

Peningkatan kualitas produksi gas gasifikasi berbahan baku kayu pellet efektif pada perlakuan panas-katalis dengan penambahan air

Aris Warsita ^{a,b}

^aSchool of Mechanical Engineering, Universiti Sains Malaysia, Engineering Campus, 14300 Nibong Tebal, Penang, Malaysia, *aris_warsita1@yahoo.com*

^bJurusan Teknik Mesin, Sekolah Tinggi Teknologi Nasional Yogyakarta, Jl. Babarsari Caturtunggal, Depok, Sleman, 55281 Yogyakarta, Indonesia

Abstrak

Penelitian ini difokuskan pada peningkatan kualitas produksi gas dengan penghapusan tar panas-katalis menggunakan reaktor microwave dan penambahan air. Produksi gas dari gasifier dengan kandungan tar, partikel, dan air langsung dialirkan dengan kecepatan 2 LPM dalam reaktor microwave dengan perlakuan berbagai suhu untuk perlakuan panas dan katalis. Pengkonversian tar dengan katalis nikel dan ruthenium menghasilkan peningkatan nilai kalor yang lebih dari 5,86 MJ Nm⁻³ pada suhu 900°C dan 700°C. Sedang semua penghapusan katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah: dolomit, Y-zeolit, nikel, ruthenium, dan rhodium memberikan efisiensi penghapusan tar dan partikel rata-rata 98% pada suhu 700°C dan 900°C. Penghapusan perlakuan panas-katalis dengan penambahan air dalam reaktor diperoleh efisiensi penghapusan tar tinggi mulai dari perlakuan suhu paling rendah. Daya rendah pembangkitan reaktor microwave pada penghapusan tar panas-katalis sangat intensif dan efektif untuk peningkatan kualitas produksi gas dalam pemenuhan kebutuhan pengguna akhir serta peningkatan kapasitas energi.

Kata Kunci: microwave tar katalis gas gasifier

1. Pendahuluan

Gasifikasi biomassa adalah teknologi yang dapat mengkonversi bahan bakar padat menjadi gas yang sangat menjanjikan, efisiensi tinggi, dan menghasilkan gas yang ramah lingkungan seperti H₂, CO, CH₄, hidrokarbon, dan lainnya. Masalah utama dari produksi gasifikasi biomassa adalah adanya kandungan tar, yang merupakan masalah penting dalam aplikasi gas sintesis dan pemanfaatan energi lebih lanjut (Bhattacharya SC 1999 ; Hasler P 1999 ; Han J 2008). Karakteristik tar yang terdapat produksi gasifikasi biomassa dapat menyebabkan penurunan pemanfaatan gas, meningkatkan masalah operasi dan pemeliharaan karena penyumbatan di dalam pipa. Tar mengandung sejumlah banyak senyawa hidrokarbon dapat meningkatkan kemungkinan risiko kanker. Namun tar mempunyai kandungan energi potensial yang dapat diubah menjadi gas sintetis yang mengandung nilai energi yang relatif tinggi dengan perlakuan teknologi yang tepat. Masalah utama dalam aplikasi teknologi gasifikasi akan menjadi serius bila didapatkan kenaikan jumlah tar yang akan berdampak pada mengurangi efisiensi konversi energi.

Sejak tiga dekade yang lalu telah dilaporkan dalam berbagai literatur dengan tujuan untuk menghasilkan produksi gas berkualitas tinggi yang didapatkan diaplikasi dan terbukti telah banyaknya metode dikembangkan. Secara umum optimalisasi kondisi operasi merupakan metode utama yang terdiri dari desain reaktor penghasil

gas (gasifier) sedangkan metode sekunder adalah perlakuan mekanik dan panas-katalis (Devi, Ptasinski et al. 2003; Anis and Zainal 2011). Kombinasi dari dua metode menjamin kualitas produksi gas bila ditinjau dari segi teknis (Gil, Corella et al. 1999). Sedangkan pada kenyataannya penghapusan panas-katalis lebih menguntungkan karena konversi tar ke gas menghasilkan gas-gas bermanfaat seperti hidrogen, karbon monoksida, dan hidrokarbon gas dapat menaikkan kandungan energi produksi gas.

Namun pada kenyataannya bahwa proses perlakuan panas yang dapat menghasilkan komposisi gas bermanfaat mendapat sedikit perhatian dalam perkembangannya, karena memerlukan energi tambahan yang tinggi untuk mencapai suhu operasi yang diinginkan. Literatur menunjukkan bahwa sebagian besar pada suhu 900°C tar berat dapat hapus (Qin, Huang et al. 2007). Namun pada suhu lebih dari 1100°C diperlukan untuk dapat menghapus semua unsur tar terkonversi (Jess 1996; Zhang, Jiang et al. 2010). Proses penghapusan katalis telah mendapatkan perhatian lebih dibandingkan dengan lainnya. Upaya terus menerus dilakukan untuk mendapatkan katalis yang lebih ekonomis khususnya untuk konversi tar. Dasar dari pemanfaatan katalis alam seperti dolomit, Y-zeolit, dan campuran katalis logam adalah pilihan yang bijaksana. Selama proses gasifikasi biomassa yang berakibat terjadinya deposisi

karbon, disertai terjadinya reaksi perubahan uap hidrokarbon yang kompleks dapat meningkatkan kandungan Ni sintesis pada paduan permukaan dibandingkan dengan monometallic Ni. Perlakuan plasma pada katalis Ni/Al₂O₃ menunjukkan aktivitas katalis yang tinggi dan ketahanan yang sangat baik terhadap perlindungan karbon dan perubahan karbon serabut (X.L. Zhu (2008)). Endapan CO ditemukan di dalam cakram penyaring berpori menggunakan metode perlakuan urea menghasilkan ketahanan katalis terhadap keracunan belerang 1% berat per 0,5% berat katalis nikel/kalsium(K. Engelen (2003)). Deposisi karbon dapat diabaikan dibandingkan dengan dukungan katalis Ni konvensional dan Ni/dolomit metode ini telah dikembangkan dan telah menunjukkan aktivitas yang tinggi (J. Srinakruang (2005)). Penambahan logam mulia telah dipelajari dan ditawarkan sebagai bahan katalis seperti Ru (A.C. Basagiannis (2008)), WO₃ (K. Oka (2006)), Pt (J. Nishikawa (2008)), Rh (D.H. Kim (2008)), Pd (A.M. Azad (2007)), Mn (S.H. Seok (2002)). Sebagai contoh katalis yang terdiri dari Ru (5%) tercampur pada 15% MgO/Al₂O₃ menunjukkan aktivitas tinggi serta selektivitas pada bagian perubah uap air dari minyak organik yang merupakan bagian kecil dari endapan karbon pada permukaan katalis telah ditemukan dengan stabilitas yang tinggi pada waktu beroperasi (J. Srinakruang (2005)). Katalis Ni/MgO-CaO dan lain-lain baru dipelajari.

