

**REVIEW HYDROGEN PRODUCTION BY STEAM REFORMING OF ACETIC ACID :
COMPARISON OF CONVENTIONAL SUPPORTED METAL CATALYSTS AND
METAL-INCORPORATED MESOPOROUS SMECTITE-LIKE CATALYSTS**
Nobuhiro Iwasa, Toshiyuki Yamane, Masaaki Takei, Jun-ichi Ozaki, Masahiko Arai

Oleh :
Agustien Zulaidah, ST
Dosen Fakultas Teknik Jurusan Teknik Kimia UNPAND Semarang

ABSTRAK

Aktivitas berbagai katalis logam diuji dalam proses steam reforming asam asetat untuk memproduksi hydrogen , yaitu dengan menggunakan katalis oksida logam konvensional dan katalis mesoporous logam yang bergabung dengan smectite sebagai pendukung. Di dapatkan hasil bahwa Pt lebih unggul jika dibandingkan dengan Ni , Co dan Fe dengan katalis pendukung Al_2O_3 . Sedangkan Al_2O_3 lebih efektif di banding ZrO_2 dan SiO_2 sebagai pendukung untuk Pt. Ni yang bergabung dengan smectite (SM(Ni)) lebih efektif di banding Fe dan Co yang bergabung dengan smectite dalam mendukung Pt , dan SM(Ni) yang berdiri sendiri juga merupakan katalis yang aktif. Aktivitas total konversi dari asam asetat sesuai dengan urutan $Pt/Al_2O_3 > Pt/SM(Ni) > SM(Ni)$, tetapi kemampuan produksi H_2 sebanding diantara katalis ini. Semua jenis katalis diamati kehilangan aktivitasnya selama reaksi reforming. Aktivitas Pt/Al_2O_3 menurun selama keseluruhan rangkaian reaksi hingga mencapai 10 jam. Sebaliknya , aktivitas SM(Ni) juga menurun dalam waktu 2 jam, tetapi menunjukkan aktivitas yang stabil dalam reaksi tahap berikutnya. Aktivitas $Pt/SM(Ni)$ dan SM(Ni) dapat dikembalikan mendekati sempurna dengan perlakuan thermal dengan H_2 , tetapi kurang efektif untuk penggunaan Pt/Al_2O_3 . Berkurangnya aktivitas katalis ditunjukkan dengan terjadinya pembentukan dan pengendapan karbon karbon pada katalis (XRD, TEM , analisis thermal). Sifat – sifat penumpukan karbon yang terbentuk pada katalis Pt/Al_2O_3 dan SM(Ni) berbeda, dan ini menyebabkan perbedaan dalam perlakuan regenerasi antara kedua katalis tersebut.

Kata kunci : hydrogen , steam reforming , asam asetat , Platinum , nikel , smectite.

1.PENDAHULUAN

Hydrogen diakui sebagai bahan bakar yang bersih dan sebagai pembawa energy. Saat ini, proses utama produksi hydrogen adalah steam reforming dan oksidasi parsial bahan bakar fosil ,

seperti gas alam , nafta dan batu bara [1]. Dalam proses ini , sejumlah besar gas rumah kaca seperti CO_2 dilepaskan ke atmosfer . Oleh karena itu, produksi hydrogen dari sumber yang terbarukan , seperti biomassa , telah menarik banyak perhatian sebagai penghasil energy bebas CO_2 [2-4] . Baru – baru ini, dua kemungkinan teknologi untuk produksi hydrogen dari bio massa diusulkan. Salah satunya adalah gasifikasi uap dan yang lainnya adalah steam reforming dari bio-oil yang diperoleh dari pirolisis biomassa [10-15]. Teknologi yang kedua merupakan teknologi yang menjanjikan dan merupakan cara yang ekonomis untuk memproduksi hydrogen. Bio-oil memiliki kepadatan energy yang lebih tinggi daripada biomassa dan dapat dengan mudah disimpan , ditangani dan diangkut. Bio-oil merupakan campuran kompleks dari senyawa pengoksidasi dan komposisi bio-oil tergantung pada sifat biomassa dan kondisi pirolisis. Asam asetat merupakan komponen utama yang disertakan, sehingga sering digunakan sebagai senyawa model bagi bio-oil untuk studi awal dalam produksi hydrogen dari minyak yang sebenarnya [16-18].

Steam reforming asam asetat telah diteliti dengan berbagai katalis logam pendukung [19-31]. Verykios menyatakan bahwa katalis berbasis Ni dan berbasis Ru menunjukkan aktivitas dan selektivitas yang tinggi terhadap produksi hydrogen [19-21]. Katalis Pt/ZrO_2 memberikan aktivitas tinggi dan menghasilkan hydrogen yang tinggi, yang mencapai nilai keseimbangan , tetapi penonaktifan katalis terjadi selama reaksi karena pembentulan oligomer , yang menutupi permukaan katalis yang aktif [25,26,29]. Penonaktifan katalis juga dialami oleh $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ [20,24,30]. Dalam makalah ini, dua jenis katalis logam digunakan dalam proses steam reforming asam asetat untuk dibandingkan . Yang satu mencakup berbagai katalis logam konvensional seperti Fe, Ni, Co dan Pt yang terdispersi pada oksidanya. Dan yang lainnya adalah katalis mesoporous sintetis smectite yang bergabung dengan Fe , Ni dan Co. Performa katalitik katalis yang berbeda ini telah dipelajari sehubungan dengan aktivitas total katalis, selektivitas dan umur katalis.

Smectite adalah salah satu mineral lempung berlapis, dimana setiap lapisan terdiri dari satu lembar octahedral yang terjepit oleh dua lembar tetrahedral. Lembaran octahedral mengandung kation logam divalent atau trivalent yang dikelilingi oleh enam atom oksigen dan lembar tetrahedral mengandung kation Si^{4+} yang dikelilingi oleh empat atom oksigen . Tiga lapis bermuatan negative dan disatukan oleh interaksi elektrostatik dengan kation yang dapat berubah di daerah antar lapisan . Sebuah metode hydrothermal sederhana dapat diterapkan pada sintesis

bahan sejenis smectite [32-35]. Bahan smectite sintetis mungkin memiliki luas permukaan yang besar dan struktur mesoporous. Luas permukaan, struktur berpori – pori dan komposisi kimia secara luas dapat diatur dengan mengubah kondisi sintetis dan larutan precursor yang digunakan.

