



## Catalytic Conversion Liquid Ethanol to Diethyl Ether Using CuO-ZnO/ $\gamma$ -Alumina Catalysts in Batch Reactor

Achmad Chumaidi<sup>1\*</sup>, Dwina Moentamaria<sup>2</sup>, Nanik Hendrawati<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Chemical Engineering Department, Politeknik Negeri Malang, Program Studi Diploma 4 Teknologi Kimia  
Industri, Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang

\*E-mail : [achmad.chumaidi@yahoo.com](mailto:achmad.chumaidi@yahoo.com)

### Abstract

*Diethyl Ether is a clear flammable liquid, has a unique odor, has low boiling point (38 C), has low solubility in the water, able to be used as solvent for various organic material and an alternate for fuel. Diethyl Ether can be produced by dehydration reaction of ethanol with sulfuric acid as a catalyst. However, the use of sulfuric acid as a catalyst has a weakness. The weakness is the difficulty to separate the product and the catalyst. That weakness can be solved by the use of solid catalysts. The solid catalysts are CuO, ZnO and gamma alumina that mixed together. This experiment uses absolute ethanol as feed. This experiment will find the relation between the time and pressure operation with % conversion and % yield. The fixed variables are the temperature (45 C), the mass of catalyst (10 gram) and the volume (400 mL). The product is analyzed by Gas Chromatography (GC). The result from the experiment is the the higher pressure operation the lower % conversion and % yield. It is caused the higher pressure operation, the more difficult dehydration reaction occurred. Meanwhile, the longer time the higher % conversion and % yield at 2 and 2,5 bar. This increase is caused by the longer time, the more ethanol reacted. In other hand, there is a decreasing of % conversion and % yield at 3 and 3,5 bar. The decreasing occur after 30 minutes (3 bar) and 20 minutes (3,5 bar). The decreasing is caused by the high of the pressure operation. The best operation condition from this experiment is at 2 bar and 40 minutes with 18,4 % conversion and % yield.*

**Keywords :** Diethyl Ether, Dehydration, Catalysts, Batch Reactor

### Pendahuluan

Biomassa merupakan sumber bahan baku energi terbarukan yang sangat berpotensi menggantikan bahan baku fosil. Penggunaan biomassa sebagai sumber energi merupakan sumber energi bersih tanpa CO<sub>2</sub> sehingga tidak berkontribusi pada peningkatan emisi gas rumah kaca. Perkembangan yang sangat menarik saat ini, belum ditemukan sintesa dietil eter bersumber dari biomassa secara pirolisis dengan katalis heterogen. Fenomena yang terbaru dietil eter dari bahan baku biomassa tidak mengandung unsur emisi gas buang (NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub> dan SO<sub>x</sub>). Penemuan terbaru, dietil eter dapat dijadikan bahan additive biosolar yang dapat meningkatkan titik nyala bahan bakar diesel dan menaikkan angka cetane. Dietil eter (DEE) merupakan unsur bahan bakar diesel alternatif yang bersih dan ekonomis yang dapat mendukung kesuksesan biodiesel dari bahan nabati. Dietil eter yang akan dihasilkan dalam penelitian ini dibuat dari bahan baku etanol dari biomass yaitu hasil fermentasi limbah tetes. Produk limbah tetes dari tebu merupakan produk biomass primer yang sangat layak dijadikan etanol sebagai bahan baku dietil eter selanjutnya diolah menjadi bahan bakar additive diesel.