Perlakuan kalsinasi dolomit menghasilkan aktivitas konversi tar gasifikasi biomassa lebih baik (Delgado 1997). Kualitas dolomit juga ditentukan dari mana berasal (Yu, Brage et al. 2009; Gusta 2009). Penggunaan Y-zeolit untuk konversi tar biomassa juga telah dilaporkan tetapi masih jarang. Dibanyak literatur ternyata digunakan gas hasil industry seperti benzena, toluena, naftalena, dan 1-Methylnaphthalene sedangkan tar produksi biomassa gasifikasi jarang digunakan (Radwan, Kyotani et al. 2000; Dou, Gao et al. 2003; Buchireddy, Bricka et al. 2010; Anis and Zainal 2011). Telah dilakukan percobaan dengan Y-zeolite alami dengan perlakuan kalsinasi untuk menghapus tar dari gasifikasi biomassa (Chiang, Chien et al. 2012) dan didapatkan hasil konversi toluena sangat tinggi dan deposisi karbon juga cepat. Perbedaan luas permukaan tidak berpengaruh dalam aktivitas katalitik. Unsur-unsur yangandung dalam olivin mempengaruhi stabilitas dan aktivitas katalis (Simell and Bredenberg 1990; Zhao, Lakshminarayanan et al. 2009). Terbentuknya arang dan jelaga sangat rendah. Masalah utama menghilangkan biaya percobaan hingga 20 kali dengan katalis ini jauh lebih tinggi bila dibandingkan dengan menggunakan katalis

konvensional seperti Rh/CeO₂/SiO₂ (Tomishige, Asadullah et al. 2004). Perubahan Mo pada perbandingan Pt/Mo sangat menentukan dispersi Pt yang berpengaruh terhadap ketahanan belerang katalis. Konversi naftalena (%) mengalami penurunan sebagai berikut: Co Mo> Pt Mo (15)> Pt Mo (2)> Ru Mo> Pd Mo (Perez-Martinez D 2006).

Metode penghapusan tar dengan memanaskan katalis terbukti efektif, namun dengan penggunaan energi yang sangat tinggi dan pemakaian reaktor dengan kapasitas besar masih ditemukannya kesulitan dalam pengoperasiannya. Jumlah energi yang tersedia ada beberapa masalah pada reaktor konvensional: pertama permukaan dinding luar ke dalam reaktor, konveksi panas dalam reaktor dan untuk menghasilkan panas yang merata pada suhu diinginkan membutuhkan waktu yang lama (Salema and Ani 2011). Berdasarkan kekhawatiran tersebut penggunaan energi microwave untuk penghapusan tar panas-katalis akan menjadi pilihan yang lebih realistis. Transfer energi ke dalam bahan terjadi seketika melalui interaksi molekul dengan medan elektromagnetik, metode ini biasanya menggunakan microwave (Thostenson 1999). Proses yang cepat, peningkatan produksi, dan keramahan lingkungan (Yin 2012). Penjelasan ini adalah teknik pemanasan volumetrik yang dapat menghasilkan proses pemanasan lebih cepat pada reaktor dengan menggunakan bahan susceptor, sehingga didapatkan didapatkan penghematan energi (Anis, Zainal et al. 2013). Untuk alasan tersebut dapat dijelaskan bahwa : teknik percobaan yang sederhana, mudah, dan telah dikembangkan dengan menggunakan energi Microwave yang tidak hanya efektif tetapi juga konsumsi energi rendah. (Anis, Zainal et al. 2013) Melaporkan bahwa penghapusan tar panas-katalis menggunakan toluena dan naftalena sebagai senyawa tar model terbukti dengan baik.

Penelitian ini dilakukan untuk menguji kemampuan reaktor microwave dalam penghapusan tar dengan perlakuan panas-katalis dalam meningkatkan kualitas dan produksi gas. Produksi gas mengandung tar dan partikel terus-menerus diproduksi dari bahan kayu pelet menggunakan reaktor gasifikasi downdraft. Pengaruh suhu dan kalsinasi katalis (dolomit, Y-zeolit, nikel, ruthenium dan rhodium) terhadap hasil produk tar, partikel, komposisi gas, dan nilai pemanasan panas gas (HHV) dipelajari dalam penelitian ini.

2. Metode

2.1. Bahan

Dalam penelitian ini digunakan kayu pellet (serbuk kayu diproses) dari industri furnitur yang

digunakan sebagai bahan biomassa untuk produksi gas dengan menggunakan reaktor downdraft gasifier. Bahan baku yang digunakan berupa pellet dengan diameter 5 mm dan panjang 3-4 cm. Analisis proksimat menunjukkan bahwa bahan pakan terdiri dari 11,4 berat.% karbon tetap, 78,3 berat.% zat terbang, 0,2 wt.% abu dan kelembaban 10,29 wt.%. Sedang analisis unsur menunjukkan komposisi terdiri dari 44,80 wt.% karbon, 12,19 wt.% hidrogen, 0,45 wt.% nitrogen, 0,88 wt.% sulfur dan 41,68 wt.% oksigen. HHV dari bahan baku ditentukan dengan menggunakan kalorimeter bom otomatis adalah 22,6 MJ kg⁻¹. Dolomite, Y-zeolit, nikel, ruthenium, dan rhodium digunakan untuk menyelidiki pengaruh katalis pada penghapusan tar. Katalis dikalsinasi dalam reaktor dengan mengalirkan udara selama 2 jam pada suhu 900°C untuk dolomit dan nikel, sedangkan 600°C untuk Y-zeolit, ruthenium dan rhodium selama 1 jam. Dolomit memiliki ukuran partikel 600 µm dengan bulk density 1,33 g cm⁻³. Hal ini terutama terdiri dari 34,69 wt.% Ca O, 15,06 wt.% Mg O dan 2,34 wt.% SiO₂. Y-zeolit adalah katalis bubuk komersial (CBV720) dengan bulk density 0,26 g cm⁻³ dan SiO₂/Al₂O₃ 30. Nikel adalah komersial 257.553 Aldrich adalah 99,98% campuran logam, ketebalan 0,5 mm, bp 2733^oC, mp 1453^oC dan kepadatan 8,9 g/ml pada 25^oC. Ruthenium secara komersial 246047-72-3 dengan C₄₆H₆₅C₁₂N₂PRu, dan 848,97 g/mol. Rhodium adalah komersial 33409-86-3 dengan C₁₇H₁₈NORh, dan berat molekul 355,24 kgm⁻³.

