

PRODUKSI BAHAN BAKAR CAIR DARI GAS ALAM MENGGUNAKAN KATALIS LOGAM-ZSM-5

Didi Dwi Anggoro

Laboratorium Rekayasa Proses
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro, Semarang

Latar Belakang

Meningkatnya kebutuhan sarana transportasi maka meningkat pula kebutuhan akan bahan bakar cair (bensin atau diesel). Sedangkan minyak bumi yang merupakan bahan baku produksi bahan bakar cair semakin lama semakin habis. Sehingga diperlukan bahan baku alternatif pengganti lainnya.

Hasil penelitian dari beberapa perusahaan minyak dan gas dunia mengatakan bahwa sumber gas alam jauh lebih besar daripada sumber minyak bumi. Gas alam bertekanan (CNG) bisa langsung digunakan sebagai bahan bakar bermotor, tetapi mengalami masalah dalam mesin kendaraan, tangki gas penyimpanan dan distribusinya. Alternatif lainnya adalah dengan merubah gas alam (mengandung 90% metana) menjadi bahan bakar cair. Selain dari pada itu gas metana juga bisa dihasilkan dari unit biogas.

Namun biaya produksi proses gas ke bahan bakar cair (*gas to liquid fuel*) masih lebih mahal daripada biaya produksi bahan bakar cair dari minyak mentah. Menurut Michael Corke, Purvin and Gertz, London (1998), proses gas ke bahan bakar cair akan menguntungkan kalau harga minyak mentah lebih dari \$ 16/bbl. Apabila harga gas alam rendah ($< \$1/\text{million BTU}$) dan biaya produksi sintesis gas (CO dan H_2) juga rendah, maka semakin menambah nilai kompetitif proses pembuatan bahan bakar cair dari gas alam.

Tujuan penelitian ini adalah membuat katalis untuk mengubah gas alam (metana) menjadi bahan bakar cair, serta mempelajari proses satu tahap (*single step reaction*) sehingga dapat menurunkan biaya produksi proses pembuatan bahan bakar cair dari gas alam.

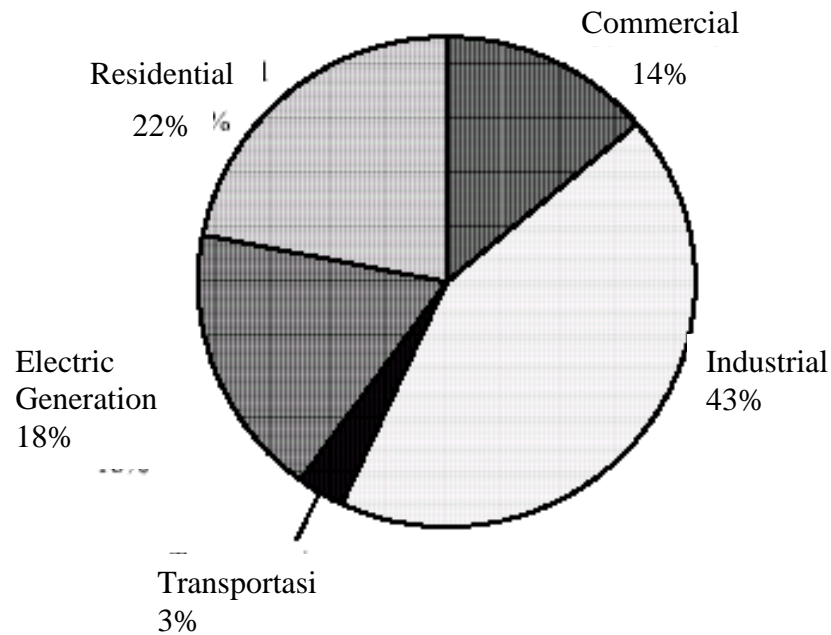
STUDI PUSTAKA

Kandungan terbanyak gas alam adalah gas metana, seperti pada Tabel 1. Gas alam juga sumber alam dari fosil, seperti minyak dan batubara. Sumber gas alam berada didalam bumi, biasanya bergabung dengan sumber minyak.

Table 1: Typical Composition of Natural Gas
(Energy Information Administration, 2000)

Gas	Formula	Percentage
Methane	CH ₄	70-90%
Ethane	C ₂ H ₆	
Propane	C ₃ H ₈	0-20%
Butane	C ₄ H ₁₀	
Carbon Dioxide	CO ₂	0-8%
Oxygen	O ₂	0-0.2%
Nitrogen	N ₂	0-5%
Hydrogen sulphide	H ₂ S	0-5%
Rare gases	A, He, Ne, Xe	Trace

Gas alam telah banyak digunakan diseluruh dunia, diantaranya untuk rumah tangga, komersial dan industri, seperti disajikan dalam gambar 1. Kelebihan menggunakan gas alam adalah bersih, selamat, dan bisa digunakan untuk banyak keperluan. Disamping itu apabila gas alam dibakar tidak menghasilkan gas emisi dan baunya tidak menyengat.



