
PENGARUH PREPARASI DAN PENAMBAHAN TIMAH PUTIH (Sn) TERHADAP PEMBENTUKAN KARBON PADA KATALIS REFORMASI KUKUS DENGAN PENDUKUNG MAGNESIA (MgO)

Oberlin Sidjabat
PPPTMGB LEMIGAS

Jl. Ciledug Raya Kav 109, Cipulir Kebayoran Lama, Jakarta Selatan 12230
Oberlin@lemigas.esdm.go.id

Naskah diterima 17 Mei 2004, dinilai 17 Mei 2004, dan disetujui 14 Desember 2004

Abstrak

Masalah yang sering dihadapi dalam reformasi kukus senyawa hidrokarbon adalah percepatan penurunan aktivitas karena pembentukan karbon pada katalis. Sehubungan dengan itu perlu penelitian untuk dapat memperpanjang umur katalis. Penggunaan magnesia (MgO) sebagai pendukung dan penambahan timah putih (Sn) pada katalis nikel telah diteliti terhadap pembentukan karbon maupun aktivitasnya pada suhu 500°C sampai dengan 700°C, dengan rasio mol C/H₂O tertentu. Senyawa hidrokarbon yang digunakan sebagai umpan adalah metana, etana dan propana. Katalis, dengan logam aktif nikel, disiapkan dengan metode impregnasi dengan pendukung magnesia yang diperoleh dengan mereaksikan Mg(NO₃)₂ dan ammonia dalam dua jenis larutan. Sedangkan pembentukan karbon ditentukan dengan sistem termogravimetri dan uji aktivitas pada reaktor unggun tetap. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kecepatan pembentukan karbon dan aktivitas katalis tergantung pada suhu reaksi, senyawa hidrokarbon yang digunakan sebagai umpan, formulasi katalis, dan metoda preparasi katalis. Kecepatan pembentukan karbon bertambah dengan pertambahan jumlah atom karbon dalam umpan (C₃>C₂>C₁). Sedangkan aktivitas katalis menurun dengan bertambahnya pembentukan karbon. Pengaruh penambahan unsur timah putih (Sn) menunjukkan pembentukan karbon yang tinggi dan aktivitas katalis yang menurun karena adanya unsur klorida (Cl) dan terbentuknya produk etilena. Katalis yang dipreparasi dengan larutan metanol memberikan konversi atau aktivitas dan pembentukan karbon yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis yang dipreparasi dalam larutan air.

Kata Kunci : Reformasi Kukus, Pembentukan Karbon, Aktivitas, Timah Putih, Magnesia

Abstract

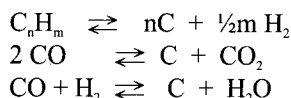
The mostly problem in steam reforming of hydrocarbons deactivation of catalyst due to carbon formation on catalyst. Therefore it is necessary to conduct investigation in extending the life of catalyst. The utilization of magnesia (MgO) as support and addition of tin (Sn) over nickel-containing catalyst have been investigated on carbon formation and its activities at temperature 500°-700°C, with a certain mol ratio of C/H₂O. Hydrocarbon compounds, which are used as feedstock are methane, ethane, and propane. The nickel-containing catalyst, is prepared by impregnation method with magnesia as support, whereas magnesia is obtained by reacting of Mg(NO₃)₂ and ammonia solution. Meanwhile carbon formation is determined by thermogravimetric and activity test is conducted in fix-bed reactor. The results indicated that the rate of carbon formations and the catalyst activities depend on reaction temperature, type of hydrocarbon as feedstock, catalyst formulation, and preparation of catalyst method. The rate of carbon formation increased as increment of atomic number of hydrocarbon in feedstock (C₃>C₂>C₁). Meanwhile catalyst activities decreased with increment of carbon formation. The effect of tin(Sn) element addition indicated that carbon formation be higher and catalyst activity decreased due to the present of chloride element and formation of ethylene. The catalyst that is prepared by methanol method giving higher Conversion or activity and carbon formation compared with catalyst that prepared by aqueous method..

