

PENGUKURAN TERMOGRAVIMETRI SECARA NON ISOTERMAL UNTUK ANALISIS KINETIKA GASIFIKASI KOKAS

Suryo Purwono*
Peter Lewis Silveston**

ABSTRACT

Eventhough a microbalance is an experimentally convenient, widely used method of measuring the gasification rates of carbonaceous materials, problems arise in the interpretation of the measurements. Expressing the change of sample weight with time as a single measure, such as reactivity, has not been standardized.

The present study utilized an improved analytical technique for calculating the kinetic parameters from coke gasification data. The kinetics of coke gasification were investigated using Thermogravimetry Analyzer (TGA) in the range 25 to 800°C at atmospheric pressure.

The activation energy appears to depend linearly on conversion up to 0.5 conversion level and then the activation energy remains constant at 23 kcal/gmole.

1. PENDAHULUAN

Koking (deposit kokas) dapat dijelaskan sebagai akumulasi dari sisa karbon pada permukaan reaktor. Sisa karbon (residu) ini bervariasi mulai dari deposit polimer sampai suatu fasa karbon dengan perbandingan H/C yang rendah tergantung dari kondisi reaksi. Residu ini dapat menyebabkan deaktivasi katalis, mengganggu transfer massa, menaikkan tekanan dan menyebabkan degradasi dari material reaktor. Deposit kokas dapat dihilangkan secara mekanis maupun dengan proses gasifikasi.

Karena sangat penting, kebanyakan penelitian tentang koking ditujukan pada variabel-variabel yang mengontrol kecepatan terbentuknya deposit, mekanisme pembentukan kokas dan metoda untuk minimasi pembentukan kokas (Blake dkk., 1967; Sundaram dan Froment, 1979; Trimm, 1984; Leftin dan Newsome, 1987; Purwono dan Silveston, 1994). Hanya beberapa makalah didalam literatur yang mempelajari mengenai reaktivitas dan morfologi dari koking yang terbentuk selama proses perengkahan termal (Bennet dan Price, 1981; Lekshminarayanan dan Silveston, 1989 dan Purwono, 1993). Namun penelitian-penelitian tersebut kondisinya tidak sama dengan apa yang terjadi pada perengkahan secara komersial. Hanya ada satu penelitian mengenai perubahan reaktivitas

* Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik UGM

** Professor in Chemical Engineering Department, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, CANADA

dari deposit kokas terhadap waktu dan proses pembentukan kokas tersebut. Namun makalah ini masih meninggalkan beberapa pertanyaan yang tidak terjawab (Lekshminarayanan dan Silveston, 1989; dan Purwono 1993).

Topik dari kontribusi ini adalah pengukuran kecepatan gasifikasi kokas menggunakan Termogravimetri dimana pengukuran tidak dilakukan pada suhu yang konstan. Hal ini dilakukan untuk memperbaiki metoda pengukuran reaktivitas yang sudah ada yang dilakukan oleh beberapa peneliti seperti Kasaoka dkk (1985 dan 1987); Lekshminarayanan dan Silveston (1989) dan Purwono (1993), dimana pengukuran kecepatan gasifikasi dilakukan pada suhu yang konstan. Perlu diketahui bahwa proses gasifikasi deposit kokas di industri tidak dilakukan pada suhu yang konstan.

