

# Overview Berbagai Metode Pembuatan *Anodic Aluminum Oxide* (AAO) dan Potensinya sebagai Katalis dalam Sintesis Dimetil Eter

Yahya Prayoga<sup>1,\*</sup>, Widya Ayu Ningsih<sup>1</sup>, Tara Nabila<sup>1</sup>, Anatta Wahyu Budiman<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret

Corresponding author: yahyaprayogaitb@student.uns.ac.id

**Abstrak.** Dimetil eter (DME) adalah suatu senyawa organik yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar. Sifat fisis dimetil eter yang menyerupai LPG menjadikan dimetil eter sebagai bahan bakar substitusi LPG. Beberapa metode pemilihan jenis reaktor telah dilakukan untuk meningkatkan performa konversi sintesis dimetil eter, diantaranya adalah *fixed bed reactor*, *continuous stirred-tank reactor*, dan *coated wall reactor*. Diantara katalis yang telah digunakan, *Anodized Aluminium Oxide* (AAO) merupakan salah satu katalis yang berpotensi digunakan untuk mempercepat reaksi sintesis dimetil eter dengan menghasilkan konversi tinggi. *Review* jurnal ini bertujuan untuk menganalisis sifat katalis AAO dan metode yang paling potensial untuk mengaplikasikan pada reaktor sintesis dimetil eter.

## 1. Pendahuluan

Dimetil Eter (DME) merupakan bahan bakar yang dapat diperbaharui dan dihasilkan dari gas alam melalui berbagai sumber bahan baku seperti gas bumi, batubara, serta biomassa. DME memiliki sifat yang sama dengan propana, butana, dan senyawa pembentuk LPG. DME memiliki monostruktur kimia yang sederhana ( $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ), berbentuk gas pada *ambient temperature* (suhu lingkungan) dan dapat dicairkan seperti halnya *Liquefied Petroleum Gas* (LPG) sehingga DME dapat digunakan sebagai pengganti LPG. DME merupakan bahan bakar yang bersifat ramah lingkungan dikarenakan senyawa kimia DME bersih dari unsur sulfur dan nitrogen, sehingga memiliki emisi lebih rendah dan tidak bersifat korosif [1]. Selain menjadi bahan penyusun beberapa bahan kimia penting dalam industri. Selain itu, juga dapat digunakan sebagai sumber hidrogen untuk aplikasi sel bahan bakar. Dua proses digunakan untuk produksi DME, proses tidak langsung (*indirect process*), dan langsung (*direct process*) [2]. Dalam proses tidak langsung, metanol diubah menjadi DME dalam reaktor dehidrasi katalitik melalui katalis asam padat.

### 1.1 Reaktor Sintesis Dimetil Eter

#### 1.1.1 CSTR

Keuntungan proses ini adalah dilakukan pada temperatur dan tekanan operasi yang rendah. Kerugian proses ini adalah asam sulfat yang bersifat korosif, dan konversinya rendah yaitu 45% [3].

#### 1.1.2 Fixed Bed Reactor

Keuntungan proses ini adalah konversi mencapai 80%. Kerugian proses ini adalah temperatur operasi tinggi dan *pressure drop* besar [4].

#### 1.1.3 Coated Wall Reactor (CWR)

*Coated Wall Reactor* (CWR) adalah reaktor yang memiliki pengendapan katalis di dinding. Reaktor berbentuk tubular banyak digunakan. Keuntungan menggunakan reaktor ini daripada reaktor unggun tetap adalah menyediakan perpindahan panas yang lebih baik karena dinding berfungsi sebagai katalis, sehingga kondisi isothermal dapat dicapai. Kemudian, penerapan reaktor dinding berlapis menjadi lebih luas dalam proses katalitik seperti dalam oksidasi parsial propana, proses *steam reforming* untuk metanol, dan oksidasi selektif CO [5].

### 1.2 Katalis Sintesis Dimetil Eter

#### 1.2.1 Gamma Alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

DME dapat disintesis melalui dehidrasi metanol dengan katalis asam padat seperti  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Alumina yang telah dimodifikasi dengan silika dan fosfor, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan zeolit pada kisaran suhu 523-673 K dan pada tekanan hingga 18 bar [6]. Langkah-langkah berikut adalah pembuatan katalis pada 70°C selama 1 jam, penyaringan, pencucian, pengeringan (pada 20°C dan pada 120°C selama 12 jam masing-masing), dan kalsinasi pada 550°C selama 2 jam [7].