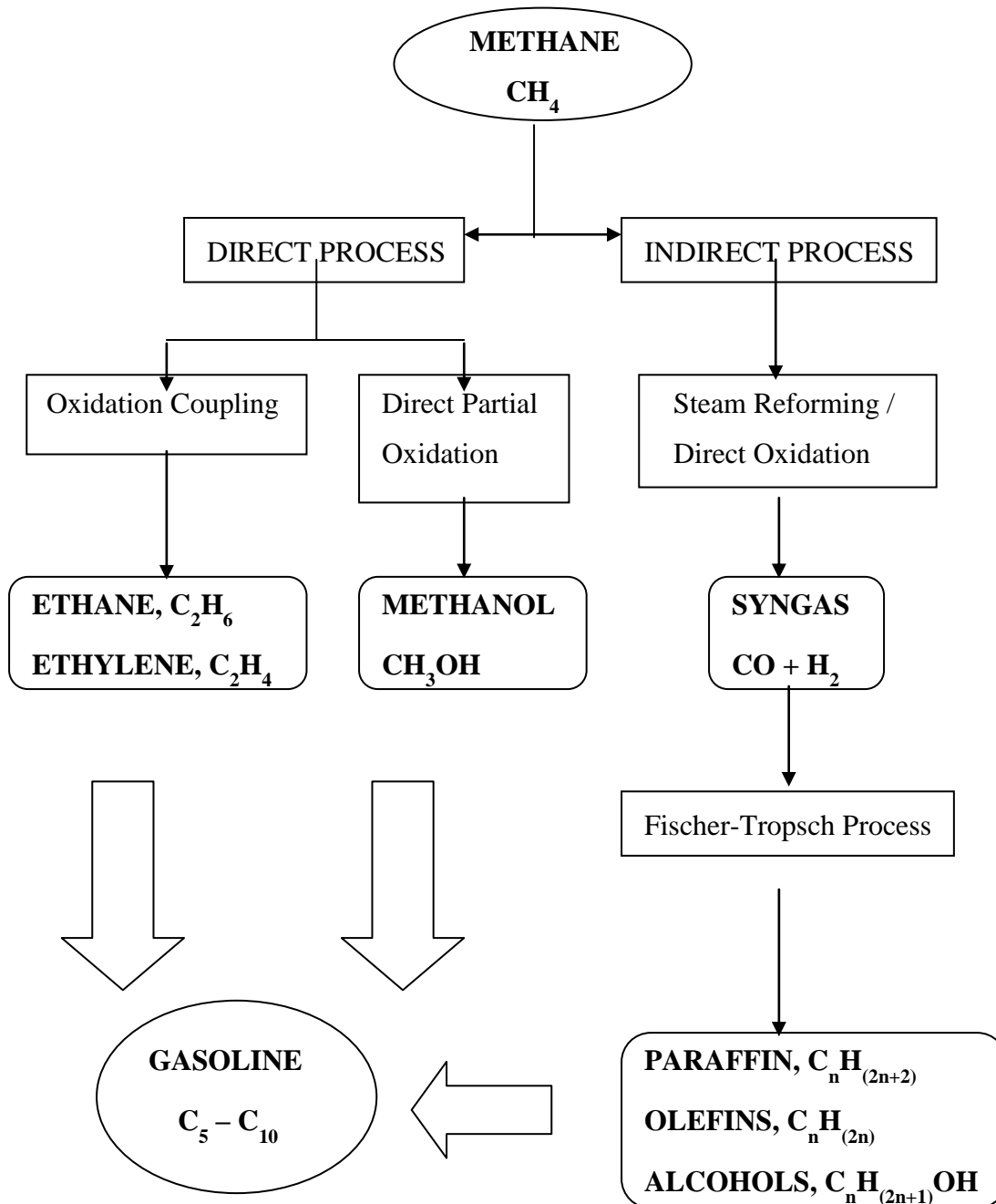
Gambar 1. Pemanfaatan Gas Alam (*Energy Information Administration, 2000*)

Laporan dari *The Energy Information Administration* (2000) memperkirakan sumber gas alam seluruh dunia sekitar 5.210,8 trillions of cubic feet (Tcf). Sedangkan sumber minyak bumi di seluruh dunia sekitar 1.028,1 billion barrels. Dengan ini berarti kandungan gas alam diseluruh dunia adalah 5 kali kandungan minyak buminya. Maka pemanfaatan gas alam sebagai bahan baku pembuatan bahan bakar cair sangat penting.

Secara umum proses pembuatan bahan bakar cair dari gas alam dapat dibagi menjadi dua, yaitu: proses tidak langsung (*indirect process*) dan proses langsung (*direct process*), seperti disajikan pada gambar 2. Pada proses tidak langsung memerlukan 3 tahapan proses, yaitu:

1. Steam Reforming / Direct Oxidation, proses ini mengubah gas alam (metana) menjadi gas sintesis ($H_2 + CO$).

2. Fischer Tropsch Process, proses ini mengubah gas sintesis menjadi hidrocarbon berbentuk parafin, olefin dan alkohol.



Gambar 2. Teknologi Konversi Gas Metana Menjadi bahan Bakar Cair

3. Oligomerization Process, proses ini mengubah hidrokarbon olefin menjadi bahan bakar cair.

Proses tidak langsung ini sudah dikomersialkan dalam bentuk pabrik oleh Mobil Co. (di New Zealand), Sasol Co. (di Afrika Selatan), dan Shell Co (di Serawak, Malaysia). Sedangkan proses langsung memerlukan dua tahapan proses, yaitu:

1. Oxidative Coupling Process, proses ini mengubah gas alam (metana) menjadi etana (C_2H_6) atau Direct Partial Oxidation Process yaitu mengubah metana menjadi metanol.
2. Oligomerization Process, proses ini mengubah etana atau metanol menjadi bahan bakar cair.

Proses langsung ini belum dikomersialkan, hal ini dikarenakan hasil yang didapatkan belum optimal dan masih mahal biaya produksinya.

Proses produksi bahan bakar cair gas alam masih mahal bila dibandingkan proses perengkahan minyak bumi, sehingga banyak peneliti mencoba membuat inovasi baru katalis yang dapat menurunkan biaya produksinya. Hasil eksperimen dari peneliti-peneliti terdahulu mengatakan proses konversi gas metana menggunakan katalis menjadi bahan bakar cair merupakan proses yang menjanjikan dimasa depan (Shepelev and Ione, 1983). Vermeiren *et al*, (1989) menyatakan secara analisa termodinamika konversi gas metana menjadi bahan bakar cair adalah memungkinkan.

Proses pembuatan bahan bakar cair dari gas metana memungkinkan dengan menggunakan katalis yang mempunyai 2 fungsi, yaitu derajat keasaman dan kemampuan dehidrogenasi (Lapszewicz *et al*. (1993); Han *et al*. (1994) dan Szoke and Solymosi, (1996). Logam Ga didalam zeolit HZSM-5 merupakan katalis yang baik untuk pembuatan aromatis dari gas metana (Vasina *et al*, 1994). Pierella *et al*, (1997) menyatakan dengan bantuan gas etana dan menggunakan

katalis Mo/HZSM-5 maka gas metana bisa diubah menjadi bahan bakar cair pada suhu rendah (500-600°C).

Pada penelitian ini mempelajari kemungkinan proses baru yaitu proses langsung satu tahap (*Single Step Direct Process*). Pada proses ini gas alam (metana) langsung diubah menjadi bahan bakar cair. Keunggulan dari proses ini adalah:

1. Kondisi operasi pada 1 atmosfer dan suhu relatif rendah.
2. Hanya membutuhkan satu reaktor saja.
3. Bahan bakar yang dihasilkan mengandung sedikit aromatis sehingga ramah terhadap lingkungan.

