

## Pengembangan Katalis Untuk *Steam Reforming* Bio-oil

Ida N. Finabari<sup>1</sup> dan I Putu Sutrisna<sup>2</sup>

PPEN – BATAN

Jl. Kuningan Barat Mampang Prapatan Jakarta 12710<sup>1</sup> P3TPSE - BPPT

Gedung BPPTeknologi Lt. 22 Jl. M.H. Thamrin No. 8 Jakarta<sup>2</sup>

Email : idafinahari@yahoo.com., lputusutrisna@centrin.net.id

### Abstrak

Penelitian ini telah mengupayakan pengembangan katalis untuk reaksi reformasi bio-oil. Bio-oil merupakan produk liquid yang dihasilkan dari pirolisa biomasa. Reaksi reformasi bio-oil menghasilkan gas hidrogen. Tantangan utama dalam mereformasi senyawa organik khususnya aromatik (dalam bio-oil berupa fenol) adalah terjadi proses pembentukan karbon di permukaan katalis akibat reaksi yang tidak sempurna. Formula katalis yang dihasilkan diharapkan mempunyai ketahanan yang tinggi terhadap deaktivasi katalis karena pembentukan karbon. Di samping itu, diharapkan pula memiliki keaktifan dan kestabilan yang tinggi dibandingkan katalis komersial berbasis nikel. Untuk maksud tersebut, telah dilakukan uji coba reformasi m-cresol dalam skala bench. m-cresol merupakan salah satu senyawa fenol yang terkandung dalam bio-oil, yang sifatnya sangat stabil, sulit bereaksi dan mengganggu keaktifan katalis. Formulasi katalis yang digunakan adalah campuran Ru-Ni/MgO.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Penelitian ini telah berhasil mengembangkan katalis reformasi dari kombinasi logam Ni-Ru yang memiliki keaktifan dan kestabilan yang baik dalam mereformasi m-cresol. Komposisi katalis yang terbaik yang dihasilkan adalah 2%Ru-15%Ni. Dalam kombinasi katalis Ni dan Ru, katalis Ni merupakan komponen aktif yang utama dalam mereformasi senyawa aromatik teroksigen dalam bio-oil dan katalis Ru berfungsi untuk meningkatkan dispersi logam Ni di atas support, sehingga meningkatkan stabilitas katalis.

**Kata Kunci :** Reformasi uap air, bio oil dan gas hidrogen

### Abstract

This research has the effort to develop catalyst for steam reforming of bio oil. The bio oil is liquid product that is produced from biomass pyrolysis. The reforming of bio oil produces hydrogen gas. The main challenge in reforming of organic compound especially aromatic, in bio oil as phenol, is carbon formation at the catalyst surface resulted in uncomplete reaction. The catalyst formulation resulted is expected to have high resistance to catalyst deactivation because of carbon formation. Beside that, it is expected too to have high stability and activity, compared to commercial nickel based catalyst. For those purposes, research of steam reforming of m-cresol in bench scale has been done. m-cresol is one of phenol compounds in bio oil, that has stable properties, difficult to react and disturb the catalyst activity. The catalyst formulation used is Ru-Ni/MgO.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixture. This research has succeed to develop catalyst of reforming from Ni-Ru metal combination that having the good stability and activity to reform m-cresol. The best catalyst composition resulted is 2%Ru-15%Ni. In Ni and Ru catalyst combination, Ni catalyst is the mainly active component in reforming of oxygenated aromatic compound in bio oil. The Ru catalyst function is to increase Ni metal dispersion on support, by then increasing the catalyst stability.

**Key words :** Steam reforming, bio oil and hydrogen gas

### 1. Pendahuluan

Saat ini biomasa sangat menjanjikan digunakan sebagai sumber energi alternatif, karena disamping merupakan sumber energi

terbarukan yang ramah lingkungan juga potensinya sangat besar. Tingkat pemakaian biomasa sebagai energi primer mencapai 11% dari total (sekitar 3-4 milyar ton/tahun). Biomasa di tingkat global adalah sumber

energi ke empat terpenting (setelah BBM 37.2%, batubara 23.5% dan gas 21.1%). Pemakaian terbesar saat ini masih untuk pembakaran langsung pada sektor rumah tangga dan industri terutama industri tradisional. Pemakaian dengan cara-cara tradisional itu adalah kurang efisien dan sering kali menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan akibat pembakaran tidak sempurna[1].

