



Uji Laboratorium Proses Perengkahan Toluena dengan Katalis Reformasi Kukus Ni/ α -Al₂O₃

Aisyah Ardy¹, Herri Susanto¹ dan Subagio²

¹Kelompok Keahlian Energi dan Sistem Pemrosesan Teknik Kimia

²Kelompok Perancangan dan Pengembangan Proses Teknik Kimia

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung

Jalan Ganesha 10, Bandung-40132

email: herri@che.itb.ac.id

Abstract

Tar formation was one of the major problems in the utilization of syngas produced from gasification of biomass and coal. Toluene was used as a model tar and N₂ as carrier gas. Laboratory test was performed using a commercial steam reforming catalyst available in our laboratory. The amount of catalyst was 2,5 g and reaction temperature was varied at 500, 600, 700, and 800°C. The gas flow rate was 0,0077 Nm³/h with a toluene concentration of 51 g/Nm³. Our laboratory test revealed that toluene conversion up to 99,6% might be obtained at the reaction temperature of 800°C and molar steam/toluene ratio of 16. Decreases in toluene conversion were observed when reactions were carried out in a condition of stoichiometric steam to toluene ratio of 7. Kinetics parameters toluene steam reforming on catalyst Ni/ α -Al₂O₃ were obtained experimentally by laboratory were E_a of 11,6 kJ/mol and k_0 of 272 m³/kg_{cat}.hours. Using these kinetics parameters, toluene might be converted almost completely in a plug flow reactor with a residence time of 0,35 s, under the following condition: steam to toluene ratio of 16 and temperature above 700°C.

Keywords: gasification of biomass, carbon formation, catalytic steam reforming of toluene

Pendahuluan

Energi terbarukan telah mendapat perhatian besar untuk dikembangkan dalam upaya mengatasi makin terbatasnya sumber bahan bakar fosil dan emisi CO₂ yang diakibatkannya. Salah satu sumber energi terbarukan yang berpotensi untuk menggantikan-sebagian bahan bakar fosil adalah biomassa. Dengan proses gasifikasi, biomassa dapat dikonversi menjadi *syngas* (CO dan H₂) yang selanjutnya dapat dikonversi berbagai bahan bakar cair, seperti: metanol, dimetileter, dan senyawa hidrokarbon (*Fischer-Tropsch fuel*). *Syngas* juga secara langsung dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar turbin gas (Han dan Kim, 2008) dan motor diesel (Pranolo dkk., 2009).

Tetapi kontaminasi tar di dalam *syngas* masih merupakan problem dalam pemanfaatan hasil gasifikasi biomassa ataupun batubara. Tar yang terbawa *syngas* akan terkondensasi dan mengendap pada saluran gas dan bahkan masuk peralatan pengguna *syngas*, termasuk terbentuknya kerak di dalam *internal combustion engine* (Devi dkk., 2005).

Banyak upaya dilakukan untuk mencegah eliminasi tar di dalam gasifier (metoda primer), agar tidak keluar terbawa *syngas*. Umumnya, penyisihan tar dari aliran *syngas* (metoda primer) dirasakan lebih sederhana walaupun kurang efektif. Selanjutnya, metode sekunder dapat dikelompokkan menjadi terbagi:

- berdasar fenomena fisik, misalnya (Devi, 2005): filtrasi, *electrostatic precipitator* dan *water/oil scrubbing*
- secara kimiawi: *thermal cracking* dan *catalytic cracking*.

Perengkahan katalitik dinyatakan dapat menyisihkan tar dari *syngas* sampai 95% (Shen dan Yoshikawa, 2013), lebih baik daripada metoda sekunder lainnya. Salah satu jenis katalis *steam reforming* adalah Ni/Al₂O₃. Hasil-hasil percobaan *catalytic steam reforming* dilaporkan dalam makalah ini. Penelitian ini ditujukan untuk menguji kemampuan Ni/ α -Al₂O₃ yang telah tersedia di laboratorium, untuk konversi katalitik toluena sebagai senyawa model tar. Percobaan dilakukan dengan variasi temperatur reaksi dan variasi S/T (*steam to toluene ratio*) yang diharapkan dapat mencegah pembentukan deposit karbon. Simulasi reaktor *plug flow* diharapkan dapat memberi prediksi arahan kinerja reaktor.