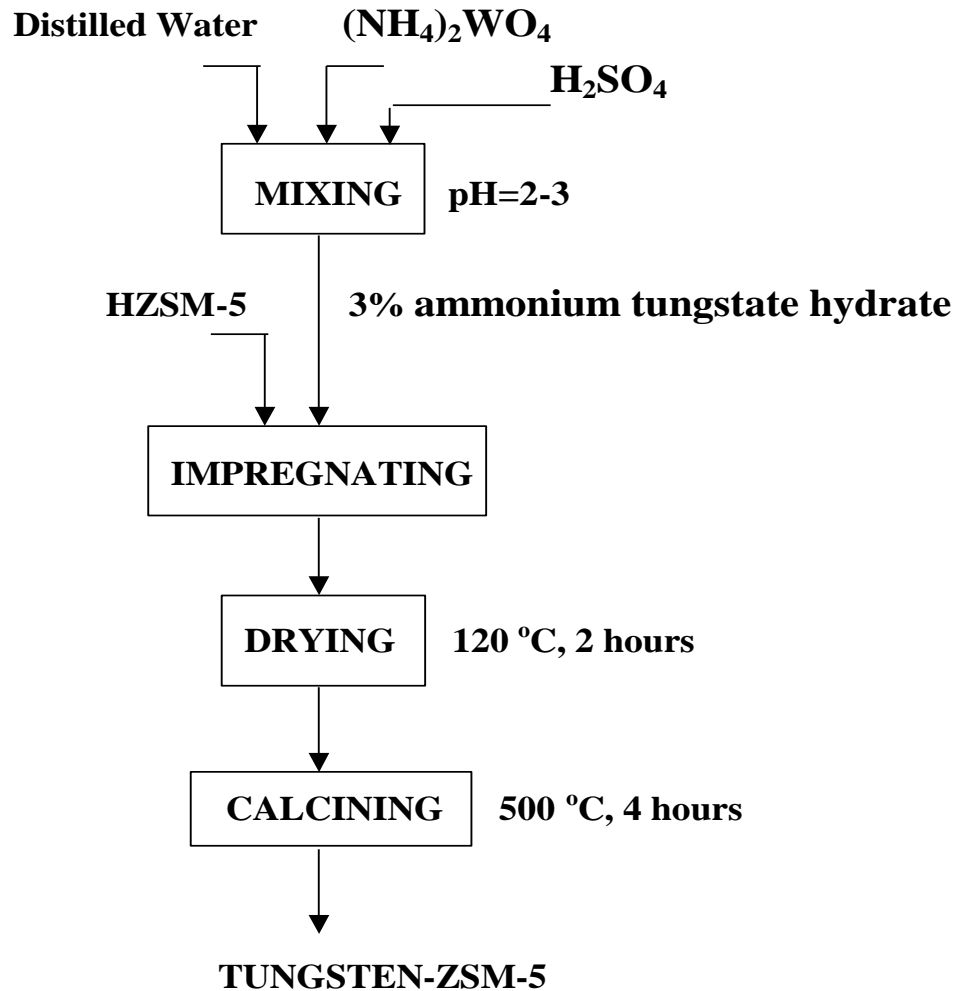
Skope penelitian ini adalah mengembangkan, menentukan sifat karakterisasi katalis baru dari memodifikasi zeolit HZSM-5 dengan logam copper (Cu) dan tungsten (W) memakai metode impregnasi. Selain itu juga menentukan katalis terbaik untuk konversi gas metana menjadi bahan bakar cair.

METODOLOGI

Zeolit komersial ZSM-5 dengan ratio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30 dibeli dari Zeolyst International Co.Ltd. Luas area zeolit tersebut adalah $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Katalis W-HZSM-5 dibuat dengan cara dicampur impregnasi antara zeolit HZSM-5 dengan larutan ammonium tungstate hydrate, seperti disajikan pada gambar 3. Larutan tersebut dibuat dengan melarutkan $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ dengan air destilasi. Sejumlah H_2SO_4 ditambahkan untuk menjaga pH larutan menjadi 2-3. Sample katalis W-HZSM-5 dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C selama 4 jam dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 4 jam.

Katalis W-Cu-HZSM-5 dibuat dengan dua tahap (gambar 4), pertama mencampur secara impregnasi antara zeolit HZSM-5 dengan larutan copper nitrat. Kemudian dikeringkan pada suhu 120°C selama dua jam dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama empat jam. Tahap kedua adalah diimpregnasi dengan $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ dan H_2SO_4 untuk menjaga pH menjadi 2-3. Kemudian sample

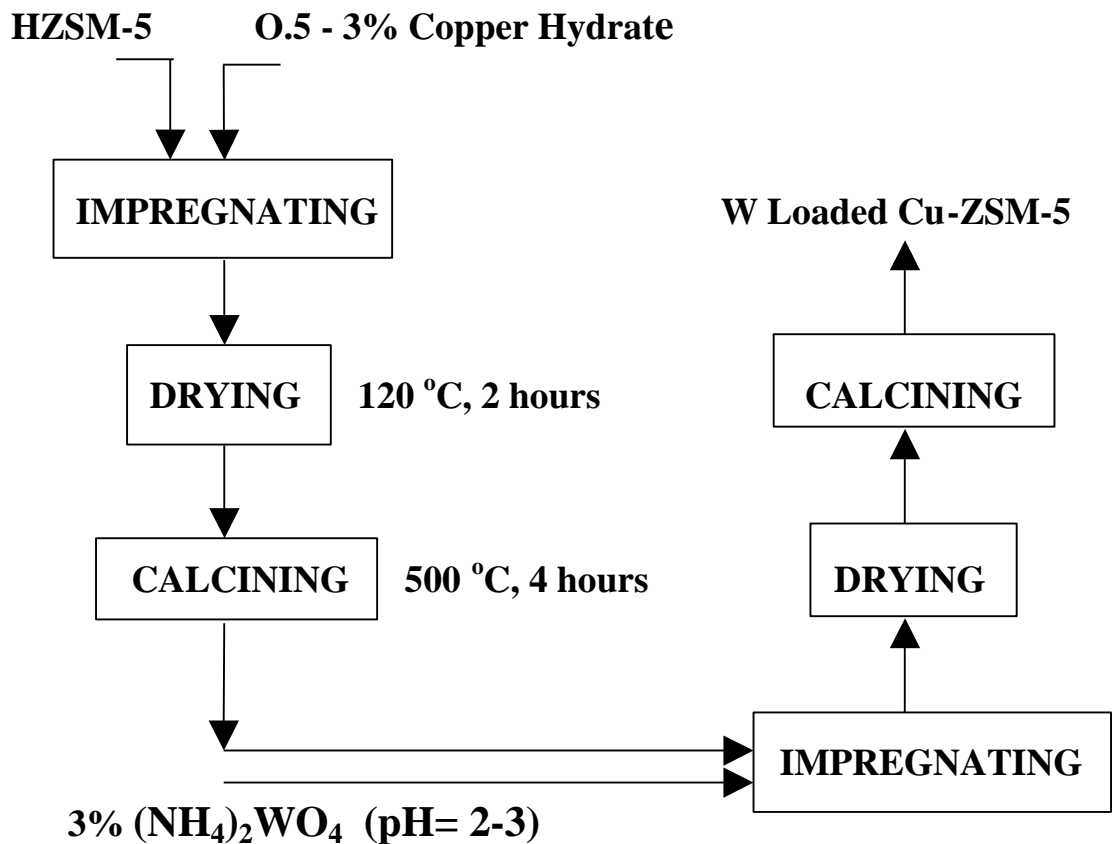
dikeringkan pada suhu 120°C selama dua jam dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama lima jam.