Key Words: Steam Reforming, Carbon Formation, Activity, Tin, Magnesia

1. Pendahuluan

Reformasi kukus (*Steam Reforming*) senyawa hidrokarbon merupakan suatu proses untuk menghasilkan gas hidrogen (H_2) atau gas sintetik sesuai dengan reaksi yang diinginkan. Namun masalah yang sering dihadapi adalah percepatan penurunan aktivitas katalis (deaktivasi) karena pembentukan karbon pada katalis. Karakteristik penting dari suatu katalis yang baik untuk reformasi kukus hidrokarbon antara lain: aktivitas katalitik, stabilitas, dan deposit karbon yang rendah. Berdasarkan baik teori maupun data percobaan menunjukan bahwa kecepatan pembentukan karbon pada katalis tergantung pada komposisi kimia pendukung (*support*) dan/atau formulasi katalis (Rostrup-Nielsen, 1975; Ross, 1974; Bridger dan Chichen, 1970; Trimm, 1980). Pembentukan karbon pada katalis, selain menurunkan aktivitas dapat juga menambah tekanan balik (penyumbatan reaktor) yang dapat membahayakan reaktor (Twigg, 1989; Rostrup-Nielsen, 1988).

Ada beberapa reaksi yang dapat memproduksi karbon dalam reformasi kukus hidrokarbon, antara lain dekomposisi hidrokarbon, disproporsionasi karbon monoksida (reaksi *Boudouard*), dan reduksi karbon monoksida sebagai berikut (Rostrup-Nielsen, 1972):



Sehubungan dengan hal tersebut diatas maka dalam penelitian ini dilakukan penambahan Sn (timah putih) dalam formulasi katalis Ni/MgO, untuk melihat pengaruhnya dalam proses pembentukan karbon pada reaksi reformasi kukus. Disamping itu, pengaruh preparasi magnesia (MgO) sebagai pendukung (*support*) juga diteliti terhadap aktivitas dan kecepatan pembentukan karbon pada katalis tersebut. Menurut penelitian sebelumnya (Haque, 1990; Sidjabat, 1993) menyatakan bahwa penambahan unsur Sn (timah putih) pada katalis dengan pendukung alumina (Al_2O_3) dapat mengurangi pembentukan karbon pada reaksi reformasi kukus.

Hasil penelitian ini akan menghasilkan suatu formulasi katalis dengan karakter yang dapat menurunkan pembentukan karbon pada reaksi reformasi kukus dan juga diharapkan aktivitasnya minimal dapat dipertahankan dibandingkan dengan katalis standar tanpa penambahan unsur Sn (hanya mengandung logam aktif nikel).

2. Fundamental

Formula katalis dengan hanya nikel sebagai logam aktif untuk reaksi reformasi kukus

menimbulkan penurunan aktivitas yang cepat karena terbentuknya karbon, sehingga perlu mendapatkan formula lain yang dapat menurunkan pembentukan karbon dan sekaligus mempertahankan aktivitasnya. Untuk menekan pembentukan karbon tersebut pada katalis, salah satu unsur yang dapat menekan atau mengurangi adalah timah putih (Sn). Hal ini ditunjukkan dalam percobaan dengan katalis yang mengandung nikel dan Sn dengan pendukung alumina (Haque, 1990; Sidjabat, 1993). Percobaan dilakukan dengan menggunakan pendukung magnesia untuk melihat pengaruh Sn dalam reaksi reformasi kukus.

3. Metodologi

Katalis nikel dipreparasi dengan metode impregnasi yaitu larutan $Ni(NO_3)_2$ pada MgO. Sedangkan katalis dengan penambahan timah putih (Sn) dipersiapkan dengan metode impregnasi campuran larutan $Ni(NO_3)_2$ dan $SnCl_2$ pada MgO. Kandungan logam nikel dalam setiap katalis adalah sekitar 20%-berat dan kandungan logam Sn adalah 1%-berat total logam. Setelah impregnasi, katalis dikeringkan pada suhu $120^\circ C$ selama 24 jam dan kemudian dikalsinasi pada suhu $500^\circ C$ selama 4 jam. Kemudian katalis tersebut dikarakterisasi dengan cara yang sama, salah satu katalis dipreparasi dengan menggunakan metanol sebagai pelarut pengganti air.