Tujuan jangka panjang penelitian ini terpenuhinya pasokan energi non fosil dalam negeri dengan mengurangi ekspor secara bertahap dan melakukan diversifikasi energi dengan dengan memaksimalkan bahan baku energy dan sumber daya energi yang ada di dalam negeri. Target khusus penelitian ini terwujudnya kebijakan energi nasional untuk menuju ketahanan dan kemandirian energi guna mendukung pembangunan energi nasional secara berkelanjutan. Dietil eter adalah salah satu biofuel yang banyak diteliti dan diproduksi karena dianggap mampu mengurangi ketergantungan akan penggunaan bahan bakar fosil dan bersifat terbarukan. Akan tetapi, sifat terbarukan dari dietil eter saat ini menjadi polemik karena pada proses pembuatannya menggunakan etanol yang merupakan bahan kimia yang tidak terbarukan. Selain biodiesel, bioetanol dianggap sebagai biofuel yang cukup menjanjikan akan tetapi, penggunaan etanol sebagai bahan bakar diesel sudah mulai ditinggalkan karena beberapa faktor seperti laju penguapan yang tinggi dan kualitas penyalaan yang rendah. Etanol dapat dengan mudah dikonversi melalui reaksi dehidrasi menjadi dietil eter yang dianggap sebagai sumber bahan bakar alternatif untuk mesin diesel. Dietil eter dapat dijadikan bahan bakar untuk mesin diesel karena memiliki angka cetan yang tinggi





yaitu dapat mencapai lebih dari 125 Selain itu, dietil eter juga bersifat terbarukan karena bahan baku yang digunakan adalah etanol yang dapat dihasilkan dari proses fermentasi biomassa.

Penggunaan biomassa sebagai sumber etanol secara tidak langsung berperan dalam upaya pengurangan emisi gas karbon dioksida. Hal ini dikarenakan terjadinya siklus tertutup dari gas karbon dioksida, sehingga tidak terjadi penambahan jumlah gas CO<sub>2</sub> di lingkungan. Selain itu, bahan bakar yang dihasilkan dari konversi biomassa mengandung kadar sulfur yang sangat rendah sehingga hasil pembakaran bahan bakar tersebut relatif aman bagi lingkungan. (Chumaidi 2015) menggabungkan kedua model diatas kinetik reaksi seri biogas menjadi biometanol orde satu menggunakan katalis logam oksida secara non pirolisis. Konversi yang dicapai rute reaksi ini mencapai 55 %, Penemuan model ini perlu dikembangkan dengan model reaksi berbasis nanokatalis. Katalis silika alumina tidak mengalami desrtuktif selama reaksi berlangsung dan produk inert menjadi berkurang. (Chumaidi 2016) memodelkan reaksi seri biogas menjadi biogasoline dengan katalis ZnO/SiO<sub>2</sub> merupakan gejala awal hasil DEE dengan yield yang rendah 5 %, pola peningkatan konversi dapat didekati dengan mengubah paradigma katalis homogeny menjadi katalis heterogen. Proses reaktif destilasi merupakan proses dimana reaktan direaksikan dan komponen-komponen hasil langsung dipisahkan. Dengan proses reaktif destilasi dapat menghemat biaya investasi dan memperoleh kemurnian produk yang lebih tinggi. Beberapa senyawa yang selama ini sudah diproduksi dengan proses reaktif. destilasi dan memberikan keuntungan yang cukup besar adalah Metil asetat dan Metyl Tertier Butyl Ether (MTBE) (Taylor, 2010). Dalam proses pembuatan dietil eter dari etanol dengan katalis asam sulfat, menghasilkan senyawa dietil eter, etanosulfat. Senyawa dietil eter mempunyai titik didih yang sangat rendah dibandingkan komponen yang ada di dalamnya. Dengan demikian memungkinkan untuk membuat dietil eter dengan proses reaktif distilasi. (Widayat 2005) telah melakukan penelitian pembuatan dietil eter dengan menggunakan proses reaktif distilasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses reaktif distilasi dapat digunakan untuk pembuatan senyawa dietil eter, yang ditunjukkan pada produk atas yang sebagian besar merupakan senyawa dietil eter. Dalam penelitian ini, dilakukan proses optimasi pada pembuatan senyawa dietil eter dengan proses reaktif distilasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengoptimasi proses pembuatan dietil eter dari etanol teknis dan asam sulfat dengan proses reaktif distilasi secara batch. Salah satu energi alternatif yang saat ini dikembangkan yaitu etanol karena sifatnya yang dapat diperbarui dan emisi akibat karbon monoksida rendah (Bryden, 2002). Namun ada beberapa kelemahan etanol sebagai bahan bakar yaitu ketersediaan etanol sebagai bahan bakar masih dibatasi, nilai kalor volumetrik, dan tekanan uap Reid lebih kecil dibandingkan dengan bensin sehingga menyebabkan kesulitan dalam pengapian pada cuaca dingin dan penyalaan awalnya (Jain, J. R. and Pillai C. N. 2007). memperoleh etanol dengan konsentrasi tinggi, diperlukan proses pemisahan dengan energi yang besar. Hal ini dikarenakan sifat etanol dan air yang membentuk larutan azeotrop pada tekanan atmosferik dan temperatur 78°C dengan titik azeotrop 95% (Kosaric, dkk, 2009). Proses produksi Dietil eter secara langsung yang paling banyak di dunia adalah sulfuric acid atau proses Barbet. Konversi Dietil eter yang dihasilkan sebesar 94-94% (Ullman, 2007).