Metodologi

Katalis Ni/Al₂O₃ telah dikenal sesuai untuk *steam reforming*, tetapi katalis ini juga telah diketahui dapat mendorong pembentukan deposit karbon yang akan mengakibatkan penurunan aktivitasnya (Twig, 1989). Potensi pembentukan deposit karbon pada permukaan katalis mungkin dapat dilakukan dengan penggunaan umpan campuran hidrokarbon dengan *steam* di atas stoisiometrianya. *Steam reforming of toluene* mungkin dapat diwakilkan dengan reaksi-reaksi berikut:



- steam reforming: $C_7H_8 + 7H_2O \rightarrow 7CO + 11H_2$
- thermal cracking: $C_7H_8 \rightarrow 7C + 4H_2$
- heterogeneous water shift: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
- water gas shift : $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Atas dasar persamaan reaksi *steam reforming* dan *heterogeneous water shift* di atas, percobaan dilakukan dengan S/T ratio 7 (kebutuhan stoikiometrik) dan 16. Laju reaksi perengkahan tar diasumsikan mengikuti orde 1 (pers. 1) dan konstanta laju reaksi mengikuti persamaan Arrhenius (pers. 3).

$$-r_{tar} = k_{app} \cdot C_{tar} \quad (1)$$

$$\ln \left(\frac{1}{1-X_{tar}} \right) \cdot \frac{Q}{w_{cat}} = k_{app} \quad (2)$$

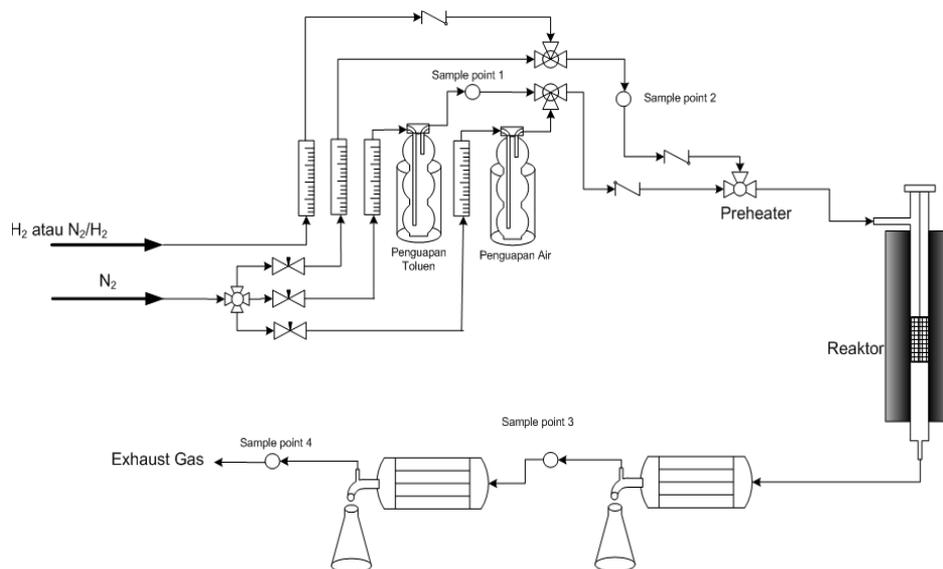
$$k_{app} = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT} \right)} \quad (3)$$

Parameter kinetik reaksi dapat diperoleh dari pengukuran konversi sebagai fungsi waktu dan temperatur dan persamaan-persamaan di atas.