2.2. Peralatan Eksperimen

Eksperimental yang terdiri dari tiga unit utama: gasifier, penghapusan tar produksi gas, dan sistem pengumpulan produk. Sistem ini meliputi hisap throatless downdraft gasifier unggun tetap, siklon separator, kondensor, port flare dan blower. Sebuah blower dengan daya output 10 k WT dengan kapasitas konsumsi pemakanan 10 kg h⁻¹ biomassa, menggunakan gasifier dengan diameter dalam 0,20 m dan tinggi 1,25 m. Untuk menentukan tekanan disesuaikan kualifikasi laju aliran produksi gas digunakan orifice meter dengan transduser tekanan diferensial. Sistem penghapusan produksi gas dengan microwave dimodifikasi dan didalam reaktor dipasang silikon karbida (SiC) sebagai bahan susceptor. Microwave dimodifikasi (Panasonic, NN-SM330 M) memiliki frekuensi 2,45 GHz sesuai dengan panjang gelombang

12,23 cm. Konsumsi daya maksimum dan daya output maksimum microwave adalah 1.125 dan 700 W, masing-masing. Reaktor alumina (25,4 mm id dan 160 mm panjang) dipasang secara vertikal di ruang microwave dan dirancang sebagai reaktor berdiri tetap. Untuk menyerap dan mengubah energi microwave menjadi panas digunakan SiC dengan ukuran partikel 2,085 mm dan bulk density 1,48 g cm⁻³. Sistem ini juga disebut sistem penghapusan tar dengan microwave dan telah dijelaskan sepenuhnya dalam studi (Anis, Zainal et al. 2013). Untuk menjaga dan menentukan lamanya suhu di dalam reaktor dipasang pengontrol suhu pada sistem.

Karakteristik kualitas produksi gas gasifikasi dapat ditentukan dengan pengambilan contoh tar, aliran pompa vakum, dan tas sampel gas. Pengambilan sampel tar telah dimodifikasi dengan pedoman, analisis tar dan partikel dalam gas produser (Paasen 2002). Pengambilan sample produksi gas dengan melewati rangkaian enam botol impinger. Dua botol pertama ditempatkan di lingkungan atmosfer, kedua empat botol direndam dalam campuran es dan garam mandi dengan suhu sekitar -22°C. Lima botol pertama diisi dengan 50 mL isopropanol sedang yang terakhir kosong. Produksi utama gasifier downdraft menghasilkan tar dari kelas 3 dan 4 dan alat sampling tar dengan modifikasi telah merujuk literatur (Milne TA 1998.). Vakum pompa digunakan untuk mengekstrak produksi gas ke dalam microwave reactor dan dilakukan penghapusan tar. Untuk menentukan laju aliran gas dipasang sebuah flow meter sebelum masuk kedalam sistem reaktor microwave, selanjutnya koleksi produksi gasifikasi diambil sebelum dan sesudah reactor penghapusan.

2.3. Prosedur Eksperimental

2.3.1. Analisis Rasio Kesetaraan dan Nilai Kalor Gas

Pengoperasian gasifikasi biomassa bekerja pada kondisi yang tetap untuk setiap studi eksperimental. Rasio kesetaraan (ER) dari 0,26 dipertahankan konstan, untuk mengurangi jumlah parameter yang mempengaruhi kinerja gasifier biomassa. Jumlah pasokan pellet kayu dan durasi jangka yang dapat dihitung berdasarkan persamaan berikut, ER menunjukkan pengaruh gabungan dari kebutuhan aliran udara (Zainal, Rifau et al. 2002):

$$ER = \frac{\text{Air flow rate}}{\text{Biomass consumption rate}} / \frac{\text{Air flow rate}}{\text{Biomass consumption rate}} \Big|_{\text{Stoichiometric}} \quad (1)$$

Jumlah konsumsi biomassa adalah 5.22 m³ udara/kg kayu untuk digunakan rasio stoikiometri laju aliran udara (Zainal, Rifau et al. 2002). Pengamatan kinerja gasifikasi seperti

hasil gas, efisiensi konversi karbon dan efisiensi gas dingin yang keluar produksi gas selanjutnya diproses dalam reaktor microwave. Dengan demikian penelitian ini akan mendapatkan

komposisi produksi gas dan nilai panas pemanasan (HHV) dari kualitas gas akan didapatkan jumlah tar dan partikel. Persamaan (2) dapat digunakan untuk menentukan HHV $HHV = 12.766 X_{H_2} + 12.6441 X_{CO} + 39.847 X_{CH_4}$

2.3.2. Pengaruh Penambahan Air

Reaksi penambahan air ditunjukkan pada tabel 3. Reaksi ini dianggap sebagai reaksi kesetimbangan dengan berbagai variabel tergantung pada konsentrasi gas, suhu, dan tekanan. Namun dalam kenyataannya tidak akan tercapai didalam reaktor microwave. Penghapusan tar ditentukan dengan perlakuan panas - katalis (dolomit, Y-zeolit, nikel, ruthenium dan rhodium) ditambah air dalam penelitian ini. Kebutuhan energi secara signifikan lebih rendah untuk menghilangkan tar dengan reaktor microwave, selanjutnya dengan penambahan air didapatkan penghapusan tar cukup tinggi mulai suhu terendah sesuai literatur. Didapatkan jumlah gas H_2 dan CH_4 sedangkan terjadi penurunan nilai dari CO dan CO_2 gas produk yang ini mengarah ke asumsi bahwa terjadi peningkatan eksotermik reaksi pergeseran air-gas. Dalam reaktor pengujian gas dialirkan melewati bed tetap pada temperatur 500-900°C dilakukan untuk semua katalis yang digunakan. (Haryanto A 2009) Perlakuan suhu yang tinggi akan didapat penghapusan yang tinggi, namun reaksi pergeseran air-gas akan didapat pada suhu rendah hal ini terjadi pada kondisi gasifikasi biasanya ditetapkan dalam kisaran suhu tinggi terutama untuk fluidized bed gasifiers.