2. CARA PENELITIAN

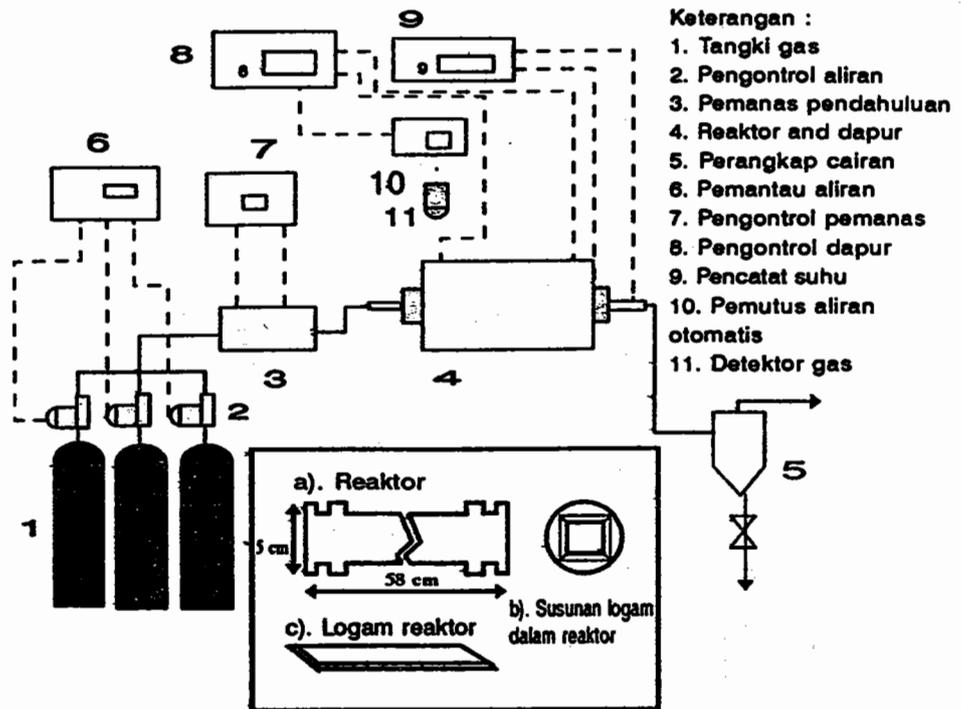
Persiapan sampel kokas

Deposit kokas diperoleh dari proses perengkahan termal hidrokarbon didalam suatu reaktor yang dirancang secara khusus. Reaktor terdiri dari suatu ruangan yang mempunyai tampang-lintang persegi empat dengan luas area 345,5 mm² dan panjang 580 mm. Ruangan ini dibuat dari empat bilah logam yang dapat dikeluarkan dan berukuran 20 x 560 mm. Reaktor ditempatkan secara horisontal didalam dapur silinder dari Linberg (55 mm ID and 270 mm OD) dan dipanaskan menggunakan listrik. Bagian pengeluaran dihubungkan ke perangkat cairan. Suhu reaktor diukur menggunakan suatu termokopel kromel-alumel yang dihubungkan ke suatu pencatat dan pengatur suhu. Diagram dari peralatan perengkahan dapat dilihat pada Gambar 1.

Pada setiap penelitian, reaktor dipanaskan sampai suhu tertentu sambil mengalirkan gas nitrogen. Bila temperatur yang konstan sudah dicapai, aliran nitrogen dihentikan dan diganti dengan aliran gas hidrokarbon. Setelah proses perengkahan selesai, aliran hidrokarbon dihentikan dan diganti kembali dengan aliran nitrogen untuk mendinginkan reaktor. Setelah dingin, reaktor dilepas dan bilah logam dikeluarkan. Sampel dikikis dari bilah dan dikumpulkan selanjutnya dianalisa menggunakan TGA. Bilah logam kemudian dibersihkan dengan kertas gosok dan dicuci menggunakan aseton sebelum dipakai kembali.

Dalam penelitian ini propilen dan *liquified petroleum gas* (LPG) digunakan sebagai umpan dalam proses perengkahan. Propilen dipilih karena menghasilkan banyak deposit kokas pada suhu yang relatif rendah (823 K), dan dipercaya sebagai hasil tengah pada proses perengkahan termal. LPG dipilih karena dipakai sebagai umpan pada produksi etilen. Komposisi dari LPG adalah : propan 1.482 %, propilen 0.32 %, isobutan 32.22 %, n-butan 61.07 %, butilen 0.192 %, isopentan 3.32 % dan n-pentan 1.606 %.

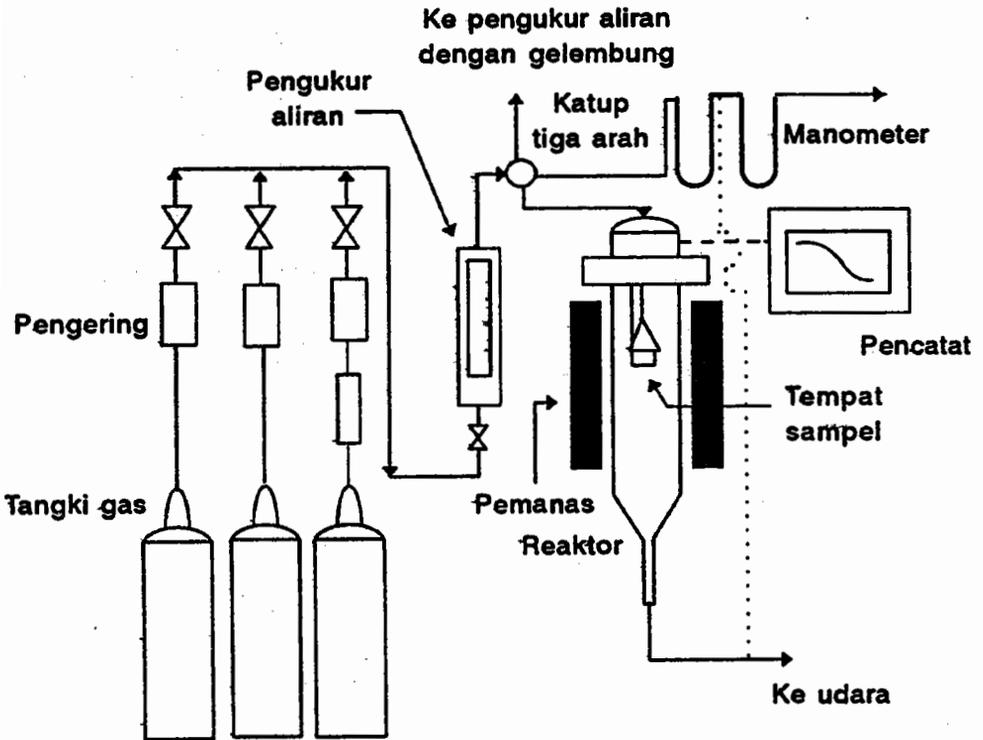
Untuk mempelajari efek dari logam penyusun reaktor, dalam penelitian ini digunakan 3 jenis logam yaitu: baja stainless 304, Inkoloi 800 dan baja karbon. Logam-logam ini sering digunakan sebagai bahan dalam pembuatan reaktor perengkahan. Karena baja karbon tidak mengandung krom dan nikel, maka penelitian ini dapat membantu dalam memahami pengaruh kandungan besi pada karakteristik deposit kokas.