Kelemahan dari proses ini adalah pemisahan katalis masih sulit dan mahal serta katalis bersifat korosif sehingga membutuhkan investasi peralatan cukup mahal. Maka dari itu, penelitian ini dilakukan untuk mengatasi kelemahan tersebut dengan cara mengembangkan katalis heterogen, Katalis yang dapat digunakan dalam proses dehidrasi selain alumina adalah MgO serta Silika Alumina dan WO<sub>3</sub> (Thomas 2011). Selain itu Golay (2012) juga telah melakukan penelitian proses dehidrasi etanol dengan menggunakan katalis alumina yang dimodifikasi dengan Mg<sup>2+</sup>. Haber, dkk (2002) menggunakan katalis garam kalium dan perak dari asam tungstophosporic (HPW) yaitu K<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> dan Ag<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Penelitian lain dilakukan oleh (Zaki 2005) dengan menggunakan katalis campuran dari logam oksida yang mengandung besi dan mangan oksida dengan alumina dan/tanpa silika gel.

## Metode penelitian

### Metode penelitian dilaksanakan beberapa tahap :

**Distilasi fraksinasi** Memurnikan campuran etanol produk biomass dengan distilasi fraksinasi pada suhu 79°C dengan peralatan distilasi kontinyu berkapasitas 250 liter sampai menghasilkan etanol berkadar 96 %.

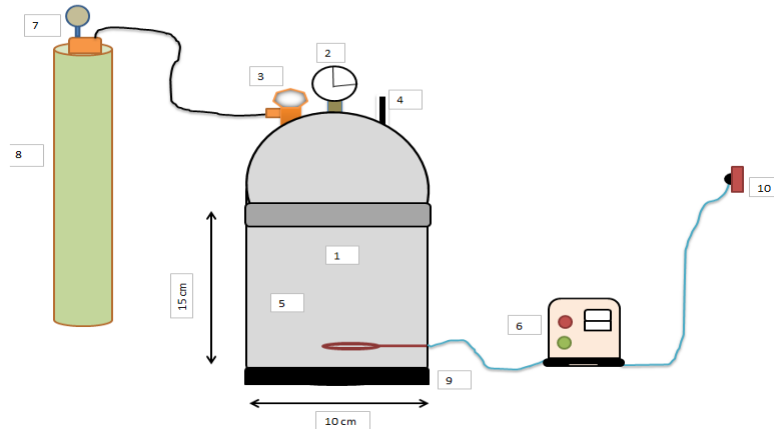
**Sintesa katalis** Pure ZnO, Pure CuOP, Pure  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mencampur semua bahan dengan perbandingan 1:1:1 dalam mixer diaduk sampai homogen, diproses preparasi pada suhu 400°C selama 4 jam, kemudian diimpregnasi pada suhu 600°C selama 12 jam dan dikalsinasi pada suhu 800°C selama 24 jam kemudian didinginkan sampai suhu kamar dan dibuat granul dengan diameter 2 mm dengan jalan mem "press" sampai tekanan 2 bar