Gambar 1 menunjukkan perbandingan campuran yang paling optimal diperoleh penghapusan tar tertinggi pada semua perlakuan penghapusan panas-katalis perbandingan air-tar (W/T) adalah : 0.3. Pada kondisi tersebut didapat penghapusan tar rata-rata lebih tinggi dari 97% dan tertinggi di nikel dan ruthenium katalis adalah 99% dengan HHV 5.86 ($MJ Nm^{-3}$). Dari Gambar 1 terlihat bahwa penghapusan tar dengan penambahan air didapatkan batas maksimal, sedangkan pemanasan yang terjadi ditampilkan pada table 1. Penghapusan tar didapatkan perbandingan campuran air-tar optimum (W/T) : 0,3. Pada gambar 1 dengan perbandingan 0,1-0,3 efisiensi penghapusan tar meningkat, didapatkan harga maksimum pada perbandingan campuran 0,3, dan dengan 0,3-0,5 terjadi penurunan. Komposisi kesetimbangan termodinamika reaksi pergeseran air-gas ditunjukkan pada gambar 2 dengan konversi CO untuk kondisi keseimbangan dan perbandingan stoikiometri dari CO dan H_2O .

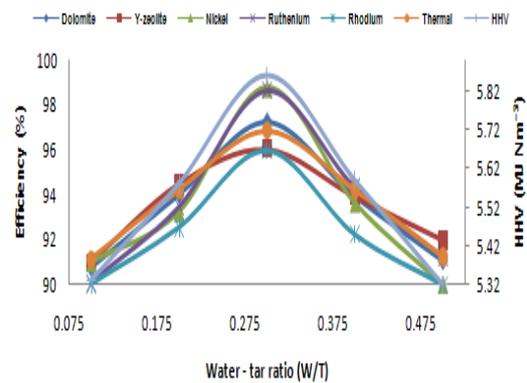
3. Hasil dan Pembahasan

Gas produksi gasifier langsung dimasukkan ke dalam reaktor microwave tanpa pra-filter karena

($MJ Nm^{-3}$) sedangkan apabila volume persentase (X) dari H_2 , CO, dan CH_4 sudah diketahui (Lars Waldheim 2001)

$$(2)$$

produksi gas diambil setelah kondensor, komposisi gas mengandung (H_2 , O_2 , N_2 , CO, CH_4 , CO_2 , tar, partikel, dan air). Hasil penelitian menunjukkan bahwa produksi gas biasanya terdiri dari 94,25 wt.% , dengan komposisi gas 0,19 wt.%, tar, 0,04 wt.% partikel, dan 5,51 wt.% air. Sementara itu produksi gas terutama terdiri dari 12,96 vol.% H_2 , 16,67 vol.% CO, 1,77 vol.% CH_4 , 12,89 vol.% CO_2 , 3,16 vol.% O_2 , dan 52,55 vol.% N_2 . Akibatnya terjadi beberapa reaksi secara simultan selama penghapusan panas-katalis tar dalam gas di reaktor microwave. (Anis dan Zainal 2013)

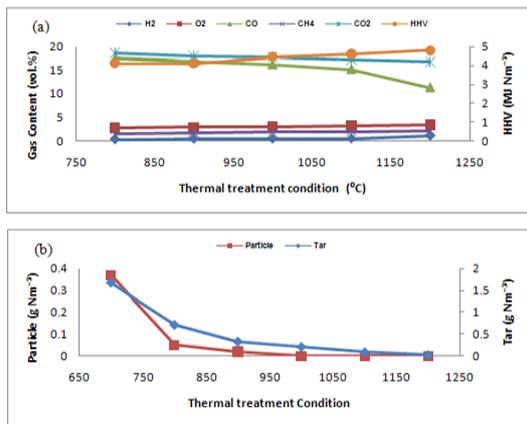


Gambar 1 : Pengaruh perbandingan campuran ai-tar terhadap penghapusan dan peningkatan gas bermanfaat (HHV)

3.1. Penghapusan Tar Perlakuan Panas

Komposisi gas dan nilai pemanasan panas (HHV) dari proses perlakuan panas pada berbagai suhu ditunjukkan pada gambar 2(a) jumlah gas H_2 , CH_4 , CO, dan CO_2 terlihat terjadi peningkatan dan penurunan pada perlakuan panas 800°C. Peningkatan produksi jumlah gas CH_4 , adalah efek dari hydrocracking tar dan hydrogasifikasi partikel padat yang mengambil peran yang lebih menonjol pada kondisi ini yang mengkonsumsi lebih banyak H_2 dari penambahan air dalam reactor. Berkurangnya oksidasi parsial dari partikel padat berpengaruh terjadinya penurunan jumlah pembentuk CO. Gambar 2(b) menampilkan hasil penghapusan tar dan partikel sebagai fungsi temperatur. Lebih dari 94% dari partikel yang dikonsumsi dan diubah menjadi gas sementara konversi tar mencapai 58% pada 800°C, ini menunjukkan bahwa terjadi kontribusi dari konversi tar dan reformasi reaksi untuk produksi H_2 . Pada kondisi ini menghasilkan efisiensi konversi tar rendah

karena adanya cahaya aromatik dan cahaya poli-aromatik hidrokarbon yang relatif stabil, jika pembentukan gas mudah terbakar menjadi lebih intens pada komposisi gas menunjukkan perilaku yang berbeda pada suhu yang lebih tinggi. Sesuai dengan hukum termodinamika dengan meningkatnya suhu reaksi, maka terjadi peningkatan H_2 dan CH_4 sementara CO_2 dan CO menurun. Produksi gas mudah terbakar dan terbentuknya partikel dengan cara reaksi gas air, reaksi Boudouard, dan oksidasi parsial pada kehadiran O_2 , H_2O . Suhu reaksi yang tinggi mendukung terjadinya reaksi endotermik, menurut prinsip Le Chatelier.



Gambar 2 : Pengaruh perlakuan panas penghapusan tar: (a) komposisi gas - HHV dan (b) tar – partikel

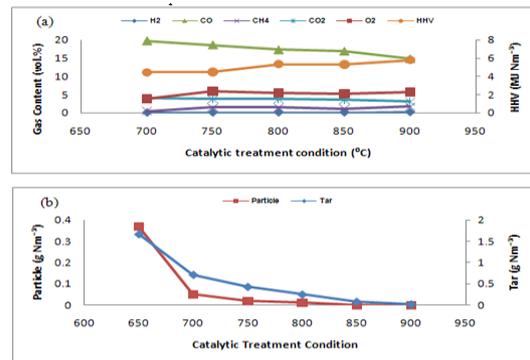
Penghapusan tar dan reformasi reaksi juga dapat dipicu aktivitas yang tinggi. Sementara itu jumlah H_2 dan CH_4 menunjukkan sedikit peningkatan pada 800-1200°C. Peningkatan CH_4 konten pada suhu yang lebih tinggi terutama disebabkan oleh uap dan metana reformasi reaksi kering. Pada peningkatan suhu terjadi reaksi endoterm karena reaksi yang baik. Akibatnya nilai pemanasan panas (HHV) gas meningkat sekitar 15% pada suhu reaksi tertinggi 1200°C. Lebih dari 99% dan 95% tar dan partikel efisiensi konversi dihasilkan. Hasil ini sesuai dengan masing-masing konsentrasi tar dan partikel hampir sempurna. Penelitian ini sejalan dengan penelitian lain di mana konversi tar dan partikel dalam produksi gas membutuhkan suhu yang sangat tinggi di atas 1200°C (Zhang, Jiang et al. 2010).

