta selektivitas terhadap produk yang diinginkan. Dengan besarnya nilai konversi yang dihasilkan oleh katalis dari metode sol gel impregnasi, maka yield yang dihasilkan pun juga besar. Berikut ini adalah grafik yang menunjukkan yield yang dihasilkan oleh masing-masing katalis.



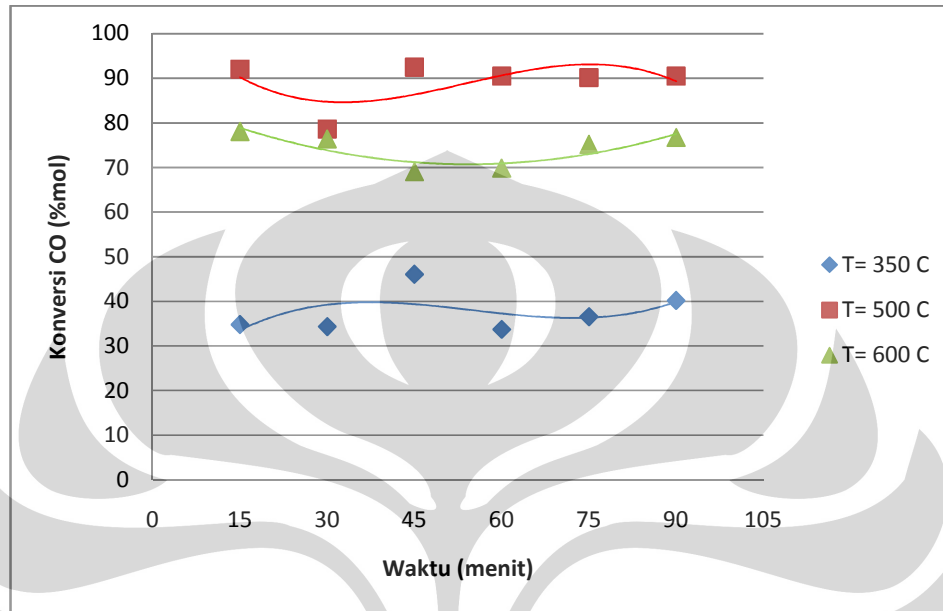
Grafik 4.7 Grafik yield dimetil eter pada variasi metode

Berdasarkan proses yang telah berlangsung, dapat dilihat bahwa katalis bifungsi yang dipreparasi dengan metode kopresipitasi sedimentasi memiliki konversi yang lebih rendah dibandingkan dengan katalis sol gel impregnasi, akan tetapi memiliki selektivitas yang lebih besar. Meskipun demikian, nilai yield pada katalis dengan metode sol gel impregnasi tetap lebih besar dikarenakan konversi yang dihasilkan berbeda cukup signifikan. Hal tersebut dipengaruhi oleh kandungan katalis inti aktif dan *promotor* dalam mensintesis metanol dan juga katalis padatan asam dalam mendehidrasi metanol yang terbentuk.

4.3.2 Kinerja Katalis Cu-Zn/HZAM dengan Variasi Temperatur Kalsinasi

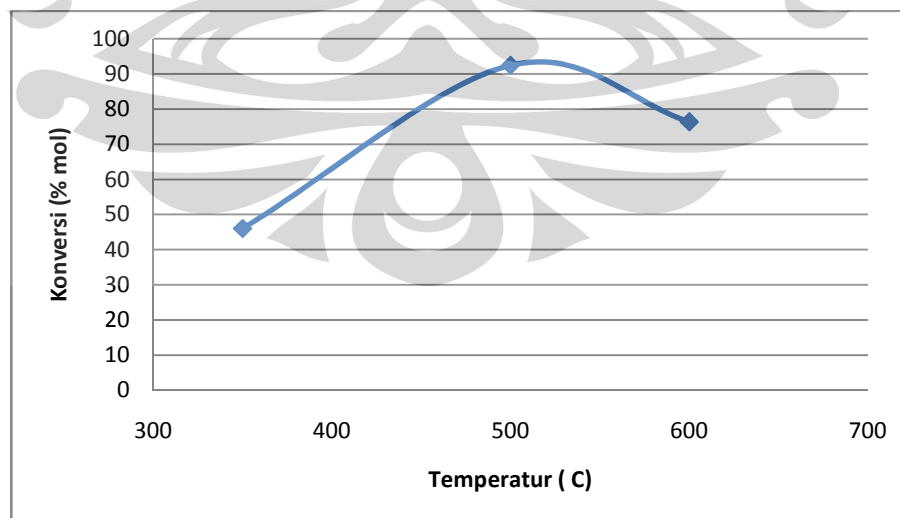
Salah satu faktor yang berpengaruh dalam pembuatan katalis dengan metode kopresipitasi sedimentasi adalah temperatur kalsinasi. Temperatur kalsinasi akan menentukan tingkat kristalinitas dari katalis bifungsi yang akan dibuat. Dengan semakin membentuk kristal, maka suatu katalis tidak akan mudah mengalami sintering, akan tetapi temperatur kalsinasi juga jangan terlalu tinggi dikarenakan dikhawatirkan terjadi sintering parsial. Oleh karena itu diperlukan temperatur kalsinasi yang optimum agar tidak mudah terjadi sintering pada katalis. Dengan demikian waktu hidup dari katalis itu sendiri akan lebih lama. Adapun variasi yang dibuat dalam katalis ini adalah variasi terhadap temperatur 350°C, 500°C, dan 600°C. Gambar di bawah ini menunjukkan konversi gas karbon

monoksida dari ketiga katalis yang divariasikan tersebut. Terlihat bahwa katalis dengan suhu kalsinasi 500°C memiliki konversi paling besar diantara dua katalis lainnya.



