

DEHIDRASI METANOL MENJADI DIMETIL ETER DENGAN MEMODIFIKASI KATALIS CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃

Achmad Chumaidi¹, Dwina Moentamaria², Anggit Murdani³

^{1,2} Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang

³ Jurusan Teknik Mesin Politeknik Negeri Malang

¹achmad.chumaidi@yahoo.com, ²dwina_mnt@yahoo.com, ³anggitmurdani@yahoo.com

Abstrak

Pemanfaatan LPG sebagai bahan bakar sektor industri dan rumah tangga tidak hanya disoroti dari sisi keterbatasan cadangannya, namun juga menimbulkan emisi gas buang (CO₂, NO_x, dan SO_x) yang berdampak buruk bagi lingkungan. Dalam beberapa waktu belakangan, seiring dengan perubahan iklim global, penggunaan bahan bakar kian menjadi perhatian serius. Upaya pengembangan bahan bakar alternatif sebagai pengganti LPG menjadi tuntutan yang semakin menguat dan pertimbangan untuk menjadikan bahan bakar alternatif baru. Saat ini DME sedang diproyeksikan sebagai salah satu sumber bahan bakar alternatif LPG ramah lingkungan yang dapat dihasilkan dari metanol berbagai sumber daya energi. Penelitian ini mempunyai tujuan yaitu mempersiapkan arah dan tahapan pencapaian produk DME dengan mempertimbangkan perkembangan teknologi dalam pemanfaatan sumber energi nasional yang terbarukan dan berkelanjutan serta terwujudnya peran teknologi dan infrastruktur energi guna mendukung bisnis energi. Metode yang digunakan meliputi preparasi katalis dengan mengkaraktir katalis CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ dengan komposisi 1 : 1 : 1, uji coba reaksi methanol menjadi dimetil eter dilakukan dalam reaktor alir pipa pada suhu 250 – 375°C dengan tekana 2,5 psig, Hasil uji aktivitas katalis terbaik menunjukkan konversi metanol sebesar 82% suhu 275°C, selektivitas dimetil eter sebesar 80% suhu 275°C, dan yield dimetil eter sebesar 84% pada suhu 275°C dan WHSV 20 menit⁻¹ pada suhu 325°C

Kata kata kunci : dimetil eter, katalis, reaktor, WHSV.

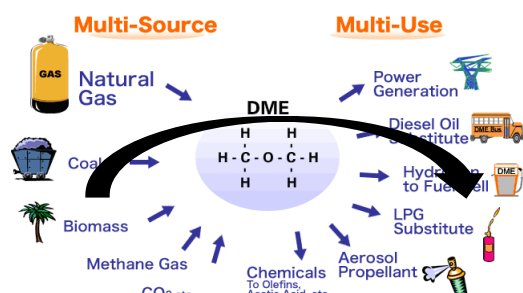
1. Pendahuluan

Bahan bakar gas masih dominan sebagai bahan bakar yang digunakan masyarakat dalam berbagai sektor, di mana masa mendatang kebutuhan masyarakat dipastikan mengalami peningkatan seiring kemajuan industri. Namun di sisi lain, bahan bakar gas merupakan bahan bakar tak terbarukan yang dapat menyebabkan permasalahan tertentu apabila suatu saat nanti cadangan minyak dunia telah habis. Pemanfaatan bahan bakar gas sebagai bahan bakar sektor industri, transportasi, dan rumah tangga tidak hanya disoroti dari sisi keterbatasan cadangannya, namun juga menimbulkan emisi gas buang (CO₂, NO_x, dan SO_x) yang berdampak buruk bagi lingkungan. Dalam beberapa waktu belakangan, seiring dengan perubahan iklim global, penggunaan bahan bakar gas semakin menjadi perhatian serius. Upaya pengembangan bahan bakar alternatif sebagai pengganti BBG yang tak terbarukan menjadi tuntutan yang semakin menguat, di mana pertimbangan untuk menjadikan bahan bakar alternatif baru, adalah bahan bakar yang memiliki dampak terhadap masyarakat, antara lain dampak gas rumah kaca yang dihasilkan, jumlah cadangan, kesesuaian penggunaan pada sektor transportasi, kemudahan penggunaan pada berbagai sektor, infrastruktur, ketersediaan, ekonomis, dan aman.