### 1.2.2 Anodic Aluminium Oxide (AAO)

Templat *Anodic Aluminium Oxide* (AAO) telah mendapat perhatian yang cukup besar dalam material struktur nano sintetis karena karakter khusus mereka seperti diameter pori yang dapat dikontrol dan periodisitas, distribusi ukuran pori yang sangat sempit, dan pori memiliki bentuk silinder yang ideal. Salah satu cara efektif untuk membentuk lapisan katalis pada permukaan logam adalah oksidasi *anodic* [8].

### 1.3 Sintesis Dimetil Eter

Pembuatan DME dilakukan dengan dua cara berbeda: pertama disebut *indirect route* dan *direct route*, di mana DME diproduksi di satu tahap menggunakan *syngas* [9]. *Indirect route* adalah jalur produksi DME konvensional dan sudah banyak dipakai melalui hidrasi metanol dalam katalis asam-padat. Biaya prosesnya dipengaruhi oleh harga dan ketersediaan metanol.

Perkembangan terbaru dalam sintesis DME adalah dengan cara *direct route* dimana sintesis gabungan dan dehidrasi metanol dalam reaktor yang sama dari gas sintesis. Dengan demikian, biaya pemisahan metanol dan persiapannya sebagai umpan ke reaktor sintesis DME dapat dihindari.

## 2. Metode Penulisan

Metode pelaksanaan penelitian dilakukan melalui pendekatan studi literatur. Kondisi pandemi *Corona Virus Disease 2019* (Covid-19) tidak lain menjadi penyebab dari pemilihan metode penelitian tersebut. Studi literatur merupakan teknik pengumpulan data dengan mengadakan studi penelaah terhadap buku-buku, literatur-literatur, catatan-catatan, dan laporan-laporan yang ada hubungannya dengan masalah yang dipecahkan [10]. Pada penelitian ini, penulis melakukan metode penelitian dengan langkah berikut: menyusun jadwal dan konsep bahasan, studi literatur terhadap beberapa jurnal ilmiah, analisis data, analisis potensi perkembangan produk dan penyusunan *narrative review*.

## 3. Hasil dan Diskusi

*Anodizing* adalah proses passivasi elektrolitik yang digunakan untuk meningkatkan ketebalan lapisan oksida alam pada permukaan bagian logam. Proses ini dinamakan anodisasi karena bagian yang akan diberi perlakuan membentuk elektroda anoda dari sel elektrolitik.

Penggunaan aluminium dalam anodisasi bermacam-macam, diantaranya adalah berupa pelat, *sheet*, dan *tube* seperti pipa. Jenis aluminium yang cocok untuk CWR adalah dapat berupa *sheet* atau *tube*. *Tube* aluminium lebih baik digunakan dalam reaktor tersebut.

### 3.1 Pre-Treatment

Tahap *pre-treatment* berdasarkan literatur [11] terdiri dari *pickling/deoiling*, *washing*, *etching*, *desmutting*, dan *washing* lagi. *Pickling* logam adalah penghilangan kotoran seperti kerak, dan dalam kasus baja, karat, dari permukaan. *Pickles* diformulasikan dari asam mineral seperti asam klorida dan asam sulfat, *Deoiling* adalah proses untuk menghilangkan minyak di permukaan aluminium. Untuk aluminium, proses *deoiling* menggunakan larutan asam nitrat 15 wt% selama 5 menit dalam keadaan atmosferis. Proses *pickling* juga menggunakan asam nitrat konsentrat 250mls dan sodium fluoride 10grms atau dengan campuran concentrated *phosphoric acid* 440mls, *hydrogen peroxide* (20 vol%) 4mls, dan *water* 21mls [suhu operasi 90°C]. Selanjutnya *washing* menggunakan air dan aseton. Lalu, tahap etsa, aluminium dicelupkan ke dalam larutan natrium hidroksida 20wt% pada suhu 85 ° C selama 3 menit, akan terbentuk *smutt* dari proses ini. Aluminium dibersihkan dengan aseton dan air lagi untuk membersihkan larutan alkali. Untuk menghilangkan *smutt* dan menetralkannya, aluminium dicelupkan ke dalam larutan asam fosfat 10% berat dalam kondisi atmosferis selama 5-10 menit. Lalu akhirnya dibersihkan lagi dengan aquadest untuk menghilangkan larutan asam di permukaan aluminium [12].