Simulasi termodinamika telah dilakukan untuk mengkaji konversi tar sebagai fungsi temperatur (Ardy, 2015). Simulasi kinerja reaktor perengkahan tar katalitik dilakukan dengan parameter kinetik hasil percobaan sendiri dan juga data pustaka. Model reaktor *plug flow* terdiri dari persamaan-persamaan berikut ini:

$$U_z \cdot C_{tar,0} \frac{dX_{tar}}{dz} = r_{tar} \cdot \rho_{Bulk} \quad (4)$$

Uji aktivitas katalis perengkahan tar dilakukan pada tekanan atmosferik (700 mmHg). Toluene digunakan sebagai senyawa model tar dalam aliran gas N_2 . Konsentrasi toluene $51,33 \text{ g/Nm}^3$, dan laju aliran gas total $0,00769 \text{ Nm}^3/\text{jam}$. Katalis dalam penelitian ini adalah $Ni/\alpha-Al_2O_3$ yang telah tersedia di Lab. TRK-ITB. Skema peralatan percobaan disajikan pada Gambar 1. Jumlah katalis 2,5 g dan membentuk tinggi unggun $\pm 2 \text{ cm}$ pada pipa reaktor dengan diameter 1,9 cm. Partikel katalis dibuat menjadi berukuran $\pm 2 \text{ mm}$. Sebelum percobaan dilakukan, reaktor di-*purge* dengan aliran N_2 pada laju 70 mL/jam selama 3 jam. Selama proses *purging* temperatur reaktor perlahan dinaikkan hingga mencapai temperatur operasi reduksi katalis.



Gambar 1. Sketsa peralatan percobaan

Percobaan dimulai dengan proses aktivasi dengan menggunakan aliran gas 5% H_2 dalam N_2 . Laju aliran gas reduksi ini 70 mL/menit, dan dilakukan pada temperatur 750°C selama 6 jam (diharapkan semua fasa aktif NiO telah tereduksi menjadi Ni).

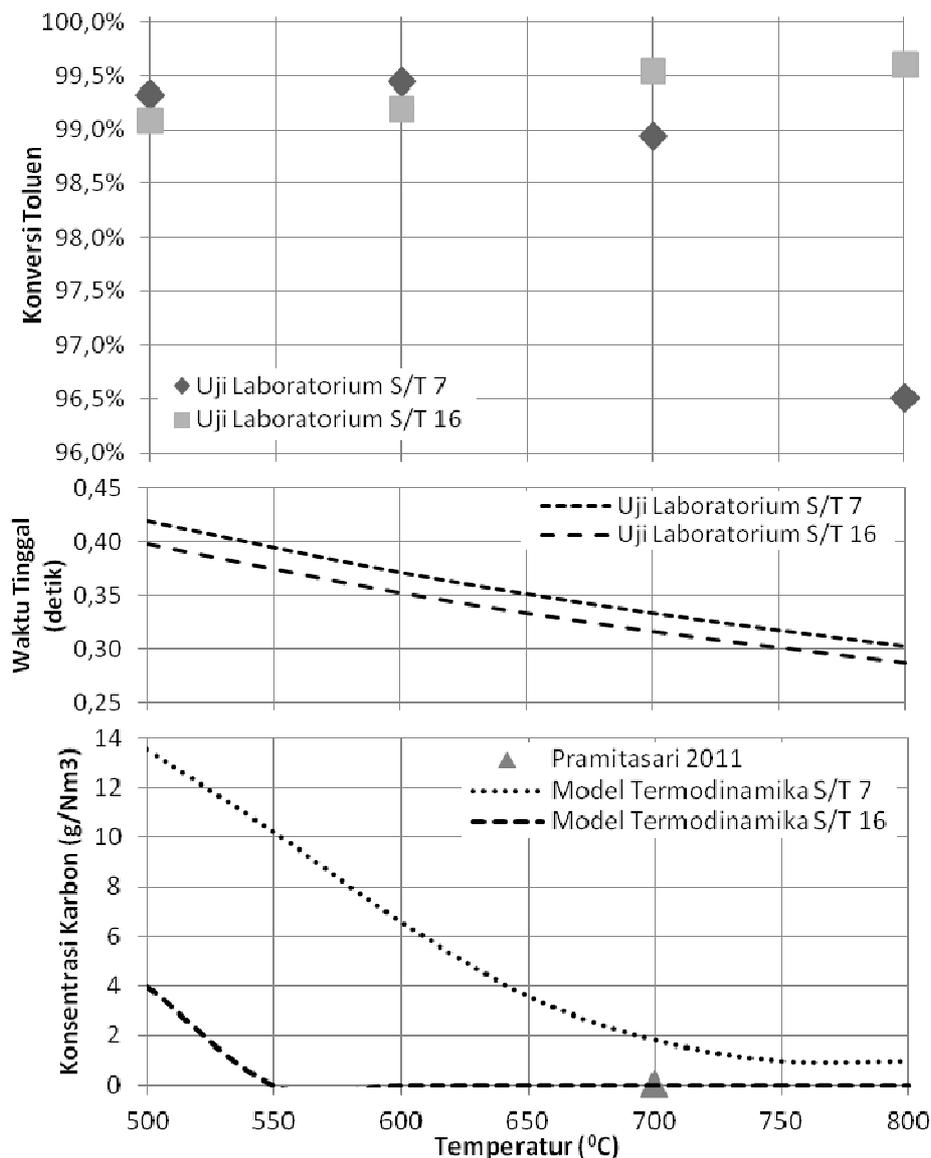
Pada tahap uji aktivitas katalis, aliran masuk reaktor adalah uap toluene dalam N_2 dan aliran *steam*. Perbandingan molar *steam* terhadap toluene diatur pada S/T ratio 7 dan 16. Pengukuran aktivitas katalis dilakukan pada temperatur 500, 600, 700, dan 800°C ; masing-masing selama 6 jam. Konsentrasi toluene pada aliran gas sebelum dan sesudah reaktor diukur dengan kromatografi gas setiap 30 menit.