**Uji katalis** menguji karakteristik katalis dengan XRD, BET dan SEM

**Uji reaksi etanol menjadi DEE** fase cair dalam reactor batch pirolisis bertekanan Etanol

Katalis CuO-ZnO-SiO<sub>2</sub>/ $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Memasukkan etanol 96 % sebanyak 1,75 liter dengan berat katalis 25 gram, reactor dialiri gas N<sub>2</sub> sampai mencapai tekanan 2 bar kemudian reaktor ditutup dan dipanaskan sampai suhu 60°C selama 45 menit. Analisa produk reaksi dianalisa dengan GC shimadzu dengan kolom isian polar dengan detektor TCD.





Gambar Desain Alat Reaktor *Batch*

Keterangan :

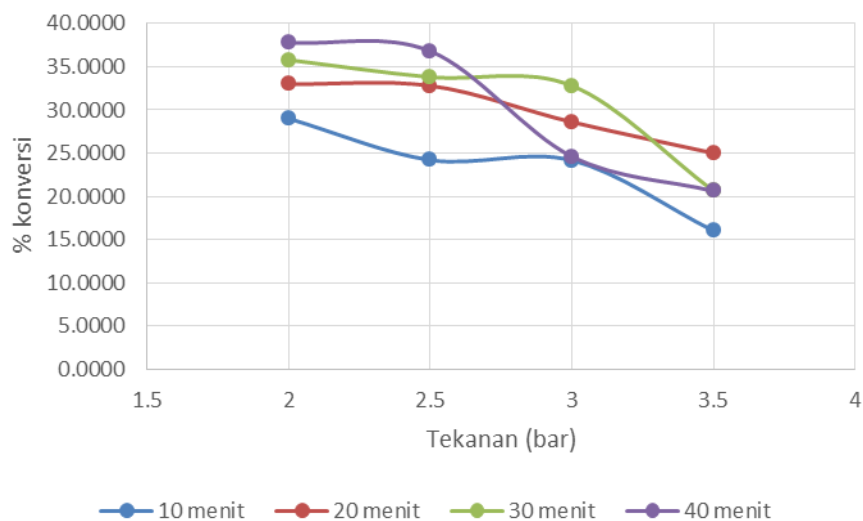
- 1 = Reaktor
- 2 = *Pressure*
- 3 = valve aliran N<sub>2</sub>
- 4 = *Safety valve*
- 5 = *Heater*
- 6 = *Control suhu*
- 7 = Regulator
- 8 = Tabung N<sub>2</sub>
- 9 = *Stirrer*
- 10 = Sumber Listrik

## Hasil dan Pembahasan

### Hasil karakteristik katalis

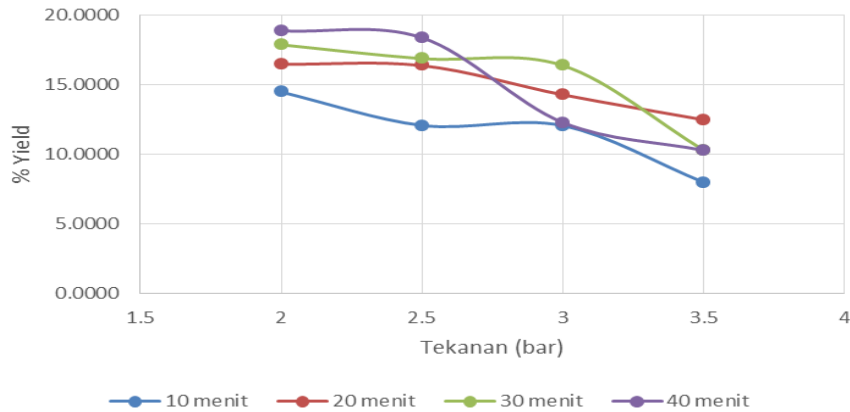
Type of catalyst	Surface area (g/m <sup>2</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Diameter (μm)
CuO-ZnO/γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 : 1 : 1)	75,3	0,34	23,1

