

Review Artikel
**SIMULASI PRODUKSI GAS SINTESA MELALUI PROSES *BIOGAS*
STEAM REFORMING DENGAN KATALIS Ni/MgO-Al₂O₃ DAN Ni/La₂O₃-
Al₂O₃**

***SIMULATION OF SYNTHESIS GAS PRODUCTION THROUGH BIOGAS
STEAM REFORMING WITH Ni/MgO-Al₂O₃ AND Ni/La₂O₃-Al₂O₃ CATALYST***

Muhammad Rafli Firmansyah*¹, Idha Silviyati¹

¹Program Studi DIII Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Sriwijaya

Jalan Srijaya Negara, 30139 Palembang, Indonesia
E-mail : *muhraflifirmansyah@outlook.com

ABSTRACT

A renewable energy system to produce electricity from biogas feed by integrating the reforming process with an SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) was evaluated through experimental and modeling study. The system performance was evaluated using the Aspen Plus process simulation tool and through biogas steam reforming experiments over 10 wt% Ni/MgO-Al₂O₃ and Ni/La₂O₃-Al₂O₃. Biogas steam reforming simulations were conducted for biogas feeds with CH₄/CO₂ ratios of 40/60, 50/50 and 60/40 at S/C ratios of 1.00–2.00 over a temperature range of 873–1123 K. The experimental data conclude that positive CO₂ conversion was attained at temperatures higher than 1073 K. The results show that the proposed system can provide a viable approach to maximizing renewable methane resources for localized power generation.

Keywords: Synthesis Gas, Catalyst, Steam Reforming, Biogas

1. PENDAHULUAN

Pengembangan dan penerapan energi terbarukan menarik banyak perhatian di seluruh dunia dalam beberapa dekade ini. Hal ini disebabkan oleh adanya peningkatan kebutuhan energi dan perubahan iklim. Biogas merupakan salah satu sumber energi terbarukan yang banyak mengandung metana. Biogas dihasilkan dari bahan-bahan biomassa, termasuk limbah padat di kota, lumpur dari pengolahan air limbah, limbah pertanian, dan kotoran hewan, melalui proses *anaerobic digestion* atau proses fermentasi. Komposisi utama dari biogas adalah 55%-80% metana, 20-45% karbon dioksida, dan 0-0.03% *impurities* (Lin dan Wu, 2020). Namun, rasio CH₄/CO₂ dalam biogas umumnya <1, dan agar didapatkan konversi CH₄ yang penuh, dibutuhkan penambahan reaktan lain (Guilhaume dkk., 2016).

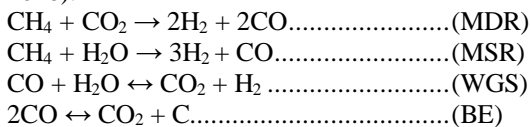
Biogas dapat dijadikan bahan baku untuk memproduksi gas sintesa (H₂/CO) melalui proses *steam reforming* dengan bantuan katalis. Katalis

berbasis nikel merupakan katalis yang paling tinggi tingkat keaktifannya pada proses ini (Charisiou dkk., 2016). Biogas diperoleh dari berbagai biomassa dan proses seperti degradasi limbah perkotaan dan industri, tempat pembuangan sampah, limbah pertanian. Biogas dianggap sebagai salah satu bahan bakar terbarukan yang paling dikenal dan tersebar luas. Mula-mula, biogas banyak digunakan untuk memproduksi listrik dan panas menggunakan *cogeneration systems*. Namun, akhir-akhir ini, biogas menarik banyak perhatian karena potensinya sebagai bahan baku terbarukan dalam produksi gas sintesa (Cipiti dkk., 2016).

Teknologi utama untuk mengubah biogas menjadi hidrogen adalah reaksi katalitik, seperti *steam*, *dry*, oksidasi parsial, *combined steam carbon dioxide*, dan *autothermal reforming* (Park dkk., 2020). Selain itu, hidrogen juga dapat dihasilkan melalui proses elektrolisis (Li dkk., 2020). *Steam reforming* merupakan proses yang cukup konvensional dalam memproduksi gas sintesa (Liu dkk., 2020). *Steam reforming* biogas

sama dengan *steam reforming* gas alam. Dengan peningkatan yang pesat dalam teknologi, *reforming* metana telah menjadi metode paling populer untuk memproduksi hidrogen di industri. Kondisi operasi yang paling baik dalam proses *steam reforming* biogas adalah rasio *steam/carbon* (S/C) sebesar 2-5, temperatur reaksi sebesar 850-900°C, dan tekanan operasi 3-5 MPa (Lin dan Wu, 2020).