Gambar 3. Skematik Diagram Pembuatan Katalis W-HZSM-5

Karakterisasi dari katalis W-HZSM-5 dan W-CU-HZSM-5 dianalisa dengan menggunakan peralatan X-Ray Difrraction (XRD), Hidrogen Temperature

Programed Reduction (H_2 -TPR), Amoniak Temperature Programed Desorption (NH_3 -TPD), Nitrogen Adsorption dan FT-Infra Red.



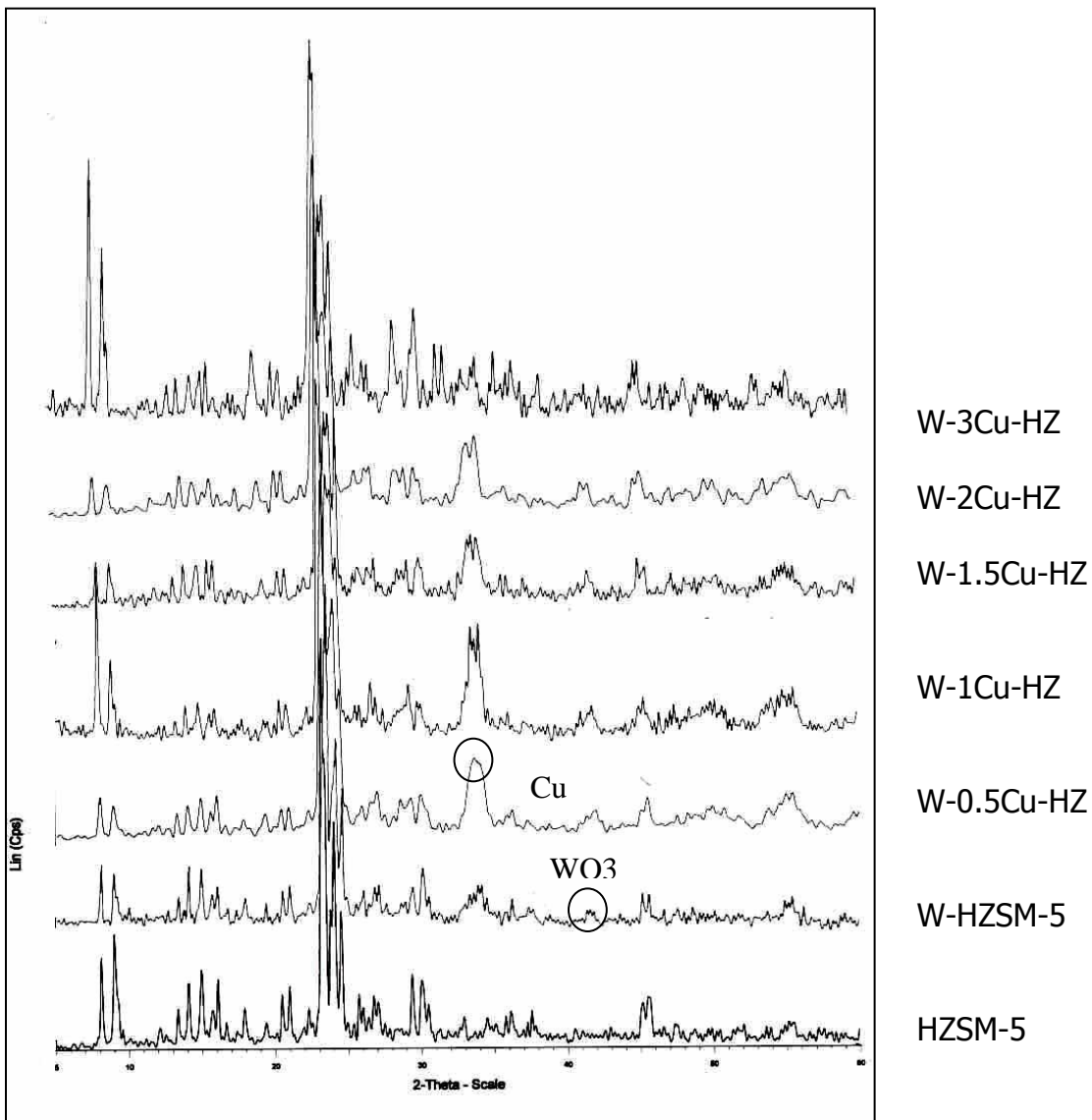
Gambar 4. Skematik Diagram Pembuatan Katalis W-Cu-HZSM-5

Aktivitas katalis dilakukan untuk reaksi gas metana dengan oksigen didalam reaktor unggun tetap. Gas metana yang digunakan berkadar 99,9% direaksikan pada tekanan atmosfer dengan variasi suhu dan konsentrasi oksigen. Produk gas dianalisa dengan gas khromatografi yang dilengkapi dengan TCD

dan kolom Porapak-N. Sedangkan produk cairnya dianalisa gas kromatografi yang dilengkapi dengan FID dan kolom HP-1.