3.2. Penghapusan Perlakuan Katalis Tar

3.2.1. Dolomit

Pada suhu 700-900°C pengujian perlakuan penghapusan tar dengan menggunakan katalis dolomit pada produksi gas biomassa dipelajari. Waktu tinggal 0,12-0,14 detik ini didasarkan pada perbandingan volume bed dengan laju aliran gas ditentukan. Komposisi produksi gas dan nilai pemanasan panas (HHV) ditunjukkan

pada gambar 3(a) sedang pada gambar 3(b) menunjukkan hubungan suhu reaksi katalis pada penghapusan tar dan partikel. Pada suhu 700°C untuk penghapusan katalis menghasilkan gas yang cenderung meningkat H_2 dan CH_4 sedangkan CO dan CO_2 turun. Perlu dicatat bahwa reaksi fase gas dapat secara eksklusif pengaturan pembentukan gas melalui parsial oksidasi dan methanasi reaksi, dalam menafsirkan data eksperimen untuk menghasilkan CH_4 dan CO_2 sebagai produk akhir membutuhkan unsure lebih H_2 dan reaksi carbon gasifikasi CO juga tampak memainkan peran penting dalam meningkatkan jumlah gas CO_2 dan CH_4 yang dapat diamati pengurangan konsentrasi partikel sekitar 78% pada suhu 700°C seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3(a). Dalam hal ini meskipun konversi tar relatif tinggi, penghacuran tar dan reaksi reformasi tidak signifikan berkontribusi pada pembentukan gas berguna. Hal ini dapat dijelaskan bahwa terdapat tar yang sudah berhasil dihancurkan dalam proses reaksi namun terjebak didalam katalis sehingga menjadi kokas. Ditemukan bahwa efisiensi konversi tar 91% pada 700°C sesuai dengan pengurangan konsentrasi awal tar dari 80 $lg Nm^{-3}$ menjadi hampir sempurna.



Gambar 3 : Pengaruh perlakuan penghapusan tar dengan katalis dolomite: (a) komposisi gas - HHV dan (b) tar – partikel

Gambar 3(a) menunjukkan bahwa dengan naiknya suhu reaksi 700-900°C, terjadi peningkatan volume H_2 dan CH_4 namun terjadi penurunan gas CO dan CO_2 . Secara termodinamik sesuai dengan reaksi Boudouard bahwa pada suhu tinggi terjadi penurunan pembentukan CO ini merupakan hal yang sangat menguntungkan. Dibagian lain penghapusan tar dengan perlakuan katalis dolomite pada suhu 700°C terlihat meningkat jumlah gas CH_4 dibanding tanpa perlakuan katalis. Namun itu berkurang secara signifikan pada suhu di atas 800°C dan mendekati bersih di 900°C. Diperoleh perbandingan air-tar (W/T): 0.3 produksi gas yang optimal dapat dilihat dari gambar 5(a) dan gambar 3(b). Penghapusan tar dengan katalis

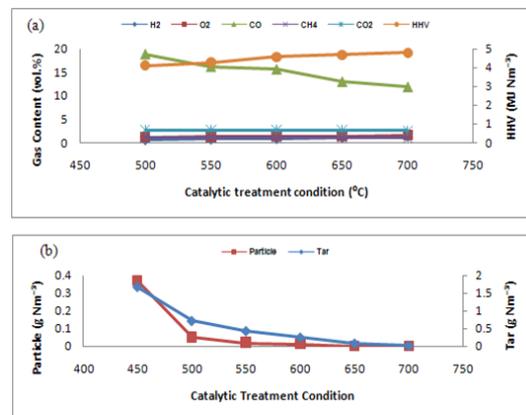
dolomite pada suhu 700°C didapatkan 91%, sementara 65% diperoleh pada 900°C (Anis, Zainal et al. 2013). Produksi H₂ mencapai tinggi 75% dihitung dari perlakuan panas 700-900°C, Sementara kenaikan harga CH₄ mencapai 74% selama perlakuan panas. Seiring dengan meningkatnya H₂ dan CH₄ ada penurunan harga untuk CO dan CO₂ yang masing-masing 25% dan 23%. Penurunan tar merupakan indikasi bahwa produksi gas senyawa dengan penambahan H₂O (persamaan (13) dan (14)) telah meningkatkan H₂, tetapi pada saat yang sama terjadi penurunan CO, juga terjadi peningkatan dari CH₄ dan pengurangan CO₂. Konversi tar terlihat dengan meningkatnya H₂ dan CH₄ dan penurunan CO dan CO₂ sedang didapatkan peningkatan HHV sebesar 23%.

3.2.2. Y-zeolit

Pada gambar 4(a) dan 4(b) ditunjukkan hasil penelitian dengan menggunakan katalis Y-zeolite penghapusan tar dan partikel produksi gas biomassa gasifikasi. Pada suhu 500-700°C dan waktu tinggal 0,14-0,18 detik percobaan dilakukan. Berdasarkan penelitian sebelumnya dimana Y-zeolit memberikan kegiatan yang lebih baik pada penghapusan tar dengan tar model toluene naftaliene (Dou, Gao et al. 2003; Anis, Zainal et al. 2013). Sedangkan pada Suhu lebih dari 700°C dapat mempengaruhi stabilitas panas Y-zeolit (Gates 1992), ini akan memberikan bahan pertimbangan pada perlakuan suhu yang lebih rendah.