Gambar 1. Diagram dari peralatan penelitian untuk proses perengkahan hidrokarbon

Pengukuran reaktivitas

Kecepatan gasifikasi kokas diukur dengan timbangan mikro dari Perkin Elmer TGS-2 Thermogravimetry Analyzer (TGA). Sampel kokas ditimbang sebanyak 5 sampai 10 mg dan dimasukkan kedalam penampung sampel didalam TGA. Proses gasifikasi dilakukan dengan mengalirkan udara atau gas CO_2 dan dipanaskan dengan kecepatan panas yang dikehendaki. Berat dari sampel dimonitor dan dicatat secara kontinyu. Fraksi yang tergasifikasi didefinisikan sebagai kehilangan berat ($W_o - W$) dibagi dengan berat awal W_o . Kecepatan pemanasan bervariasi dari 25 sampai 150°C/menit. Gambar 2 menunjukkan skema dari TGA.



Gambar 2. Skema peralatan gasifikasi menggunakan TGA

3. ANALISIS DARI MODEL YANG DIAJUKAN

Beberapa peneliti yang mempelajari kinetika reaksi gasifikasi dari material karbon, sering menemui kesulitan untuk mempelajari termolisis yang kompleks dimana transfer panas dan massa sangat berpengaruh. Dalam topik ini, tidak ada kesatuan didalam mengungkapkan persamaan kecepatan reaksi. Sebagai contoh, Benett dan Price (1982) menggunakan normalisasi kehilangan berat dari daerah linier dari hubungan kehilangan berat sampel terhadap waktu, Jackson dkk (1986) menggunakan kecepatan kehilangan berat pada daerah linier, sementara Lekshminarayanan dan Silveston (1989) menyatakan reaktivitas rata-rata dari kehilangan berat yang diukur pada daerah antara 40 dan 60 % gasifikasi dari sampel.

Umumnya proses gasifikasi didefinisikan sebagai kehilangan berat persatuan waktu dan diekspresikan dalam bentuk persamaan sebagai berikut :

$$-\frac{dW}{dt} = k f(W) \quad (1)$$

dimana W adalah berat sampel pada waktu t , $f(W)$ adalah suatu fungsi dari W , dan k adalah konstanta kecepatan reaksi yang diberikan dalam bentuk persamaan Arrhenius sebagai berikut :

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (2)$$

dimana k_0 adalah faktor frekuensi (menit^{-1}), E adalah energi aktivasi (kkal/gmol), R adalah konstanta gas (kkal/gmol/K) dan T adalah suhu absolut (K).

Salah satu alternatif untuk mencari kecepatan reaksi adalah dengan mengukur perubahan konversi terhadap perubahan suhu pada berbagai kecepatan pemanasan seperti yang dilakukan oleh Avni dan Coughlin (1985). Karena tidak mungkin untuk mendeteksi seluruh reaksi kimia dalam gasifikasi dari suatu material yang kompleks seperti kokas, kebanyakan model dilaporkan berdasarkan berat awal dari bahan atau berat akhir. Berikut adalah definisi dari konversi sebagai fraksi massa :

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad (3)$$

Secara umum kehilangan berat sampel terhadap waktu didalam suatu timbangan mikro tidak merata, sehingga reaktivitas bervariasi terhadap fraksi yang tergasifikasi.

Untuk gasifikasi molekul yang besar seperti kokas, lebih mudah untuk mengasumsi bahwa energi aktivasi nyata (apparent activation energy) tergantung dari sifat gasifikasi yang meliputi beberapa reaksi paralel. Disini diasumsi bahwa energi aktivasi merupakan fungsi dari konversi dan dinyatakan sebagai berikut :

$$E = (E_0, X) \quad (4)$$

dimana E_0 adalah energi aktivasi pada konversi nol dan X adalah konversi. Ketergantungan energi aktivasi terhadap konversi dapat dituliskan sebagai berikut :

$$E = E_0 + a X \quad (5)$$

dimana a adalah suatu konstanta. Kecepatan dari kehilangan berat diasumsikan mengikuti persamaan kinetika sederhana :

$$-\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt} = k_0 \exp(-E/RT)F(W) \quad (6)$$

dimana $F(W)$ adalah fungsi dari residu.