Ketika *steam* dikontakkan dengan biogas, reaksi yang utamanya terjadi adalah reaksi *methane dry reforming* (MDR), *methane steam reforming* (MSR), reaksi yang terjadi secara paralel akibat kontak antara reaktan dan produk yaitu reaksi *water gas shift* (WGS) dan kesetimbangan *Boudouard* (BE) (Lachen dkk., 2018).



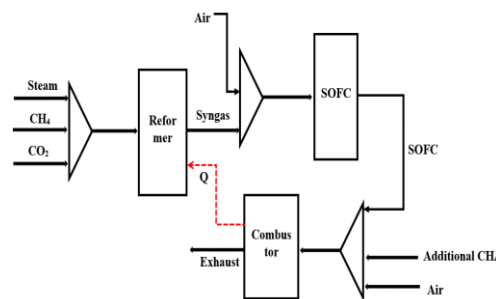
Masalah yang diangkat dalam studi ini adalah bagaimana pengaruh berbagai katalis dalam proses *steam reforming* biogas untuk menghasilkan gas sintesa. Selain itu, studi ini bertujuan untuk mengetahui secara spesifik pengaruh yang diberikan katalis terhadap proses *steam reforming* dalam pembuatan gas sintesa dari biogas. Selain itu, studi ini juga bermanfaat dalam hal pengembangan teknologi untuk memenuhi kebutuhan energi yang semakin tinggi.

2. METODOLOGI

1) Model Simulasi

Pemodelan simulasi pada studi ini menggunakan Aspen Plus Hysys. Aspen Plus merupakan *software* simulasi terkenal yang memiliki kemampuan untuk membuat model proses kimia yang kompleks menggunakan unit proses bawaan dan *database* properti fisik dan kimia yang lengkap. Model Aspen Plus pada percobaan ini terdiri dari blok *fuel reformer*, *combustor* dan SOFC (*solid oxide fuel cell*). *Combustor* membakar gas buang dari SOFC dan memberikan panas ke *fuel reformer* yang berada dalam kompartemen *reformer*. Mula-mula, CH₄, CO₂, dan air dicampur dan dipanaskan sebelum memasuki *fuel reformer*. Aliran *feed* dikonversi menjadi reformat yang banyak mengandung gas sintesa, yang lalu dialirkan ke *fuel cell* bersama dengan udara yang dibutuhkan untuk mengoksidasi H₂ dan CO dalam anoda SOFC. Gas buang dari *fuel cell* kemudian diupmpankan

ke *combustor* yang digabungkan dengan *fuel reformer*. *Reformer* dimodelkan menggunakan reaktor ekuilibrium yang menggunakan persamaan Peng-Robinson. *Combustor* yang digabungkan dengan *reformer* adalah reaktor yang benar-benar membakar komponen yang mudah terbakar dari gas buang SOFC. Model simulasi digunakan untuk menentukan semua laju alir material, penggunaan energi, dan komposisi. Bahan baku yang digunakan adalah biogas dengan rasio CH₄/CO₂ divariasikan antara 40/60, 50/50, dan 60/40. Pengevaluasian proses dilakukan melalui parameter *steam to carbon ratio* (S/C) dalam mol/mol rasio antara 1-2 pada temperatur 873 K-1123 K (Roy dkk., 2018). Simulasi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Blok Diagram Proses SOFC Terintegrasi *Steam-Biogas Reforming* (Roy dkk., 2018)

2) Preparasi Katalis

Proses preparasi katalis ini menggunakan metode yang sebelumnya dikembangkan oleh Bao dkk., (2015). Katalis dibuat melalui proses *co-precipitation* dari Al(NO₃)₃, Mg(NO₃)₂ atau La(NO₃)₃, dan Ni(NO₃)₂ dengan larutan NaOH, yang diikuti dengan proses *reflux*, filtrasi, dan pengeringan. Konsentrasi yang diharapkan baik untuk Ni dan oksida tambahan adalah 10 %wt. Katalis kemudian dikalsinasi pada Ar dengan suhu 450°C dan direduksi pada H₂ dengan suhu 650°C. Pemilihan temperatur kalsinasi yang rendah diharapkan dapat menghindari pembentukan senyawa Ni aluminat dengan pemilihan temperatur dikembangkan dari metode *H₂-TPR analysis* (Dan M. dkk., 2020).