Dan saat ini mulai dipercaya bahwa konversi biomasa menjadi gas hidrogen merupakan cara penggunaan sumber energi biomasa yang sangat efektif. Hidrogen yang diproduksi dapat digunakan sebagai bahan bakar bersih dalam *fuel cell* untuk pembangkit listrik maupun untuk bahan bakar transportasi, dan juga dapat digunakan sebagai bahan baku untuk industri kimia. Konversi biomasa menjadi hidrogen dapat dilakukan melalui reformasi *bio-oil* yang dihasilkan dari pirolisa biomasa. Proses pirolisa merupakan proses dekomposisi panas yang terjadi dalam inert atmosfer. Pirolisa biomasa secara lambat akan menghasilkan produk *charcoal*, sedangkan pirolisa biomasa secara cepat akan menghasilkan produk berupa liquid (yang dikenal dengan nama *bio-oil*) [2]. Pirolisa biomasa secara cepat merupakan proses pemanasan secara cepat dari partikel biomasa pada suhu antara 450-550°C, dengan waktu tinggal yang pendek (0,5-20 detik). Komposisi *bio-oil* terdiri dari campuran karboksilat (terutama senyawa asetat dan formiat), aldehid, alkohol, karbohidrat dan lignin [3]. Sedangkan proses reformasi uap air merupakan proses pemanasan untuk menghasilkan gas H<sub>2</sub> dan CO<sub>2</sub> dengan menggunakan katalis tertentu.

Dan tantangan utama dalam mereformasi senyawa organik khususnya aromatik (dalam *bio-oil* berupa fenol) adalah terjadi proses pembentukan karbon di permukaan katalis akibat reaksi yang tidak sempurna. Karbon yang terbentuk ini kemudian akan menutupi reaksi di atas permukaan katalis yang dapat mengakibatkan penurunan kemampuan

katalis dalam mengkatalis atau mempercepat reaksi.

Dari permasalahan tersebut di atas, penelitian ini telah mengupayakan pengembangan formula dan sintesa katalis yang mempunyai ketahanan yang tinggi terhadap deaktivasi katalis karena pembentukan karbon. Di samping itu, formula katalis yang dihasilkan, diharapkan memiliki keaktifan dan kestabilan yang tinggi dibandingkan katalis komersial berbasis nikel. Guna mengetahui keaktifan dan kestabilan katalis, uji coba reaksi reformasi *m-cresol* dalam skala *bench* telah dilakukan. Pemilihan *m-cresol* sebagai reaktan didasarkan atas pertimbangan bahwa *m-cresol* merupakan salah satu senyawa fenol yang terkandung dalam *bio-oil* yang sifatnya sangat stabil, sulit bereaksi dan mengganggu keaktifan katalis.

## 2. Percobaan

### 2.1 Bahan yang digunakan

Pada penelitian ini digunakan *m-cresol* sebagai *feed* dengan laju alir 0,1 cc/min dan air dengan laju alir 0,4 cc/min. Katalis yang digunakan adalah campuran Ru-Ni/MgO.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bahan yang digunakan untuk pembuatan katalis adalah alumina( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yang diperoleh dari *Ketchen*, magnesium nitrat, lantanum nitrat, nikel nitrat dan ruthenium klorida.

### 2.2. Pembuatan Katalis

Katalis dibuat dengan menggunakan metoda impregnasi. Sebagai *support* digunakan alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dengan ukuran 20-30 mesh dan sebagai isinya digunakan logam Ni, Mg, La dan Ru. Cara pembuatannya adalah alumina dicampur dengan larutan magnesium nitrat dan lantanum nitrat, dikeringkan di dalam oven pada suhu 110°C selama 24 jam. Kemudian dikalsinasi pada suhu 750°C selama 6 jam. Katalis yang dihasilkan (MgO.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

dicampur lagi dengan larutan nikel nitrat dan ruthenium klorida. Kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu 110°C selama 24 jam dan setelah itu dikalsinasi pada suhu 750°C selama 6 jam.