Salah satu bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan yang akan dikembangkan adalah dimetil eter (DME). Dimetil eter merupakan salah satu produk kimia yang berguna sebagai bahan bakar alternatif pengganti energi fosil. Dimetil eter tergolong bahan alternatif yang dapat diperbaharui dan dapat digunakan untuk mesin diesel serta untuk kompor gas sebagai bahan bakar rumah tangga yang bersifat multi source (banyak sumber) dan multi use (banyak manfaat). Dimetil eter memiliki monostruktur kimia yang sederhana (CH₃-O-CH₃), berbentuk gas pada *ambient temperature* (suhu lingkungan) dan dapat dicairkan seperti halnya *Liquefied Petroleum Gas* (LPG) sehingga infrastruktur untuk LPG dapat juga digunakan untuk dimetil eter. Dimetil eter juga dapat digunakan sebagai *aerosol propellant* untuk menggantikan *chloroflouro carbon* yang diketahui dapat merusak lapisan ozon di atmosfer. Dimetil eter adalah bahan bakar *multi-source* (dapat didapatkan dari banyak sumber), diantaranya dari gas alam, *fuel oil*, batubara, limbah plastik, limbah kertas, limbah pabrik gula, dan biomassa. Saat ini, dimetil eter diproduksi dari gas alam melalui reaksi dehidrasi metanol. Namun, gas alam merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui, sehingga akhir-akhir ini muncul alternatif bahan baku lain yang bersifat diperbaharui salah satunya adalah biomassa.

Salah satu bahan bakar gas yang sering digunakan di Indonesia adalah *Liquefied Petroleum Gas* (LPG) yang permintaannya semakin meningkat dan ketersediaannya sangat terbatas. Bahan bakar alternatif yang layak dan logis dipertimbangkan sebagai pengganti LPG adalah DME. Sekarang ini DME sedang diproyeksikan untuk dijadikan salah satu sumber bahan bakar alternative ramah lingkungan yang nantinya akan menggantikan LPG, LNG, dan bahan bakar diesel. Kemiripan LPG dan DME adalah DME memiliki mono struktur kimia yang sederhana ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$) berbentuk gas pada ambient temperature (suhu lingkungan) dan dapat sehingga infrastruktur untuk LPG dapat digunakan juga untuk DME. Bahan bakar ini adalah bahan bakar yang multi source (banyak sumber), dapat diproduksi dari berbagai bahan baku diantaranya *natural gas*, *fuel oil*, batubara, limbah plastik, limbah kertas, limbah pabrik gula atau *biomass*. Selain itu DME memiliki sifat yang hampir sama dengan LPG sehingga dapat menjadi energi alternatif pengganti LPG. Di samping itu DME adalah gas yang dapat terbarukan (renewable), tidak beracun, ramah lingkungan, dan harga enthalpinya hampir sama