Definisi reaksi tersebut diatas digunakan untuk mengatasi problem-problem yang sudah ada yang didiskusikan dalam pengukuran reaktivitas dari gasifikasi kokas dan tar. Pendekatan tersebut dilakukan berdasarkan pengalaman bahwa konversi berubah terhadap suhu gasifikasi.

Harga rata-rata dari reaktivitas dari deposit kokas selama perengkahan termal hidrokarbon digambarkan sebagai fungsi suhu. Untuk semua sampel, pengukuran dengan TGA selalu dilakukan dua kali. Dalam beberapa kasus, penambahan jenis sampel atau pengulangan sampel dilakukan untuk memastikan hasil yang lebih baik.

Walaupun dikembangkan untuk proses pirolisis lignin, model dari Avni dan Coughlin (1985) terlihat dapat dipakai untuk mempelajari proses gasifikasi kokas yang berasal dari proses perengkahan hidrokarbon. Ini dapat didemonstrasikan dengan eksperimen gasifikasi kokas menggunakan TGA pada beberapa kecepatan pemanasan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3. Sampel yang digunakan berasal dari perengkahan propilen dalam reaktor Inkoloi. Dari gambar tersebut terlihat bahwa kecepatan pemanasan mempengaruhi kecepatan reaksi tetapi tidak mempengaruhi konversi akhir. Bila persamaan (6) dibagi dengan $dT/dt = KP$ (kecepatan pemanasan), maka akan diperoleh persamaan baru sebagai berikut :

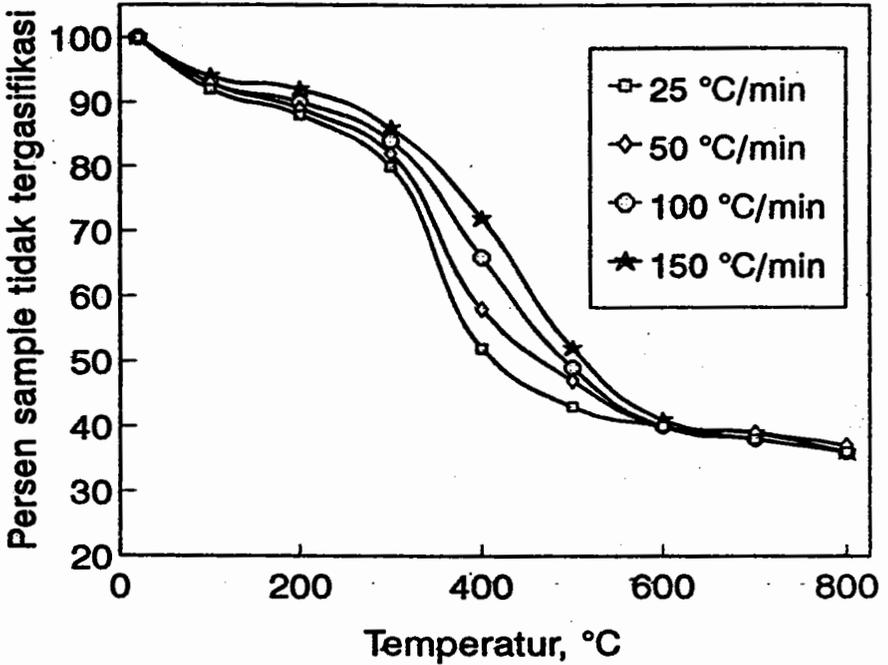
$$-\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dT} = \frac{k_0}{KP} \exp(-E/RT) \left(\frac{W}{W_0} \right)^n \quad (7)$$

Persamaan ini meramalkan bahwa pada kecepatan pemanasan yang tinggi, suhu yang lebih tinggi dibutuhkan untuk memperoleh derajat konversi yang sama. Gambar 4 menunjukkan ketergantungan konversi dari proses gasifikasi pada beberapa kecepatan pemanasan terhadap waktu. Hubungan persamaan Arrhenius $\ln[-(1/W_0)(dW/dt)]$ terhadap $1/T$ pada konversi konstan tetapi kecepatan pemanasan yang berbeda ditunjukkan pada Gambar 5. Gambar tersebut menunjukkan bahwa energi aktivasi (E) tidak sensitif terhadap kecepatan pemanasan. Seterusnya harga energi aktivasi yang didapatkan dari hasil analisis diatas ditunjukkan pada Gambar 6. Dari gambar terlihat bahwa energi aktivasi tergantung secara linier terhadap konversi sampai konversi 50 % setelah itu konstan dan dapat dituliskan sebagai berikut :