Hasil dan Pembahasan

Uraian hasil dan pembahasan disajikan dalam dua pasal: aspek katalis dan kinetika reaksi *steam reforming* toluen; dan evaluasi kinerja reaktor *plug flow* sampai dengan perbandingan aktivitas empat katalis.

1. Uji-aktivitas Katalis dan Penentuan Parameter Kinetik

Hasil pengukuran uji laboratorium dinyatakan dalam konversi toluen sebagai fungsi temperatur. Laju aliran gas yang diukur pada kondisi kamar (700 mmHg dan sekitar 28°C) dikoreksi dengan temperatur reaksi, dan selanjutnya dinyatakan dalam waktu tinggal gas dalam reaktor (lihat Gambar 2). Teramati jelas pada percobaan dengan S/T 7 (campuran stoikiometrik), konversi toluen turun dengan kenaikan temperatur: 99,33% pada 500°C menjadi 96,51% pada 800°C. Penurunan konversi ini mungkin akibat penurunan waktu tinggal toluen, atau akibat deposit karbon pada permukaan katalis.



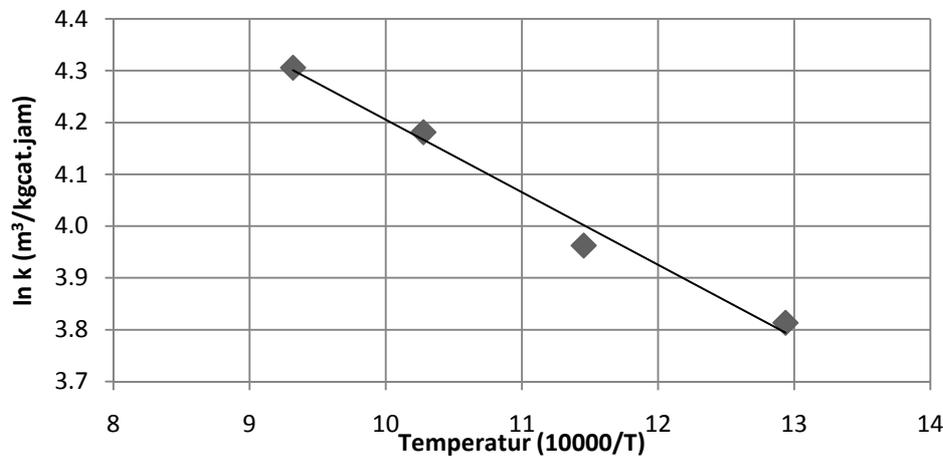
Gambar 2. Kinerja katalis pada berbagai temperatur operasi reaktor [laju alir gas N₂ total 0,00769 Nm³/jam dengan konsentrasi toluen masuk reaktor 51,33 g/Nm³]