Dengan demikian , bahan sintetis smectite dapat digunakan sebagai katalis dan mendukung terhadap bahan mesoporous yang lain seperti dari jenis FSM dan MCM. Sebelumnya, ditemukan bahwa bahan smectite yang disintesis mengandung Ni menunjukkan aktivitas dan stabilitas tinggi bagi reforming metana dengan karbon dioksida [32]. Katalis smectite yang mengandung Ni lebih aktif dibanding dengan katalis Ni/SiO₂ konvensional. Oleh karena itu diharapkan bahwa bahan smectite yang mengandung Ni mempunyai aktivitas tinggi pada steam reforming asam asetat , karena metana terlibat dalam reaksi sebagai perantara. Katalis smectite ini telah dibandingkan dengan beberapa katalis logam konvensional dengan melihat konversi total, selektivitas terhadap produksi hydrogen dan umur atau stabilitas katalis.

2. PERCOBAAN

2.1. PERSIAPAN KATALIS

Katalis yang digunakan dalam percobaan ini adalah kelompok logam golongan VIII-X seperti Fe, Co, Ni dan Pt , yang mendukung oksida logam dan bahan – bahan smectite yang mengandung Fe, Ni dan Co. Oksida logam pendukung yang digunakan adalah ZrO₂, MgO, Al₂O₃ dan SiO₂ . Bahan ZrO(NO₃)₂.2H₂O dan Mg(OH)₂ disiapkan kemudian dikalsinasi pada suhu 773 K. Logam yang mengandung bahan – bahan jenis smectite disintesis dengan prosedur yang serupa yang digunakan sebelumnya [32]. Singkatnya, larutan Natrium silikat (SiO₂/Na₂O = 3.22) dicampur dengan larutan Natrium hidroksida.

Larutan logam klorida ditambahkan setetes demi setetes ke dalam larutan campuran ini dengan diaduk terus menerus . Rasio atomic Si terhadap logam (Fe, Co dan Ni) dijaga 8:6. Presipitat yang terbentuk disaring dan dicuci dengan air suling , kemudian air ditambahkan lagi ke presipitat, dan pH slurry ini dikendalikan oleh natrium hidroksida. Slurry tersebut kemudian diberi perlakuan thermal di sebuah autoclave dengan kondisi (pH, suhu dan waktu) tertentu. Bahan – bahan yang diperoleh dikeringkan pada suhu 353 K dan dikalsinasi di udara pada suhu 573K. Bahan katalis logam golongan VIII-X dipersiapkan dengan metode impregnasi konvensional.

2.2. KARAKTERISASI KATALIS

Struktur katalis yang disiapkan diuji dengan XRD (X-ray diffraction) dengan diffractometer JEOL JDX-8020 menggunakan radiasi Cu K α . Luas permukaan BET nya, volume pori dan distribusi ukuran pori – pori diukur dengan adsorpsi-desorpsi nitrogen pada 77 K, dengan menggunakan alat Quanta chrome NOVA 1200.

Sebelum pengukuran , semua sampel diperlakukan dalam ruangan vakum pada suhu 423 K selama 2 jam. Jumlah kandungan karbon pada permukaan katalis yang terbentuk selama steam reforming ditentukan oleh suhu reaksi yang diset. Katalis yang dikeluarkan kemudian dipanaskan dalam aliran H₂ 4,0 % vol yang diencerkan dengan nitrogen pada laju aliran total pada suhu ini. Gas limbah diukur dengan kromatograf. Morfologi katalis yang digunakan untuk steam reforming diuji dengan mikroskop pemindaian electron (JEOL JSM-6500F) dan mikroskop transmisi electron (JEOL JEM-2010).

2.3. PENGUKURAN AKTIVITAS

Steam reforming asam asetat dilakukan dalam sebuah reactor fixed bed pada suhu 723 K di bawah tekanan atmosfer. Sejumlah katalis ditimbang (sekitar 10 mg) direduksi dalam aliran 4 % H₂ (100 cm³ /menit) pada temperature tertentu selama 1 jam . Proses ini dimulai dengan mencampur asam asetat dan air yang diencerkan dengan nitrogen melalui reactor pada laju aliran total 120 cm³/menit. Tekanan parsial inlet asam asetat dan air masing-masing adalah 4,0 kPa dan 27,3 kPa. Produk reaksi dianalisa dengan kromatografi gas sejajar dengan TCD dan FID . Konversi dari asam asetat dihitung dari konsentrasi inlet dan outlet. Selektivitas untuk produk-produk yang mengandung karbon, S ditentukan dalam basis karbon. Sebagai contoh, selektivitas untuk CO₂ dihitung dengan persamaan berikut :

$$S_{CO_2} (\%) = C_{CO_2} / (C_{CO_2} + C_{CO} + C_{CH_4} + 3C_{CH_3COCH_3}) \times 100$$

Dimana C_{CO₂}, C_{CO} , C_{CH₄} dan C_{CH₃COCH₃} adalah konsentrasi dari CO₂ , CO, CH₄ dan CH₃COCH₃ dalam effluent.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. PENILAIAN BERBAGAI KATALIS LOGAM

Steam reforming asam asetat dilakukan dengan katalis logam transisi dan semua katalis diuji ditemukan semua kehilangan aktivitas mereka selama reaksi berjalan, yang akan dibahas kemudian. Tabel-1 membandingkan produk yang dihasilkan dalam waktu 200 menit aliran, yang menunjukkan perbedaan signifikan dalam konversi total dan distribusi produk tergantung pada katalis yang digunakan.