Pembahasan dehidrasi etanol menjadi dietil eter mengkaji kebaruan dengan mengubah bahan baku yang tak terbarukan menjadi bahan baku terbarukan, yaitu mengalihkan sumber bahan baku etanol yang berasal dari sumber fosil menjadi etanol dari nabati (biomass). Kebaruan lain yang terkait dengan proses ini mengubah katalis fase cair menjadi katalis fase padat atau dikenal dengan katalis heterogen.



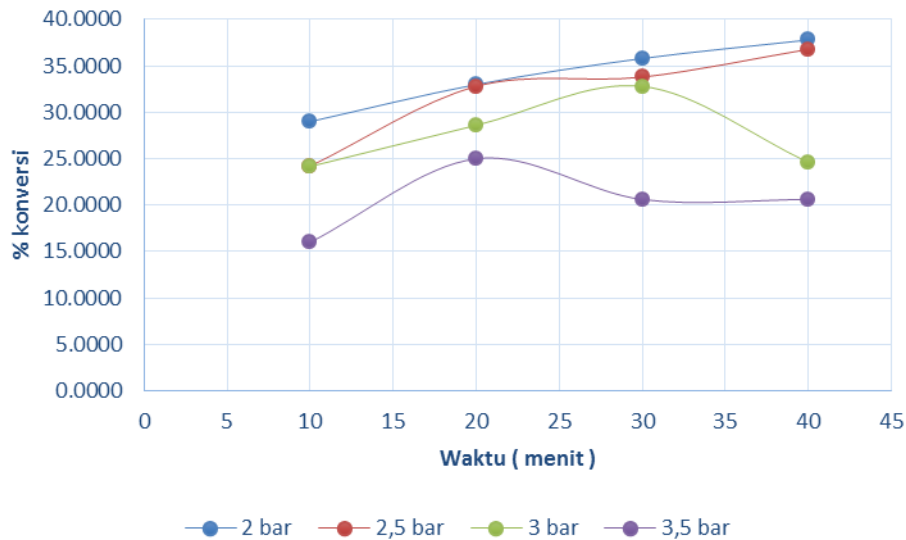
Gambar 1. % Konversi Etanol vs Tekanan

Pada gambar 1 terlihat bahwa semakin tinggi tekanan maka semakin rendah konversi yang dihasilkan. Karena pada tekanan yang tinggi, titik didih etanol semakin tinggi, sehingga menyebabkan titik didih etanol menjadi lebih tinggi. Sehingga dengan titik didih etanol yang lebih tinggi, akan diperlukan suhu yang lebih tinggi agar reaksi dehidrasi etanol bisa terjadi. Semakin tinggi suhu operasi sampai batas tertentu maka semakin tinggi konversi yang dihasilkan. (James, Norris, 1992)