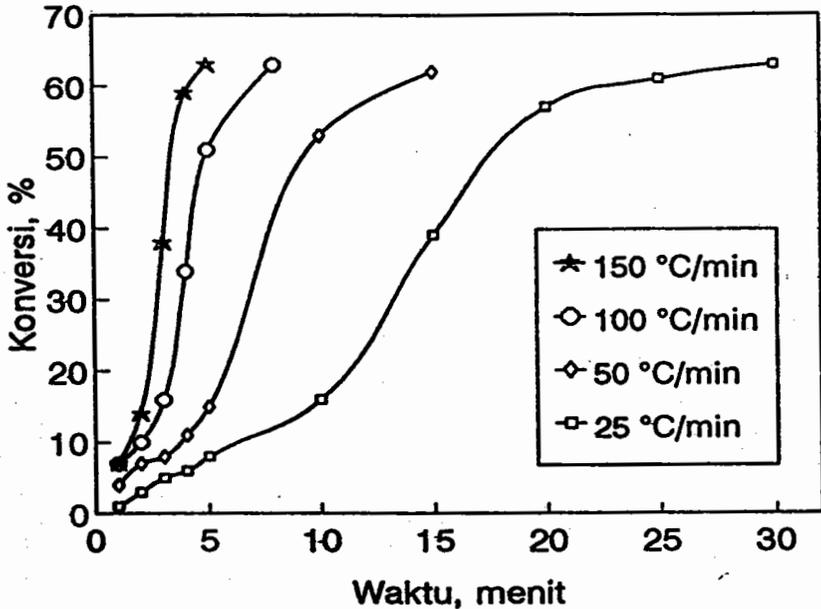
$$E = 0,159 + 44,09 X \text{ kkal/gmol} \quad (8)$$

Dari data-data yang diperoleh dari persamaan sebelumnya pada beberapa harga konversi yang kemudian digambarkan dalam hubungan antara $\ln [k_0 F(W)]$ versus $\ln (W/W_0)$, order reaksi dan konstanta kecepatan reaksi semu (pseudo rate constant) dapat ditentukan. Harga yang didapat adalah sebagai berikut : order reaksi (n) = 0,75 dan konstanta kecepatan reaksi semu (k_0) = $6,095 \times 10^8 \text{ menit}^{-1}$.

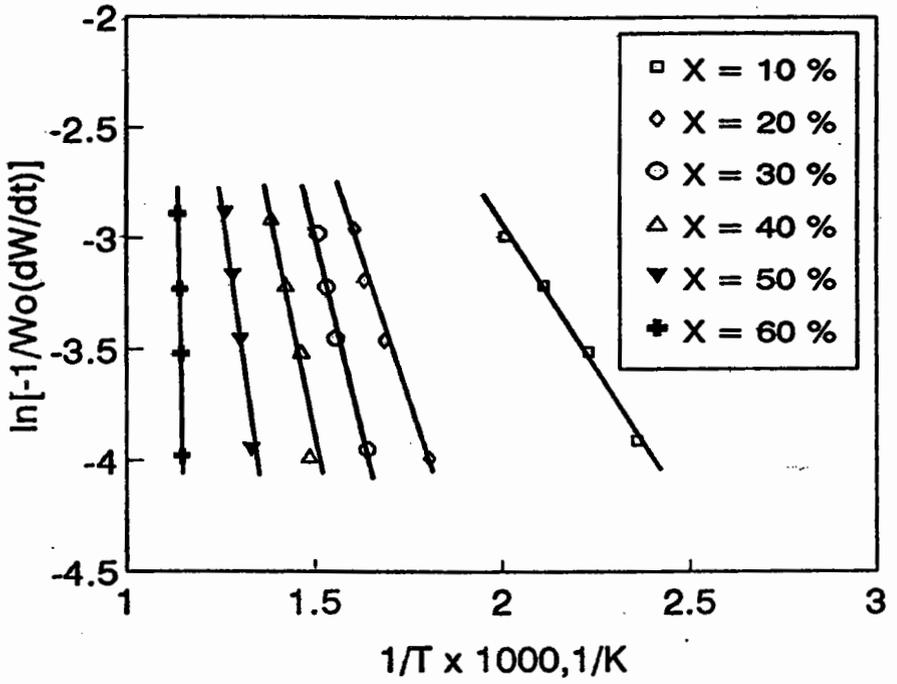
Perbandingan dari konstanta kecepatan reaksi dan energi aktivasi yang diperoleh dari penelitian ini dengan studi lain dapat dilihat dalam Tabel 1. Terlihat bahwa kinetika reaksi nyata bervariasi tergantung dari konfigurasi penelitian dan metoda analisis. Salah satu sebab dari variasi ini adalah perbedaan dalam tekanan sistem dan pengaruh transfer panas dan massa.