Tabel-1

Table 1 – Results of steam reforming of acetic acid for various supported metal catalysts.						
Catalyst	Conversion ^a (%)	H ₂ (%)	Selectivity/%			
			CO	CH ₄	CO ₂	CH ₃ COCH ₃
Ni/Al ₂ O ₃	9.0 (42.1)	0.5	13.8	0	47.4	38.8
Co/Al ₂ O ₃	9.3 (15.2)	0	0.1	0.6	20.1	79.2
Fe/Al ₂ O ₃	0.6 (12.5)	0	0.1	0.2	19.6	80.2
Pt/Al ₂ O ₃	58.1 (90.4)	1.9	27.0	30.7	42.1	0.1
Pt/ZrO ₂	23.6 (99.9)	0.9	19.2	0	27.7	53.2
Pt/SiO ₂	8.8 (21.3)	0.4	4.2	32.3	63.5	0
Pt/MgO	0 (48.7)	0.06	9.8	0	34.8	55.4
Pt/SM(Co)	6.2 (13.7)	0.1	38.4	0	40.0	21.6
Pt/SM(Fe)	10.3 (14.7)	0.07	19.2	0	19.7	61.0
Pt/SM(Ni)	23.4 (62.3)	1.6	16.7	11.1	72.2	0
SM(Ni)	14.7 (48.5)	1.5	20.3	0	79.7	0

^a Conversions obtained at 200 min after the start of reaction. Figures in parenthesis indicate initial conversions obtained at 5 min.

Katalis yang paling aktif adalah Pt/Al₂O₃ dengan konversi sebesar 58,1 % dan konsentrasi H₂ outlet 1,9 %. Katalis aktif berikutnya adalah Pt/ZrO₂ dan Pt/SM(Ni), yang memberikan konversi yang hamper sama yaitu sekitar 23 %, tetapi konsentrasi H₂ outlet untuk Pt/ZrO₂ sebesar 0,9 % lebih kecil dibanding untuk Pt/SM(Ni) sebesar 1,6 %.

Sangat menarik bahwa SM(Ni) yang tidak diisi platinum juga aktif dan memberikan konversi sebesar 15 % dan konsentrasi H₂ 1,5 % , yang sebanding dengan katalis yang paling aktif Pt/Al₂O₃. Katalis lain termasuk Al₂O₃ yang didukung Ni, Co, dan Fe serta Pt pada SiO₂ dan MgO kurang aktif. Katalis logam yang paling unggul adalah Pt dari pada Fe dan katalis pendukung Al₂O₃ lebih efektif dari pada SiO₂ dan MgO.

3.2. MEMBANDINGKAN Pt/Al₂O₃ , Pt/SM(Ni) dan SM(Ni)

Dari katalis yang diuji (Tabel-1) , tiga katalis aktif , Pt/Al₂O₃ , Pt/SM(Ni) dan SM(Ni) dipilih dan sifat katalitiknya akan diteliti lebih lanjut.

3.2.1. Stabilitas dan Pengaruh Variabel Persiapan

Gambar-1 menunjukkan perubahan konsentrasi H₂ outlet seiring dengan waktu selama proses steam reforming asam asetat untuk katalis Pt/Al₂O₃ dan SM(Ni) dengan suhu reaksi 723 K. Konsentrasi H₂ menurun seiring dengan waktu pada kedua katalis , dimana penurunannya pada awal reaksi besar dan setelah beberapa waktu reaksi (sekitar 200 menit), maka konsentrasi H₂ tidak berubah untuk katalis SM(Ni) dan konsentrasi H₂ menjadi lebih besar dari pada katalis Pt/Al₂O₃ yang terus menunjukkan penurunan konsentrasi H₂ .

Gambar -1

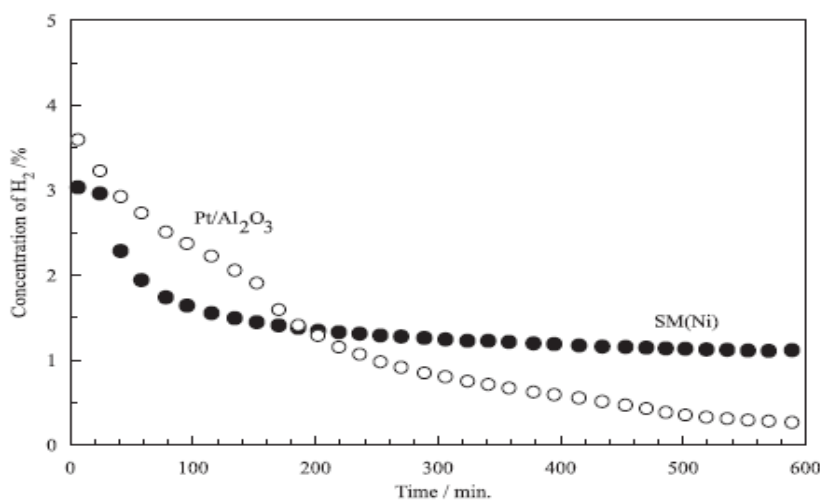


Fig. 1 – Time-course of the steam reforming of acetic acid over Pt/Al₂O₃ and SM(Ni) catalysts. Reaction conditions: acetic acid 4.0 kPa, H₂O 27 kPa, temperature 723 K.

Perhatikan bahwa katalis SM(Ni) kehilangan aktivitasnya pada tahap awal reaksi , tetapi menunjukkan reaksi yang stabil, aktivitas yang lebih besar untuk produksi H₂ dalam tahap akhir reaksi, dibandingkan dengan katalis Pt/Al₂O₃.

Reaksi dengan katalis Pt/Al₂O₃ dan SM(Ni) juga dilakukan pada suhu yang lebih tinggi yaitu 973 K . Hal itu juga menunjukkan bahwa konsentrasi H₂ effluent menurun seiring waktu dan grafiknya hampir sama dengan Gambar-1, dimana konsentrasi H₂ sudah hampir tidak berubah pada 200 menit untuk SM(Ni) , sementara masih sedikit menurun untuk Pt/Al₂O₃.

Hasil yang diperoleh dalam waktu 200 menit dengan temperature reaksi 723 K dan 973 K diberikan pada Gambar-2 . Konversi total pada 973 K lebih tinggi dari pada 723 K seperti yang diharapkan, dan konsentrasi H_2 juga lebih besar pada 973 K. Dua katalis menunjukkan level konversi yang serupa pada 973 K . Namun, jumlah CO yang lebih besar terdeteksi untuk steam reforming menggunakan katalis SM(Ni) pada 973 K dan selektivitas untuk pembentukan kembali uap menurun. Sebaliknya, selektivitas sedikit meningkat untuk Pt/Al_2O_3 . Konsentrasi H_2 lebih besar untuk Pt/Al_2O_3 dari pada SM(Ni), namun perbedaannya tidak begitu signifikan pada 973 K, mirip dengan hasil pada 723 K.