Gambar 4.8 Grafik konversi gas karbon monoksida pada variasi temperatur kalsinasi

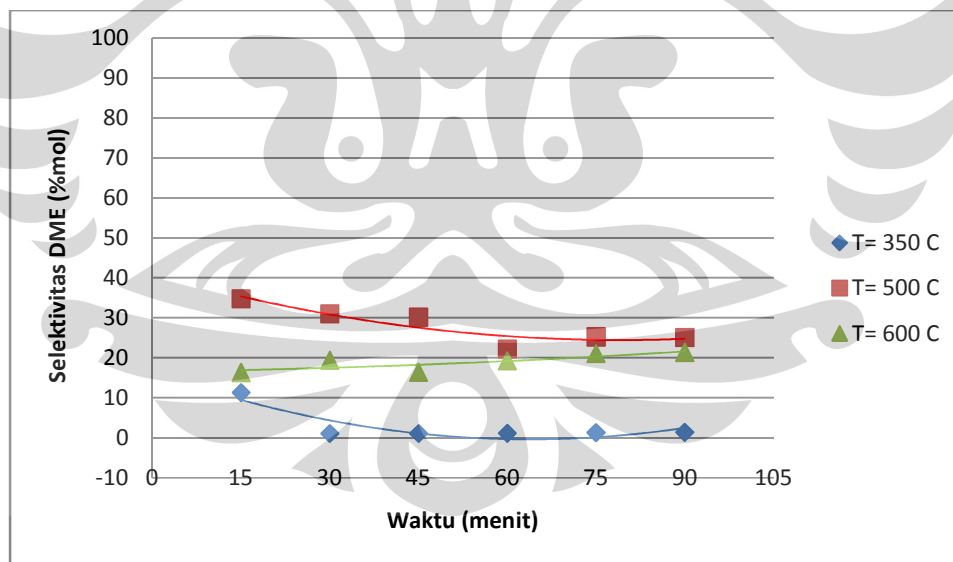
Konversi yang besar ini dicapai oleh katalis dengan temperatur kalsinasi sebesar 500°C . Selain grafik di atas, dapat pula digambarkan dengan grafik berikut, untuk melihat perbandingan antara ketiganya.



Gambar 4.9 Konversi katalis pada variasi temperatur kalsinasi

Konversi yang besar ini dikarenakan tingkat kristalinitas yang tinggi dari katalis bifungsi yang dihasilkan. Berdasarkan hasil karakterisasi XRD, diperoleh bahwa tingkat kristalinitas yang dihasilkan cukup tinggi. Selain itu, ukuran partikel dari katalis yang dihasilkan juga kecil sehingga komponen inti aktif dan *promotor* dapat mensintesis metanol dengan baik. Pada gambar 4.9 terlihat bahwa terdapat dua daerah, yaitu daerah pertama pada rentang temperatur 350-500°C dan daerah kedua pada rentang temperatur 500-600°C. Pada daerah pertama terdapat kenaikan yang mengindikasikan bahwa dengan perlakuan panas yang semakin meningkat maka katalis yang terbentuk semakin mengkristal sehingga proses kinerja katalis dalam mengkonversi CO lebih baik. Pada daerah kedua terdapat penurunan yang mengindikasikan bahwa pada katalis tersebut telah terjadi sintering parsial. Hal tersebut dapat dilihat dengan semakin membesarnya ukuran partikel katalis, yaitu pada tabel 4.6 dan 4.8.

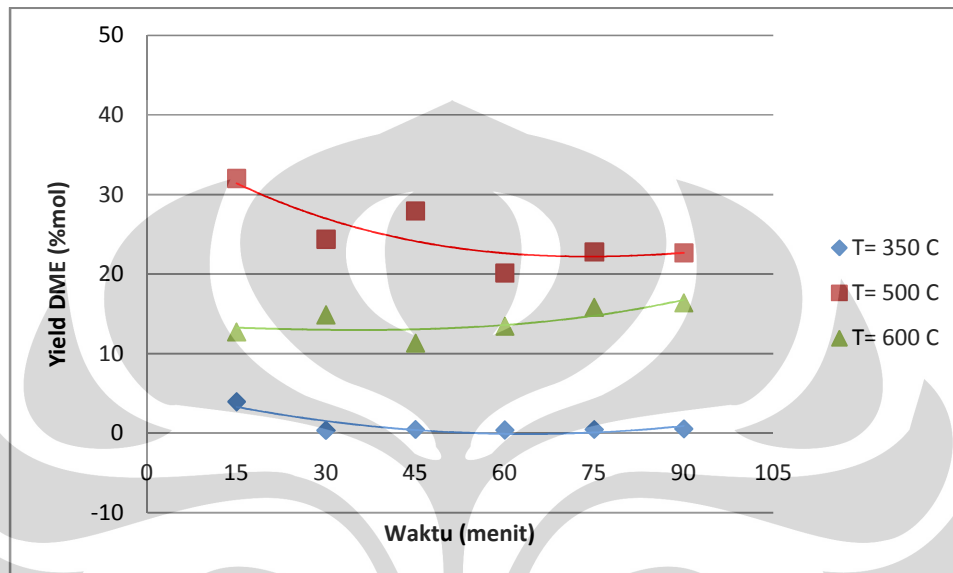
Selektivitas terbaik dari ketiga katalis ini ditunjukkan oleh katalis dengan proses kalsinasi pada 500°C. Berikut adalah grafik yang menunjukkan selektivitas dari ketiga katalis tersebut.