Di samping efek kenaikan temperatur reaksi, pada laju aliran toluen/N₂ tetap 120 mL/jam (pada kondisi ruang) waktu tinggal reaktan juga turun akibat kenaikan S/T. Tetapi pada percobaan dengan S/T 16, konversi toluen sebaliknya meningkat dengan kenaikan temperatur. Hal ini dapat diartikan bahwa kehadiran *steam* yang berlebih dapat mencegah pembentukan deposit karbon. Sementara itu kenaikan temperatur memang seharusnya meningkatkan laju reaksi *steam reforming*.

Secara termodinamika, potensi deposit karbon dalam *steam reforming* makin berkurang dengan kenaikan temperatur (Gambar 2, bagian bawah). Jadi reaksi *steam reforming* dalam perengkahan toluen harus dilakukan dengan S/T di atas 7. Hasil simulasi termodinamika *steam reforming* berbagai senyawa penyusun tar disajikan dalam naskah lain (Ardy, 2015).

Pada temperatur 800°C dan S/T 16 dalam penelitian ini, konversi toluen dapat mencapai 99,6%. Sebelumnya, katalis serupa telah diuji dengan S/T 13,4, temperatur 700°C dan waktu tinggal 1,37 detik menghasilkan konversi toluen 96% (Prमितasari, 2011). Pada penelitian Prमितasari, pembentukan karbon diukur dengan TGA dan memberi nilai konsentrasi padatan karbon dalam gas kira-kira $3,7 \times 10^{-3}$ mg/Nm³. Hasil penelitian ini dan Prमितasari meyakinkan bahwa toluen dapat terkonversi 99,6% pada temperatur 800°C dan S/T 16. Sementara ini, waktu tinggal yang singkat sudah cukup untuk memenuhi konversi tersebut.

Untuk S/T 16, parameter kinetik telah dapat ditentukan dengan data percobaan pada empat temperatur (lihat Gambar 3). Nilai parameter kinetika hasil penelitian ini disajikan pada Tabel 2 bersama tiga jenis katalis lain. Energi aktivasi perengkahan toluen dengan katalis Ni/ α -Al₂O₃ hasil penelitian ini dan juga penggunaan dolomit dalam penelitian terdahulu (Agustina, 2011) relatif rendah. Kemungkinan hal ini disebabkan pengaruh perpindahan massa intra-partikel karena penelitian kami menggunakan katalis dengan ukuran relatif besar. Dengan rendahnya nilai energi aktivasi pada percobaan-percobaan kami ini, laju reaksi tidak sensitif terhadap temperatur. Jadi, ketika katalis terdeaktivasi yang mengakibatkan konversi toluen turun, peningkatan temperatur operasi belum tentu dapat meningkatkan laju reaksi agar konversi mencapai target.



Gambar 3. Kurva konstanta persamaan Arrhenius percobaan perengkahan katalitik toluen (S/T 16)

Tabel 1. Parameter kinetik katalis perengkahan toluen

No.	Parameter kinetik dan kondisi percobaan	Percobaan ini (2015)	Ni/Al ₂ O ₃ (Palma, 2013)	Dolomit (Agustina, 2011)	Ni/Olivine (Swierczynski dkk, 2008)
1.	fraktor frekuensi (k_0), m ³ /(kgcat.jam)	272	23000	35	$3,14 \times 10^{13}$
2.	energi aktivasi (E_a), kJ/mol	11,6	40,0	13,2	196, 0
3.	konsentrasi toluen, g/m ³	51	2	3-4	27
4.	ukuran partikel, mm	2	-	1	0,125-0,6
5.	densitas curah katalis, kg/m ³	939	939	2900	1462
6.	kebutuhan katalis per mol toluen terkonversi, kg/(mol/jam)	1,167	0,657	4,928	0,082