Gambar-2

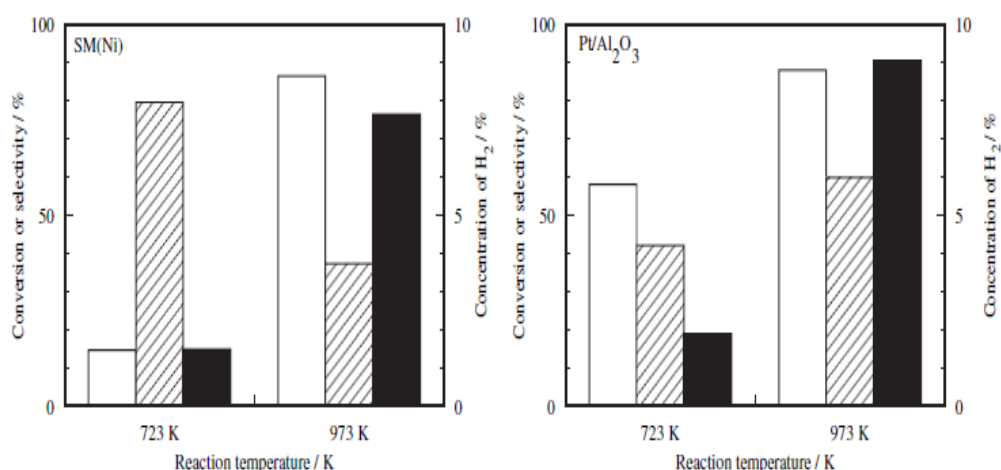


Fig. 2 - The results of steam reforming of acetic acid over Pt/Al_2O_3 and SM(Ni) catalysts at 723 K and 973 K. □ conversion, ▨ selectivity for the steam reforming and ■ H_2 concentration. Reaction conditions: acetic acid 4.0 kPa, H_2O 27 kPa.

Gambar-3 menunjukkan pengaruh pemuatan Pt pada kinerja katalis Pt/Al_2O_3 dan $Pt/SM(Ni)$. Untuk yang (a), konversi total meningkat dengan pemuatan logam dan produksi H_2 juga meningkat ketika pemuatan Pt meningkat dari 1 % wt menjadi 3 % wt, tetapi itu tidak berubah begitu banyak dengan lebih meningkatkan pemuatan logam. Di lain pihak, pemuatan Pt kurang berpengaruh dalam menentukan kkinerja katalitik $Pt/SM(Ni)$. Karena, SM(Ni) itu sendiri aktif secara katalitik dengan tidak adanya Pt.

Gambar-3

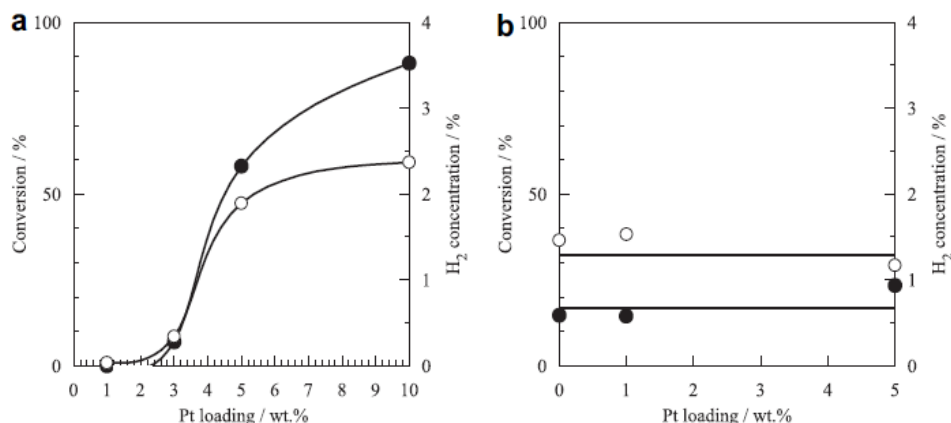


Fig. 3 – Influence of Pt loading on the activity of Pt/Al₂O₃ (a) and Pt/SM(Ni) (b) catalysts in the steam reforming of acetic acid. (●) Conversion of acetic acid, (○) H₂ concentration. Reaction conditions: acetic acid 4.0 kPa, H₂O 27 kPa, temperature 723 K.

Pengaruh penurunan suhu pada Pt/SM(Ni) diberikan pada gambar-4. Konsentrasi H₂ outlet meningkat seiring penurunan suhu dan produksi H₂ maksimal terjadi pada sekitar 973 K .

Gambar-4

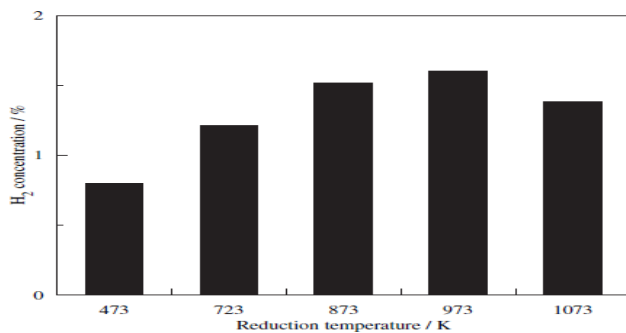


Fig. 4 – Effect of reduction temperature on the activity of Pt/SM(Ni) catalyst in the steam reforming of acetic acid. Reaction conditions: acetic acid 4.0 kPa, H₂O 27 kPa, temperature 723 K.

Hasil XRD menunjukkan pembentukan kristalit Ni dan perubahan struktur SM(Ni) saat penurunan aktivitas ditunjukkan pada Gambar-5. Penurunan pada 973 K menghasilkan kristalit Ni kecil dan menghancurkan struktur smectite sampai batas tertentu, yang dapat berakibat bentuk structural optimum untuk steam reforming asam asetat.