Kecepatan pembentukan karbon pada katalis ditentukan secara termogravimetri dengan alat *Microbalance*. Jumlah karbon yang terbentuk pada kurun waktu tertentu dicatat dan dihitung. Aktivitas katalis ditentukan dalam reaktor unggun tetap (*fixed-bed*). Katalis sebanyak 50 mg direduksi terlebih dahulu dengan gas hidrogen pada suhu $500^\circ C$ selama 2 jam. Kemudian campuran umpan hidrokarbon dan kukus dialirkan (dimasukan) dengan kondisi reaksi yang telah ditentukan (suhu $500^\circ C$ - $700^\circ C$). Produk gas dianalisis dengan Kromatografi Gas dan aktivitas katalis dapat dihitung dari jumlah produk tertentu yang terkonversi (CO dan CO_2) dan hidrokarbon yang tidak terkonversi.

4. Hasil dan Pembahasan

Dalam penelitian ini katalis yang dipreparasi ada 3 (tiga) jenis yaitu katalis nikel pada magnesia yang diperoleh dengan impregnasi dalam larutan air (Ni/MgO); $Ni/MgO-MeOH$, katalis yang dipreparasi dalam larutan metanol dan $Ni-Sn/MgO$, katalis yang ditambahkan dengan -katalis tersebut disajikan pada Tabel 1. Logam timah putih (Sn). Karakteristik dari katalis-katalis tersebut disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik Katalis Ni/MgO, Ni/MgO-MeOH, dan Ni-Sn/MgO

Katalis	Total Luas Permukaan, (m ² /g)	Luas Permukaan Nikel, (m ² /g)	Volume Pori, (ml/g)
		Reduksi pada 500°C	3.6-1000 (nm)
Ni-MgO	53	0.20	0.66
Ni/MgO-MeOH	55	0.42	0.88
Ni-Sn/MgO	50	0.17	0.92

Hasil pembentukan karbon yang terjadi pada katalis yang telah dipreparasi dalam reaksi reformasi kukus senyawa hidrokarbon metana disajikan pada Gambar 1, untuk suhu reaksi yang divariasikan antara 500° sampai dengan 700°C. Sedangkan pembentukan karbon pada katalis Ni/MgO, Ni/MgO-MeOH dan Ni-Sn/MgO dengan umpan etana dan propana pada suhu tetap (500°C), masing-masing disajikan pada Gambar 2 dan Gambar 3. Namun dalam pengamatan pada percobaan reaksi reformasi kukus dengan Hidrokarbon metana, tidak terbentuk karbon pada katalis-katalis tersebut dengan waktu relatif singkat (± 4 jam).

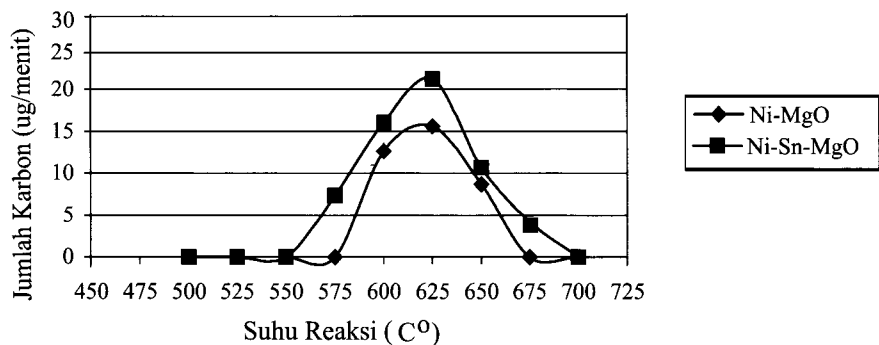
Dari Gambar 1 terlihat bahwa kecepatan pembentukan atau pengendapan karbon selama reformasi kukus hidrokarbon (metana) tergantung pada suhu reaksi. Sesuai dengan hasil dari beberapa peneliti bahwa karbon *filament* atau *whisker* akan terbentuk pada suhu rendah yang diikuti dengan pembentukan karbon dari reaksi termal pada suhu tinggi (Tracz dkk, 1990; Trimm, 1977), dapat menjelaskan untuk kondisi katalis ini. Akan tetapi pada suhu > 625°C, pembentukan karbon menurun karena adanya pengkapsulan katalis pada suhu tersebut (Albrght, 1982; Lahaye dkk, 1977). Pembentukan karbon selama reformasi kukus hidrokarbon (etana dan propana) pada suhu tetap (500°C) bertambah dan kemudian berkurang dengan pertambahan waktu reaksi.