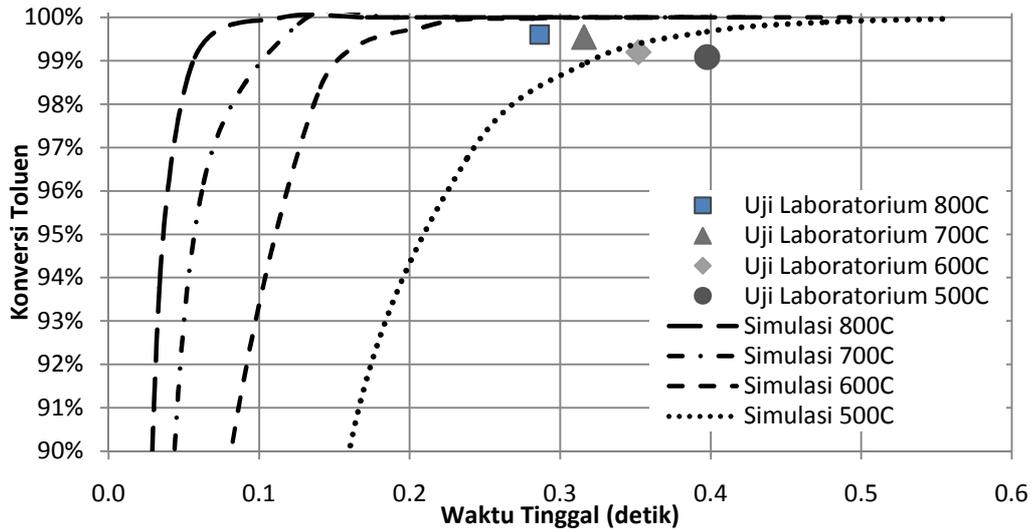
2. Simulasi Kinerja Reaktor *Plug Flow*

Simulasi kinerja reaktor *catalytic steam reforming* toluen dilakukan dengan perbandingan molar S/T 16. Pada kondisi ini, pembentukan deposit karbon dianggap tidak ada. Simulasi selesai dengan menggunakan model pers. (4) dan pers. (1) dengan data kinetik yang disajikan di Tabel 1. Dimensi reaktor disajikan di Tabel 2.

Dengan menggunakan data kinetik reaksi dengan Ni/ α -Al₂O₃ (Palma, 2013), efek temperatur terhadap profil konversi toluen terlihat sangat tajam (Gambar 4). Dengan simulasi ini terlihat bahwa dengan temperatur reaksi 500°C, toluen sudah dapat dikonversi semua dalam waktu sangat singkat, yaitu sekitar 0,5 detik saja. Sayangnya konversi toluen hasil percobaan ini belum dapat mencapai 100%, mungkin akibat pembentukan deposit karbon.

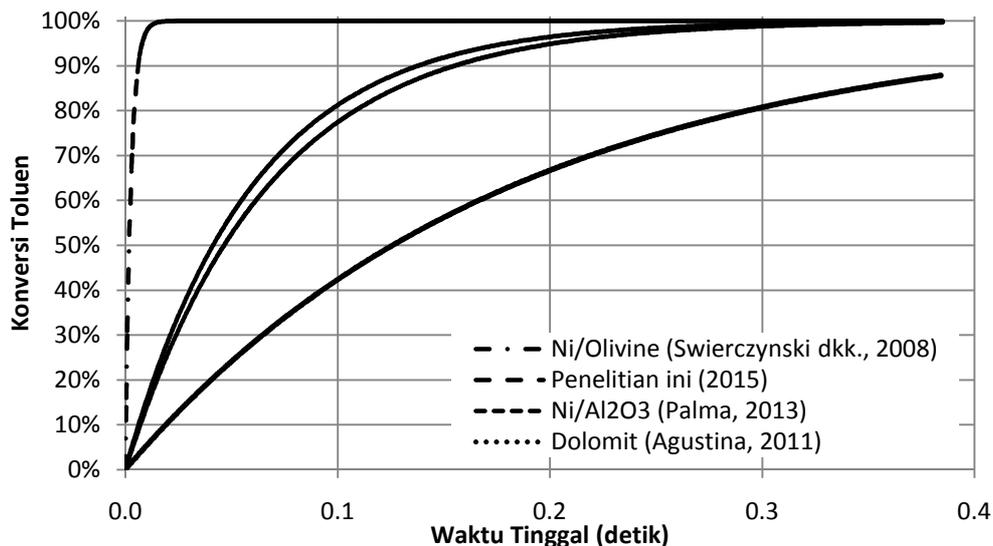
Tabel 2. Data simulasi kinerja reaktor *plug flow*
 (data kinetik dan sifat katalis disajikan pada Tabel 1)