Gambar-5

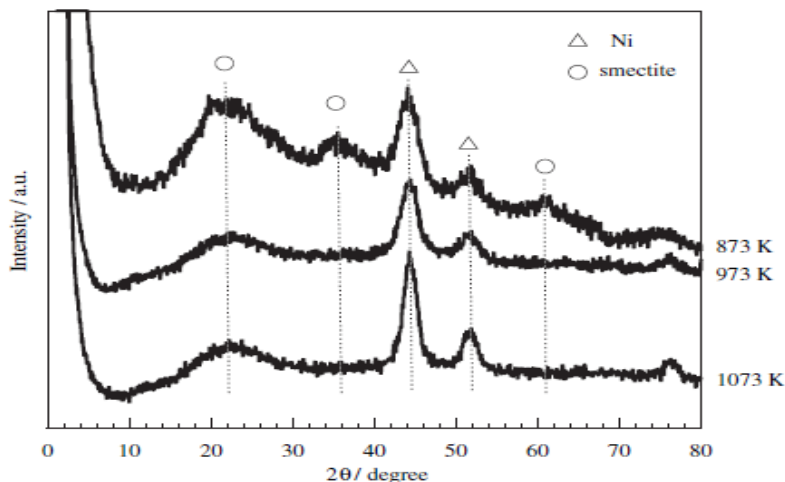


Fig. 5 – XRD patterns of Pt/SM(Ni) catalysts reduced at different temperatures given.

3.2.2. Hilangnya aktivitas selama reaksi dan regenerasi

Seperti disebutkan diatas , aktivitas katalitik menurun untuk seluruh Pt/Al₂O₃ selama rangkaian reaksi dan untuk Pt/SM(Ni) menurun pada tahap awal reaksi (Gambar-1) . Setelah reaksi berjalan selama 300 menit , katalis yang digunakan , Pt/Al₂O₃ , Pt/SM(Ni) dan SM(Ni) diperlakukan dengan mengalir H₂ pada 823 K selama 180 menit dan digunakan lagi untuk menjalankan reaksi berikutnya.

Gambar-6 menunjukkan bahwa aktivitas awal dapat dikembalikan sepenuhnya untuk Pt/SM(Ni) dan SM(Ni), tetapi sekitar 70 % untuk Pt/Al₂O₃. Dengan kata lain, perlakuan mengalirkan H₂ pada 823 K adalah cukup untuk menghasilkan kembali katalis Pt/SM(Ni) dan SM(Ni), tetapi kurang memadai untuk katalis Pt/Al₂O₃. Katalis yang digunakan untuk menjalankan reaksi diuji dengan XRD , SEM dan TEM.

Gambar-6

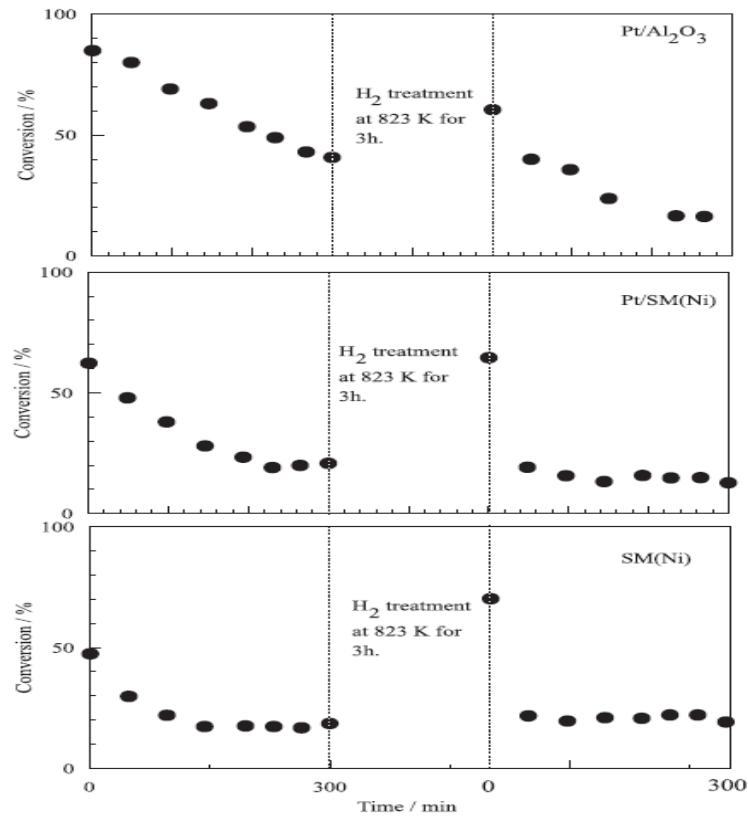


Fig. 6 – Regeneration of Pt/ Al_2O_3 , Pt/SM(Ni) and SM(Ni) catalysts by the H_2 treatment at 823 K. Reaction conditions: acetic acid 4.0 kPa, H_2O 27 kPa, temperature 723 K.

Hasil dari XRD diberikan pada Gambar-7, menunjukkan pembentukan karbon untuk PT/SM(Ni) dan SM(Ni), tetapi tidak untuk PT/ Al_2O_3 .

Gambar-7

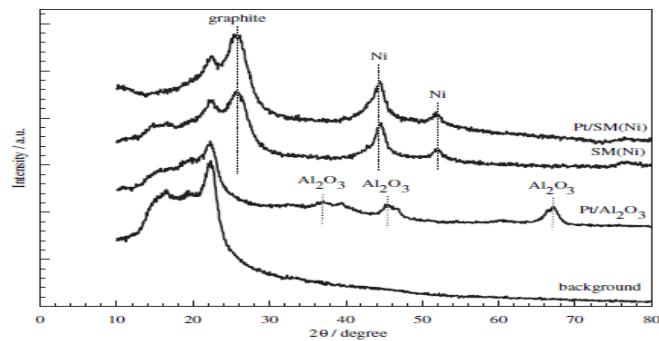


Fig. 7 – XRD patterns of Pt/ Al_2O_3 , Pt/SM(Ni) and SM(Ni) catalysts after the steam reforming.

