

KAJIAN DEHIDROGENASI PROPANA MENJADI PROPILLEN MENGGUNAKAN *MODIFIED POROUS MEMBRANE REACTOR* (MPMR)

I. Hartati^{*)}, M. E. Yulianto^{**)}

Abstrak

Propilen merupakan bahan baku induk untuk pembuatan bahan antara seperti polipropile, polipropilen oksida, acrolein, dan berbagai bahan baku industri lainnya. Kebutuhan dunia akan propilena semakin meningkat seiring dengan meningkatnya kebutuhan dunia akan plastik. Propilen umumnya dihasilkan melalui perengkahan naphta yang dilanjutkan dengan reaksi dehidrogenasi propana. Teknologi dehidrogenasi propana secara konvensional menggunakan *packed bed reactor*. Akan tetapi, keterbatasan kondisi termodinamika merupakan masalah yang signifikan untuk meningkatkan konversi. Produk dari reaktor ini masih memerlukan proses pemurnian menggunakan cara distilasi agar dapat dicapai tingkat kemurnian tertentu. Reaktor membran berkatalis adalah metode alternatif untuk meningkatkan konversi suatu reaksi sambil tetap menjaga selektivitas produk reaksi dan laju deaktivasi katalis tetap berada pada batas yang diperbolehkan. Teknologi terbaru untuk proses dehidrogenasi yang telah dikembangkan adalah menggunakan *Modified Porous Membrane Reactor (MPMR)*. *Porous Membrane Reaktor* dimodifikasi dengan penambahan katalis pada sisi *sweep gas* dan pada sisi reaktan. Katalis yang biasa digunakan dalam reaksi menggunakan *Membrane Reactor* adalah katalis padat. Keunggulan dari *Modified Porous Membrane Reactor* antara lain: harga membran yang lebih murah dan perolehan hasil yang lebih besar karena konversi reaksi lebih besar bila dibandingkan penggunaan reaktor bermembrane lainnya. *Modified porous membrane reactor* berpotensi sebagai reaktor dalam proses dehidrogenasi propana menjadi propilen dengan kemurnian yang lebih tinggi.

Kata kunci: dehidrogenas, *modified porous membrane reactor*, propilena.

Pendahuluan

Propilen adalah suatu senyawa hidrokarbon yang memiliki nama lain propena, memiliki rumus kimia $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$. Sifat-sifat propilen antara lain adalah : berwujud gas, tidak berwarna, anaesthetic (membius), mudah terbakar, mudah meledak, titik didih $-44,7^\circ\text{C}$, dan titik beku $-185,2^\circ\text{C}$.

Propilen termasuk dalam salah satu produk industri olefin hulu yang digunakan sebagai bahan baku induk untuk pembuatan bahan antara (*intermediate product*) misalnya untuk pembuatan polipropilen (serat plastik), polipropilen oksida (bahan baku polyurethanes atau lebih dikenal sebagai busa padat dan fleksibel), acrolein (bahan baku resin plastik dan nilon 6/6), dan berbagai bahan baku industri lainnya.

Peningkatan kebutuhan propilen di dunia sebesar 4,6 % pertahun, sedangkan kapasitas produksinya meningkat hanya 3,3 % pertahun. Kebutuhan dunia akan propilen mencapai 64 juta ton pada tahun 2004 dan diperkirakan pada tahun 2020 kebutuhan dunia akan propilene mencapai

114 juta ton. Untuk lebih rincinya peningkatan kebutuhan dan kapasitas produksi propilen di berbagai kawasan di dunia dapat dilihat pada tabel 1.

Selama lima tahun terakhir produksi propilen rata-rata di Indonesia meningkat sebesar 26,97% per tahun dan impor meningkat sebesar 0,73 % pertahun, sedangkan ekspor lima tahun terakhir meningkat sebesar 307,51 % pertahun. Hal ini menunjukkan bahwa produksi propilen diutamakan untuk mencukupi kebutuhan bahan baku dalam negeri sebagai bahan baku pembuatan polipropilen dengan kapasitas produksi mencapai 600.000 TPT (ton per tahun) dan asam akrilat berkapasitas 60.000 TPT. Sedangkan nilai impor pada tahun 1999 mencapai US \$ 41.6 juta.