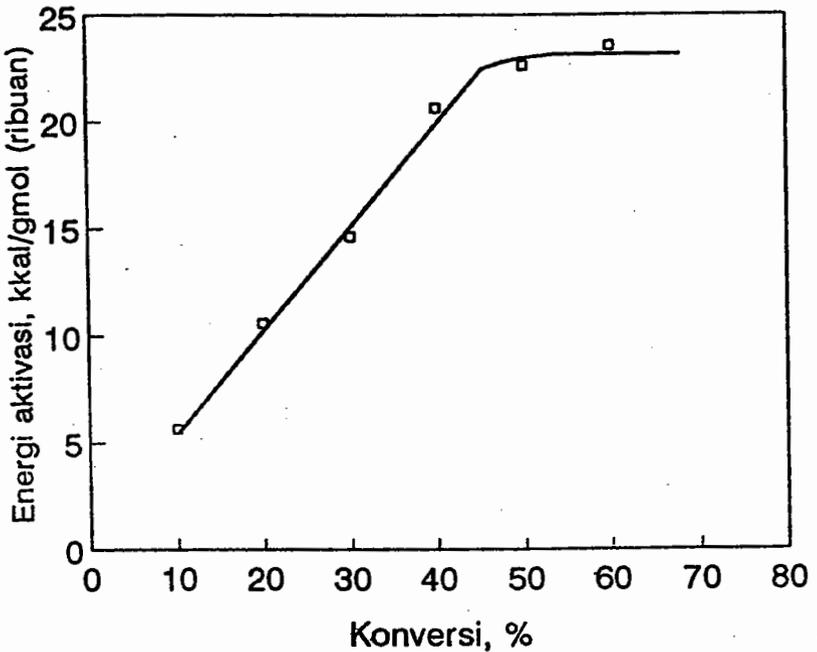
Gambar 3. Kurva kehilangan berat dari TGA untuk gasifikasi kokas dengan udara pada beberapa kecepatan pemanasan (P = 1 atm).



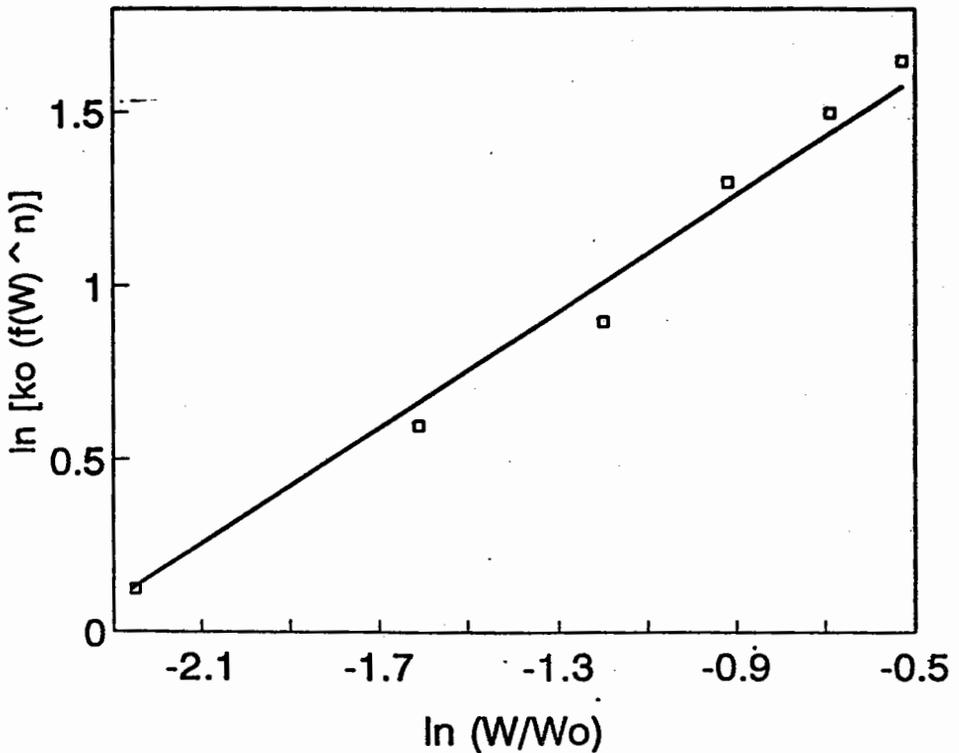
Gambar 4. Konversi dari gasifikasi kokas dengan udara terhadap waktu pada beberapa kecepatan pemanasan.



Gambar 5. Gambar persamaan Arrhenius pada beberapa konversi.



Gambar 6. Energi aktivasi melawan konversi.