Pengamatan SEM dan TEM (Gambar 8 dan 9) menunjukkan bahwa jenis karbon terbentuk pada Pt/ Al_2O_3 maupun pada Pt/SM(Ni) dan SM(Ni). Jenis karbon amorphous ada pada Pt/ Al_2O_3 setelah reaksi dan partikel Pt dikelilingi oleh jenis karbon tersebut. Partikel Pt tersebut

masih diamati setelah regenerasi dengan H_2 . Untuk SM(Ni), sedikit jenis karbon kristalin juga ada tapi struktur menyerupai fiber juga terlihat, berbeda dengan Pt/Al_2O_3 . Jenis karbon pada SM(Ni) masih tetap tidak hilang oleh regenerasi dengan H_2 , mirip dengan Pt/Al_2O_3 . Pembentukan karbon serupa selama reaksi steam reforming juga dilaporkan oleh penulis sebelumnya Takanabe et al, melaporkan bahwa jenis karbon diendapkan di katalis Pt/ZrO_2 selama reaksi. Mereka berpendapat bahwa kehilangan aktivitas ini karena penyumbatan dari tempat-tempat aktif oleh penumpukan semacam karbon [25-26]. Madrano et al, juga melaporkan bahwa karbon berserat teramati dalam gambar SEM regenerasi katalis Ni/Al_2O_3 yang disiapkan dengan metode ko-presipitasi setelah reaksi selama 6 jam [36].

Gambar-8

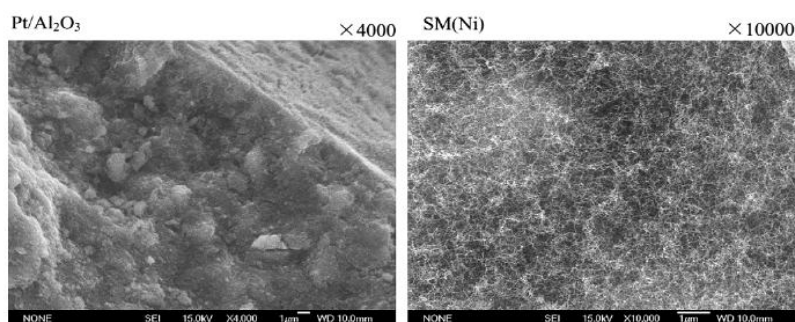


Fig. 8 – SEM images of Pt/Al_2O_3 and SM(Ni) catalysts used for the steam reforming.

Gambar-9

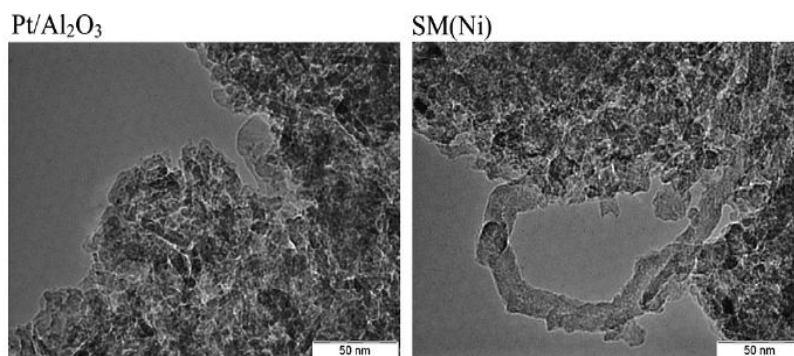


Fig. 9 – TEM images of Pt/Al_2O_3 and SM(Ni) catalysts used for the steam reforming.

Hasil XRD, SEM dan TEM menunjukkan pembentukan jenis karbon pada Pt/Al_2O_3 dan SM(Ni) dan perbedaan sifat structural diantara keduanya. Sifat jenis karbon yang menumpuk diuji lebih lanjut dengan pemanasan katalis yang digunakan dalam H_2 atau N_2 dan menganalisis komponen gas yang dipancarkan. Katalis Pt/Al_2O_3 , $Pt/SM(Ni)$ dan SM(Ni) yang digunakan diperlakukan dengan mengalirkan H_2 pada 823 K untuk meningkatkan aktivitasnya selama 180

menit. Emisi CH_4 terdeteksi , terutama untuk Pt/SM(Ni) dan SM(Ni). Kuantitas CH_4 yang dipancarkan selama perlakuan diberikan pada Gambar-10. Total jumlah CH_4 yang dipancarkan adalah 0,83 mmol untuk Pt/SM(Ni) , dan 0,77 mmol untuk SM(Ni). CH_4 masih memancarkan emisinya setelah perlakuan regenerasi selama 180 menit. Sebaliknya sangat sedikit CH_4 yang terdeteksi untuk Pt/ Al_2O_3 .

Gambar-10

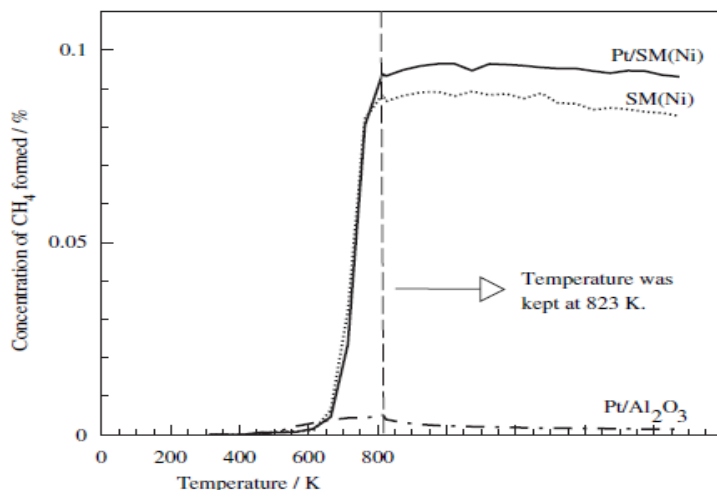


Fig. 10 – CH_4 formation during TPR for Pt/ Al_2O_3 , Pt/SM(Ni) and SM(Ni) catalysts after the steam reforming.