**Gambar 2.** %Yield Dietil Eter vs Tekanan

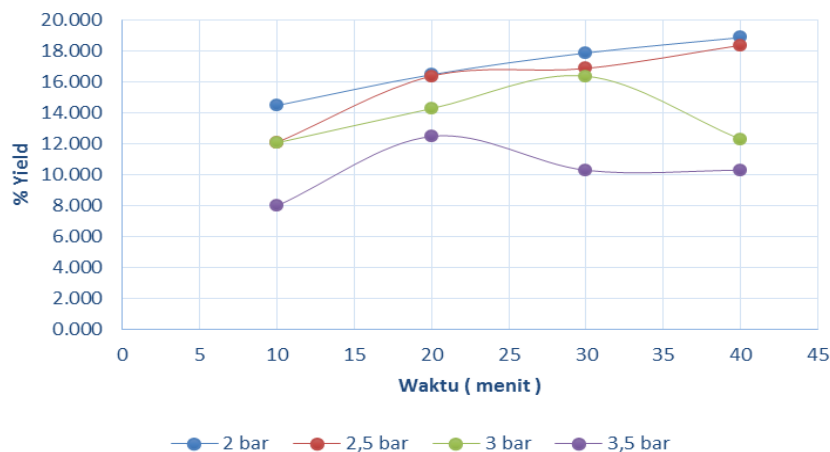
Dari pada gambar 2 data yang dihasilkan terlihat bahwa semakin tinggi tekanan operasi, semakin kecil yield yang dihasilkan. Nilai yield ini sama dengan nilai konversi. Hal ini disebabkan karena mol etanol yang bereaksi sama dengan total mol produk (mol DEE + mol H<sub>2</sub>O). Yield sendiri didefinisikan sebagai mol produk yang terbentuk (mol DEE + mol H<sub>2</sub>O) dibanding dengan mol etanol mula-mula, sedangkan konversi adalah mol etanol yang bereaksi dibandingkan dengan mol etanol mula-mula. Konversi parsial etanol menjadi dietil eter telah dipelajari dengan tujuan meningkatkan volatilitas etanol agar dapat digunakan sebagai bahan bakar mesin bensin meskipun pada kondisi *cold start* (Kito-Borsa, dkk, 2004).



**Gambar 3.** Konversi Etanol vs Waktu

Pada gambar 3 semakin lama waktu operasi, semakin besar konversi yang dihasilkan. Pada Tekanan 2 bar dan 2,5 bar kenaikan konversi berbanding lurus dengan semakin lamanya waktu operasi. Kenaikan ini disebabkan karena semakin lama waktu operasi akan semakin besar etanol yang bereaksi. Pada tekanan 2 bar dan 2,5 bar ini masih belum diketahui sampai kapan reaksi akan terus terjadi karena grafiknya terus menanjak. Pada tekanan 3 bar terjadi penurunan nilai konversi pada setelah menit ke 30. Penurunan ini disebabkan karena pada tekanan yang terlalu tinggi akan menyebabkan reaksi dehidrasi semakin sulit terjadi. Selain itu penurunan bisa juga terjadi karena katalis menggumpal, sehingga menurunkan luas permukaan katalis yang menyebabkan luas kontak sisi aktif katalis akan berkurang. Pada tekanan 3,5 bar, penurunan konversi sudah terjadi setelah menit ke 20. Hal ini semakin

menunjukkan bahwa reaksi dehidrasi semakin sulit terjadi pada tekanan 3,5 bar. Hal ini benar adanya bahwa semakin rendah temperatur semakin rendah pula konversi dan juga yield dietil eter yang dihasilkan. (James, Norris, 1992)



Gambar 4. % Yield Dietil Eter vs Waktu

Dari data yang dihasilkan menunjukkan hubungan antara yield vs waktu operasi. Grafik yang dihasilkan pun sama dengan grafik antara konversi vs waktu operasi karena nilai yield dan konversi ini sama, seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya. Nilai yield yang besar tidak menjamin bahwa suatu reaksi berjalan lebih baik, karena yield merupakan gabungan antara produk yang diinginkan dan produk yang tidak diinginkan. Dari data keempat grafik diatas jika ambil kondisi operasi terbaik adalah pada tekanan 2 bar dan waktu operasi 40 menit. Akan tetapi masih dimungkinkan kondisi operasi yang lebih baik lagi melihat grafik pada tekanan 2 bar masih terus mengalami kenaikan.