3) Eksperimen Reaksi *Biogas Steam Reforming*

Katalis ditempatkan pada tiap sisi *reforming* reaktor tepat dimana aliran *feed reformer* masuk, dengan kondisi tekanan atmosferik pada *Gas Hourly Space Velocity* (GHSV) sebesar 1400 h⁻¹. Beberapa termokopel tipe K dipasang pada beberapa posisi yang berbeda dalam reaktor.

Termokopel ini berfungsi untuk mendeteksi temperatur dari bed katalis. *Reformer* dibuat dalam model tertutup sebagai *furnace* yang temperaturnya dikontrol oleh sebuah komputer. Biogas dan *feed* yang diumpangkan konsisten mengandung CH₄ sebesar 60% dan CO₂ sebesar 40%. Komposisi gas produk dari reaksi dianalisa berdasarkan basis kering menggunakan *gas analyzer*. Reaksi berjalan stabil pada *S/C ratio* 1,5 dan temperatur 873 K-1123 K. Proses ini dievaluasi dengan persamaan dibawah ini (Roy dkk., 2018):

$$\text{Konversi CH}_4 = \left(\frac{\text{CH}_{4\text{in}} - \text{CH}_{4\text{out}}}{\text{CH}_{4\text{in}}} \right)$$

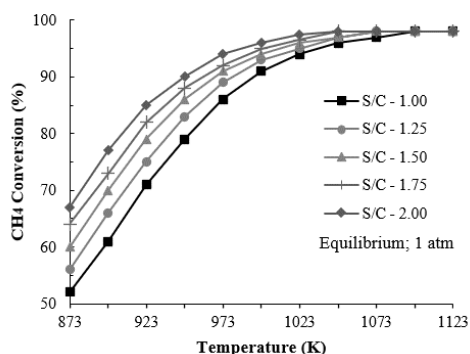
$$\text{Konversi CO}_2 = \left(\frac{\text{CO}_{2\text{in}} - \text{CO}_{2\text{out}}}{\text{CO}_{2\text{in}}} \right)$$

$$\text{H}_2/\text{CO ratio} = \frac{\text{H}_{2\text{out}}}{\text{CO}_{\text{out}}}$$

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

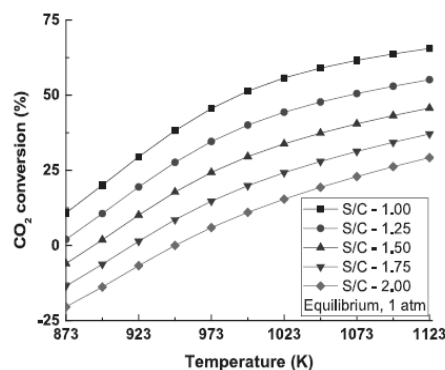
1) Hasil Simulasi

Konversi CH₄ yang lebih tinggi diharapkan dapat dicapai dibandingkan dengan proses yang hanya meliputi *dry reforming* CH₄ itu sendiri. Kesetimbangan konversi CH₄ mencapai lebih dari 50% pada 873 K untuk semua rasio S/C yang diteliti pada studi ini, sebagaimana yang terlihat pada Gambar 2. Konversi CH₄ meningkat 15% ketika rasio S/C meningkat dari 1 menjadi 2, dan penurunan konversi CH₄ karena rasio S/C dipengaruhi dengan adanya kenaikan suhu. Untuk semua rasio S/C yang tercatat, konversi CH₄ mencapai maksimum 95% pada suhu 1023 K, dan stabil di atas suhu ini.