Gambar-11 menunjukkan terbentuknya CO 0,012 mmol dan CO_2 0,014 mmol pada temperature yang sama untuk Pt/ Al_2O_3 . Untuk SM(Ni), baik CO dan CO_2 terbentuk tapi CO_2 yang terdeteksi lebih rendah pada suhu < 823 K . Hasil tersebut menunjukkan bahwa sifat-sifat jenis karbon yang menumpuk pada Pt/ Al_2O_3 , Pt/SM(Ni) dan SM(Ni) berbeda secara signifikan. Endapan karbon bertanggung jawab deaktivasi yang teramati pada ketiga katalis (dan mungkin katalis lain yang tercantum pada Tabel-1). Perbedaan dalam jenis-jenis karbon yang mengendap dapat menjelaskan perbedaan pada tingkat penonaktifan (Gambar-1) dan dalam perilaku regenerasi (Gambar-6).

Gambar-11

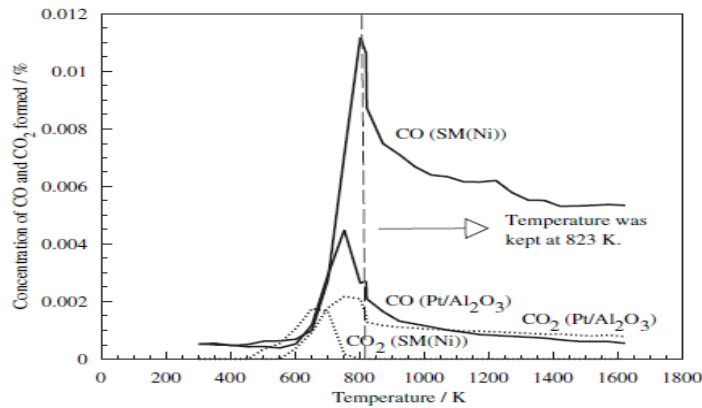


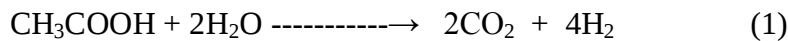
Fig. 11 – CO and CO₂ formation during TPD for Pt/Al₂O₃ and SM(Ni) catalysts after the steam reforming.

3.2.3. Kemungkinan jalur reaksi

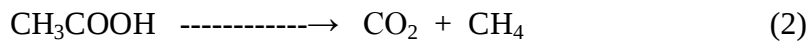
Seperti ditunjukkan pada Tabel-1, selektivitas dalam steam reforming asam asetat berbeda-beda sesuai katalis yang digunakan .

Skema kemungkinan jalannya reaksi :

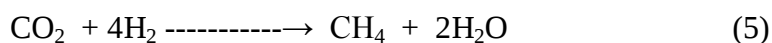
Reaksi Steam reforming asam asetat:



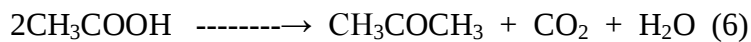
Reaksi Dekomposisi asam asetat :



Reaksi Methanasi CO dan CO₂



Reaksi Ketonisasi asam asetat :



Katalis Pt/Al₂O₃ yang kurang selektif bagi reaksi steam reforming (reaksi 1), menghasilkan sejumlah besar CH₄ dan CO. CH₄ juga dihasilkan dengan selektifitas yang tinggi pada katalis Pt/SiO₂. Reaksi dekomposisi asam asetat (reaksi 2 dan 3) dan atau metanasi CO atau CO₂ (reaksi 4 dan 5) mungkin terjadi pada katalis Pt/Al₂O₃ dan Pt/SiO₂.

Selama Ni , Co, dan Fe didukung katalis Al₂O₃ dan katalis lain yang mendukung Pt seperti Pt/ZrO₂ , Pt/MgO, Pt/SM(Co) dan Pt/SM(Fe), aseton akan dihasilkan oleh ketonisasi asam asetat (reaksi 6). Hal ini konsisten dengan hasil karya Takanabe dkk, dimana aseton terbentuk dengan selektivitas tinggi pada katalis Pt/ZrO₂. Sebaliknya, katalis Pt/SM(Ni) dan

SM(Ni) menunjukkan selektivitas tinggi untuk reaksi steam reforming (reaksi 1). Tidak ada methane yang terbentuk hanya dengan SM(Ni).

Dilaporkan bahwa selektivitas juga berubah seiring dengan berubahnya suhu reaksi [19,20]. Verykios dkk, menemukan bahwa reaksi steam reforming berlangsung terus dengan selektivitas yang tinggi pada katalis Ni/Al₂O₃ pada suhu yang lebih tinggi di atas 923 K. Pada suhu yang lebih rendah, terjadi dekomposisi (reaksi 2 dan 3) dan ketonisasi (reaksi 6), memberikan sejumlah besar CO, CH₄ dan aseton bersamaan dengan produk steam reforming, CO₂ dan H₂ [19]. Dalam studi ini, meskipun suhu reaksi lebih rendah dari 723 K, selektivitas untuk steam reforming dari katalis Pt/SM(Ni) dan SM(Ni) relative tinggi. Perlu dicatat bahwa tidak ada aseton terbentuk pada katalis PT/SM(Ni) pada suhu yang lebih rendah tersebut.

4. KESIMPULAN

Telah ditemukan bahwa Pt/Al₂O₃, Pt/SM(Ni) dan SM(Ni) merupakan katalisator efektif untuk proses steam reforming asam asetat pada suhu yang lebih rendah dari 723 K dibandingkan dengan yang digunakan dalam karya-karya sebelumnya. Katalis ini bahkan lebih aktif dari logam kelompok besi pada Al₂O₃ dan Pt pada oksida lain yang mendukung, seperti bahan –bahan ZrO₂, SiO₂, MgO dan Fe atau Co yang tergabung pada bahan semacam smectite. Meskipun aktivitas untuk keseluruhan konversi asam asetat adalah Pt/Al₂O₃ > Pt/SM(Ni) > SM(Ni), kemampuan untuk produksi H₂ diantara katalis tersebut sebanding. Semua katalis kehilangan aktivitas mereka selama proses steam reforming karena pembentukan dan endapan bahan karbon pada permukaannya.