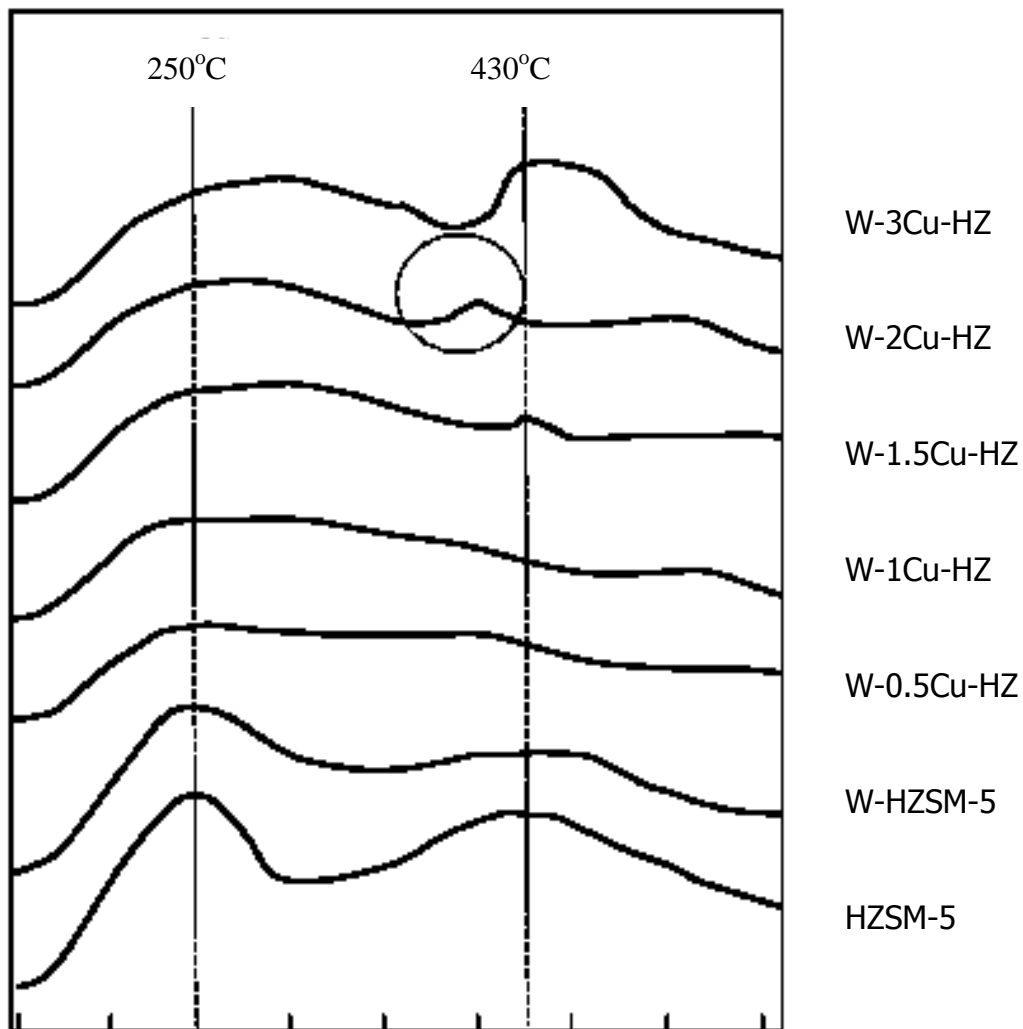
HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa menggunakan XRD dan NA dapat menentukan morfologi katalis. Difraktogram XRD dari katalis HZSM-5, W-HZSM-5, dan W-Cu-HZSM-5 disajikan pada gambar 5. Puncak pada $2\theta = 34$ menunjukkan copper oksida, dan pada $2\theta = 41$ menunjukkan tungsten oxide. Intensitas dari peak tersebut meningkat dengan penambahan copper. Derajat kristalisasi dari katalis W-Cu-HZSM-5 adalah lebih rendah dari katalis HZSM-5 dan W-HZSM-5, hal ini mengakibatkan luas permukaan dan pori-pori katalis tersebut mengecil.