Gambar 2. Kesetimbangan Konversi CH₄ via Simulasi (Roy dkk., 2018)

Di sisi lain, kesetimbangan konversi CO₂



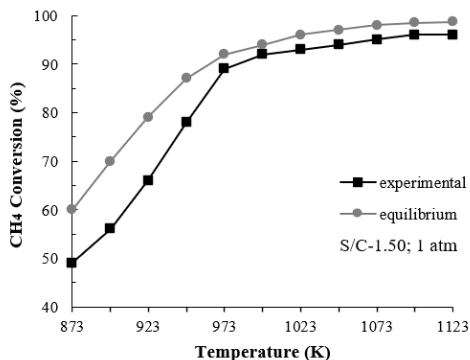
Gambar 3. Kesetimbangan Konversi CO₂ via Simulasi (Roy dkk., 2018)

menjadi negatif pada beberapa temperatur, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3. Konversi CO₂ yang negatif menunjukkan bahwa pembentukan CO₂ bersih melalui proses reformasi yang menurun dengan meningkatnya suhu dan penurunan rasio S/C. Pada suhu yang lebih tinggi dari 950 K, konversi CO₂ menjadi positif yang menandakan adanya konsumsi CO₂ bersih oleh proses tersebut. Temperatur *reformer* 1023 K atau lebih mewakili kondisi operasi yang baik dengan konversi CH₄ lebih dari 90% dan konversi CO₂ 25% untuk rasio S/C 1,50 atau kurang.

Reaksi pada proses ini terjadi di *reformer* dengan CH₄ menjadi senyawa yang satu-satunya memiliki energi dalam bahan baku *reformer*. H₂ dan CO dari *reformer* dikirim ke SOFC dimana CH₄ yang tidak bereaksi disuplai kembali ke *reformer*. Suplai panas sangat penting dalam reaksi yang terjadi di dalam *reformer*, pembentukan *steam*, dan *pre-treatment* bahan baku. Semua panas itu disuplai dari pembakaran CH₄ yang tidak bereaksi dari *reformer*, H₂ dan CO yang tidak digunakan dalam SOFC, dan tambahan bahan bakar dalam bentuk CH₄ jika dibutuhkan.

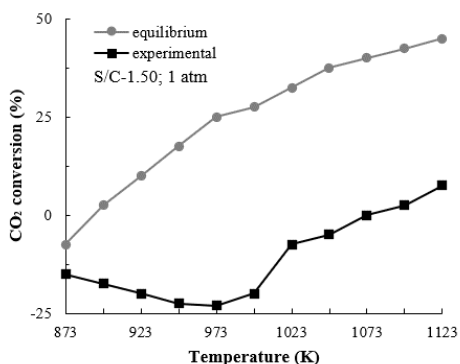
2) Hasil Eksperimen

Konversi CH₄ berdasarkan eksperimen menunjukkan hasil yang lebih rendah dibandingkan hasil pada kesetimbangan, sebagaimana yang terlihat pada Gambar 4. Pada suhu diatas 1000 K, konversi mulai tidak tergantung dengan temperatur dan perbedaan antara data simulasi dan eksperimen cukup jauh.



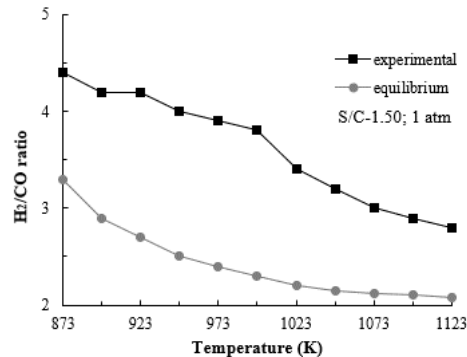
Gambar 4. Perbandingan Data Konversi CH₄ Hasil Eksperimen dan Simulasi (Dan dkk., 2020)

Data konversi CO₂ eksperimental juga menunjukkan penyimpangan yang signifikan dari hasil simulasi. CO₂ dihasilkan dari reaksi *water-gas shift* dan digunakan dalam reaksi *dry reforming* dan reaksi *water-gas shift* itu sendiri. Selain itu, konversi CO₂ melalui *dry reforming* juga meningkat seiring dengan peningkatan suhu. Dalam studi eksperimental ini, pada suhu di bawah 1073 K, konsumsi CO₂ bersih tidak tercapai karena reaksi *water-gas shift* mendominasi dan kondisi ini berubah pada suhu 1073 K ke atas. Perbedaan antara data simulasi dan data eksperimen untuk konsumsi CO₂ ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Perbandingan Data Konversi CO₂ Hasil Eksperimen dan Simulasi (Dan dkk., 2020)

Di lain sisi, rasio eksperimental H₂/CO terlihat lebih tinggi dari nilai prediksi kesetimbangan (Gambar. 6). Konversi eksperimental CH₄ dan fraksi H₂ mendekati nilai kesetimbangan sedangkan konversi CO₂ secara signifikan lebih rendah daripada nilai kesetimbangan.