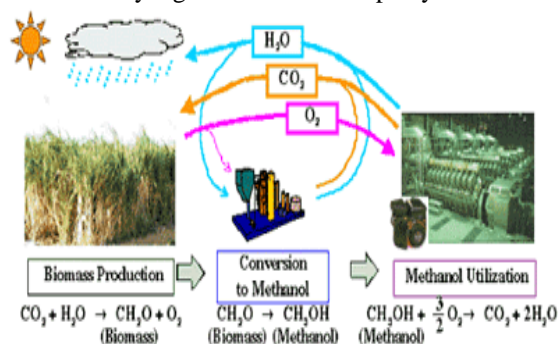
Ditinjau dari perbandingan harga bahan bakar, DME masih kompetitif dibandingkan LPG maupun bahan bakar diesel. Pada basis kesetaraan energi, biaya produksi DME lebih rendah daripada diesel. Pada akhir penelitian ini diharapkan dapat mempercepat pertumbuhan inovasi teknologi yang bernilai komersial tinggi dalam rangka memperkuat daya saing teknologi dan industri dalam negeri, sekaligus meningkatkan ketahanan energi nasional sekaligus menyusun langkah strategis dalam penerapan hasil penelitian dalam pemanfaatan DME sebagai bahan bakar alternatif pengganti 88M sebagai masukan bagi penentu kebijakan dan solusi nyata bagi pengguna. DME energi masa depan dan energi Bersih abad 21, DME adalah bahan bakar baru yang sangat bersih untuk titik yang tidak memancarkan pollution matter dan SO_x melalui pembakaran, dan mengurangi emisi NO_x dan CO_2 , karena tidak mengandung sulfur dan juga tidak memiliki hubungan langsung karbon struktur kimianya ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$) yang ditunjukkan dalam mapping DME sebagai berikut :



Gambar 1 Sumber biomass multi guna

Selain itu, DME disebut 'Multi-source, multi-penggunaan energi', karena bisa dihasilkan dari berbagai bahan baku seperti gas alam, batu bara,

biomassa dll, dan memiliki berbagai aplikasi seperti pengganti LPG, Diesel pengganti, untuk pembangkit tenaga listrik, bahan bakar untuk sel bahan bakar, bahan baku petrokimia, dll. Energi terbarukan sedang menjadi bahan yang tak terelakan saat ini, diawali dari adanya kelangkaan bahan bakar yang tak terbarukan atau berasal dari fosil yang semakin menipis keberadaannya, dunia perlu memiliki beberapa alternatif sebelum kelangkaan bahan bakar tak terbarukan mulai terjadi. Dimetil eter merupakan salah satu senyawa yang dapat menjadi alternatif bahan bakar baru yang terbarukan saat ini. DME siap sebagai sumber energi terbarukan dan layak menggantikan elpiji karena sumber energi ini dapat dihasilkan dari sumber energi terbarukan biomassa karena ketersediaannya sangat melimpah hal ini dapat memenuhi kebutuhan bahan baku. Keistimewaan dari DME sebagai bahan bakar adalah proses sintesisnya yang dapat dimulai dari sumber-sumber bahan baku yang selama ini melimpah yaitu biomassa



Gambar 2 Penggunaan energi biomass dan resirkulasi bahan

Dimetil eter merupakan senyawa kimia dengan formula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, berbentuk gas yang dapat dicairkan. Dalam wujud cair, dimetil eter menjadi lebih mudah dan aman untuk dipindahkan. Dimetil eter disintesis dari metanol yang dapat diproduksi dari bahan baku biomassa. Dimetil eter termasuk bahan bakar ramah terhadap lingkungan, karena senyawa kimianya sudah bersih dari unsur sulfur dan nitrogen, sehingga emisinya lebih rendah dan tidak bersifat korosif.

Di-methyl ether (DME) adalah senyawa ether paling sederhana dengan rumus kimia CH_3OCH_3 dikenal sebagai pelarut organik dan media ekstraksi dalam bentuk cairan *aerosol* yang tak berwarna untuk keperluan industri *propellant*. DME sebagai *propellant* banyak digunakan sebagai salah satu bahan pendorong dalam industri parfum, obat pembasmi nyamuk, *personal care* (*hair sprays*, *foams*, *shaving cream*, *antiperspirants*), *colognes*, *room air fresheners*, bahan pendingin makanan, industri *coating*, *paints* dan *finishes* maupun otomotif. Pada kondisi suhu lingkungan dan tekanan atmosfer berwujud gas tak berwarna yang mempunyai sifat menyerupai propana (C_3H_8) dan LPG. Sedangkan pada kondisi suhu ambient dengan tekanan 6 atm atau pada tekanan atmosfer dengan suhu -25°C berwujud cairan tidak berwarna yang dapat diangkut dan disimpan dalam tangki pada