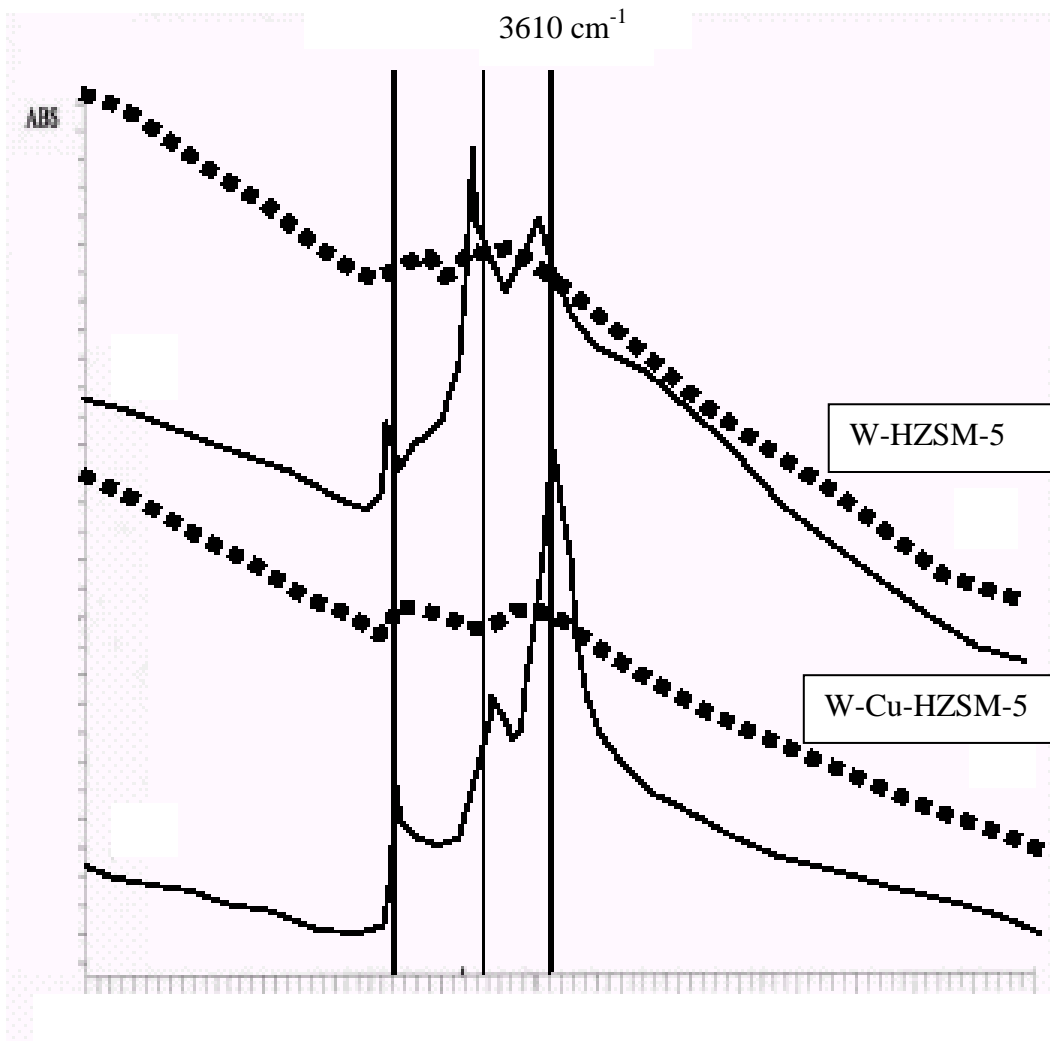
Gambar 5. Difraktogram XRD dari Katalis

Spektrum dari amonia TPD memberikan data intensitas dan konsentrasi dari bagian aktif asam dari permukaan katalis, seperti pada gambar 6. Konsentrasi bagian aktif asam dari loham-HZSM-5 lebih besar dari pada zeolit HZSM-5. Pada spektrum semua katalis menunjukkan adanya puncak pada suhu 250oC dan 430oC, hal ini menunjukkan adanya asam lemah dari bagian Lewis dan asam kuat dari bagian Bronsted. Kecuali pada katalis W-2Cu-HZSM-5 tampak adanya peak pada 400oC. Peak ini menggambarkan adanya asam berkuatan sedang dari bagian Bronsted.



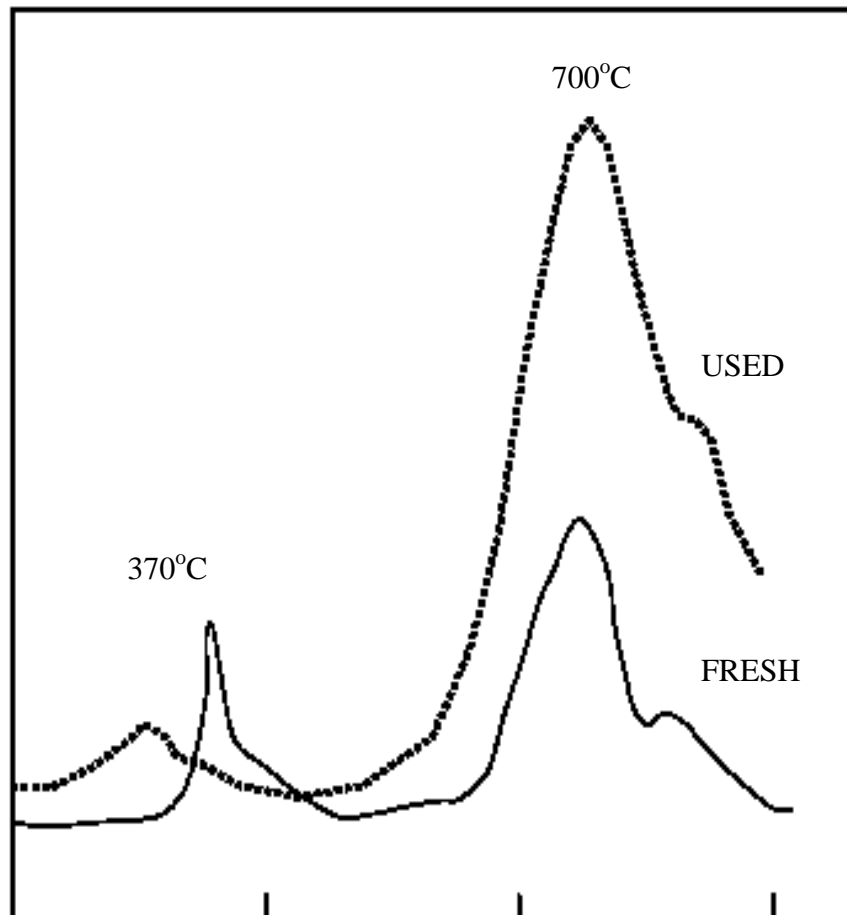
Gambar 6. Spektrum TPD dari Katalis

Hasil analisa menggunakan FTIR menunjukkan bahwa jumlah bagian asam Bronsted dari katalis W-HZSM-5 dan W-Cu-HZSM-5 adalah menurun. Hal ini ditunjukkan pada puncak 3610 cm^{-1} pada gambar 7. Jumlah bilangan asam Bronsted pada HZSM-5, W-HZSM-5 dan W-Cu-HZSM-5 adalah $2,9\text{ }\mu\text{mol/gram}$; $0,5\text{ }\mu\text{mol/gram}$; dan $0,3\text{ }\mu\text{mol/gram}$. Setelah katalis-katalis tersebut dipakai untuk reaksi pada suhu 800°C selama lima jam, terlihat bahwa puncak tersebut hilang. Hal ini menggambarkan bahwa ada perpindahan atom aluminium dari rangka zeolit keluar rangka zeolit.