Tabel 1. Peningkatan Kebutuhan dan Kapasitas Produksi Propilen di Beberapa Negara dan Kawasan Regional di Dunia, Untuk Tahun 1999 – 2004 (*Pengembangan Industri Petrokimia di Indonesia*)

^{*)} Jurusan Teknik Kimia Universitas Pandanaran Semarang

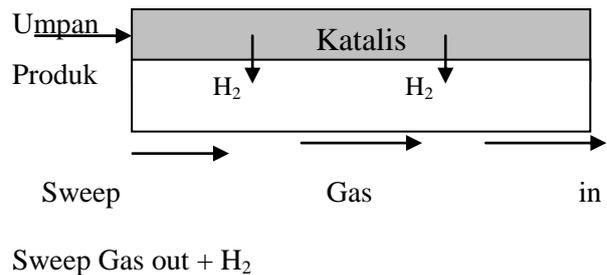
^{**)} Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro Semarang

Negara/ Kawasan	Peningkatan	
	Kebutuhan (% per tahun)	Kapasitas Produksi (% per tahun)
RRC	9,5	6,4
India	29,3	27,1
Korea Selatan	4,9	1,8
ASEAN	12,0	8,9
Asia	5,9	4,5
Eropa Barat	3,1	2,7
Amerika Utara	4,1	2,5

Propilen umumnya dihasilkan melalui perengkahan naphta yang dilanjutkan dengan reaksi dehidrogenasi propana. Teknologi dehidrogenasi propana secara konvensional menggunakan *packed bed reactor*. Akan tetapi, keterbatasan kondisi termodinamika merupakan masalah yang signifikan untuk meningkatkan konversi. Konversi mungkin dapat dinaikkan dengan cara meningkatkan temperatur, tetapi hal ini dapat mengurangi selektivitas propilen dan meningkatkan laju deaktivasi katalis (Collins dan Schwartz, 1996). Sehingga, produk dari reaktor ini masih memerlukan proses pemurnian menggunakan cara distilasi agar dapat dicapai tingkat kemurnian tertentu ($\pm 98\%$) yang dapat digunakan sebagai bahan baku industri.

Reaktor membran berkatalis adalah metode alternatif untuk meningkatkan konversi suatu reaksi sambil tetap menjaga selektivitas produk reaksi dan laju deaktivasi katalis tetap berada pada batas yang diperbolehkan. Hal ini terjadi karena hidrogen dipisahkan di sepanjang aliran reaktor dengan menggunakan membran. Perolehan propilen yang tinggi diharapkan akan dapat mengurangi beban pemisahan. Prinsip dari penggunaan reaktor membran berkatalis tersebut adalah memisahkan gas H_2 di sepanjang aliran reaktor sehingga akan menggeser kesetimbangan ke arah produk dan pada akhirnya hal ini dapat meningkatkan konversi reaksi.

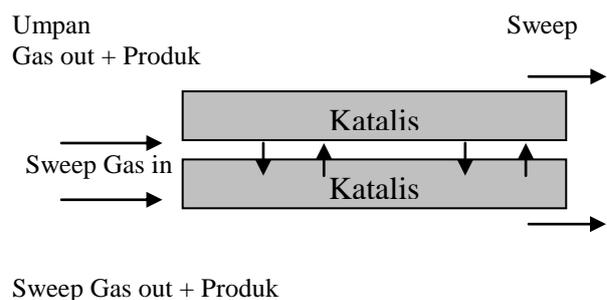
Reaktor membran berkatalis yang digunakan pada umumnya memiliki konfigurasi sebagai berikut :



Gambar 1 Konfigurasi Conventional Porous Membrane Reactor

Reaktor membran dengan konfigurasi seperti gambar di atas kami sebut *Conventional Porous Membrane Reactor* (CPMR) dan memiliki perolehan sebesar $\pm 39,6\%$ pada reaksi dehidrogenasi propana (Collins dan Schwartz, 1996). Produk dengan kemurnian sebesar ini masih memerlukan proses distilasi, walaupun beban pemisahannya lebih kecil daripada yang dibutuhkan untuk memurnikan produk dari *conventional packed bed reactor*.