### 3.2 Anodisasi

Anodisasi aluminium dalam larutan elektrolit asam menyebabkan pembentukan film oksida anodik berpori pada substrat aluminium. *Diameter sel (jarak antar pori) dari film oksida berpori yang dibentuk oleh anodisasi dalam larutan asam meningkat dengan tegangan anodisasi [13].* Asam sulfat adalah elektrolit yang paling cocok untuk membuat pori kecil berskala nano dalam film oksida berpori [14]. Anodisasi asam fosfat telah banyak digunakan di bidang nanoteknologi.

**Tabel 1.** Perbandingan macam-macam elektrolit AAO

Elektrolit	Voltase (V)	Diameter Interpore (nm)	Literatur
<b>Asam Inorganik</b>			
Asam sulfat (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	15-40	<100	[15]
Asam selenat (H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> )	25-50	60-110	[16], [17]
Asam fosfat (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	60-195	~500nm	[18], [19]
<b>Karboksilat Organik</b>			
Asam oksalat (HOOC-COOH)	20-65		[20], [21]
Asam malonat (HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH)	80-160	200-300	[22]
Asam sitrat (HOOC-CH <sub>2</sub> -C(OH)(COOH)CH <sub>2</sub> -COOH)	200-370	>500	[23], [24]
<b>Oksokarbonik siklik organik</b>			
Asam Squaric	100-120		[23], [24],
Asam cronic	90-125		[25]
Asam rhodizonic	80-160		[26]

### 3.3 Pembuatan aluminium oksida berpori yang sangat teratur

Film oksida berpori yang dianodisasi dalam larutan elektrolit dapat diatur konsentrasi, suhu, dan tegangan sehingga menghasilkan oksida berpori yang teratur. Perilaku orisinal oksida berpori juga ditemukan melalui anodisasi dalam beberapa larutan elektrolit spesifik berikut : asam sulfat pada 19 dan 25 V,  $D_{int}$  ( $D_{interpore}$ ) = 60-70 nm, asam oksalat pada 40 V,  $D_{int}$  ( $D_{interpore}$ ) = 95 nm, asam selenat pada 42-48 V, asam malonat pada 120 V, asam fosfat pada 160-195 V,  $D_{int}$  ( $D_{interpore}$ ) = 420-500 nm [18], dan asam tartarat pada 195 V [27]–[29].

Secara umum, pembuatan AAO dilakukan secara konvensional yaitu *Mild Anodization* (MA), proses ini membutuhkan waktu beberapa hari dan laju pertumbuhan oksida yang lambat. Sedangkan proses *Hard Anodization* (HA) yang ditemukan pada awal 1960an. Proses ini awalnya belum dipakai selama 4 dekade terakhir dikarenakan sulitnya mengontrol ukuran pori, jarak antar pori dan aspek rasio pori-pori membran alumina. 3 rezim pertumbuhan nanopori alumina ini adalah : (1) asam sulfat 25 V dengan  $D_{int}$  = 63 nm, (2) asam oksalat 40 V dengan  $D_{int}$  = 100 nm, dan (3) asam fosfat 195 V dengan  $D_{int}$  = 500 nm.

**Tabel 2.** Kelebihan dan kekurangan metode MA dan HA

	<i>Mild Anodization</i> (MA)	<i>Hard Anodization</i> (HA)
Kelebihan	-Pertumbuhan oksida film seragam -Porositas ~10%	-Jangkauan aplikasi nanoteknologi luas -Laju pertumbuhan oksida film lebih cepat -Impuritas sedikit dan densitas tinggi
Kekurangan	-Laju pertumbuhan oksida film lambat -Impuritas lebih banyak -Waktu proses lebih lama	-Sulit mengatur ukuran pori, jarak <i>interpore</i> , dan aspek rasio dari <i>nanopore</i> -Lebih cepat mengalami <i>breakdown effects</i>