Gambar 4.10 Grafik selektivitas dimetil eter pada variasi temperatur kalsinasi

Pada kondisi seperti itu katalis telah berada dalam keadaan kristalnya dengan belum terjadinya sintering secara parsial. Hal ini dikarenakan dengan semakin tingginya suhu maka dapat menyebabkan sintering parsial dari katalis

dan tereduksinya permukaan aktif dari katalis itu sendiri. Katalis dengan temperatur kalsinasi 500°C menghasilkan yield terhadap dimetil eter yang paling besar. Yield yang besar turut dipengaruhi oleh konversi gas umpan, dalam hal ini gas karbon monoksida dan selektivitas terhadap produk utama, yaitu dimetil eter.



Gambar 4.11 Grafik yield dimetil eter pada variasi temperatur kalsinasi

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

1. Dimetil eter dapat diproduksi dari gas sintesis dalam proses sintesis langsung dimetil eter dengan menggunakan katalis Cu-Zn/HZAM.
2. Proses aktivasi yang dilakukan pada zeolit alam Malang adalah dealuminasi, pertukaran ion, dan kalsinasi.
3. Proses aktivasi zeolit alam Malang menghasilkan perubahan rasio Si/Al dari 4,2 menjadi 10.
4. Metode yang digunakan dalam pembuatan katalis adalah kopresipitasi sedimentasi dan sol gel impregnasi.
5. Hasil karakterisasi XRF dari katalis menunjukkan bahwa jumlah pengotor pada katalis dengan menggunakan metode kopresipitasi sedimentasi lebih banyak dibandingkan pada metode sol gel impregnasi.
6. Pada penelitian ini dilakukan variasi temperatur kalsinasi pada pembuatan katalis dengan metode kopresipitasi sedimentasi dan diperoleh suhu optimumnya adalah 500°C.
7. Hasil kinerja katalis optimum pada katalis bifungsi dengan metode kopresipitasi sedimentasi yaitu: konversi 34% (% mol), selektivitas 55% (% mol), dan yield 19% (% mol).
8. Hasil kinerja katalis optimum pada katalis bifungsi dengan metode sol gel impregnasi yaitu: konversi 55% (% mol), selektivitas 45% (% mol), dan yield 25% (% mol).

5.2 Saran

1. Proses aktivasi zeolit alam untuk menjadi lebih aktif dalam proses dehidrasi perlu ditingkatkan agar hasil yang diperoleh lebih optimum.
2. Kondisi operasi untuk sintesis dimetil eter dapat dicari kembali agar kinerja katalis dapat optimum.
3. Dimetil eter yang dihasilkan dapat lebih banyak jika waktu untuk reaksi lebih diperpanjang.

DAFTAR PUSTAKA

- Brinker, C. J. 1990. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. London: Academic Press, Inc.
- Campbell, I. M. 1988. *Catalysis at Surface*. London: Chapman & Hall Publisher.
- Cejka, J., Bekkum, H.V., Corma, A., Schuth, F. 2007. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Oxford, UK: Elsevier.
- Combs, Leon, L. 1998. *Charge-Induce Dipole*. Kennesaw State University. <http://genchem2.kennesaw.edu/>
- Ge, Q.J., Huang, Y., Qiu, F. 1998. *A New Catalyst for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas*. *React.Kinet.Catal.Lett.* Vol. 63, No.1. 137-142.
- Ge, Q.J., Huang, Y., Qiu, F., Zhang, C.W. 1999. *New Bifunctional Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Ether*. *Jngc.* Vol. 8, No.4. 280-285.
- Hadipour, A., Sohrabi, M. 2007. *Preparation of Some Bifunctional Catalyst for Direct Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether*. *Sci.Iran.* Vol 14, No.4. 352-357.
- Hu, Y., Nie, Z., Fang, D. 2007. *Simulation Design of Pipe-Shell Reactor for The Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas*. *JNGC.* 195-200.
- Jia, M., Li, W., Xu, H., Hou, S., Yu, C., Ge, Q.J. 2002. *The Effect of Additives on Cu/HZSM-5 Catalyst for DME Synthesis*. *Catal Lett.* Vol.84. Nos. 1-2.