Teknologi terbaru untuk proses dehidrogenasi yang telah dikembangkan akhir-akhir ini adalah menggunakan *Modified Porous Membrane Reactor* (MPMR), yang memiliki konfigurasi sebagai berikut (Trianto dan Kokugan, 2001) :



Gambar 2. Konfigurasi Modified Porous Membrane Reactor

Modified Porous Membrane Reactor (MPMR) memiliki beberapa keunggulan bila dibandingkan dengan *Conventional Porous Membrane Reactor* (CPMR), keunggulan MPMR dibandingkan dengan CPMR antara lain :

1. Membran yang akan digunakan memiliki harga relatif lebih murah, karena pada konfigurasi MPMR diperbolehkan semua

komponen (propana, H₂, maupun propilen) masuk ke dalam sisi sweep gas sebatas kesetimbangan reaksi masih ke arah produk. Sedangkan pada CPMR hanya H₂ yang diperbolehkan masuk ke sisi sweep gas, karena itu harus dipilih membran yang benar-benar selektif.

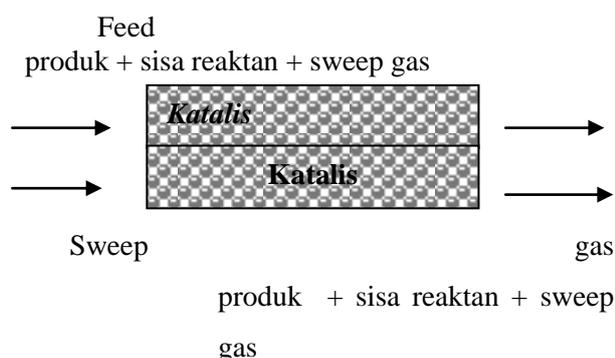
- Perolehan yang didapatkan akan semakin besar, karena reaktan pada sisi sweep gas akan terkonversi dalam jumlah besar dengan banyaknya gas *inert*. Sedangkan pada sisi umpan, konversi juga akan meningkat karena masuknya gas *inert* (Trianto dan Kokugan, 2001). Hal ini terjadi sesuai dengan persamaan kesetimbangan reaksinya dan berlangsung di sepanjang reaktor.

Hasil penelitian terhadap proses dehidrogenasi sikloheksana untuk menghasilkan benzena (Trianto dan Kokugan, 2001) dengan menggunakan MPMR diperoleh konversi 4,85 %, sedangkan pada CPMR hanya diperoleh konversi sebesar 3,3 %.

Atas dasar penelitian tersebut sangat dimungkinkan penggunaan MPMR untuk reaksi dehidrogenasi propana menjadi propilen akan didapat perolehan propilen yang besar sehingga lebih meringankan beban pemurnian.

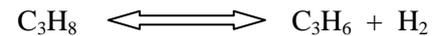
Modified Porous Membrane Reactor

Modified Porous Membrane Reactor (MPMR) pada dasarnya hampir sama dengan Conventional Porous Membrane Reactor (CPMR). Perbedaan kedua konfigurasi yang telah disebutkan di atas adalah membran yang digunakan dalam reaktor tersebut. Membran yang digunakan dalam MPMR tidak bersifat permselective terhadap satu komponen saja. Selain itu katalis juga diletakkan pada kedua sisi feed gas dan sweep gas.