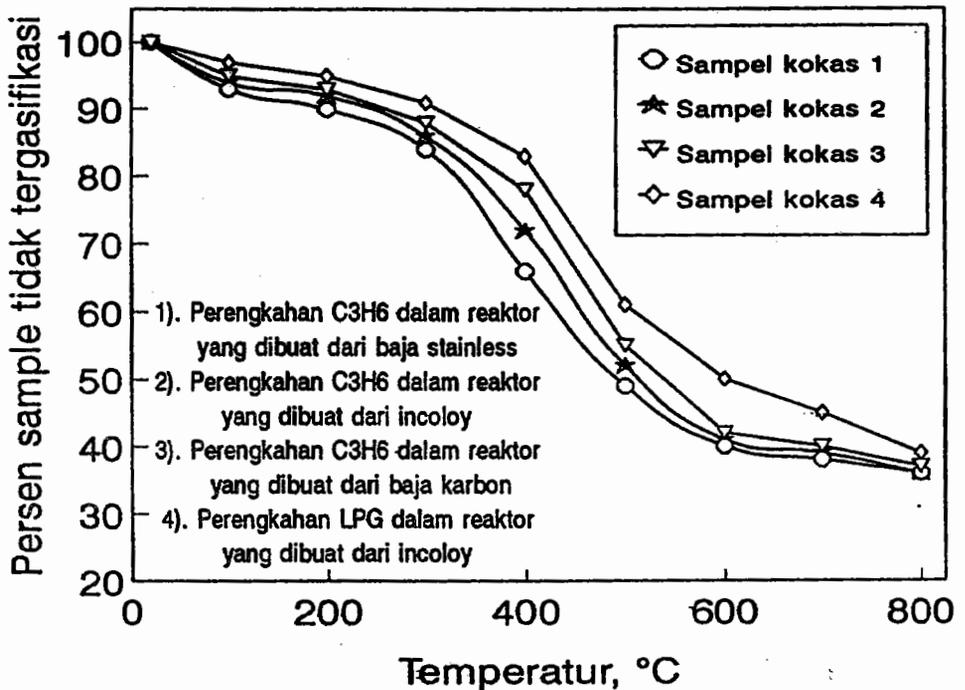
Gambar 7. Penentuan konstanta kecepatan reaksi dan order reaksi dari gasifikasi kokas.

Tabel 1. Perbandingan parameter kinetika nyata untuk gasifikasi kokas.

	Suhu (°C)	k_o (menit ⁻¹)	E (kkal/gmol)
Studi ini	25 - 800	$6,095 \times 10^8$	$0,159 + 44,09 X$
Leksminarayanan dan Silveston (1989)	600 - 800	$4,200 \times 10^4$	2,54
Kasaoka dkk (1985)	700	$5,600 \times 10^9$	14,2
Sundaram dan Froment (1979)	600 - 800	$5,300 \times 10^6$	21,0

4. PENGARUH JENIS KOKAS TERHADAP GASIFIKASI

Untuk mempelajari pengaruh dari jenis kokas, beberapa sampel disiapkan dengan mengganti jenis hidrokarbon dan jenis logam reaktor. Dalam percobaan ini hidrokarbon yang digunakan adalah propilen dan LPG sementara jenis logam reaktor yang digunakan adalah baja stainless 304, inkoloi 800 dan baja karbon. Gambar 8 dan Tabel 2 menunjukkan contoh hasil gasifikasi menggunakan beberapa jenis kokas beserta harga kinetika reaksinya.



Gambar 8. Kurva kehilangan berat dari TGA untuk gasifikasi kokas dengan udara ($P = 1 \text{ atm}$).

Tabel 2. Perbandingan parameter kinetika nyata untuk gasifikasi kokas.

Jenis kokas	k_o (menit ⁻¹)	E (kkal/gmol)
Kokas C ₃ H ₃ / baja stainless	$7,200 \times 10^8$	$0,163 + 48,33 X$
Kokas C ₃ H ₃ / inkoloi	$6,095 \times 10^8$	$0,159 + 44,09 X$
Kokas C ₃ H ₃ / baja karbon	$5,820 \times 10^8$	$0,151 + 39,26 X$
Kokas LPG / inkoloi	$5,760 \times 10^8$	$0,161 + 43,87 X$

Dari hasil percobaan diatas, walaupun sedikit, terlihat bahwa jenis dari kokas berpengaruh terhadap proses gasifikasi. Dari data terlihat bahwa reaktivitas kokas yang terbentuk pada permukaan reaktor dari baja stainless lebih tinggi dari reaktivitas kokas yang terbentuk pada permukaan inkoloi dan baja karbon. Hal ini kemungkinan besar disebabkan oleh kandungan logam dalam masing-masing sampel kokas seperti yang terlihat dalam Tabel 3. Menurut Albright dkk (1979), logam merupakan katalisator dalam proses gasifikasi dari karbon. Hal yang sama juga dikemukakan oleh Rao dkk (1980)

yang, mempelajari gasifikasi grafit menggunakan uap air. Hasil penelitian mereka menunjukkan bahwa komposisi permukaan logam mempunyai efek yang besar terhadap proses gasifikasi. Dalam penelitian tersebut beberapa campuran logam digunakan sebagai bahan reaktor, antara lain : Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Cu dan Co-Ni.

Tabel 3. Kandungan logam (ppm).