suhu rendah seperti LPG. DME sangat mudah terbakar, tanpa menimbulkan jelaga dalam kondisi apapun karena atom oksigen yang terdapat dalam molekul. Meskipun DME memiliki nilai kalor lebih rendah daripada LNG (kcal/kg), namun memiliki nilai kalor yang sama dengan LNG per unit volume cairan mendidih. DME juga merupakan bahan kimia tidak beracun atau senyawa yang tidak mengandung sulfur (S) dan nitrogen (N) sehingga emisi (SO_x, NO_x, partikulat dan jelaga) jauh lebih rendah daripada *diesel* dan tidak merusak lapisan ozon. Saat ini DME sedang diproyeksikan sebagai salah satu sumber bahan bakar alternatif ramah lingkungan, yang dapat dihasilkan dari *syngas* berbagai sumberdaya energi, seperti batubara, biomasa dan gas alam. *Syngas* dapat dihasilkan melalui proses gasifikasi batubara/biomasa atau proses oksidasi parsial/steam *methane reforming* lauto-thermal *reforming* dari gas alam. Proses pembuatan DME ada dua cara yaitu proses secara langsung (*direct process*) dan proses tidak langsung (*indirect process*). Proses langsung adalah proses pembentukan *syngas* (H₂+CO) yang dapat dihasilkan melalui proses gasifikasi batubara/biomasa atau proses oksidasi parsial gas alam, kemudian disintesa menjadi DME. Sedangkan proses tidak langsung adalah proses yang diawali dengan pembuatan MeOH, diikuti dehidrasi MeOH dalam reaktor terpisah disintesa menjadi DME. Pemanfaatan sumberdaya energi tersebut berarti telah meningkatkan nilai ekonomisnya dan sebagai salah satu upaya mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar minyak sekaligus memecahkan masalah pencemaran lingkungan. Ditinjau dari perbandingan harga bahan bakar, DME masih kompetitif dibandingkan LPG maupun bahan bakar *diesel*. Pada basis kesetaraan energi, biaya produksi DME lebih rendah daripada *diesel*.

Di-Methyl Ether (DME) adalah senyawa *ether* paling sederhana dengan rumus kimia CH₃OCH₃, yang dikenal juga sebagai *methyl ether* atau *wood ether*, tetapi bukan alkohol (seperti *methanol*, *ethanol*, *butanol*) karena memiliki karakteristik yang berbeda. Pada kondisi suhu lingkungan dan tekanan atmosfer berwujud gas tak berwarna yang mempunyai sifat menyerupai propana (C₃H₈) dan LPG. Sedangkan pada kondisi suhu ambient dan tekanan 6 atm atau tekanan atmosfer dengan suhu -25°C berwujud cairan tidak berwarna yang dapat diangkut dan disimpan di dalam tangki pada suhu rendah seperti LPG. DME sangat mudah terbakar, tanpa menghasilkan jelaga dalam kondisi apapun karena kaya atom oksigen yang terdapat dalam molekul. Meskipun DME memiliki nilai kalor lebih rendah daripada LNG (kcal/kg), namun memiliki nilai kalor yang sama dengan LNG per unit volume cairan mendidih. DME juga merupakan bahan kimia tidak beracun atau senyawa yang tidak mengandung sulfur (S) dan nitrogen (N) sehingga emisi (SO_x, NO_x, partikulat dan jelaga) jauh lebih rendah daripada *diesel* (solar) dan tidak merusak lapisan

ozon. Selain itu, DME tidak korosif terhadap logam sehingga tidak memerlukan modifikasi khusus terhadap infrastruktur LPG yang ada jika digunakan sebagai pengganti/pencampur LPG. DME mempunyai nilai kalor lebih rendah daripada LPG atau ±65% dari gas alam (CH₄) atau ±40% dari MeOH, dikarenakan perbedaan struktur kimia, namun *density* cair DME lebih besar sehingga total nilai kalor sebuah tangki DME ±90% dan tangki serupa untuk LPG. *Cetane Number* adalah ukuran kualitas pembakaran bahan bakar *diesel* selama penyalaan kompresi. CN DME tinggi (55-60), sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar pengganti *diesel*. Pembakaran DME tidak mengeluarkan asap hitam jelaga) karena mengandung oksigen dan struktur kimia tanpa membentuk ikatan-ikatan karbon.