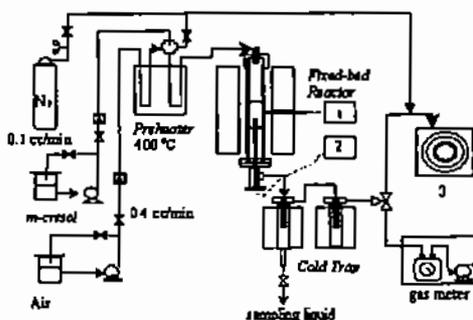
**Tabel 1.**  
Komposisi Kimia Katalis yang Digunakan

Komposisi logam	% berat
Ni	0-20
Ru	0-3
MgO	10
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	balance

### 2.3. Prosedur Percobaan

Pada Gambar 1 ditunjukkan diagram skematik alat percobaan reaksi reformasi yang dilakukan dalam skala *bench* dengan menggunakan reaktor tubular. *Feed* dalam hal ini *m-cresol* dan air, diletakkan dalam buret yang terpisah dan keduanya dipompa ke *preheater*. Di dalam *preheater*, air dan *m-cresol* dicampur dan dipanaskan sampai suhu 400°C. Dari *preheater* kemudian masuk ke reaktor.

Reaktor tubular SS-316 mempunyai dimensi panjang 30 cm dan diameter dalam 0,8 cm. Katalis diletakkan di tengah-tengah reaktor dengan ketinggian katalis ± 5 cm. Suhu katalis dalam reaktor diukur dengan menggunakan termokopel *thermowell* dan dihubungkan ke reaktor bagian bawah. Suhu reaksi antara 500-800 °C.



**Gambar 1.**  
Diagram Skematik Alat Percobaan Reformasi *M-cresol*

Gas nitrogen merupakan *inert gas*, digunakan sebagai *internal standard* dalam pengukuran produk gas. Produk yang dihasilkan dilewatkan dalam 2 kondensor. Produk liquid terdiri dari *m-cresol* yang tidak bereaksi, produk liquid dan *steam* yang terkondensasi. Sedangkan produk gas disampling dan dianalisa menggunakan gas kromatografi Hitachi jenis TCD (*Thermal Conductivity Detector*).

Konsentrasi hidrogen ditentukan menggunakan kolom *porapak Q* dengan menggunakan gas nitrogen sebagai *carrier gas*. Sedangkan konsentrasi gas CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> dan N<sub>2</sub> ditentukan menggunakan kolom *Unibeads C* dengan menggunakan gas helium sebagai *carrier gas*. Konversi dihitung dengan membagi total atom karbon (C) dalam produk gas dengan jumlah C dalam *feed* yang masuk dan dituliskan sebagai berikut :

$$\% \text{Konversi} = \frac{C_{\text{produk gas}}}{C_{\text{feed}}} \times 100\%$$

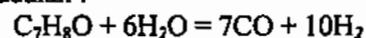
Sedangkan total *yield* gas (aliran produk gas, mL/min) dihitung dari laju aliran N<sub>2</sub> (tetap selama reaksi berlangsung) dan digunakan persamaan berikut :

$$\text{Yield} = F_{N_2} \left( \frac{1}{X_{N_2}} - 1 \right)$$

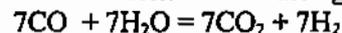
X<sub>N<sub>2</sub></sub> : fraksi volume N<sub>2</sub> dalam produk gas  
F<sub>N<sub>2</sub></sub> : laju aliran N<sub>2</sub>

### 3. Hasil dan Pembahasan

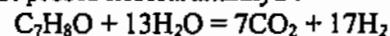
Reaksi yang terjadi pada reformasi *m-cresol* adalah :



Reaksi ini diikuti oleh reaksi *water-gas shift*



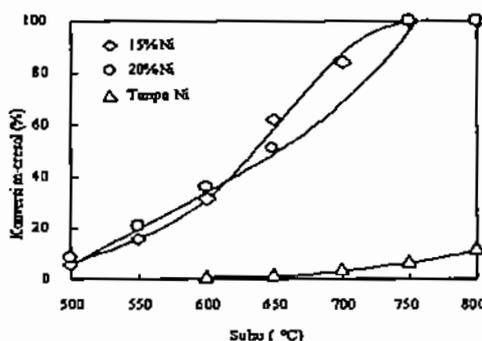
Reaksi proses keseluruhannya :



Menurut persamaan di atas, perbandingan molar teoritis *steam/feed* adalah 13 atau *steam* (S) per karbon (C) perbandingan molnya 1,86. Pada penelitian kali ini, digunakan perbandingan molarnya 25,9 (S/C = 3,7) pada range suhu 500-800 °C dan