No.	Parameter	Nilai
1.	diameter pipa reaktor, mm	19
2.	tinggi pipa reaktor, mm	400
3.	tinggi ungun katalis, mm	25
4.	konsentrasi toluen, mol/Nm ³	0,2338
5.	laju alir umpan, (Nm ³ /jam)	0,0085
6.	Steam to toluene ratio, S/T	16



Gambar 4. Simulasi reaktor *plug flow* S/T ratio 16
 (simulasi dengan data katalis Ni/Al₂O₃, Palma, 2013; lihat data kinetik di Tabel 1)

Selanjutnya, simulasi kinerja reaktor *plug flow* dilakukan untuk mengetahui kinerja reaktor *plug flow* dengan beberapa jenis katalis (lihat data kinetiknya pada Tabel 1). Hal menggembirakan adalah kemiripan profil konversi toluen hasil simulasi dengan katalis dua jenis katalis Ni/ α -Al₂O₃ (lihat Gambar 5, dan bandingkan profil 'Penelitian ini' terhadap profil 'Ni/ α -Al₂O₃, Palma, 2013').



Gambar 5. Profil konversi toluen dengan berbagai jenis katalis
 temperatur 700°C (lihat data kinetik pada Tabel 2)

Berikutnya dengan memperhatikan kinerja katalis Ni/*olivine* (Swierczynski dkk., 2008), pengembangan katalis berbasis Ni untuk mendekati sifat Ni/*olivine* perlu dilakukan. Apalagi *steam reforming* toluen dengan katalis



Ni/olivine memiliki energi aktivasi tinggi, sehingga sangat sensitif terhadap temperatur, dengan perkataan lain: laju reaksi dapat dikendalikan secara sensitif dengan kenaikan temperatur.

Walaupun aktivitas katalis dolomit sangat rendah, katalis ini tersedia di daerah Bandung dan juga terdapat diberbagai daerah lain. Jadi pengembangan katalis dolomit juga perlu mendapat perhatian paling tidak dalam aspek ketersediaan secara lokal dan harapan harga rendah.

Kesimpulan

Perengkahan katalitik toluen (sebagai senyawa model tar) dapat dilakukan katalis komersial *steam reforming* Ni/ α -Al₂O₃ yang tersedia di Teknik Kimia ITB. Aktivitas katalis kami ini dapat dikatakan memuaskan jika dibandingkan terhadap katalis berbasis Ni/Al₂O₃ lain. Aktivitas katalis penelitian ini masih ada peluang untuk ditingkatkan mendekati katalis Ni/olivine. Parameter kinetika katalis *steam reforming* toluen pada katalis Ni/ α -Al₂O₃ dari percobaan dengan S/T 16 adalah sebagai berikut: energi aktivasi (Ea) 11,6 kJ/mol dan faktor frekuensi (k_0) 272 m³/kg_{cat}-jam. Dengan parameter kinetik tersebut di atas, simulasi kinerja reaktor *pulg flow* menghasilkan perhitungan bahwa konversi toluen mendekati 100% dapat diperoleh dengan waktu tinggal 0,35 detik, jika reaksi dilakukan pada temperatur tidak kurang 700°C dan S/T 16.

Ucapan Terimakasih

Penelitian ini didanai dengan Hibah Kompetensi 2015, dengan judul *Konversi Tar Secara Katalitik Untuk Menghasilkan Gas Sintesis Hasil Gasifikasi*.