- Ju, W.S., Choi, C.W., Lee, S.H., Cho, W., Hwang, J.S., Park, S.E., Baek Y.S. 2004. *Catalytic Reactivity for the Formation of Dimethyl Ether from Synthesis Gas over Hybrid Catalyst*. Elsevier : 441-444.
- Katili, S. 1993. *Rangkaian Modifikasi terhadap Zeolit Alam dalam Pemanfaatannya Sebagai Katalis*. Lembaga Penelitian UI.
- Kim, E.J., Park, N.K., Han, G.B., Ryu S.O., Lee, T.J. 2006. *A Reactivity Test of Cu-Zn-Based Catalysts Prepared with Various Precursors and Precipitates for the Direct Synthesis of DME*. *Ichem*. 84(B6): 469-475.
- Kim, J.H., Park M.J., Kim, S.J., Joo, O.S., Jung, K.D. 2003. *DME Synthesis from Synthesis Gas on The Admixed Catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5*. *Apcata*. 37-41.
- Laniwati, M. 1999. *Isomerisasi 1-buten Menggunakan Zeolit Alam Asal Malang, Jawa Timur Sebagai Katalis*. Penelitian Jurusan Teknik Kimia ITB.
- Lee, S.H., Mo, Y.G., Lee, K., Jang, E., Yan, Y.B., Cho, W., Ju, W.S. 2006. *Direct DME Synthesis from Syngas Over Cu/ZnO Based Catalyst Prepared from Various Methods: Promoters And Coprecipitation*. Amsterdam: World Gas Conference.
- Li, Y., Wang, T. Yin, X. 2009. *Design and operation of integrated pilot-scale dimethyl ether synthesis system via pyrolysis/gasification of corncob*. Science Direct.
- Luan, Y., Xu, H., Yu, C., Li, W., Hou, S. 2007. *In-situ Regeneration Mechanism of Hybrid Catalyst in The One-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas*. *Catal Lett*. Vol 115.

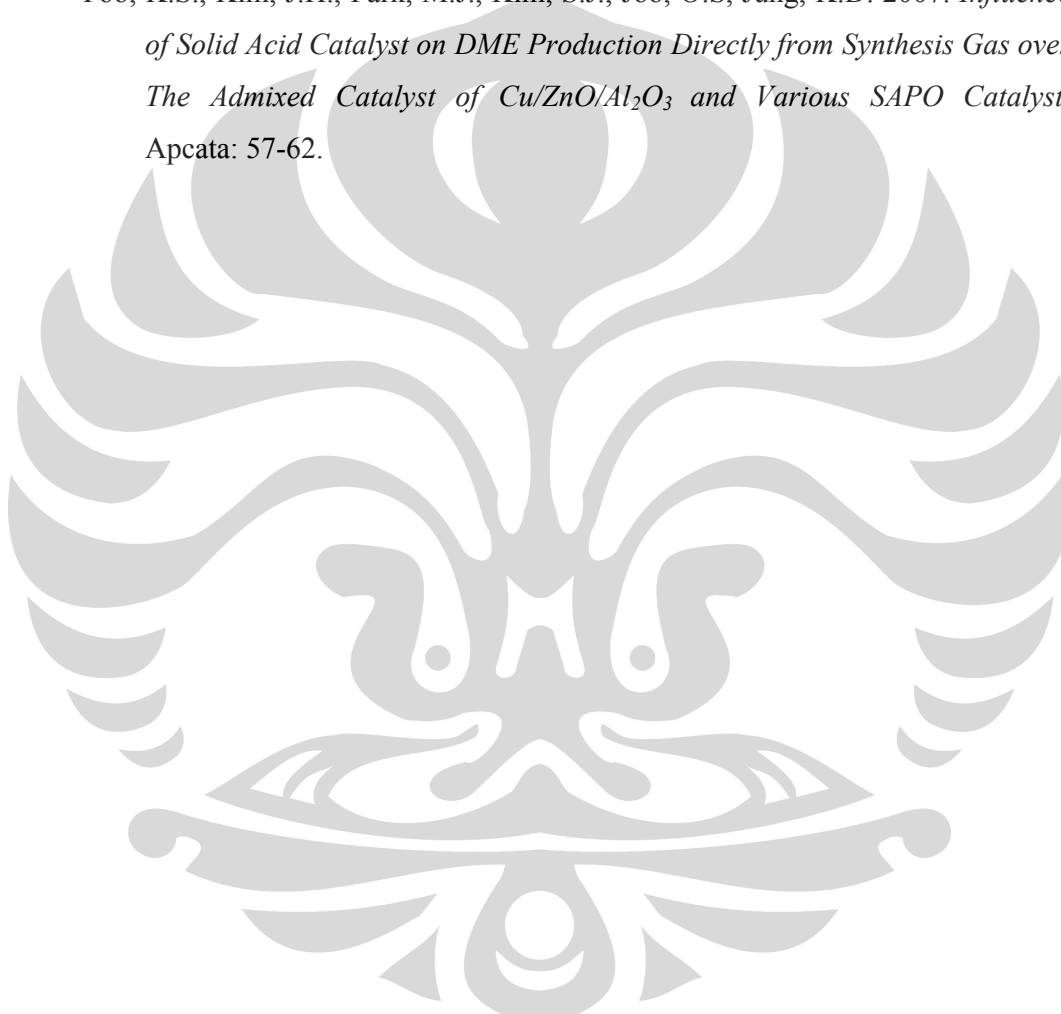
- Mao, D., Yang, W., Xia, J., Zang, B., Song, Q., Chen, Q. 2005. *Highly Effective Hybrid Catalyst for The Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas with Magnesium Oxide Modified HZSM-5 as Dehydration Component*. *Jcat* : 140-149.
- Mao, D., Yang, W., Xia, J., Zang, B., Lu, G. 2006. *The Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas Over Hybrid Catalysts with Sulfate-Modified γ -alumina as Methanol Dehydration*. *Molcata*: 138-144.
- Moradi, G.R., Nosrati, S., Yaripor, F. 2006. *Effect of The Hybrid Catalyst Preparation Method upon Direct Synthesis of Dimethyl Eter from Synthesis Gas*. *Catcom*. 8: 598-606.
- Moradi, G.R., Ghanei, R., Yaripor, F. 2007. *Comparison of The Performance of Different Hybrid Catalyst for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas*. *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 92.
- Newsam, J.M. 1992. *Solid State Chemistry: Compounds*. New York: Oxford University Press. 234-280.
- Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T., Ohno, Y. 2003. *Direct Dimethyl Ether Synthesis*. *JNGC*: 219-227.
- Riberio, F. 1984. *Zeolites: Science and Technology*. Netherland: NATO Advances Studies Institute, Martinus Nijhof Publisher.
- Richardson, J.T. 1989. *Principles of Catalyst Development*. New York: Plenum Press.
- Royae, S.J., Sohrabi, M., Falamaki, C. 2007. *Methanol Dehydration to Dimethyl Ether Using Modified Clinoptilolite*. *Material Science-Poland*, Vol.2 No.4.