Mengubah metanol menjadi DME dengan katalis padat homogen. Reaksi ini dilakukan dalam reaktor unggun tetap secara isothermal dan adiabatik pada suhu 350°C. Pengaruh keasaman katalis silica alumina dan gamma alumina terhadap produk DME tidak mempunyai reaksi efek samping terhadap pencemaran lingkungan dan karakteristik katalis. Pola mekanisme reaksi metanol menjadi DME dimulai proses absorpsi metanol kedalaman katalis membentuk inisiasi pada permukaan katalis kemudian berubah menjadi DME pada saat pori katalis dipenuhi metanol. Perubahan kecepatan reaksi tidak diikuti perubahan konversi dan suhu sehingga konversi yang dicapai relatif konstan > 74 %. Proses berlangsung secara pirolisis untuk mencegah oksigen terjadinya reaksi berantai pada permukaan katalis membentuk senyawa senyawa penyumbang emisi udara dan rumah kaca. (Chumaidi 2014). Sintesa dimetil eter dari methanol menggunakan katalis H-ZSM 5 dan katalis HZMS 5 dengan penguat logam Mg, Na, Zr, Al dan Zn semua hasil katalis dikarakteristik dengan AAS, BET, XRD, dan TPD. Hasil TPD menunjukkan jumlah kekuatan asam bertamabha pada bagian permukaan Na, Zn dan Mg yang dimodifikasi dengan HZSM 5, sedangkan kekuatan asam menengah bertambah pada Zn dan Al yang dimodifikasi dengan HZSM 5 yang mempunyai aktifitas 94 % dan selektivitas 99 % dari bahan bahan yang dimodifikasi dengan HZSM 5 serta sangat stabil. (Arcuomanis 2008). Sebuah model kinetik terbentuk dari dehidrasi metanol menjadi dimetil eter oleh fungsi asam lebih γ -Al₂O₃, katalis yang paling banyak digunakan. Model kinetik menjelaskan bahwa reaksi metanol dehidrasi sebagai dasar. Pengaruh air dalam media reaksi (karena kapasitas adsorpsi tinggi γ -Al₂O₃) akan menambah istilah laju reaksi, yang memperhitungkan penghambatan sebagian aktivitas sisi aktif. (Erena 2011). Dimetil eter (DME) merupakan bahan bakar alternatif yang bersih dan ekonomis yang dapat dihasilkan dari gas alam melalui gas sintesis. Sifat DME sangat mirip dengan gas LPG. DME dapat digunakan untuk berbagai bidang sebagai bahan bakar seperti pembangkit

listrik, transportasi, pemanas rumah dan memasak. Tidak mengandung sulfur atau nitrogen. Tidak korosif terhadap logam dan tidak berbahaya bagi tubuh manusia. Sebuah proses inovatif sintesis langsung DME dari gas sintesis telah dikembangkan. Perkembangan terbaru katalis dalam reaktor fase cair memberikan konversi yang tinggi dan selektivitas tinggi produksi DME. (Fleisch 2012).