Gambar 4(a) menunjukkan hasil bahwa pada suhu reaksi katalis 500°C, diperoleh CO dan CO₂ menurun sedangkan CH₄ dan H₂ meningkat. Kenaikan jumlah gas CH₄ dinyakini oleh pemisahan senyawa air (hydrocracking) tar dan hydrogasifikasi partikel. Karena baik hydrocracking tar maupun hydrogasifikasi partikel mengkonsumsi lebih H₂, sedangkan dalam reaksi penghancuran tar ditambah air dalam reaktor sehingga didapatkan jumlah gas H₂ semakin meningkat. Aktifitas Y-zeolit yang tinggi pada penghapusan dan konversi tar serta partikel dapat diamati pada gambar 6(b) yang mana konsentrasi tar berkurang dari 80 mg Nm⁻³ sampai mendekati nol dan konsentrasi partikel 37 mg Nm⁻³ sampai sempurna pada suhu 700°C. Gambar 4(a) juga menunjukkan pembentukan berbagai gas dengan meningkatnya suhu reaksi katalis. Ditemukan bahwa pada suhu 500 sampai 600°C, hasil dari CH₄ dan H₂ sedikit meningkatkan sementara CO dan CO₂ menurun. Reaksi reformasi kering terjadi disebabkan karena reaksi gas air dan metana. Di sisi lain penurunan kadar CO₂ pada suhu yang sama, kemudian meningkat dengan meningkatnya suhu reaksi katalitik juga karena adsorpsi CO₂ oleh Y-zeolit sebagai katalis pada jumlah tertentu.

Aktifitas Y-zeolit dalam menyerap CO₂ telah ditunjukkan dalam studi (Kuo, Wey et al. 2013). Pada suhu kamar Y-zeolite katalis memiliki kinerja yang baik pada penyerapan CO₂ sedangkan suhu tinggi aktifitas penghapusan tinggi (Fisher 2011). Hasil dalam penelitian menunjukkan bahwa pada suhu lebih tinggi 700°C, terjadi pembentukan CH₄ dan H₂ cenderung meningkat namun dihasilkan CO dan CO₂ menunjukkan pembentukan sebaliknya. Aktivitas progresif pergeseran gas air dan methana dengan Y-zeolite menjadi penyebab terjadi penurunan kadar CO pada suhu reaksi katalis yang tinggi. Katalis Y-zeolite mempunyai aktifitas yang tinggi terhadap pembentukan gas-gas bermanfaat pada suhu yang tinggi sehingga layak dipromosikan sebagai katalis penghapus tar. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4(b), pada suhu 700°C diperoleh konversi tar dan partikel dengan efisiensi tinggi. Didapat hasil bahwa efisiensi konversi tar dan partikel sekitar 95%, sesuai dengan konsentrasi tar mendekati nol bersih dan konsentrasi partikel bersih sempurna. Penghapusan tar dan partikel dengan katalis Y-zeolite menghasilkan reaksi reformasi mempunyai luas permukaan besar, ukuran pori, dan sifat asam. Hal ini menyebabkan peningkatan kualitas produksi gas nilai pemanasan panas (HHV) gas dengan peningkatan sebesar 14%.



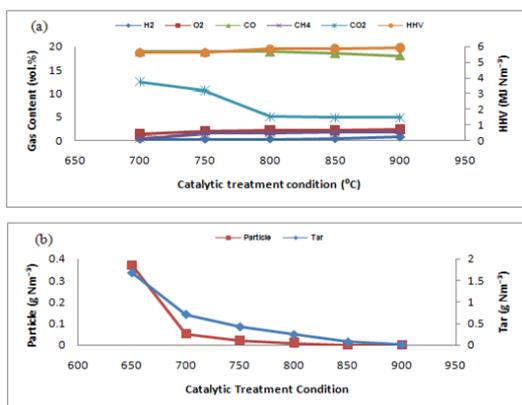
Gambar 4 : Pengaruh perlakuan penghapusan tar dengan katalis Y-zeolite: (a) komposisi gas - HHV dan (b) tar - partikel

Gambar 4(a) menunjukkan bahwa dengan kenaikan suhu reaksi 700-900°C, dihasilkan harga H₂ dan CH₄ meningkat hampir liner sekaligus terjadi penurunan CO dan CO₂ cukup besar. Secara termodinamika reaksi Boudouard terjadinya penurunan pembentukan CO pada suhu tinggi dan ini sangat menguntungkan. Di sisi lain pada suhu 700°C untuk penghapusan Y-zeolite nampak terjadi peningkatan jumlah senyawa dibandingkan dengan produksi gas CH₄ sebelumnya.

3.2.3. Nikel

Aktifitas penghapusan tar produksi biomassa pada suhu 700-900°C penelitian ini dilakukan. Berdasarkan perbandingan volume bed isothermal dengan lamanya waktu yang dibutuhkan untuk melewati bed katalis adalah besarnya waktu tinggal dapat ditentukan sebesar 0,12-0,14 detik. Komposisi yang dihasilkan pada produksi gas dan nilai pemanasan panas (HHV) ditunjukkan pada Gambar 5(a), sementara Gambar 5(b) menggambarkan pengaruh penghapusan suhu reaksi katalis terhadap tar dan partikel. Pada suhu 700°C penghapusan katalis menghasilkan peningkatan nilai H₂ dan CH₄ sedangkan CO dan CO₂ terjadi penurunan.

Aktivitas progresif pergeseran gas-air dan methana dengan nikel menjadi penyebab terjadi penurunan kadar CO pada suhu reaksi katalis yang tinggi. Untuk menghasilkan CH₄ dan CO₂ sebagai produk akhir membutuhkan lebih banyak H₂ dan reaksi carbon gasifikasi CO. Pada gambar 7(a) terdapat peningkatan hasil dari perlakuan pengapusan tar dan konversi partikel sebesar 74% sekaligus terjadi penurunan sebesar 61% CO₂ ini terjadi pada perlakuan suhu 700°C.



Gambar 5 : Pengaruh perlakuan penghapusan tar dengan katalis nikel: (a) komposisi gas - HHV dan (b) tar - partikel

Dalam hal ini meskipun konversi tar relatif tinggi, tar retak, dan reformasi reaksi tetapi hanya memberikan pengaruh yang kecil pada peningkatan jumlah gas berguna. Penyebab permasalahan ini adalah perhancuran tar dan partikel sudah terjadi namun tidak dapat dikonversi menjadi gas bermanfaat karena terjebak dalam katalis dan berubah menjadi kokas. Didapatkan bahwa efisiensi konversi tar adalah 91% pada perlakuan suhu 700°C dan terjadi pengurangan konsentrasi tar dari 80 mg Nm⁻³ menjadi mendekati sempurna.