Total luas permukaan dari ketiga katalis tersebut tidak jauh berbeda (relatif sama). Sedangkan luas permukaan logam nikel (sebagai

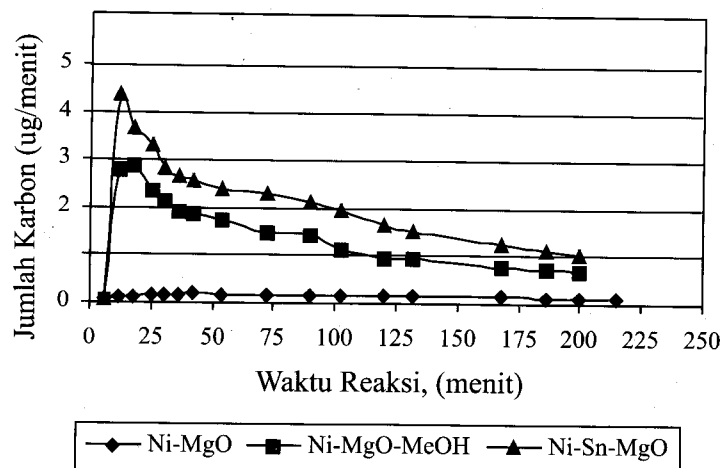
logam aktif) menunjukkan bahwa katalis Ni/MgO-MeOH mempunyai nilai lebih besar dibandingkan dengan katalis lain. Dari data volume pori, menunjukkan bahwa katalis Ni-Sn/MgO mempunyai nilai lebih besar daripada katalis lain.

Pada umumnya, pembentukan karbon pada katalis merupakan unjuk kerja dari sejumlah industri proses katalitik. Untuk itu perhatian tentang pembentukan karbon pada katalis nikel selama reaksi reformasi kukus merupakan suatu usaha untuk memahami dan meminimisasi masalahnya. Namun untuk umpan metana, tidak ada pembentukan karbon yang diamati. Kecepatan Pembentukan karbon bertambah dengan bertambahnya jumlah atom karbon dalam umpan (C₁ → C₃). Hal ini mungkin karena panas pembentukan radikal $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7$, yaitu 35>25,9>22,6 kkal/mol, dan nilai ini menunjukkan kemudahan degradasi untuk menginisiasi rantai pembentukan karbon. Pembentukan karbon paling besar terjadi pada katalis yang mengandung timah putih (Sn) seperti terlihat pada Gambar 2 dan Gambar 3. Pengaruh penambahan Sn pada katalis menunjukkan pertambahan kecepatan pembentukan karbon dan ini terjadi karena adanya senyawa etilena yang terbentuk dengan katalis yang mengandung Sn.

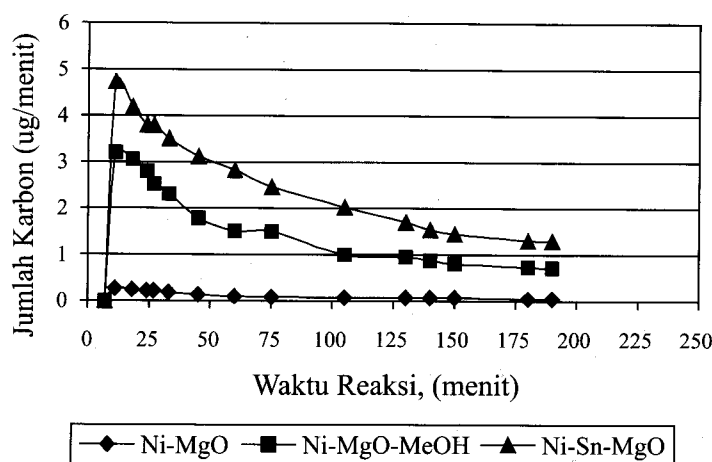
Terbentuknya senyawa etilena dapat disebabkan adanya unsur klorida yang bersifat asam berasal dari SnCl₂. Etilena dan senyawa organik tidak jenuh merupakan senyawa reaktif dalam pembentukan karbon (Moseley, 1972; Rostrup-Nielsen, 1974).