Daftar Notasi

ρ_{bulk}	= densitas curah katalis [kg/m ³]	k_0	= faktor frekuensi [m ³ /kg _{cat} -jam]
$C_{\text{tar},0}$	= konsentrasi tar umpan masuk [mol/m ³]	Q	= laju alir gas total [m ³ /jam]
E_a	= energi aktivasi [J/mol]	W_{cat}	= massa katalis [kg]
k	= konstanta laju reaksi [m ³ /kg _{cat} -jam]	X_{tar}	= konversi tar [%-mol]

Daftar Pustaka

- Agustina, M., 2011, *Perbandingan Uji Aktivitas Katalis Dolomit Dan Batu Kapur Lokal Dengan Katalis Nikel Komersial Untuk Dekomposisi Toluene Sebagai Model Konversi Tar*, Tesis Magister Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung (ITB), Bandung.
- Ardy, A., 2015, *Simulasi dan Uji-Laboratorium Penggunaan Ni/ α -Al₂O₃ Steam Reforming Catalyst Untuk Perengkahan Tar*, Tesis Magister Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung (ITB), Bandung.
- Devi, L., M., Craje, P., Thune, K.J., Ptasinski, dan F.J.J.G., Janssen, 2005, *Olivine as Tar Removal Catalyst For Biomass Gasifiers: Catalyst Characterization*, Applied Catalysis A: General, 294, 68-79.
- Devi, L., 2005, *Catalytic Removal Of Biomass Tars, Olivine As Prospective In-Bed Catalyst For Fluidized-Bed Biomass Gasifiers*, Disertasi Doktor, Universitas Eindhoven, Netherland.
- Han, J.; dan H., Kim, 2008, *The Reduction And Control Technology Of Tar During Biomass Gasification/Pyrolysis: An Overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 397-416.
- Palma, C.V., 2013, *Modeling of Tar Formation and Evolution For Biomass Gasification: A review*, Applied Energy, 11, 129-141.
- Pramitasari, D., 2011, *Pengembangan Katalis Ni/Al₂O₃ Untuk Steam Reforming Tar Hasil Gasifikasi*, Tesis Magister Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung (ITB), Bandung.
- Shen, Y., dan K., Yoshikawa, 2013, *Recent Progresses in Catalytic Tar Elimination During Biomass Gasification or Pyrolysis – A Review*, Renewable and Sustainable Energy Review, 21, 371-392.
- Pranolo, S.H., H., Susanto, dan I., Nurlaela, 2009, *Kajian Pemanfaatan Janggel Jagung Sebagai Sumber Energi PLTD Gasifikasi di Pelabuhan, Kabupaten Tanah Laut-Kalimantan Selatan*, Prosiding Seminar Nasional Kejuangan 2009.
- Swierczynski, D.; C., Courson; dan A., Kiennemann, 2008, *Study of Steam Reforming of Toluene Used As Model Compound Of Tar Produced By Biomass Gasification*, Chemical Engineering and Processing, 47, 508-513.
- Twigg, M.V., 1989, Catalyst Handbook, 2nd ed., Wolfe Publishing Ltd., England, hal. 250-253, 280-282.





Lembar Tanya Jawab
Moderator : IGS Budiaman (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Putri Restu Dewati (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Didi Dwi Anggoro (Universitas Diponegoro, Semarang)
Pertanyaan : Alasan apakah yang digunakan untuk menganggap toluen bisa mewakili tar?
Jawaban : Toluena dipilih untuk mempresentasikan tar karena komponen terbesar tar adalah benzen (34%) dan toluen (14%). Benzen lebih reaktif pada suhu tinggi, sehingga dipilih toluen. Konversi toluen diperoleh dari uap yang keluar dari kolom. Analisa dilakukan dengan menggunakan GC kolom SE-30.

2. Penanya : Redy
Pertanyaan : Bagaimana mekanisme pembentukan karbon?
Jawaban : Pembentukan karbon terjadi jika steam yang digunakan kurang. Penggunaan steam berlebihan akan mendorong reaksi pembentukan CO dan H₂.
$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$$