Gambar 6. Perbandingan Data Rasio H₂/CO Hasil Eksperimen dan Simulasi (Dan dkk., 2020)

Hal ini menunjukkan bahwa reaksi *steam reforming* mendominasi reaksi *dry reforming* pada percobaan dan juga menunjukkan adanya aktivitas *water-gas shift*. Rasio H₂/CO yang tinggi (gas sintesa kaya H₂) sangat baik untuk SOFC karena H₂ adalah bahan baku utama untuk proses elektrokimia.

4. KESIMPULAN

Kesimpulan dari studi yang dilakukan dapat dilihat dibawah ini:

- 1) Konversi CH₄ dari bahan baku biogas yang dicapai maksimal adalah 95% di suhu 1073 K ke atas pada tekanan atmosfer.
- 2) Dengan membandingkan antara konversi CO₂ dan CH₄ berdasarkan data simulasi dan berdasarkan data eksperimen, nilai eksperimen menunjukkan nilai yang lebih rendah dibandingkan hasil simulasi.
- 3) Rasio H₂/CO dari produk gas sintesa berdasarkan hasil eksperimen menunjukkan nilai yang lebih besar dibandingkan hasil simulasi. Hal ini disebabkan karena adanya reaksi *water-gas shift*.

DAFTAR PUSTAKA

- Charisiou D. N., Baklavaridis A., Papadakis G. N., Goula A. M., 2016. *Synthesis Gas Production via the Biogas Reforming Reaction Over Ni/MgO-Al₂O₃ and Ni/CaO-Al₂O₃ Catalysts. Waste Biomass Valor 7: 725–736.*

Cipiti F., Barbera O., Briguglio N., Giacoppo G., Italiano C., Vita A., 2016. *Design of a Biogas Steam Reforming Reactor: A Modelling and Experimental Approach. International Journal of Hydrogen Energy: 11577-11583.*

Dan M., Mihet M., Borodi G., Lazar D. M., 2020. *Combined Steam and Dry Reforming of Methane for Syngas Production from Biogas Using Bimodal Pore Catalysts. Catalysis Today.*

Guillaume N., Bianchi D., Wandawa R., Yin W., Schuurman Y., 2020. *Study of CO₂ and H₂O Adsorption Competition in the Combined Dry/Steam Reforming of Biogas. Catalysis Today, ISSN 0920-5861.*

Lachen J., Herguido J., Pena A. J., 2018. *Production and Purification of Hydrogen by Biogas Combined Reforming and Steam-Iron Process. International Journal of Hydrogen Energy: 19244-19254.*

Li S., Kang Q., Baeyens J., Zhang L. H., Deng M. Y., 2020. *Hydrogen Production: State of Technology. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 544.*

Lin K., Wu H., 2020. *Hydrogen-Rich Syngas Production and Carbon Dioxide Formation Using Aqueous Urea Solution in Biogas Steam Reforming by Thermodynamic Analysis. International Journal of Hydrogen Energy: 11593-11604.*

Liu B., Yu X., Shi W., Shen Y., Zhang D., Tang Z., 2020. *Two-Stage VSA/PSA for Capturing Carbon Dioxide (CO₂) and Producing Hydrogen (H₂) from Steam-Methane Reforming Gas. International Journal of Hydrogen Energy: 24870-24882.*

Park M., Kim J., Lee Y., Kim H., Jeong D., 2020. *System Optimization for Effective Hydrogen Production via Anaerobic Digestion and Biogas Steam Reforming. International Journal of Hydrogen Energy: 30188-30200.*

Roy S. P., Jinwoo S., Kiseok K., Seung C. P., Arun R., 2018. *CO₂ Conversion to Syngas Through the Steam-Biogas Reforming Process. Journal of CO₂ Utilization 25: 275–282.*

Bao Z., Lu Y., Han J., Li Y., Yu F., 2015. *Highly Active and Stable Ni-Based Bimodal Pore Catalysts for Dry Reforming of Methane. Applied Catalyst. A Gen. 491: 116–126.*