Gambar 3. Konfigurasi dari Modified Porous Membrane Reactor

Membran yang digunakan pada MPMR tidak bersifat permselectif terhadap satu komponen saja, sehingga dimungkinkan antara feed dan sweep gas dapat berdifusi ke sisi lainnya. Reaksi terjadi di kedua sisi reaktor membran sehingga akan membawa kesetimbangan ke arah produk, sesuai dengan persamaan :



$$K = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{C}_3\text{H}_6}}{P_{\text{C}_3\text{H}_8}}$$

K = konstanta kesetimbangan

P_{H₂} = tekanan parsial gas H₂

P_{C₃H₆} = tekanan parsial gas C₃H₆

P_{C₃H₈} = tekanan parsial gas C₃H₈

Mekanisme Pemisahan

Fluks perpindahan dari komponen i melalui membran merupakan fungsi dari permeabilitas membran dan *driving force* yang biasanya berupa perbedaan dari konsentrasi atau tekanan antara sisi feed dan sweep gas. Fluks sering didefinisikan sebagai produktifitas dari membran untuk memindahkan suatu komponen tertentu. Sedangkan permeabilitas sering didefinisikan sebagai produktifitas menggunakan satuan *barrer*, dimana :

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)}$$

$$\text{cm/cm}^2/\text{s(cmHg)}$$

Selektifitas dari membran ditunjukkan dengan factor pemisahan α_{ij} yang berarti kemampuan dari membran untuk memisahkan campuran dua komponen. Faktor pemisahan dirumuskan :

$$\alpha_{ij} = \frac{F_{iy} / F_{ix}}{F_{jy} / F_{jx}} = \frac{f_{jy}}{f_{jx}}$$

F = laju alir molar

f = fraksi mol

y = permeate di sisi tekanan rendah

x = feed di sisi tekanan tinggi

Faktor pemisahan juga merupakan fungsi rejim aliran dan pressure drop setelah melewati membran. Bila rasio tekanan (tekanan rendah/tekanan tinggi) kecil, maka akan terjadi difusi balik yang akan menurunkan faktor pemisahan.

Proses pemisahan pada membran berpori terjadi melalui 4 mekanisme, yaitu :

- Knudsen Diffusion
- Surface Diffusion
- Capillary Condensation
- Molecular Sieving Mechanism

Knudsen Diffusion

Dalam aliran yang viskos jarak antar molekul fluida jauh lebih kecil dibandingkan dengan diameter pori membran. Oleh karena itu kemungkinan terjadi tabrakan antar molekul lebih

Tabel 2. Jarak antar molekul dari berbagai zat sebagai fungsi tekanan dan temperatur (*Catalytic Membrane Reactor, 1995*)

Gas	α _{ij}	Jarak Antar Molekul (nm)					
		T= 500 K			T=800 K		
		0.1 Mpa	1.0 Mpa	5.0 Mpa	0.1 Mpa	1.0 Mpa	5.0 Mpa
He	0.2576	234	23.4	4.7	375	37.5	7.5
H ₂	0.2915	183	18.3	3.7	293	29.3	5.9
Ar	0.3465	129	12.9	2.6	207	20.7	4.1
CO	0.3706	113	11.3	2.3	181	18.1	3.6
N ₂	0.3749	111	11.1	2.2	177	17.7	3.5
CO ₂	0.3897	102	10.2	2	164	16.4	3.3
Butana	0.4997	62	6.2	1.2	100	10	2
Sikloheksana	0.6093	42	4.2	0.8	67	6.7	1.3

Bila tekanan kita naikkan maka jarak antar molekul akan bertambah jauh dibanding diameter pori. Bila jarak antar molekul bertambah jauh maka kemungkinan terjadinya tabrakan dengan dinding pori akan semakin tinggi.