- Scott, Kathleen, Prabir. 2003. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. USA: Marcel Dekker, Inc.
- Setiadi. 1998. *Katalis Berbasis Logam Cu dan Zn Untuk Reaksi Hidrogenasi CO₂ : Preparasi dan Karakterisasi*. Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia FTUI.
- Silvia, M., Darmawan, R. 2008. *Pengambilan air dari sistem isopropyl alkohol – air dengan distilasi adsorptif menggunakan zeolit alam dan silika gel*. Penelitian Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro.
- Sun, K., Lu, W., Qiu, F., Liu, S., Xu, X. 2003. *Direct Synthesis of DME Over Bifunctional Catalyst: Surface Properties and Catalytic Performance*. *Apcata*: 243-249.
- Suryanarayana, C. 1998. *X-ray Diffraction*. New York: Plenum Press.
- Teng, L.H. 2008. *Attrition Resistant Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis in Fluidized-Bed Reactor*. *Jzus* 9: 1288-1295.
- Venugopal, Akula, Palgunadi, J. 2008. *Cu-Zn-Cr₂O₃ catalyst for dimethyl eter synthesis: Structure and Activity Relationship*. *Catal. Lett.* 123:142-149
- Venugopal, Akula. 2009. *Dimethyl Ether synthesis on the admixed catalyst of Cu-Zn-Al-M (M=Ga, La, Y, Zr and γ -Al₂O₃: The role of modifier)*. *Molcata*.
- Venugopal, Akula. 2009. *Hydrotalcite derived Cu-Zn-Cr catalysts admixed with γ -Al₂O₃ for single step dimethyl ether synthesis from syngas: Influence of hydrothermal treatment*. *Cattod*-6167.
- Wang, L., Qi, Y., Wei, Y., Fang, D., Meng, S., Liu, Z. 2005. *Research on The Acidity of The Double Function Catalyst for DME Synthesis from Syngas*. *Catal. Lett.* Vol. 106.

Wojciechowski Bohdan. et al. (1986). *Catalytic cracking : catalyst, chemistry, and kinetics*. Marcell Dekker, New York.

Xu, M., Lunsford, J.H., Goodman, D.W., Bhattacharyya, A. 1997. *Synthesis of DME from methanol over solid acid catalysts*. Appl. Catal. 149 289-301.

Yoo, K.S., Kim, J.H., Park, M.J., Kim, S.J., Joo, O.S, Jung, K.D. 2007. *Influence of Solid Acid Catalyst on DME Production Directly from Synthesis Gas over The Admixed Catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and Various SAPO Catalyst*. Apcata: 57-62.



Lampiran A. Perhitungan Kinerja Katalis

LAJU ALIR GAS				LAJU ALIR UMPAN		FRAKSI MOL (%) UMPAN		PEAK AREA PRODUK GAS				FRAKSI MOL PRODUK GAS			
UMPAN		PRODUK GAS		H2 (mol/min)	CO (mol/min)	H2	CO	H2	CO	Metanol	DME	H2	CO	CH3OH	DME
l/min	mol/min	l/min	mol/min												
0.05	0.02474	0.046	0.02276	0.016491037	0.008245519	0.6666667	0.3333333	1607373	122554	4136	723	0.5060445	0.295435	0.13747602	0.0027186
0.05	0.02474	0.046	0.02276	0.016491037	0.008245519	0.6666667	0.3333333	1294819	82667	41792	43967	0.2737717	0.1117999	0.56520026	0.0653487
0.05	0.02474	0.046	0.02276	0.016491037	0.008245519	0.6666667	0.3333333	2072682	69377	37910	71659	0.385554	0.0825467	0.45106194	0.0937024
0.05	0.02474	0.046	0.02276	0.016491037	0.008245519	0.6666667	0.3333333	2170068	88413	34917	75126	0.3993952	0.1040815	0.41105161	0.0971956
0.05	0.02474	0.046	0.02276	0.016491037	0.008245519	0.6666667	0.3333333	6316512	318691	37729	290036	0.4958712	0.160026	0.18945093	0.1600553