Jenis kokas	Fe	Ni	Cr
Kokas C ₃ H ₃ / baja stainless	34,6	49,0	7,1
Kokas C ₃ H ₃ / inkoloi	51,5	32,0	8,6
Kokas C ₃ H ₃ / baja karbon	44,6	0,14	1,1

Hasil penelitian menggunakan dua sampel yang berasal dari jenis hidrokarbon yang berbeda juga menunjukkan reaktivitas yang berbeda. Hal ini disebabkan karena perbedaan struktur dan porositas dari jenis kokas yang dihasilkan. Porositas dari sampel LPG sekitar 0,0384 sedangkan porositas dari sampel propilen sekitar 0,0609. Dari penelitian menggunakan SEM micrograph, terlihat bahwa sampel dari propilen mempunyai struktur seperti tali (rope-like) sedangkan sampel dari LPG mempunyai struktur seperti bola. Menurut Trimm (1984), karbon dengan struktur seperti tali mempunyai reaktivitas yang tinggi. Hal ini menjelaskan mengenai perbedaan reaktivitas dari kedua sampel tersebut.

5. KESIMPULAN

Kecepatan reaksi gasifikasi kokas merupakan fungsi dari konversi, faktor frekuensi dan energi aktivasi.

Dalam penelitian ini, untuk gasifikasi kokas yang berasal dari perengkahan propilen dan LPG di dalam reaktor yang terbuat dari inkoloi, baja stainless dan baja karbon, persamaan kinetika dapat dituliskan sebagai berikut :

$$-\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dT} = \frac{k_0}{KP} \exp(-E/RT) \left(\frac{W}{W_0} \right)^n$$

dimana energi aktivasi diasumsikan fungsi dari konversi dan mengikuti persamaan :

$$E = E_0 + a X$$

untuk konversi dibawah 50 %. Order reaksi (n) = 0,75 dan harga k₀ bervariasi antara 5,7 sampai 7,2 x 10⁸ menit⁻¹.

Jenis dari kokas juga mempengaruhi reaktivitas terutama kandungan logam dalam kokas tersebut dan asal kokas (LPG atau propilen).

6. UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada Pusat Antar Universitas-Ilmu Teknik UGM atas biaya yang disediakan.

7. DAFTAR PUSTAKA

- Albright, L. F., McConnell, C.F. dan Welther, K., 1979, "Thermal Hydrocarbon Chemistry", *Adv. Chem. Ser.*, 183, 210.
- Audier, M., Oberlin, A. dan Oberlin, M., 1981, "Morphology and Crystalline Order in Catalytic Carbon", *Carbon*, 19 (3), 217.
- Avni, E dan Coughlin, R.W., 1985, "Kinetic Analysis of Lignin Pyrolysis using Non-isothermal TGA Data", *Thermochimica Acta*, 90, 157.
- Bennet, M.J. dan Price, J.B., 1981, "A Physical and Chemical Examination of an Ethylene Steam Cracker Coke and of the Underlying Pyrolysis Tube", *J. Mat. Sci.*, 16, 170.
- Blake, J.H., Bopes, G.R., Jones, J.F., Miler, M.G. dan Tambo, W., 1967, "Aspect of the Reactivity of Porous Carbons with Carbon Dioxide", *Fuel*, 46, 2, 115.
- Kasaoka, S., Sakata, Y. dan Tong, C., 1985, "Kinetic Evaluation of the Reactivity of Various Coal Chars for Gasification with Carbon Dioxide in Comparison with Steam", *Int. Chem. Eng.*, 25 (1), 160.
- Kasaoka, S., Sakata, Y. dan Shimada, M., 1987, "Effect of Coal Carbonization Conditions on Rate of Steam Gasification of Char", *Fuel*, 66, 697.
- Leftin, H.P. dan Newsome, D.S., 1987, "Coking Rates in a Laboratory Pyrolysis Furnace: Liquid Petroleum Feedstock", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (5), 1003.
- Lekshminarayanan, H. dan Silveston, P.L., 1989, "Time Changes in the Reactivity and Properties of Coke Deposits in Cracking Furnace Tubes", *Carbon*, 27, (3), 490.
- Purwono, S., 1993, "On Experimental Measurement of the Rate of Gasification by Thermogravimetry" *Media Teknik*, XV, 1, 84.
- Purwono, S. dan Silveston, P.L., 1994, "Time Changes in the Reactivity and Morphology of Coke Deposits in Thermal Cracking of Hydrocarbons", *Media Teknik*, XVI, 2, 149.
- Rao, V.U.S., Szirmae, A. and Fisher, R.M., 1980, "Steam Gasification of Graphite on Different Surfaces", *J. Catal.*, 62, 44.
- Sundaram, K.M. and Froment, G.F., 1979, "Kinetic of Coke Deposition in the Thermal Cracking of Propane", *Chem. Eng. Sci.*, 34, 635.
- Trimm, D.L., 1984, "Control of Coking", *Chem. Eng. Proc.*, 18, 137.