Jarak antar molekul sebagai fungsi tekanan dan temperatur dapat dihitung dengan menggunakan rumus :

$$\lambda = \frac{kT}{(2\sigma P)^{0.5}}$$

- k = Konstanta Boltzmann
- T = Temperatur Absolut
- P = Tekanan Absolut
- σ = Diameter Molekul Rata-Rata

Untuk aliran yang melalui sebuah pipa yang memiliki radius r dan panjang l, fluks molar dari komponen i dalam rejim aliran *Knudsen Diffusion* diberikan oleh persamaan :

$$J_i = \frac{8\pi r^3 \Delta P_i}{\dots}$$

besar daripada kemungkinan tabrakan molekul dengan dinding pori. Molekul-molekul dalam suatu campuran fluida tidak berperilaku independen dalam aliran viskos dan kemungkinan pemisahan sangat kecil atau bahkan tidak ada sama sekali. Oleh karena itu aliran viskos tidak diinginkan dalam MPMR.

Jarak antar molekul merupakan fungsi dari temperatur dan tekanan seperti ditunjukkan pada Tabel 2.

$$3(2\pi M_i R T)^{0.5} \quad 1$$

ΔP = Pressure drop dari komponen i yang melewati membran

M_i = Berat Molekul komponen i

Fluk yang mengalir melalui membran berpori dengan tebal t diberikan oleh persamaan :

$$J_i = \frac{G S \Delta P_i}{(2\pi M_i R T)^{0.5} t}$$

G = faktor geometri yang berhubungan dengan porositas membran

Suatu campuran *equimolar* dalam feed gas yang berdifusi melalui membran dalam rejim Knudsen akan memiliki faktor pemisahan :

$$\alpha_{ij} = (M_i/M_j)^{0.5}$$

Surface diffusion

Surface diffusion berlangsung secara bersamaan dengan *Knudsen Diffusion*. Gas dapat teradsorb secara fisika atau kimia di permukaan membran. *Surface diffusion* akan meningkatkan permeabilitas dari komponen yang teradsorb secara kuat di permukaan membran. Akan tetapi

setelah beberapa lama permeabilitas komponen tersebut akan menurun karena *surface diffusion* juga akan memperkecil diameter pori.

Bila diameter efektif pori sudah berukuran relatif kecil daripada diameter partikel gas, maka mekanisme pemisahan yang akan berlangsung adalah mekanisme Knudsen diffusion.

Capillary condensation

Bila salah satu dari komponen campuran adalah gas yang dapat terkondensasi, dan diameter pori cukup kecil, maka kondensat akan menutupi pori tersebut. Persamaan Kelvin menunjukkan bahwa dalam pori yang kecil, kondensasi dapat terjadi walaupun tekanan parsial gas berada di bawah tekanan uapnya.

Persamaan Kelvin menunjukkan hubungan kesetimbangan termodinamika antara fasa gas dan fasa cair di dalam pori.

$$\frac{P}{P_s} = \exp\left(\frac{-2\gamma \cos\theta}{r\rho RT}\right)$$

P = tekanan uap di bulk gas dengan adanya pori kapiler

P_s = tekanan uap normal di bulk gas

γ = tegangan permukaan pada kondensat di pori

θ = sudut kontak antara kondensat dan dinding pori

ρ = densitas molar dari kondensat

r = jari-jari pori

Akibat dari mekanisme ini adalah pori dapat terisi oleh kondensat, sedangkan fluk komponen lain melewati pori sangat kecil, sehingga dapat disimpulkan bahwa mekanisme *capillary condensation* menghasilkan faktor pemisahan yang besar.

Molecular sieve

Molecular sieve membrane dapat menghasilkan faktor pemisahan yang tinggi

dengan melewatkan molekul yang ukurannya relatif kecil dibandingkan ukuran molekul komponen lain. Mekanisme ini sangat efektif untuk memisahkan campuran yang ukuran molekul-molekulnya berbeda secara signifikan.