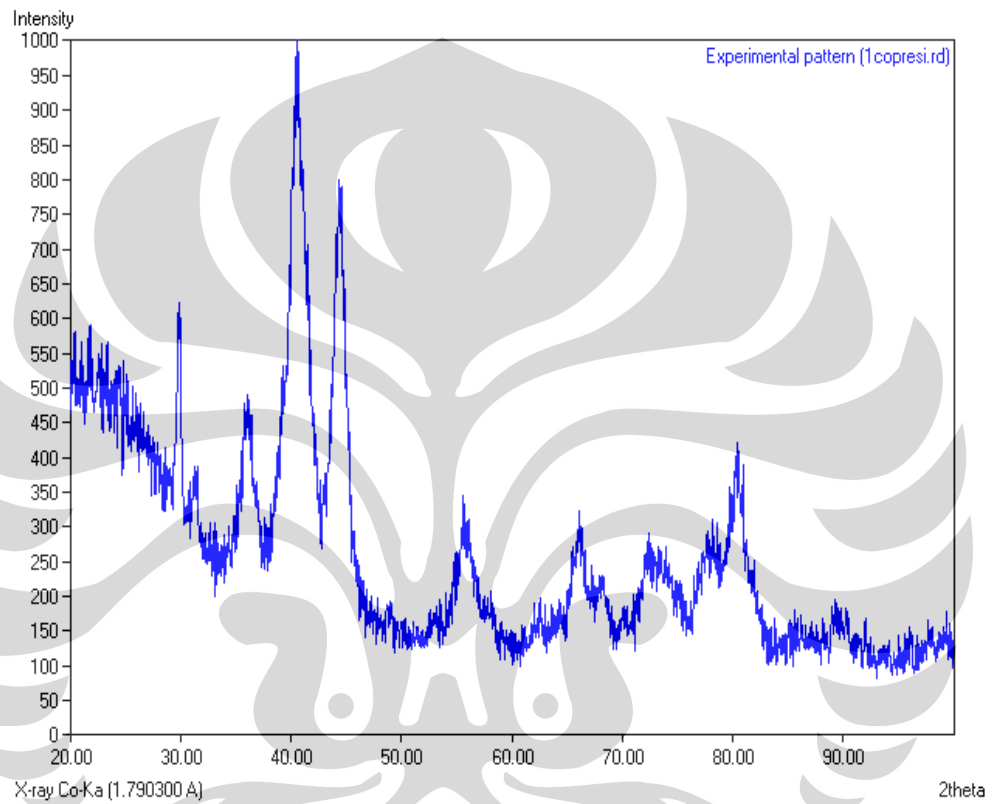
LAJU ALIR (mol/min) PRODUK GAS				BM CAMPURAN		KONVERSI (%)		SELEKTIVITAS DME	YIELD DME	NERACA MASSA (gr/min)	
H2	CO	Metanol	DME	UMPAN	PRODUK	CO	H2			UMPAN	PRODUK
0.011516375	0.006723401	0.003128629	6.18693E-05	10.66666667	13.8085582	18.4599395	30.16585339	1.939173563	0.357970267	0.263856594	0.314250076
0.006230395	0.002544301	0.012862619	0.001487181	10.66666667	24.7703867	69.1432311	62.21950848	10.36377254	7.165847203	0.263856594	0.563715327

0.008774297	0.001878567	0.010265101	0.002132445	10.66666667	21.8267081	77.2171198	46.79354314	17.20054099	13.28176234	0.263856594	0.496724173
0.009089288	0.002368648	0.009354561	0.002211942	10.66666667	21.3377224	71.2735065	44.88346685	19.1236894	13.63012401	0.263856594	0.485596018
0.011284853	0.003641814	0.004311454	0.00364248	10.66666667	18.8974469	55.8328119	31.56978072	45.79469778	25.56846748	0.263856594	0.430061127