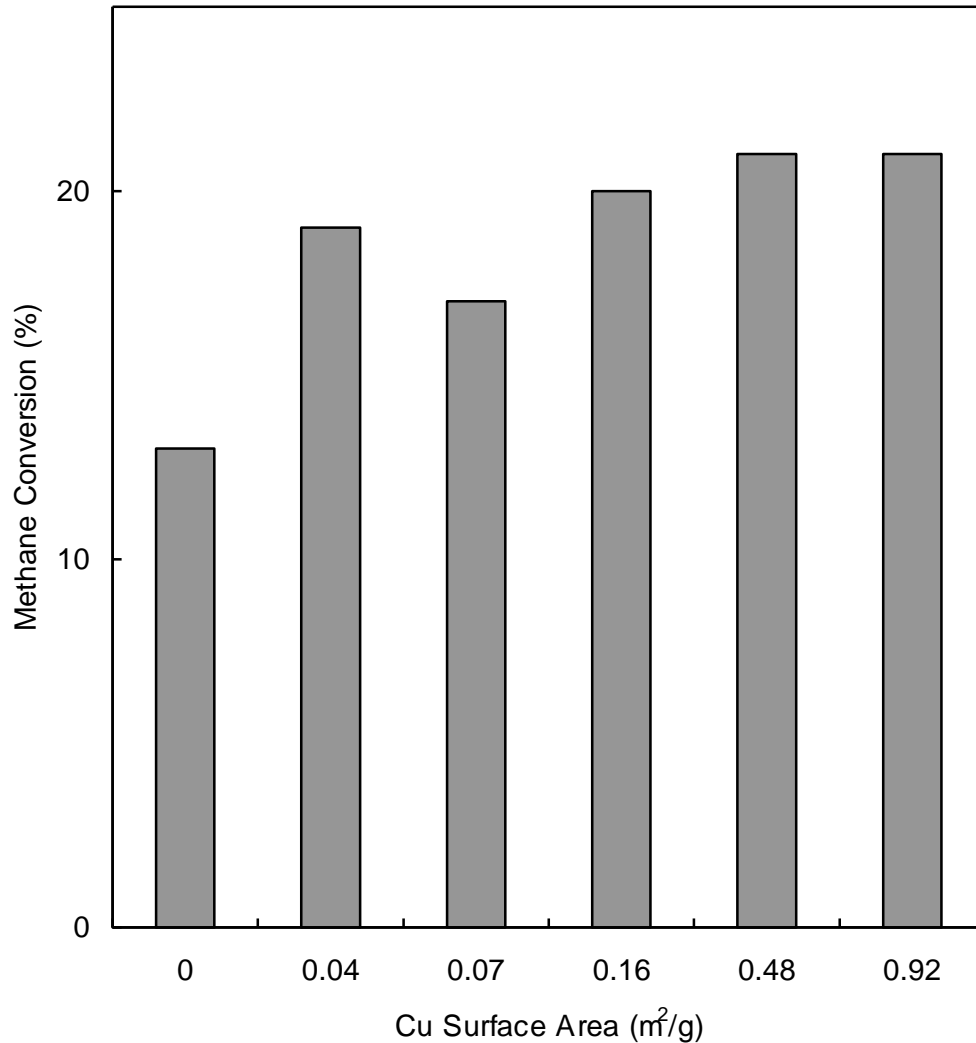
Gambar 7. Spektrum FTIR dari Katalis

Analisa menggunakan Hidrogen TPR menunjukkan dua puncak pada suhu 700°C dan 550°C, seperti disajikan pada gambar 8. Puncak sekitar 700°C memnggambarkan bahwa tungsten (W) pada angka oksidasi W_{6+} menjadi W_{5+} dalam bentuk tetrahedral, sedangkan pada suhu 550°C menggambarkan bahwa tungsten (W) pada angka oksidasi W_{6+} menjadi W_{5+} dalam bentuk oktahedral. Spektra TPR dari W-3Cu-HZSM-5 setelah direaksikan pada suhu 800°C menunjukkan adanya perubahan pada puncak suhu 370°C (Cu oksid) tetapi tidak berubah pada puncak 700°C (W oksid). Hal ini membuktikan bahwa dengan penambahan tungsten (W) meningkatkan kestabilan katalis terhadap waktu reaksi (800°C).



Gambar 8. Spektrum TPR dari katalis W-3Cu-HZSM-5

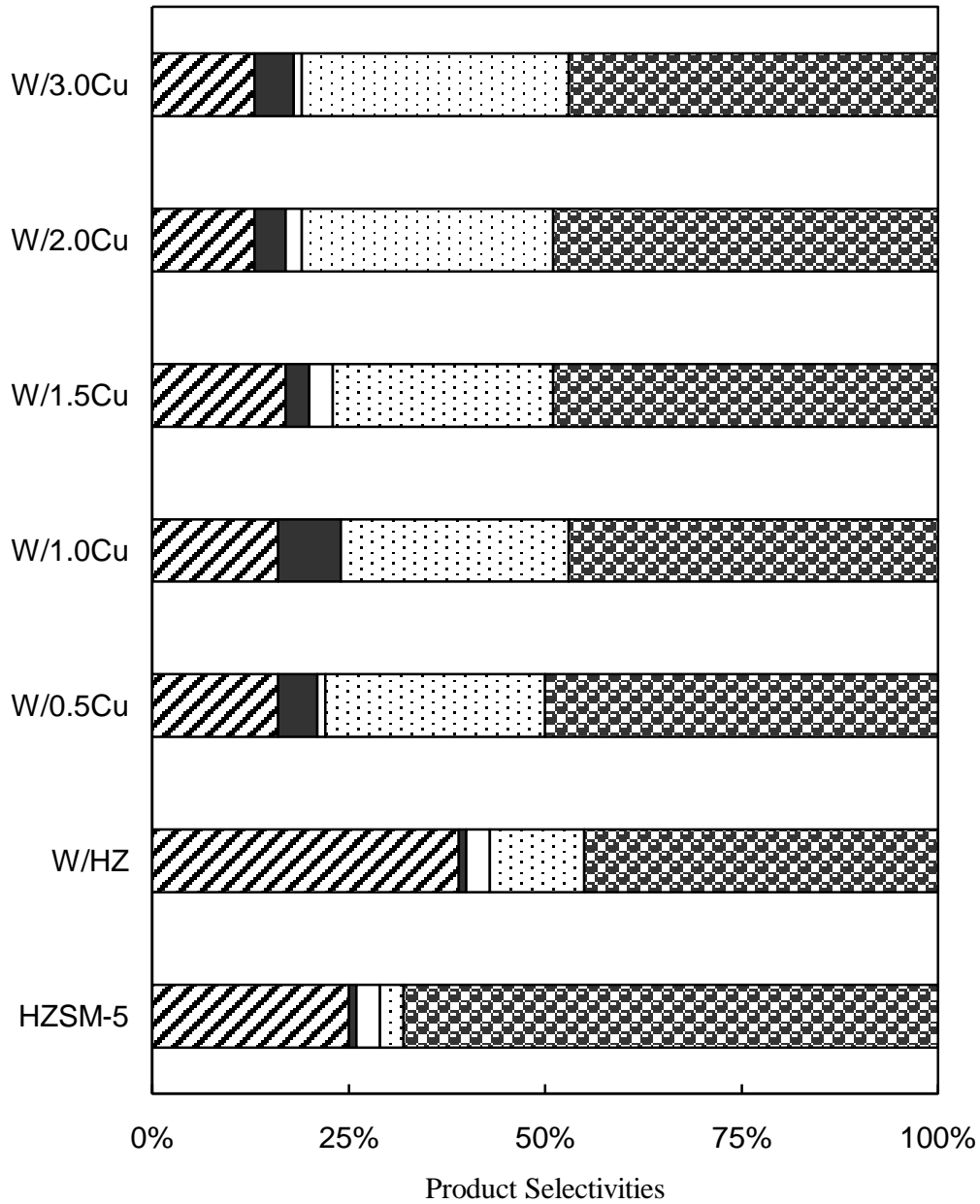
Dari hasil testing katalis, diketahui bahwa dengan meningkatnya kandungan copper dalam katalis maka meningkatkan pula konversi gas metana. Hal ini dapat terlihat pada gambar 9.