	-Densitas rendah	-Pertumbuhan oksida film tidak seragam -Porositas ~3-4%
--	------------------	--

Dari tabel 2 dapat disimpulkan bahwa metode HA lebih baik dibandingkan MA. Untuk mengatasi kekurangan metode HA, sebelum melakukan proses anodisasi HA dilakukan proses anodisasi MA untuk mendapatkan pertumbuhan oksida yang seragam. Batas voltase sebelum mengalami *breakdown effects* adalah 100-150V. Metode HA yang diterapkan juga dilakukan pada rezim baru elektrolit untuk HA, asam oksalat 120-150V, 220-230nm [30].

#### 4. Kesimpulan

Reaktor dinding berlapis katalis AAO sebagai media sintesis dimetil eter dipilih karena menunjukkan nilai konversi yang baik, *pressure drop* yang rendah dibanding CSTR dan *Fixed Bed Reactor*. Aluminium dapat diperoleh dari banyak sumber alami maupun dibeli secara langsung. AAO dipilih sebagai katalis sintesis dimetil eter karena selain memiliki kemampuan menurunkan energi aktivasi yang baik, permukaan katalis yang besar menjadi kelebihan AAO dibandingkan katalis lainnya.

Pembuatan katalis AAO berbasis aluminium dapat dilakukan dengan berbagai metode yaitu *hard anodization* dan *mild anodization*. Kedua metode ini dapat dikombinasikan untuk menghasilkan modulasi diameter pori melebihi aspek rasio yang sangat tinggi. Tahap pembuatan AAO diantaranya *pre-treatment*, anodisasi, dan pencucian. Tahap *pre-treatment* terdiri dari *pickling/deoiling*, *washing*, *etching*, *desmutting*, dan *washing* lagi. Anodisasi dilakukan dalam sel elektrokimia, pemilihan larutan elektrolit yang sesuai mengikuti 3 rezim yang sering digunakan (asam fosfat, asam sulfat, asam oksalat) karena dapat menghasilkan hasil yang optimal, bahan yang mudah ditemukan, murah, dan sudah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi industri.

#### 5. Referensi

- [1] A. J., Meyers. 2016. *Obligate Methylo-trophy : Evaluation of Dimethyl Ether as a C1 Compound*. Issue no. June 1982.
- [2] G. Berčić dan J. Levec. 1993. *Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether. Kinetic Investigation and Reactor Simulation*. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 32, no. 11. hlm. 2478–2484.
- [3] T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, O. Inokoshi, dan Y. Ohno. 2004. *Direct Dimethyl Ether (DME) synthesis from natural gas*. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 147: 379–384.
- [4] R. C. Bailie dan W. B. 1998. *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*. Vol. 36.
- [5] A. Karim, J. Bravo, dan A. D. Ñ. 2005. *Nonisothermality in packed bed reactors for steam reforming of methanol*. Vol. 282: 101–109.
- [6] J. Bandiera dan C. Naccache. 1991. *Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres*. *Appl. Catal.* Vol. 69, no. 1: 139–148.
- [7] J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, A. G. Gayubo, dan A. T. Aguayo. 2008. *Deactivation of a CuO - ZnO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the synthesis of dimethyl ether*. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 47, no. 7: 2238–2247.
- [8] B. Y. Yu, K. H. Lee, K. Kim, D. J. Byun, H. P. Ha, dan J. Y. Byun. 2011. *Partial oxidation of dimethyl ether using the structured catalyst Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al prepared through the anodic oxidation of aluminum*. *J. Nanosci. Nanotechnol.* Vol. 11, no. 7: 6298–6305.
- [9] Z. Azizi, M. Rezaeimaneh, T. Tohidian, dan M. R. Rahimpour. 2014. *Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges*. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* Vol. 82: 150–172.
- [10] M. Nazir. 2003. *Metode Penelitian*. Jakarta.
- [11] T. H. Fleisch, A. Basu, dan R. A. Sills. 2012. *Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond*. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* Vol. 9: 94–107.
- [12] T., G.E. 1997. *Porous Anodic Alumina: Fabrication, Characterization and Applications*. *Thin Solid Films*. Vol. 297: 192–201.