2. Metode

Preparasi katalis

Menambahkan secara simultan larutan Cu(NO₃).3H₂O 1 M, Zn(NO₃).6H₂O 1 M, gamma Al₂O₃ ke dalam beaker glass yang mengandung air demin selama 30 menit dengan kecepatan pengadukan 5 ml/menit pada pH yang tetap dan suhu 50°C (323K) dengan menggunakan magnetic stirrer. Mendinginkan larutan selama 2 jam pada suhu yang sama. Menyaring larutan pada suhu 323 K dan mencuci dengan air panas suhu 323 K. Menambahkan larutan ke dalam gamma alumina. Mengaduk, menyaring dan mengeringkan pada suhu 80°C selama 12 jam . Mengkalsinasi pada suhu 500°C selama 6 jam

Uji katalis dengan reaksi metanol mejnadi dimetil eter.

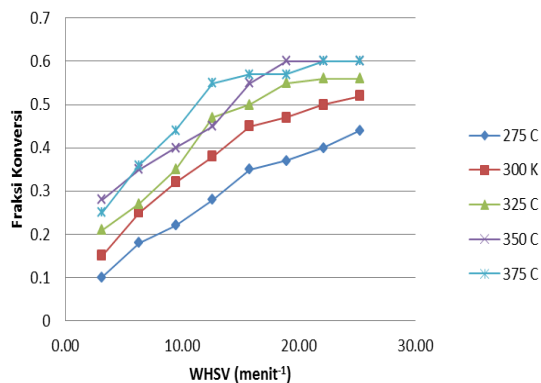
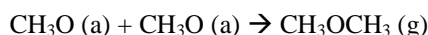
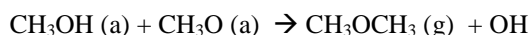
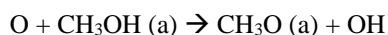
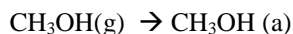
Mengalirkan methanol dari 5 sampai 50 ml per menit. Suhu reaksi dari 275 – 375°C. Jumlah katalis yang digunakan 25 gram. Kecepatan alir carrier gas N₂ 100 ml per menit Tekanan dalam reaktor 2,5 psig

Mengisi katalis kedalam reaktor sebagai unggun tetap dengan berat tertentu. Mengkalibrasi kecepatan methanol 50 ml per menit Memanaskan reaktor sampai suhu konstan 375°C Mengalirkan metanol sesuai variabel Melakukan uji reaksi pada suhu 375°C Mengambil sampel produk setiap 10 menit dan menampung kedalam botol produk Melakukan analisa hasil reaksi dengan gas kromatografi Hasil reaksi yang dianalisa meliputi kandungan metana, methanol dan DME dengan menggunakan GC MC Merk Shimadsu dengan kolom isian carbowax dan PEG.

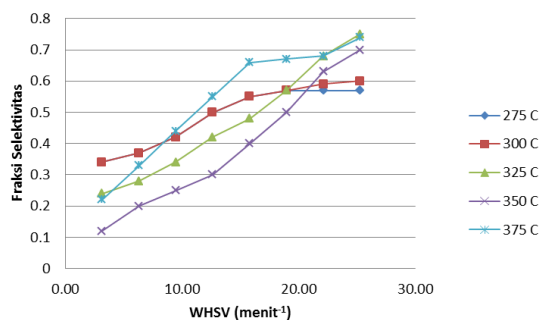
3. Hasil dan pembahasan

Pada uji aktivitas katalis, reaktor yang digunakan adalah reaktor jenis *fixed bed*, dengan reaktan yang berupa campuran metanol. Dengan kondisi operasi pada suhu 250 - 275°C dangan tekanan 2,5 psig. Pada uji aktivitas katalis, dilakukan beberapa tahap sebelum reaksi. Tahapan-tahapan itu antara lain adalah uji kebocoran dari reaktor dan pipa-pipa gas, proses reduksi katalis, purging dengan gas nitrogen yang bertujuan untuk menghilangkan sisa-sisa gas hidrogen dalam reaktor, dan selanjutnya dilakukan reaksi pada kondisi operasi yang optimum. Reaksi dari sintesis langsung dimetil eter ini tidak hanya tergantung pada kondisi termodinamika, tetapi juga tergantung kepada faktor kinetik dan aktivitas katalis