Gambar 1. Pembentukan Karbon pada Katalis Ni/MgO dan Ni-Sn/MgO dalam Reaksi Reformasi Kukus Metana dengan Suhu Reaksi yang Bervariasi (500°-700°C) dan Rasio C/H₂O = 4,5 atom/mol.



Gambar 2. Pembentukan Karbon pada Katalis Ni/MgO, Ni/MgO-MeOH, dan Ni-Sn/MgO dalam Reaksi Reformasi Kukus Etana terhadap Waktu Reaksi dengan Suhu 500°C dan Rasio C/H₂O = 2,61 atom/mol.



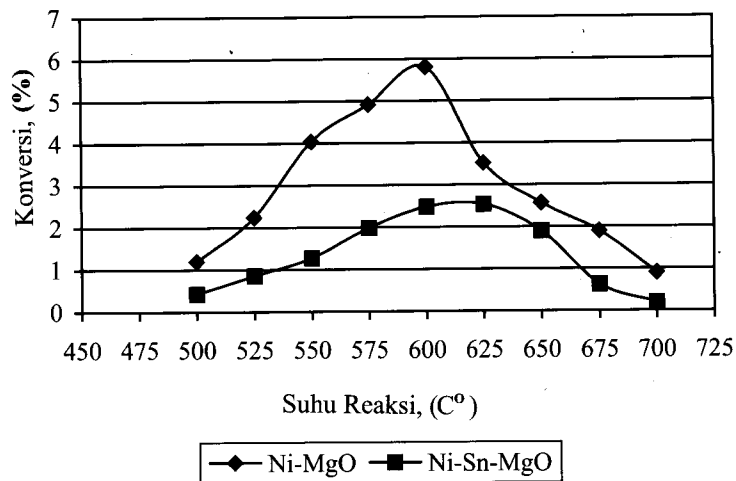
Gambar 3. Pembentukan Karbon pada Katalis Ni/MgO, Ni/MgO-MeOH, dan Ni-Sn/MgO dalam Reaksi Reformasi Kukus Propana terhadap Waktu Reaksi dengan Suhu 500°C dan Rasio C/H₂O = 1,5 atom/mol.

Etilena dapat terjadi karena adanya klorida yang berasal dari SnCl₂, yang dapat juga mengasamkan katalis sehingga mempercepat pembentukan karbon.

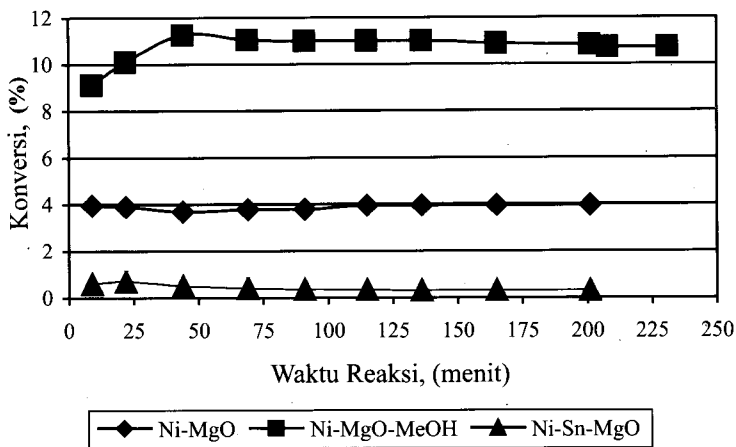
Aktivitas dari katalis-katalis yang diteliti pada reaksi reformasi kukus hidrokarbon (metana) dengan suhu reaksi yang divariasikan disajikan pada Gambar 4. Untuk aktivitas katalis-katalis dengan menggunakan metana, etana, dan propana, sebagai umpan reaksi reformasi kukus dengan suhu tetap (500°C), masing-masing dalam Gambar 5, Gambar 6, dan Gambar 7.