Lampiran B. Hasil Uji XRD

Hasil Uji XRD pada suhu 350°C



File: 1COPRESI.DI

16-aug-2008 22:08

Material Science

PC-APD, Diffraction software

Sample identification: 1Copresi
Data measured at: 11-aug-2009 13:14:00

Diffractometer type: PW3710 BASED

Tube anode: Co

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 30

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.78896

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.79285

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1/4°

Receiving slit: 0.2

Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 20.010

End angle [°2θ]: 99.970

Step size [°2θ]: 0.020

Maximum intensity: 102.0100

Time per step [s]: 0.500

Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

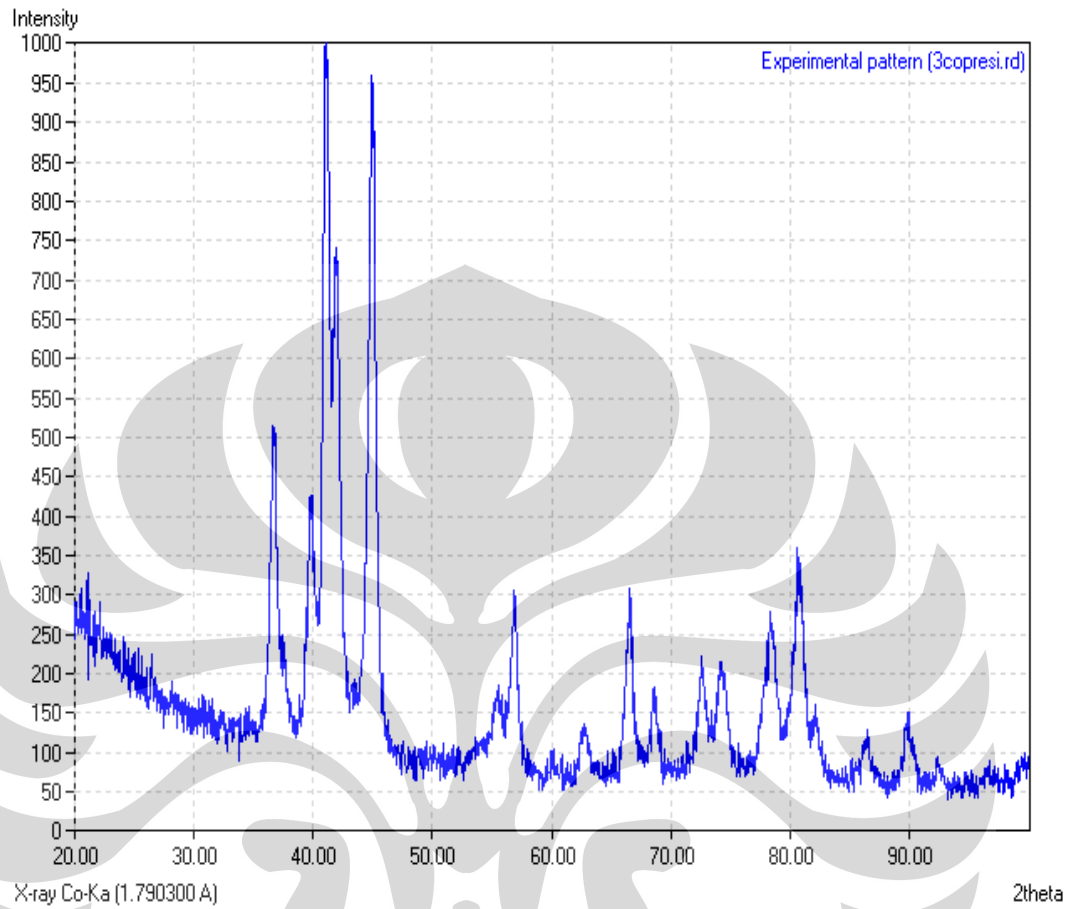
Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 9

Angle [°2θ]	d-value α1; [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
29.890	3.4684	3.4760	0.400	56	67	55.1	3.21
31.375	3.3081	3.3153	0.640	16	59	15.7	1.52
36.080	2.8884	2.8947	0.480	44	55	42.7	0.87
40.500	2.5843	2.5899	0.720	102	90	100.0	5.28
44.440	2.3653	2.3705	0.400	96	58	94.1	1.34
55.760	1.9128	1.9170	0.960	23	37	22.6	2.44
65.960	1.6432	1.6468	0.960	24	34	23.5	1.68
68.105	1.5974	1.6009	0.800	14	31	13.4	1.36
80.295	1.3873	1.3903	0.480	30	46	29.7	1.18

Hasil Uji XRD pada suhu 500°C



.le: 3COPRESI.DI 16-aug-2008 21:16
 =====
 Material Science PC-APD, Diffraction software

Sample identification: 3copresi
 Data measured at: 11-aug-2009 14:45:00

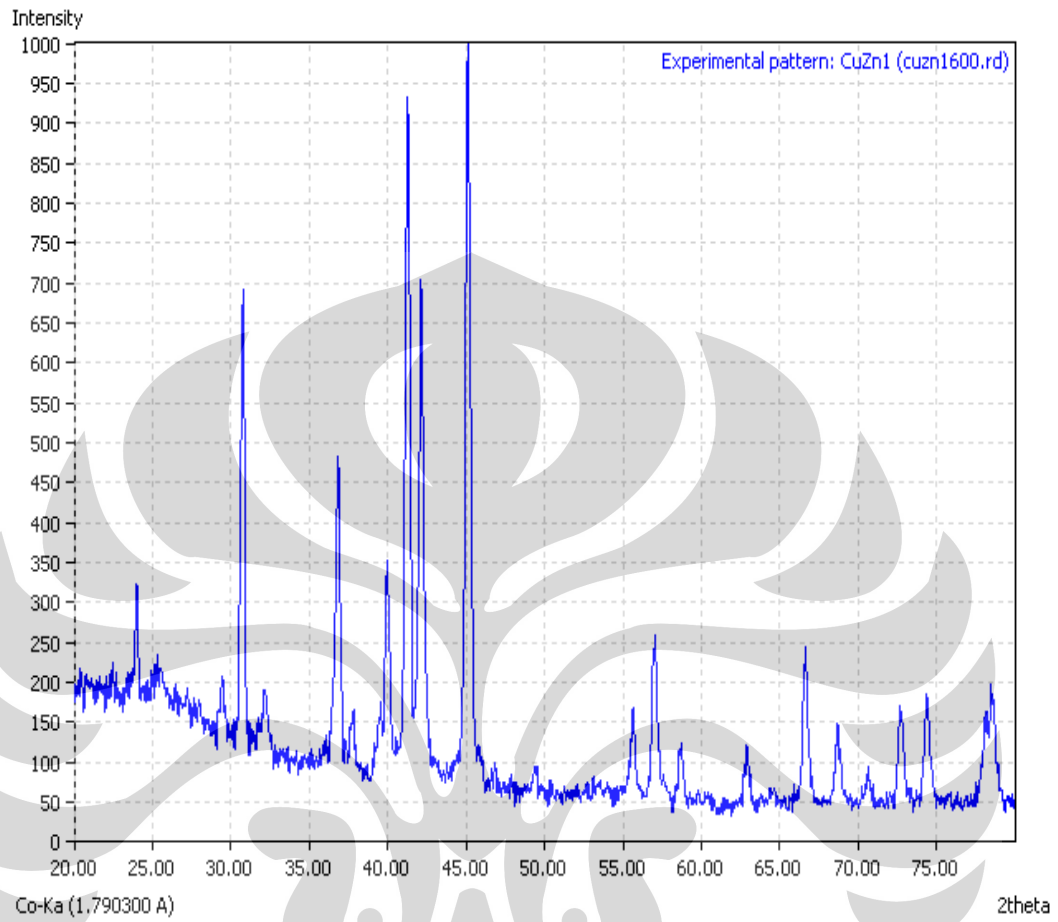
Diffraction type: PW3710 BASED
 Tube anode: Co
 Generator tension [kV]: 40
 Generator current [mA]: 30
 Wavelength Alpha1 [Å]: 1.78896
 Wavelength Alpha2 [Å]: 1.79285
 Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
 Divergence slit: 1/4°
 Receiving slit: 0.2
 Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 20.010
 End angle [°2θ]: 99.970
 Step size [°2θ]: 0.020
 Maximum intensity: 246.4900
 Time per step [s]: 0.500
 Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00
 Maximum peak tip width: 1.00
 Peak base width: 2.00
 Minimum significance: 0.75
 Number of peaks: 21