yang digunakan. Suhu 275 – 350°C merupakan suhu optimal yang digunakan dikarenakan pada suhu 300°C berdasarkan hasil analisis termodinamika, selektivitas dari dimetil eter menurun. Berdasarkan hasil termodinamika ketika tekanan lebih rendah dari 2,5 psig bar, maka konversi secara tajam naik seiring dengan kenaikan tekanan operasi sampai 2,5 psig, namun pada saat tekanan di atas 2,5 psig, maka kurva konversi kesetimbangan menjadi datar. Dalam reaksi sintesis dimetil eter menggunakan katalis CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ mengandung dua reaksi berurutan, reaksi itu adalah :



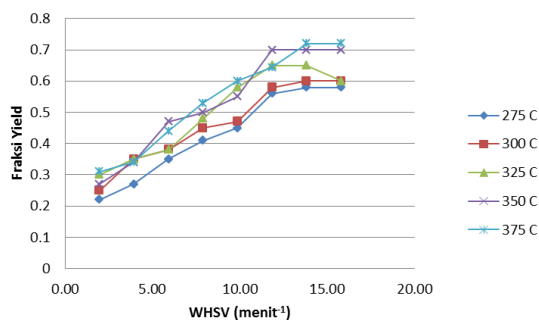
Gambar 3 fraksi konversi terhadap WHSV



Gambar 4 fraksi selektivitas terhadap WHSV

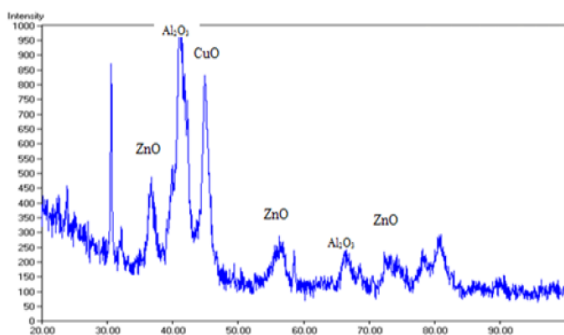
Pada gambar 3 dan 4 Pada reaksi pembentukan langsung dimetil eter dari dehidasi, terdapat dua tahap reaksi, yaitu antara lain adalah pembentukan metanol dan selanjutnya pembentukan dimetil eter. Pada penelitian ini, katalis yang digunakan untuk pembentukan dimetil eter adalah katalis Cu-Zn, sedangkan katalis yang digunakan untuk pembentukan dimetil eter dari metanol adalah katalis γ-Al₂O₃. Karena konversi yang dihasilkan besar namun selektivitas terhadap dimetil eter yang kecil, maka dapat disimpulkan bahwa katalis pembentukan metanol yang dihasilkan cukup aktif,

namun katalis dehidrasi metanol yang digunakan memiliki aktivitas yang rendah.



Gambar 5 fraksi yield terhadap WHSV

Pada gambar 5 menunjukkan fraksi yield cenderung meningkat dan relative konstan setelah WHSV 10. Pola WHSV dibawah 10 sisi bifungsi kedua katalis aktif terdapat pada Zn dan Cu sehingga dapat memutus rantai tak jenuh kemudian berproses secara adisi membentuk dimetil eter. Secara keseluruhan impregnasi Cu dan Zn tidak mengalami distruktif secara permanen karena yield hanya mengalami penurunan pada 325°C



Gambar 6 Pola XRD dari CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ dengan metode ko presipitasi sedimentasi

Struktur XRD yang dihasilkan dari katalis dapat dilihat pada gambar 1 dan 2. Struktur XRD menunjukkan tingkat kristalinitas yang tinggi baik dengan metode ko-presipitasi sedimentasi maupun sol-gel impregnasi. Dari gambar 6 dapat dilihat bahwa peak ZnO terdapat pada $32^\circ < 2\theta < 82^\circ$ sedangkan peak CuO terdapat di $2\theta \approx 45^\circ$.