Aktivitas katalis-katalis yang dipreparasi

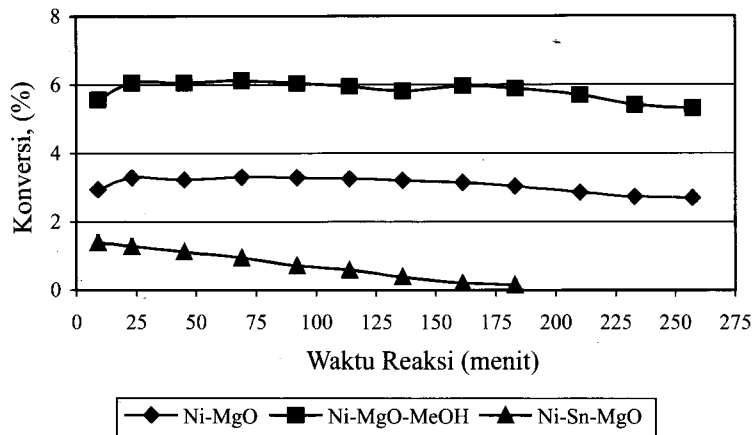
juga menunjukkan kecenderungan yang sama seperti pembentukan karbon, tetapi hasilnya merupakan kebalikannya yaitu katalis dengan pembentukan karbon paling besar (yang mengandung unsur Sn) akan menunjukkan konversi atau aktivitas paling rendah. Hal ini disebabkan terbentuknya karbon pada katalis sehingga mengakibatkan terjadinya deaktivasi. Seperti dijelaskan terbentuknya karbon pada katalis karena adanya unsur klorida (bersifat asam) yang memicu terbentuknya etilena. Etilena lebih reaktif dalam pembentukan karbon dibandingkan dengan senyawa hidrokarbon alifatik.



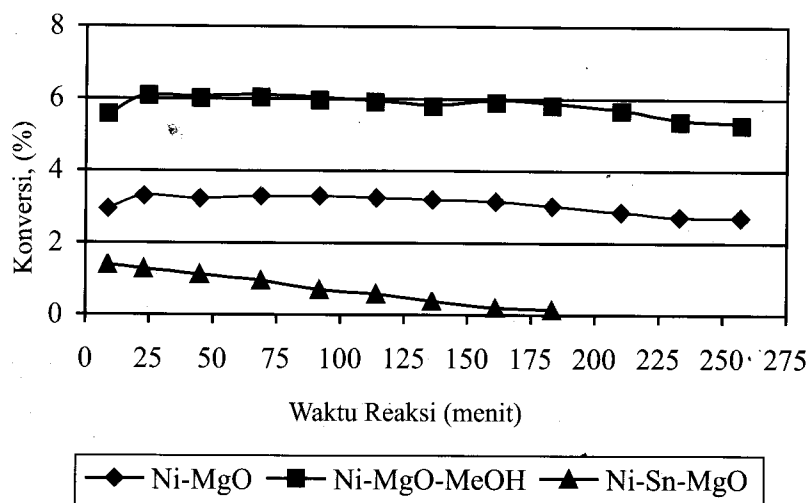
Gambar 4. Aktivitas Katalis Ni/MgO dan Ni-Sn/MgO dalam Reaksi Reformasi Kukus Metana dengan Suhu Reaksi yang Bervariasi (500° – 700°C) dan Rasio C/H₂O = 4,5 atom/mol.



Gambar 5. Aktivitas Katalis Ni/MgO, Ni/MgO-MeOH, dan Ni-Sn/MgO dalam Reaksi Reformasi Kukus Metana terhadap Waktu Reaksi dengan Suhu 500°C dan Rasio C/H₂O = 2,61 atom/mol.



Gambar 6. Aktivitas Katalis Ni/MgO, Ni/MgO-MeOH, dan Ni-Sn/MgO dalam Reaksi Reformasi Kukus Etana terhadap Waktu Reaksi dengan Suhu 500°C dan Rasio C/H₂O = 2,61 atom/mol.