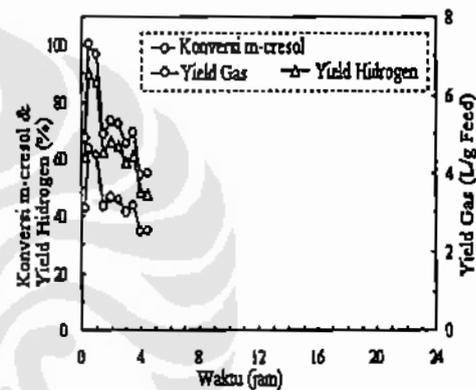
konstanta kecepatan 3 g feed/g katalis.jam. Untuk mempelajari pengaruh kandungan nikel terhadap sistem katalis Ni/MgO.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada reaksi reformasi *m-cresol*, maka dilakukan *run* awal dengan kandungan Ni 15% dan 20%.

Gambar 2 menunjukkan konversi *m-cresol* pada kandungan Ni 15 dan 20% terhadap sistem katalis Ni/MgO.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebagai fungsi suhu reaksi. 15% Ni dan 20% Ni disini dipilih, karena 15% dan 20% Ni merupakan konsentrasi yang biasa digunakan dalam proses reformasi uap air. Sebagai pembandingan, percobaan tanpa menggunakan katalis Ni juga dilakukan (hanya menggunakan *support* saja yaitu MgO.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Dan seperti yang terlihat pada Gambar 2, dekomposisi panas *m-cresol*, yaitu reaksi tanpa menggunakan katalis, konversi *m-cresol* hanya mencapai 12% bahkan pada suhu tinggi 800°C. Sedangkan percobaan dengan menggunakan katalis Ni terlihat bahwa Ni merupakan komponen yang aktif dalam mereformasi *m-cresol*, bahkan pada suhu yang rendah(500°C) dan aktivitasnya pada suhu yang lebih tinggi menurun dengan kenaikan beban Ni. Hal ini berhubungan dengan kondisi kejenuhan *support* katalis dan dicapai pada konsentrasi Ni 15%. Sedangkan pada kandungan 20% kemungkinan terjadi penurunan dispersi logam sehingga menurunkan pula aktivitas katalisnya.

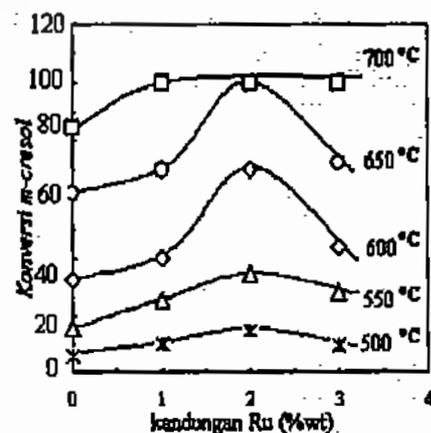


Gambar 2. Konversi *M-cresol* Pada Kandungan Ni 15 dan 20% Terhadap Sistem Katalis Ni/MgO.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sebagai Fungsi Suhu Reaksi

Gambar 3 terlihat bahwa kestabilan katalis dalam mereformasi *m-cresol* hanya bertahan beberapa menit setelah mencapai kondisi tunak (*steady state*). Dari hasil pengamatan secara visual, hal ini disebabkan karena pada permukaan katalis cepat terbentuk deposit karbon, sehingga katalis dengan cepat terjadi deaktivasi. Terbentuknya deposit karbon pada permukaan katalis merupakan masalah utama yang harus dipecahkan pada reaksi reformasi *bio-oil*. Sehingga pada katalis Ni perlu ditambahkan logam yang dapat mengurangi efek terbentuknya karbon pada permukaan katalis.

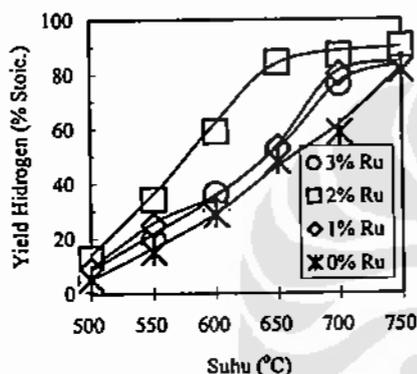


Gambar 3. Uji Kestabilan Katalis 5%Ni/MgO.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pada Reaksi *M-cresol*, Pada Suhu 750°C