- [13] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, dan A. Yasumori. 2006. *Large-Scale Fabrication of Ordered Nanoporous Alumina Films with Arbitrary Pore Intervals by Critical-Potential Anodization*. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 153, no. 9: B384.
- [14] A. K. Mukhopadhyay dan A. K. Sharma. 1997. *Influence of Fe-bearing Particles and Nature of Electrolyte on The Hard Anodizing Behaviour of AA 7075 Extrusion Products*. *Surf. Coatings Technol.* Vol. 92, no. 3: 212–220.
- [15] J. M., Runge. 2018. *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*. 2018.
- [16] O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, dan R. O. Suzuki. 2013. *Rapid Fabrication of Self-ordered Porous Alumina with 10-/sub-10-nm-scale Nanostructures by Selenic Acid Anodizing*. *Sci. Rep.* Vol. 3: 1–6.
- [17] T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, dan R. O. Suzuki. 2014. *Self-ordering Behavior of Anodic Porous Alumina via Selenic Acid Anodizing*. Elsevier Ltd. Vol. 137.
- [18] H. Masuda, K. Yada, dan A. Osaka. 1998. *Self-ordering of Cell Configuration of Anodic Prous Alumina with Large-size Pores in Phosphoric Acid Solution*. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* Vol. 37, no. 11 PART A.
- [19] G. Britain, P. Press, K. O. Ono, dan I. Science. 1992. *The High Resolution Observation of Porous Anodic Films Formed on Aluminum in Phosphoric Acid Solution*. Vol. 33, no. 6: 841–850.
- [20] W. Y. Zhou, Y. B. Li, Z. Q. Liu, D. S. Tang, X. P. Zou, dan G. Wang. 2001. *Self-organized Formation of Hexagonal Nanopore Arrays in Anodic Alumina*. *Chinese Phys.* Vol. 10, no. 3: 218–222.
- [21] G. D. Sulka dan W. J. Stepniowski. 2009. *Structural Features of Self-organized Nanopore Arrays Formed by Anodization of Aluminum in Oxalic Acid at Relatively High Temperatures*. *Electrochim. Acta.* Vol. 54, no. 14: 3683–3691.
- [22] S. Ono, M. Saito, and H. Asoh. 2005. *Self-ordering of Anodic Porous Alumina Formed in Organic Acid Electrolytes*. *Electrochim. Acta.* Vol. 51, no. 5: 827–833.
- [23] I. A. Vrublevsky, K. V. Chernyakova, A. Ispas, A. Bund, dan S. Zavadski. 2014. *Optical Properties of Thin Anodic Alumina Membranes Formed in A Solution of Tartaric Acid*. *Thin Solid Films.* Vol. 556: 230–235.
- [24] V. F. Sarganov dan G. G. Gorokh. 2003. *Anodic Oxide Cellular Structure Formation on Aluminum Films in Tartaric Acid Electrolyte*. *Mater. Lett.* Vol. 17, no. 3–4: 121–124.
- [25] M. Pashchanka dan J. J. Schneider. 2013. *Experimental Validation of The Novel Theory Explaining Self-organization in Porous Anodic Alumina Films*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 15, no. 19: 7070–7074.
- [26] T. Kikuchi, D. Nakajima, J. Kawashima, S. Natsui, dan R. O. Suzuki. 2014. *Fabrication of Anodic Porous Alumina via Anodizing in Cyclic Oxocarbon Acids*. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 313: 276–285.
- [27] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, dan R. B. Wehrspohn. 2002. *Nano Letters : Self-ordering Regimes of Porous Alumina : The 10% Porosity Rule*. hlm. 1–4.
- [28] H. Masuda, H. Masuda, K. Fukuda, and K. Fukuda. 1995. *Ordered Metal Nanohole Arrays Made*. *Science (80- )*. Vol. 268: 1466–1468.
- [29] A. P. Li, F. Müller, A. Bimer, K. Nielsch, dan U. Gösele. 1998. *Hexagonal Pore Arrays with a 50-420 nm Interpore Distance Formed by Self-organization in Anodic Alumina*. *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, no. 11: 6023–6026.
- [30] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, and K. Nielsch. 2006. *Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization*. *Nat. Mater.* Vol. 5, no. 9: 741–747.