Gambar 7. Aktivitas Katalis Ni/MgO, Ni/MgO-MeOH, dan Ni-Sn/MgO dalam Reaksi Reformasi Kukus Propana terhadap Waktu Reaksi dengan Suhu 500°C dan Rasio C/H₂O = 1,5 atom/mol.

Pertambahan aktivitas katalis pada suhu rendah (< 650°C) dapat dijelaskan dengan terbentuknya karbon *whisker* (Tracz dkk, 1990; Trimm, 1977) dimana partikel nikel berada pada ujung karbon yang terbentuk sehingga aktivitas nikel dapat dipertahankan. Dari hasil deaktivasi katalis (pembentukan karbon) juga menunjukkan menurunnya aktivitas katalis. Aktivitas katalis menurun dengan bertambahnya atom karbon pada umpan. Katalis yang dipreparasi dengan metanol menunjukkan yang paling baik.

Bila ditinjau dari aspek preparasi katalis maka preparasi dengan larutan metanol memberikan hasil yang lebih baik termasuk kinerja dan karakteristik katalis.

5. Kesimpulan

Dari hasil percobaan dalam uji katalis yang dipreparasi maka dapat disimpulkan bahwa kecepatan pembentukan karbon dan aktivitas katalis tergantung pada suhu, umpan hidrokarbon, formula katalis (penambahan Sn), dan metode preparasi katalis. Katalis yang mengandung Sn memberikan aktivitas yang lebih rendah, karena penambahan unsur Sn pada katalis nikel dapat mengurangi luas permukaan nikel sehingga menurunkan aktivitas. Katalis yang dipreparasi dengan metanol memberikan hasil yang lebih baik (aktivitas tinggi).

Katalis yang mengandung Sn menghasilkan karbon paling besar karena adanya unsur khlorida yang memicu terbentuk senyawa etilena sebagai prekursor untuk terbentuknya karbon.

Untuk formulasi katalis reformasi kukus agar dihindarkan penggunaan yang mengandung klorida (Cl).

Daftar Pustaka

- [1] Albright, L.J.(editor), (1982), *Carbon Formation on Metal Surfaces*, McCarty, Sheridan dan Wise, ACS Symposium Series 202, Washington, hal. 283.
- [2] Bridger, G. W., dan G. C. Chichen, (1970), "Catalyst Handbook", Wolfe Scientific Books, London, hal. 64.
- [3] Haque, I., (1990), *Steam Reforming Hydrocarbon*, Ph.D Dissertation, The University New South Wales, Sydney.
- [4] Lahaye, J., Badie, P., dan Ducret, J., (1977), *Carbon*, 15, hal. 87.
- [5] Moseley, F., Stephens, R.W., Stewart, K.D., and Wood, J., (1972), *J. Catal.*, 24, hal. 18.
- [6] Ross, J. R. H., (1974), "Surface and Defect Properties of Solids", Vol. 4, Specialist Periodical Reports, Chem. Soc., London, hal. 34.
- [7] Rostrup-Nielsen, J. R., (1972), *J. Catal.*, 27, hal. 343.
- [8] Rostrup-Nielsen, J. R., (1974), *J. Catal.*, 33, hal. 184.
- [9] Rostrup-Nielsen, J. R., (1975), "Steam Reforming Catalysts", Danish Technical Press, Copenhagen.
- [10] Rostrup-Nielsen, J. R., (1988), *Syngas for C1-Chemistry: Limited of the Steam reforming Pocess*, "Methane Conversion", Elsevier, Amsterdam, hal. 73-78.
- [11] Sidjabat, O., (1993), *Catalytic Steam Reforming of Hydrocarbons*, Ph.D Dissertation, The University New South Wales, Sydney.
- [12] Tracz, E., Scolz, R., dan Bqrowicki, T., (1990), *App. Catal.*, 66, hal. 133.

- [13] Trimm, D. L., (1977), *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 16, hal. 155.
- [14] Trimm, D. L., (1980), "Design of Industrial Catalyst", Elsevier, Amsterdam.
- [15] Twigg, M. V. (editor), (1989), Steam Reforming, "Catalyst Handbook", hal. 225-282, Ridler dan Twigg, Wolfe Publishing Ltd, London.