4. Kesimpulan

1. Dimetil eter dapat diproduksi secara langsung dari dehidrasi metanol dalam reaktor *fixed bed* dengan katalis CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃.
2. Suhu kalsinasi yang digunakan untuk preparasi katalis terbukti tidak mempengaruhi persen senyawa Cu-Zn yang terendapkan namun mempengaruhi luas permukaan yang dihasilkan oleh katalis.
3. Memiliki parameter produk terbaik terhadap konversi 60 %, yield 72 % dan selektivitas 75 %.

4. Katalis CuO-ZnO/ γ -Al₂O₃ memiliki aktivitas yang memadai untuk dehidrasi methanol menjadi dimetil eter.

Daftar Pustaka:

- Aguayo, A.T., Ereña, J., Sierra, I., Arandes, J.M., Olazar, M., Bilbao, J., 2005, Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂, *Catal. Today* 106, 265-270.
- Aguayo, A.T., Ereña, J., Mier, D., Arandes, J.M., Olazar, M., Bilbao, J., 2007, Kinetic modeling of dimethyl ether synthesis in a single step on a CuO-ZnO-Al₂O₃/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 5522-5530.
- Akarmazyan, S.S., Panagiotopoulou, P., Kambolis, A., Papadopoulou, C., Kondarides, D.I., 2012, Methanol dehydration to dimethylether over Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, in press, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.11.043
- Arcoumanis, C., Bae, C., Crookes, R., Kinoshita, E., 2008, The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: a review, *Fuel* 87, 1014-1030.
- Bercic, G., Levec, J., 1992, Intrinsic and global reaction rate of methanol dehydration over γ -Al₂O₃ pellets, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1035-1040.
- Chumaidi (2014) Kajian awal pembuatan methanol dari biogas berbasis silica alumina Seminar Nasional Teknoin UII Nopember 2012
- Ereña, J., Garoña, R., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2005, Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5 bifunctional catalyst, *Catal. Today* 107-108, 467-473.
- Ereña, J., Sierra, I., Aguayo, A.T., Ateka, A., Olazar, M., Bilbao, J., 2011, Kinetic modelling of dimethyl ether synthesis from (H₂+CO₂) by considering catalyst deactivation, *Chem. Eng. J.* 174, 660-667.
- Figueras, F., Nohl, A., Mourgues, L., Trambouze, Y., 1971, Dehydration of methanol and tert-butyl alcohol on silica-alumina, *Trans. Faraday Soc.* 67, 1155-1163.
- Fleisch, T.H., Basu, A., Sills, R.A., 2012, Introduction and advancement of a new clean global fuel: the status of DME developments in China and beyond, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 9, 94-107.
- Gates, B.C., Johanson, L.N., 1971, Langmuir-Hinshelwood kinetics of the dehydration of methanol catalyzed by cation exchange resin, *AIChE J.* 17, 981-983.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Atutxa, A., Prieto, R., Bilbao, J., 2004, Role of reaction-medium water on the acidity deterioration of a HZSM-5 zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 5042-5048.
- Klusaček, K., Schneider, P., 1982, Stationary catalytic kinetics via surface concentrations

- from transient data: Methanol dehydration, *Chem. Eng. Sci.* 37, 1523-1528.
- Semelsberger, T.A., Borup, R.L., Greene, H.L., 2006, Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel, *J. Power Sources* 87, 1014-1030.
- Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., 2010a, Regeneration of CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst in the direct synthesis of dimethyl ether, *Appl. Catal. B: Environ.* 94, 108-116.
- Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., 2010b, Deactivation kinetics for direct dimethyl ether synthesis on a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 481-489.
- Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Olazar, M., Bilbao, J., 2011, Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function (CuO-ZnO-Al₂O₃) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether, *Appl. Catal. B: Environ.* 106, 167-173.
- Xu M., Lunsford J.H., Goodman D.W., Bhattacharyya A., 1997, Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts, *Appl. Catal. A: General*, 149, 289-301.