Katalis Dalam Modified Porous Membrane Reactor

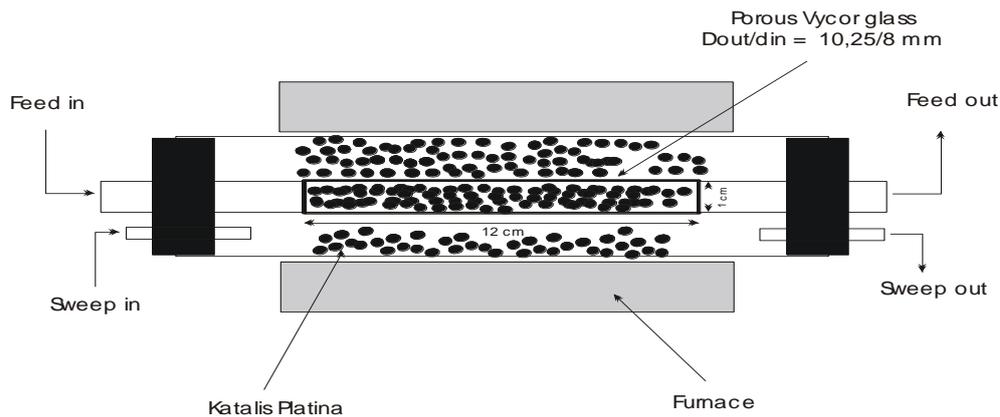
Katalis yang biasa digunakan dalam reaksi menggunakan *Catalytic Membrane Reactor* (CMR) adalah katalis padat. Katalis ini dapat diresapkan ke dalam pori membran atau diletakkan di dalam sisi feed atau sweep gas dari CMR.

Katalis yang telah banyak digunakan dalam CMR adalah katalis nikel (Ni) dan katalis platina (Pt). Katalis Ni digunakan dalam reaksi pembuatan gas sintesa dari gas karbondioksida dan metan. Katalis ini dipilih karena memiliki keunggulan sebagai berikut :

1. Memiliki luas permukaan aktif yang cukup besar.
2. Tidak mengalami deaktivasi pada temperatur operasi yang besar (850°C).
3. Stabil dan tidak mengalami deaktivasi terhadap deposit karbon.

Katalis Pt biasa digunakan dalam bentuk pelet (butiran kecil) dan memiliki keunggulan karena tahan terhadap temperatur operasi yang cukup tinggi. Katalis Pt banyak digunakan dalam reaksi *cracking* minyak bumi dan reaksi yang menghasilkan asam sulfat.

Rancangan reaktor membran dengan katalis di sisi sweep gas dan di sisi reaktan disajikan pada Gambar 4. Reaktor ini merupakan *modified porous membrane reactor* yang berpotensi sebagai proses dehidrogenasi propana menjadi propilen dengan kemurnian yang lebih tinggi.



Gambar 4. Skema reaktor membran dengan katalis di sisi sweep gas dan di sisi reaktan

Kesimpulan

Modified Porous Membrane Reactor merupakan modifikasi dari *Conventional Porous Membrane Reaktor* dengan penambahan katalis padat pada sisi sweep gas dan pada sisi reaktan. Katalis yang dapat digunakan adalah katalis platina dan katalis Ni. Pemakaian MPMR pada reaksi dehidrogenasi propana menjadi propilen sangat berpotensi mengingat kemurnian produk yang besar akibat dari faktor pemisahan yang besar.

Daftar Pustaka

Collins JP, Schwartz RW, Sehgal R, Ward TL, 1996, "Catalytic Dehydrogenation of Propane in Hydrogen Permselective Membrane Reactors", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.35, No.12, 4398-4405,

Kaidong Chen, Alexis T. Bell, and Iglesia Enrique, 2000, "Kinetics and Mechanism of Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium, Molybdenum, and Tungsten Oxides" *Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104, 1292-1299

Porterfield, W. W. 1993, "Inorganic Chemistry: a unified approach, 2nd ed.; Academic Press Inc.: New York,; p 46.

Reo, C.M, Bernstein L.A, Lund C.R, 1997, "Defining Conditions Where The Use of Porous Membrane Reactor can be Justified Solely on The Basis of Improved Yield" *Chemical Engineering Science* Vol 52. pp 3075-3083

Trianto, 2001, "Method for Improving the Performance of Porous Membrane Reactor" *Journal of Chemical Engineering of Japan* Vol 34 issue 2. page 199-206