Gambar 5(a) menunjukkan bahwa dengan peningkatan suhu reaksi 700-900°C, jumlah gas H₂ dan CH₄ meningkat hampir sebanding dengan penurunan jumlah gas CO dan CO₂. Secara termodinamika terjadinya reaksi

Boudouard dan ini sangat menguntungkan dengan terjadinya penurunan jumlah gas CO pada suhu tinggi. Di sisi lain pada suhu 700°C pada penghapusan katalis nikel tampak peningkatan jumlah senyawa dibandingkan dengan produksi gas CH₄ dengan bahan baku tanpa perlakuan penghapusan. Namun berkurangnya secara signifikan jumlah tar dan partikel terutama pada suhu di atas 800°C dan mendekati bersih pada suhu 900°C.

Diperoleh perbandingan optimum air-tar (W/T): 0.3 dan produksi gas ditunjukkan pada gambar 5(a) dan gambar 5(b). Produksi H₂ mencapai 67% dihitung dari awal perlakuan panas pada suhu 700-900°C, sementara kenaikan CH₄ mencapai 74%. Seiring dengan meningkatnya jumlah gas H₂ dan CH₄, dan ada penurunan jumlah gas CO dan CO₂ yang masing-masing 5% dan 6%.

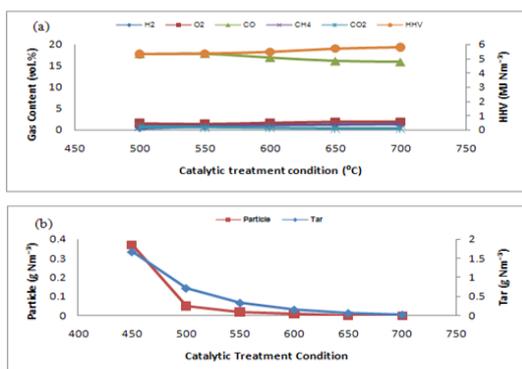
Penurunan tar adalah merupakan indikasi bahwa produksi gas dengan penambahan H₂O (persamaan (13) dan (14)) telah meningkatkan jumlah gas H₂ dan CH₄, tetapi pada saat yang sama penurunan jumlah gas CO dan CO₂. Konversi tar dapat dilihat dengan meningkatnya H₂, CH₄, dan HHV sebesar masing-masing (67, 74, 6)%.

3.2.4. Ruthenium

Aktifitas penghapusan tar dengan ruthenium katalis dilakukan pada suhu 500-700°C dalam penelitian ini. Penentuan perhitungan waktu tunggu 0,12-0,14 detik adalah dengan membandingkan luasan pemanasan dalam reaktor dibagi dengan kecepatan gas mengalir dalam reaktor tersebut. Pada gambar 6(a) dan 6(b) menampilkan hasil komposisi produksi gas dan nilai pemanasan panas (HHV) serta jumlah tar dan partikel setelah mendapatkan perlakuan penghapusan katalis ruthenium. Pada suhu 500 °C penghapusan katalis jumlah gas H₂ dan CH₄ cenderung meningkat sedangkan CO dan CO₂ turun. Perlu dijelaskan dalam percobaan ini bahwa reaksi fase gas terjadi secara eksklusif mengatur pembentukan gas melalui parsial oksidasi dan reaksi methana. Untuk menghasilkan CH₄ dan CO₂ sebagai produk akhir membutuhkan lebih H₂ dan CO dalam reaksinya. Hal ini tidak hanya memberikan peran dalam meningkatkan jumlah CO₂ dan CH₄, namun terjadi pengurangan partikel konsentrasi sekitar 89% pada suhu 500°C seperti yang ditunjukkan pada gambar 6(a). Dalam permasalahan ini meskipun penghapusan tar relatif tinggi, namun tidak memberikan kontribusi terhadap penambahan gas-gas bermanfaat. Sebagai alasan hal itu bisa terjadi karena penghapusan tar yang sudah terjadi terjebak dalam dalam katalis dan berubah mmenjadi kokas. Pada 500°C dihasilkan penghapusan tar 91%, dengan pengurangan

konsentrasi tar dari 80 mg Nm^{-3} menjadi hampir sempurna. Gambar 6(a) menunjukkan bahwa dengan naiknya suhu reaksi $500\text{-}700^\circ\text{C}$, jumlah gas H_2 dan CH_4 meningkat hampir linier dengan penurunan jumlah gas CO dan CO_2 yang tinggi. Pada suhu tinggi terjadi penurunan jumlah gas CO , ini sangat diharapkan dan secara termodinamika terjadi reaksi Boudouard. Penghapusan menggunakan katalis ruthenium pada suhu 500°C terlihat memberikan pengaruh pada pembentukan jumlah gas CH_4 yang tinggi dibandingkan dengan gas yang dihasilkan tanpa perlakuan penghapusan dalam reaktor. Namun akan didapatkan hasil signifikan pada suhu yang lebih tinggi di atas 650°C dan akan sempurna pada suhu 700°C .

Pada percobaan ini dipergunakan perbandingan air-tar (W/T): 0.3 yang merupakan campuran optimum dapat dilihat pada gambar 6(a) dan gambar 6(b). Pada perlakuan penghapusan tar dengan suhu $500\text{-}700^\circ\text{C}$ dihasilkan konversi H_2 dan CH_4 masing-masing 71% dan 31%, ini ditentukan dari gas tanpa perlakuan penghapusan sampai perlakuan katalis ruthenium pada suhu 700°C . Meningkatnya jumlah gas H_2 dan CH_4 diikuti dengan penurunan harga untuk jumlah gas CO dan CO_2 yang masing-masing 11% dan 48%. Penurunan tar disertai peningkatan jumlah gas H_2 dan CH_4 merupakan dampak penambahan air (H_2O) didalam reaktor sesuai dengan persamaan ((13) dan (14)). Pengaruh konversi tar terlihat dengan meningkatnya jumlah kandungan H_2 dan CH_4 sehingga didapatkan peningkatan nilai pemanasan panas (HHV) 9%.