Berbeda dengan Pt/Al₂O₃ yang menurunkan aktivitasnya selama seluruh reaksi, aktivitas ini menjadi stabil dalam jangka waktu tertentu untuk katalis Pt/SM(Ni) dan SM(Ni). Lebih lanjut, perlakuan thermal dengan H₂ dapat sepenuhnya meregenerasi katalis Pt/SM(Ni) dan SM(Ni) yang digunakan, tetapi tidak dalam penggunaan katalis Pt/Al₂O₃. Cara yang berbeda dalam penonaktifan dan regenerasi katalis dapat dianggap berbeda dalam struktur dan sifat-sifat endapan karbon yang terbentuk pada katalis ini.

DAFTAR PUSTAKA

- 1] Pena MA, Gomez JP, Fierro JLG. New catalytic routes for syngas and hydrogen roduction. Appl Catal A 1996;144:7–57.
- [2] Turner JA. A realizable renewable energy future. Science 1999;285:687–9.
- [3] Okkerse C, Bekkum H. From fossil to green. Green Chem 1999;1:107–14.

- [4] Markevich M, Sonnemann GW, Castells F, Montane D. Life cycle inventory analysis of hydrogen production by the steam-reforming process: comparison between vegetable oils and fossil fuels as feedstock. *Green Chem* 2002;4:414–23.
- [5] Herguido J, Corella J, Gonzalez-Saiz J. Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock. *Ind Eng Chem Res* 1992; 31:1274–82.
- [6] Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Process Technol* 2001; 73:155.
- [7] García L, Salvador ML, Arauzo J, Bilbao R. Catalytic steam gasification of pine sawdust. Effect of catalyst weight/ biomass flow rate and steam/biomass ratios on gas production and composition. *Energy Fuels* 1999;13:851–9.
- [8] Schoeters J, Maniatis K, Buekens A. The fluidized-bed gasification of biomass: experimental studies on a bench scale reactor. *Biomass* 1989;19:129–43.
- [9] Onwudili JA, Williams PT. Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:5645–56.
- [10] Wang D, Montane D, Chornet E. Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde. *Appl Catal A* 1996;143:245–70.
- [11] Garcia L, French R, Czernik S, Chornet E. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. *Appl Catal A* 2000;201:225–39.
- [12] Czernik S, French R, Feik C, Chornet E. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes. *Ind Eng Chem Res* 2002;41: 4209.
- [13] Rioche C, Kulkarni S, Meunier FC, Breen JP, Burch R. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Appl Catal B* 2005;61:130–9.
- [14] Vagia EC, Lemonidou AA. Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:212–23.
- [15] Aktas S, Karakaya M, Avcı AK. Thermodynamic analysis of steam assisted conversions of bio-oil components to synthesis gas. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:1752–9.

- [16] Ba T, Chaala A, Garcia-Perez M, Rodrigue D, Roy C. Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark. Characterization of water-soluble and waterinsoluble fractions. *Energy Fuels* 2004;18:704–12.
- [17] Oasmaa A, Kuoppala E. Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. *Energy Fuels* 2003;17:1075–84.
- [18] Demirba A. Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. *Energy Convers Manage* 2002;43:1801–9.
- [19] Basagiannis AC, Verykios XE. Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range. *Appl Catal A* 2006;308:182–93.
- [20] Basagiannis AC, Verykios XE. Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3343–55.
- [21] Basagiannis AC, Verykios XE. Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts. *Appl Catal B* 2008;82:77–88.
- [22] Hu X, Lu G. Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni–Co metal catalyst. *J Mol Catal A* 2007;261: 43–8.
- [23] Hu X, Lu G. The inhibition effect of potassium addition on methane formation in steam reforming of acetic acid over alumina-supported cobalt catalysts. *Chem Lett* 2008;37:614
- [24] Markevich M, Czernik S, Chornet E, Montane D. Hydrogen from biomass: steam reforming of model compounds of fastpyrolysis oil. *Energy Fuels* 1999;13:1160–6.
- [25] Takanabe K, Aika K, Seshan K, Lefferts L. Mechanistic aspects of catalytic steam reforming of biomass-related oxygenates. *Topics Catal* 2008;49:68–72.
- [26] Takanabe K, Aika K, Seshan K, Lefferts L. Sustainable hydrogen from bio-oildsteam reforming of acetic acid as a model oxygenate. *J Catal* 2004;227:101–8.
- [27] Guell BM, Babich I, Seshan K, Lefferts L. Steam reforming of biomass based oxygenatesdmechanism of acetic acid activation on supported platinum catalysts. *J Catal* 2008;257:229–31.
- [28] Basile A, Gallucci F, Iulianelli A, Borgognoni F, Tosti S. Acetic acid steam reforming in a Pd–Ag membrane reactor: the effect of the catalytic bed pattern. *J Membrane Sci* 2008;311: 46–52.

- [29] Takanabe K, Aika K, Inazu K, Baba T, Seshan K, Lefferts L. Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO₂ catalysts. *J Catal* 2006;243:263–9.
- [30] Bimbela F, Oliva M, Ruiz J, Garcia L, Arauzo J. Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids. *J Anal Appl Pyrolysis* 2007;79:112–20.
- [31] Iulianelli A, Longo T, Basile A. CO-free hydrogen production by steam reforming of acetic acid carried out in a Pd–Ag membrane reactor: the effect of co-current and countercurrent mode. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:4091–6.
- [32] Iwasa N, Takizawa M, Arai M. Preparation and application of nickel-containing smectite-type clay materials for methane reforming with carbon dioxide. *Appl Catal A* 2006;314:32–9.
- [33] Torii K, Onodera Y, Iwasaki T, Shirai M, Arai M, Nishiyama Y. Hydrothermal synthesis of novel smectite-like mesoporous materials. *J Porous Mater* 1997;4:261–8.
- [34] Shirai M, Aoki K, Torii K, Arai M. Acidity and 1-butene isomerization of synthesized smectite-type catalysts containing different divalent cations. *Appl Catal A* 1999;187:141–6.
- [35] Iwasa N, Kubota T, Bando KK, Shirai M. Hydrodesulfurization of thiophenic compounds over synthetic smectite-type clays. *J Phys Chem Sol* 2004;65:503–7.
- [36] Medrano JA, Olivia M, Ruiz J, Garcia L, Arauzo J. Catalytic steam reforming of acetic acid in a fluidized bed reactor with oxygen addition. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:4387–96.