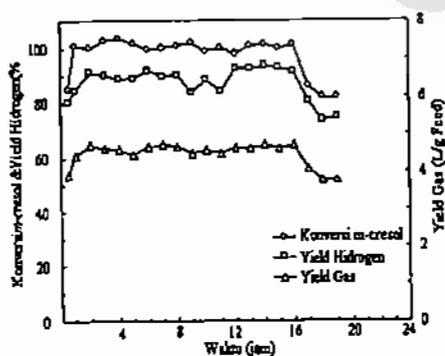


Gambar 4. Menunjukkan Efek Penambahan Ruthenium (Ru) Pada Katalis 15%Ni/ MgO.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ru

disini dipilih karena sangat efektif dalam mencegah terbentuknya deposit karbon. Disamping itu, logam Ru sendiri harganya relatif murah dibanding logam nikel yang lain seperti Pt, Pd, Rh [6]. Dan dari Gambar 4 dapat dijelaskan bahwa konversi *m-cresol* naik dengan kenaikan suhu, dan terkonversi sempurna pada suhu 650-700°C tergantung dari jumlah kandungan Ru. Penambahan Ru sampai 2 % meningkatkan aktivitas katalis pada semua suhu. Penambahan Ru sampai 3% menurunkan konversi *m-cresol* dibanding 2%.



Gambar 5. Yield Hidrogen yang Dihasilkan Sebagai Fungsi Suhu.



Gambar 6. Uji Kestabilan Katalis 15%Ni 2%Ru/MgO.La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pada Reaksi *M-cresol*, Pada Suhu 750°C

Gambar 5 menunjukkan *yield* hidrogen yang dihasilkan sebagai fungsi suhu. *Yield* hidrogen yang tertinggi diperoleh sekitar 90% pada katalis 2%Ru. Dengan penambahan Ru menambah pula jumlah *yield* hidrogen yang dihasilkan. Dengan adanya Ru menambah reaksi *water-gas shift* sehingga hidrogen yang dihasilkan juga meningkat.

Gambar 6 menunjukkan *lifetime* Ni-Ru. Dari uji kestabilan katalis 15%Ni-2%Ru/MgO. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tersebut terlihat bahwa kestabilan katalis dalam mereformasi *m-cresol* dapat bertahan sampai 16 jam. Bila dibandingkan dengan Gambar 3 terlihat jelas bahwa uji kestabilan katalis 15%Ni/MgO. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hanya bertahan beberapa menit sedangkan uji kestabilan katalis 15%Ni-2%Ru/MgO. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dapat bertahan hingga 16 jam. Hal ini dapat dijelaskan bahwa dengan penambahan Ru dapat meningkatkan dispersi logam Ni di atas *support*, sehingga meningkatkan stabilitas katalis yang dapat mencegah laju pembentukan karbon.

#### 4. Kesimpulan

Dari pembahasan dapat disimpulkan bahwa penelitian ini telah berhasil mengembangkan formula katalis reformasi dari kombinasi logam Ni-Ru yang memiliki keaktifan dan kestabilan yang baik dalam mereformasi *m-cresol*.

Komposisi katalis yang terbaik yang dihasilkan adalah 2%Ru-15%Ni. Dalam kombinasi katalis Ni dan Ru, katalis Ni merupakan komponen aktif yang utama dalam mereformasi senyawa aromatik teroksidasi dalam *bio-oil* dan katalis Ru berfungsi untuk meningkatkan dispersi logam Ni di atas *support*, sehingga meningkatkan stabilitas katalis.

#### Daftar Acuan

- [1]. Auke Koopmans, Biomass Energy Potential in Asia, Proc. Of International Seminar on Appropriate Technology for

- Biomass Derived Fuel Production, Indonesia (2003) 7
- [2]. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4 th edition 13 (1991) 838
- [3]. D.S Scott, J. Piskorz, D. Radlein, Fast Pyrolysis of Biomass, Industrial Chemical process Des. Dev. 24 (1985) 581
- [4]. C.N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, McGraw-Hill, New York (1991) 427
- [5]. D. Wang, S. Czernik, E. Chornet, Production of Hydrogen from Biomass by Catalytic Steam Reforming of Fast Pyrolysis Oils, Energy and Fuels 12 (1998) 19
- [6]. D.L. Trimm, Coke Formation and Minimisation during Steam Reforming Reactions, Catalysis Today 37 (1997) 233