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
21.140	4.8762	4.8868	0.060	22	71	9.0	0.83
36.830	2.8316	2.8377	0.280	108	40	43.9	2.14
39.825	2.6263	2.6320	0.400	79	44	32.1	2.90
41.035	2.5521	2.5576	0.200	246	46	100.0	1.66
42.055	2.4929	2.4983	0.240	159	49	64.4	1.37
45.150	2.3300	2.3351	0.520	202	42	81.8	15.83
55.440	1.9230	1.9272	0.480	22	29	9.0	0.79
56.875	1.8784	1.8825	0.200	62	26	25.3	0.77
60.150	1.7849	1.7888	0.960	5	20	2.0	0.87
62.730	1.7185	1.7223	0.640	16	22	6.5	1.66
66.565	1.6300	1.6335	0.640	62	23	25.3	6.24
68.555	1.5882	1.5917	0.320	28	23	11.4	1.23
72.575	1.5114	1.5146	0.560	37	24	15.1	3.66
74.170	1.4834	1.4866	0.400	37	25	15.1	1.13
78.355	1.4159	1.4190	0.480	56	24	22.8	2.05
80.585	1.3832	1.3862	0.320	74	23	30.0	0.88
82.175	1.3610	1.3640	0.480	20	22	8.2	1.52
86.355	1.3072	1.3101	0.640	16	18	6.5	1.81
89.840	1.2668	1.2695	0.400	24	17	9.7	1.18
92.490	1.2384	1.2411	0.640	7	16	2.7	0.95
94.195	1.2113	1.2140	0.120	8	16	3.4	0.76

Hasil Uji XRD pada suhu 600°C



File: CU2N1600.DI

4-feb-2005 20:03

Material Science

PC-APD, Diffraction software

Sample identification: CuZn1

Data measured at: 10-dec-2009 13:37:00

Diffractometer type: PW3710 BASED

Tube anode: Co

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 30

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.78896

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.79285

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1/4°

Receiving slit: 0.2

Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 20.010

End angle [°2θ]: 79.970

Step size [°2θ]: 0.020

Maximum intensity: 404.0100

Time per step [s]: 0.500

Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 25

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int. [counts]	Back. int. [counts]	Rel. int. [t]	Signif.
24.005	4.3013	4.3107	0.160	61	83	15.1	1.46
25.470	4.0577	4.0665	0.640	17	81	4.2	0.94
29.500	3.5132	3.5209	0.320	27	62	6.7	1.24
30.815	3.3667	3.3740	0.080	243	56	60.2	0.81
32.165	3.2289	3.2359	0.280	32	53	8.0	1.79
36.825	2.8319	2.8381	0.100	188	44	46.5	0.89
37.755	2.7646	2.7706	0.240	29	42	7.2	2.80
39.545	2.6442	2.6499	0.240	38	41	9.5	0.82
39.955	2.6181	2.6238	0.320	119	40	29.4	7.33
41.230	2.5405	2.5460	0.140	365	40	90.3	2.24
42.090	2.4909	2.4963	0.100	272	38	67.4	1.32
45.085	2.3332	2.3383	0.320	404	35	100.0	15.79
49.500	2.1365	2.1412	0.240	15	28	3.8	0.76
55.665	1.9158	1.9200	0.240	48	26	11.8	2.01
57.075	1.8723	1.8764	0.320	85	25	20.9	6.08
58.615	1.8273	1.8313	0.280	29	24	7.2	2.36
62.905	1.7142	1.7180	0.120	35	20	8.6	0.85
64.565	1.6748	1.6784	0.400	8	21	2.1	0.78
66.630	1.6286	1.6321	0.240	88	21	21.9	3.07
68.665	1.5860	1.5894	0.240	41	22	10.1	1.56
70.645	1.5471	1.5504	0.240	16	22	4.0	1.07
72.685	1.5094	1.5127	0.200	53	23	13.2	1.31

Lampiran C. Hasil Uji XRF



Lampiran D. Hasil Uji BET