Gambar 9. Hubungan antara Cu dan konversi metana

Produk yang terbentuk dari reaksi antara gas metan dengan oksigen memakai katalis HZSM-5, W-HZSM-5, W-CU-HZSM-5 adalah campuran dari C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, CO, CO₂, H₂O, and hidrokarbon cair, seperti disajikan pada

gambar 10. Produk gas CO lebih besar daripada gas CO₂, hal ini menandakan bahwa reaksi yang terjadi adalah partial oksidasi gas metana menjadi CO dan H₂.



Gambar 10. Selektifitas produk distribusi memakai berbagai katalis

▨ carbon monoxide ■ carbon dioxide □ C₂₋₃ hydrocarbons
▤ methane ▦ hydrogen

C_5^+ liquid hydrocarbons water

Selektifitas gas C_2 - C_3 untuk semua katalis adalah sangat rendah (1-2%). Hal ini disebabkan semua katalis memiliki sifat asam tidak terlalu kuat (menengah), sehingga mendorong reaksi oligomerisasi menjadi hidrokarbon cair (C_5^+). Selektifitas hidrokarbon cair C_5^+ dari katalis W-3Cu-HZSM-5 adalah yang terbesar sekitar 34%.

Dari hasil percobaan juga dapat diketahui pengaruh jumlah bagian asam Bronsted terhadap komposisi bahan bakar cair yang dihasilkan. Bahan bakar cair dengan komposisi terbanyak bensin (C_5 - C_{10}) akan terbentuk pada katalis yang jumlah bagian asam Bronstednya rendah, seperti ditabulasikan pada tabel 2. Hasil ini memberikan prediksi bahwa produksi bensin dari gas metan sangat ditentukan dengan jumlah dan kekuatam asam bagian Bronsted.

Tabel 2. Pengaruh N_{BAC} terhadap Komposisi Bahan bakar Cair

Catalyst	No. of Brönsted acid sites (N_{BAC})	Composition of	
		$C_5 - C_{10}$	C_{11}^+
HZSM-5	2.9 $\mu\text{mol/g}$	96 %	4 %
W/HZSM-5	0.5 $\mu\text{mol/g}$	99 %	1 %
W/3.0Cu/HZSM-5	0.3 $\mu\text{mol/g}$	100 %	0

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Penambahan logam copper dan tungsten pada zeolit HZSM-5 menyebabkan derajat kristal, luas permukaan dan volume katalis menurun.
2. Penambahan logam juga mengakibatkan derajat keasaman meningkat, namun jumlah bilangan asam bagian Bronsted menurun.
3. Dengan penambahan tungsten meningkatkan kestabilan suhu katalis yang direaksikan pada suhu 800°C.

4. Yield bahan bakar cair terbanyak yang dihasilkan sekitar 20% dengan menggunakan katalis W-3Cu-HZSM-5

DAFTAR PUSTAKA

- Energy Information Administration. (2000). *World Energy Consumption*. New York: United States Energy Information Administration.
- Han, S., Martenak, D. J., Palermo, R. E., Pearson, J. A. and Walsh, D. E. (1994a). Direct partial oxidation of methane over ZSM-5 catalyst: metals effects on higher hydrocarbon formation. *Journal of Catalysis*. 148: 134-137.
- Han, S., Kaufman, E. A., Martenak, D. J., Palermo, R. E., Pearson, J. A. and Walsh, D. E. (1994b). Direct Partial Oxidation of Methane over ZSM-5 catalyst: Zn-ZSM-5 catalyst studies. *Catalysis Letters*. 29: 27-32.
- Lapszewicz, J. A., Loeh, H. J., Chipperfield, J. R. (1993) The Effect of Catalyst Porosity on Methane Selectivity in the Fischer-Tropsch Reaction. *Journal Chemical Society Chemistry Communication*. 11: 913-914.
- Michael, C. P. (1998). *The Canadian FuelFax*. Canadian Petroleum Products Institute.
- Pierella, L. B., Wang, L. and Anunziata, O.A. (1997). Methane direct conversion to aromatic hydrocarbons at low reaction temperature. *Reaction Kinetics Catalytic Letter*. 60: 101-106.
- Shepelev, S. S. and Ione, K. G. (1983). Preparation of aromatic hydrocarbons from methane in the presence of O₂. *Reaction Kinetic Catalyst Letter*. 23: 323-325.
- Szoke, A. and Solymosi, F. (1996). Selective oxidation of methane to benzene over K₂MoO₄/ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 142:361-374.
- Vasina, T. V., Preobrazhenskii, A. V., Isaev, S. A., Chetina, O. V., Masloboishchikova, O.V. and Bragin, O.V. (1994). Methane aromatization on modified pentasil catalysts in a pulse system. *Kinetics and Catalysis*.35:93-96.
- Vermeiren, W. J. M., Lenotte, I. D. M. L., Martens, J. A. and Jacobs, P. A. (1989). Zeolite-based catalysts in the oxidative coupling of methane into higher

hydrocarbons. In. Imarisio, G., Frias, M., Bemtgen, J.M. *Hydrocarbons Source of Energy*. London: Graham & Trotman. 451-460.