### Kesimpulan

- Semakin besar tekanan, semakin kecil yield dan konversi yang dihasilkan
- Semakin lama waktu, konversi dan yield cenderung semakin besar kecuali pada tekanan 3 dan 3,5 bar yang terdapat penurunan nilai konversi dan yield pada menit ke 40 dan 30
- Kondisi operasi terbaik berdasarkan praktikum ini adalah pada tekanan 2 bar dan waktu operasi 40 menit

### Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Kemenristekdikti yang telah membiayai penelitian ini melalui skema penelitian terapan unggulan perguruan tinggi (PTUPT) tahun anggaran 2018.

### Daftar Pustaka

- Bryden, K. et al (2012), "Modelling Thermallyytic of Wood", *Biomass and Bioenergi*, 22, 41-53.
- Chumaidi A. (2015) "Parallel reaction kinetic modelling of biogas to biomethanol with ZnO/SiO<sub>2</sub> nanoparticles International Journal of Engineering Research and Development (IJERD) e-ISSN: 2278-0675, p-ISSN: 2278-8004
- Chumaidi A. (2015) "Pengembangan model kinetic reaksi biogas menjadi biometanol berbasis CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Seminar Nasional "Sustainable Energy and Mineral Processing for National Competitiveness" 12-13 Oktober 2015 UGM Yogyakarta hal 172.
- Chuamdi A. (2016) Dehidrasi methanol menjadi DME dengan katalis CuO-ZnO/alumina Seminar SENTIA 2016
- Golay (2009), *Prosess Studies on the Conversion of Methanol to Gasoline*, Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.,17, 255-260.
- Jain, J. R. and Pillai C. N. 2007. Catalytic Dehydration of Alcohols over Alumina – Mechanism of Ether Formation. *Journal of Catalyst*. Volume 9 (322- 330). Department of Chemistry. Indian Institute of Technology. India.
- Kosaric, dkk, 2009., *Maintanance and Operation of the U.S. DOE Alternative Fuel Center*, Southwest Research Institute, San Antonio.
- Nicolas V. 2016 "Diethyl ether pyrolysis study in a jet-stirred reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* Volume 121, September 2016, Pages 173–176
- (Ullman, 2007)., *Proses Produksi Dietil Eter dengan Dehidrasi Etanol pada Fase Cair*, Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro, Semarang.



- (Thomas 2011)., *Kinetic Study on Methanol Dehydration to Dimethyl Ether Applying Clinoptilolite Zeolite as the Reaction Catalyst*, *J.Mex.Chem.Soc.*, 53(4), 233-238.
- (Widayat, dan A.H. Jestyssa., 2010) "Optimasi Proses Aktivasi Katalis Zeolit Alam Dengan Uji Proses Dehidrasi Etanol" *Seminar Rekayasa Kimia*, Universitas Diponegoro, Semarang.
- (Zaki 2005)., "Dehidrasi Etanol Menjadi Etilen", *Tesis*, Fakultas Pasca Sarjana, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.





## Lembar Tanya Jawab

**Moderator** : Didi Dwi Anggoro (Universitas Diponegoro)  
**Notulen** : Alfiena Intan Zahirah (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Tedi Hudaya (Universitas Katolik Parahiyangan)  
Pertanyaan : Berapa persentase kandungan *diethyl ether* setiap liternya? Apa hubungan titik Nyala dengan pembakaran?  
Jawaban : Belum diketahui, tetapi sangat kecil. Titik nyala yang lebih besar mengakibatkan pembakaran yang lebih sempurna.
2. Penanya : Didi Dwi Anggoro (Universitas Diponegoro)  
Pertanyaan : Apa alasan pemilihan CuO-ZnO/Y-alumina? Bagaimana hubungan antara waktu dan tekanan?  
Jawaban : Karena pada perbandingan 1:1 sudah cukup untuk mengkonversi *ethanol* menjadi *diethyl ether*. Waktu naik dan tekanan turun, berdasarkan penelitian pendahuluan tekanan sangat berpengaruh.