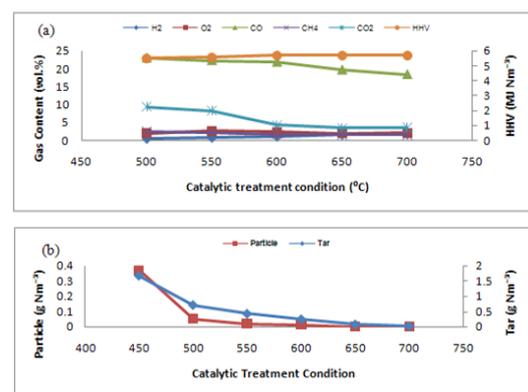


Gambar 6 : Pengaruh perlakuan penghapusan tar dengan katalis ruthenium: (a) komposisi gas - HHV dan (b) tar - partikel

3.2.5. Rhodium

Aktifitas rhodium katalis dilakukan dengan perlakuan suhu penghapusan $500\text{-}700^\circ\text{C}$ pada percobaan ini, dengan membuat aliran gas 2 LPM sehingga didapatkan waktu tinggal gas penghapusan 0,12-0,14 detik yang merupakan perhitungan dari perbandingan volum reaktor dengan katalis rhodium dibanding kecepatan produksi gas mengalir. Komposisi produksi gas

dan nilai pemanasan panas (HHV) ditunjukkan pada gambar 7(a) sedangkan gambar 7(b) menunjukkan pengaruh pengapusan tar dan partikel dengan katalis rhodium. Pada suhu 500°C dengan pengobatan katalis jumlah gas H_2 dan CH_4 meningkat sedangkan CO dan CO_2 turun. Perlu dijelaskan dalam percobaan ini bahwa reaksi fase gas terjadi secara eksklusif mengatur pembentukan gas melalui parsial oksidasi dan methana reaksi. Produksi jumlah gas CH_4 dan CO_2 sebagai produk akhir membutuhkan banyak jumlah gas H_2 dan CO . Peningkatan dan penurunan jumlah gas CO_2 dan CH_4 diamati dari jumlah pengurangan partikel 87% pada suhu 500°C seperti yang ditunjukkan pada gambar 7(a). Permasalahan penghapusan sudah terjadi dengan terbukti bahwa penurunan jumlah kadar tar dalam gas namun, konversi menjadi gas-gas yang bermanfaat belum menunjukkan harga yang nyata. Selanjutnya dapat dijelaskan bahwa tar yang sudah penghapusan namun tidak berubah menjadi gas karena terjebak dalam katalis yang berubah menjadi kokas, bila proses berjalan lama akan terjadi penumpukan dalam katalis yang berakibat berkurang sifat katalitor katalis yang akan menghambat proses penghacuran selanjut yang berdampak pada efisiensi penghapusan tar menurun. Terjadinya pembentukan kokas didalam katalis penyebab utamanya adalah aliran didalam reaktor terlalu rendah. Penghapusan konsentrasi tar dari 80 g Nm^{-3} menjadi hampir sempurna terjadi pada suhu 700°C dihasilkan efisiensi penghapusan tar 99%. Gambar 7(b) menunjukkan bahwa dengan naiknya suhu penghapusan $500\text{-}700^\circ\text{C}$, jumlah gas H_2 dan CH_4 meningkat sebanding dengan penurunan CO dan CO_2 .



Gambar 7 : Pengaruh perlakuan penghapusan tar dengan katalis rhodium: (a) komposisi gas - HHV dan (b) tar - partikel

Terjadinya pembentukan kokas didalam katalis penyebab utamanya adalah aliran didalam reaktor terlalu rendah. Penghapusan konsentrasi tar dari 80 g Nm^{-3} menjadi hampir sempurna terjadi pada suhu 700°C dihasilkan efisiensi

penghapusan tar 99%. Gambar 7(b) menunjukkan bahwa dengan naiknya suhu penghapusan 500-700°C, jumlah gas H₂ dan CH₄ meningkat sebanding dengan penurunan CO dan CO₂. Penurunan pembentukan CO pada suhu tinggi sangat menguntungkan sesuai dengan termodinamika terjadi reaksi Boudouard. Di sisi lain pada suhu 700°C untuk penghapusan tar dengan katalis rhodium hampir sempurna sebanding dengan bertambahnya peningkatan produksi jumlah gas CH₄ dibandingkan dengan tanpa perlakuan penghapusan. Penghapusan ini secara nyata akan terjadi suhu di atas 650°C dan mendekati sempurna pada 700°C.

Penghapusan tar pada perlakuan panas 500°C didapatkan 91%. Produksi jumlah gas H₂ mencapai peningkatan hingga 71%, sedangkan terjadi pada CH₄ sebesar 37% ini ditentukan dari awal perlakuan panas. Sejalan dengan meningkatnya H₂ dan CH₄ terjadi juga penurunan jumlah gas CO dan CO₂ masing-masing 20% dan 62%. Penurunan jumlah tar adalah indikasi bahwa produksi gas dengan penambahan air (H₂O) (persamaan (13) dan (14)) telah meningkatkan jumlah gas H₂ dan CH₄ tetapi pada saat yang sama terjadi penurunan CO, dan CO₂. Konversi tar menjadi gas bermanfaat terlihat dengan meningkatnya H₂ dan CH₄ disertai dengan penurunan CO dan CO₂, sehingga nilai pemanasan panas(HHV) meningkat sebesar 14%.

Terjadinya pembentukan kokas didalam katalis penyebab utamanya adalah aliran didalam reaktor terlalu rendah. Penghapusan konsentrasi tar dari 80 g Nm⁻³ menjadi hampir sempurna terjadi pada suhu 700°C dihasilkan efisiensi penghapusan tar 99%. Gambar 7(b) menunjukkan bahwa dengan naiknya suhu penghapusan 500-700°C, jumlah gas H₂ dan CH₄ meningkat sebanding dengan penurunan CO dan CO₂. Penurunan pembentukan CO pada suhu tinggi sangat menguntungkan sesuai dengan termodinamika terjadi reaksi Boudouard. Di sisi lain pada suhu 700°C untuk penghapusan tar dengan katalis rhodium hampir sempurna sebanding dengan bertambahnya peningkatan produksi jumlah gas CH₄ dibandingkan dengan tanpa perlakuan penghapusan. Penghapusan ini secara nyata akan terjadi suhu di atas 650 °C dan mendekati sempurna pada 700 °C.

Penghapusan tar pada perlakuan panas 500°C didapatkan 91%. Produksi jumlah gas H₂ mencapai peningkatan hingga 71%, sedangkan terjadi pada CH₄ sebesar 37% ini ditentukan dari awal perlakuan panas. Sejalan dengan meningkatnya H₂ dan CH₄ terjadi juga penurunan jumlah gas CO dan CO₂ masing-masing 20% dan 62%. Penurunan jumlah tar adalah indikasi bahwa produksi gas dengan penambahan air (H₂O) (persamaan (13) dan (14))

telah meningkatkan jumlah gas H₂ dan CH₄ tetapi pada saat yang sama terjadi penurunan CO, dan CO₂. Konversi tar menjadi gas bermanfaat terlihat dengan meningkatnya H₂ dan CH₄ disertai dengan penurunan CO dan CO₂, sehingga nilai pemanasan panas(HHV) meningkat sebesar 14%.

4. Kesimpulan

Unjuk kerja penambahan air dalam reaktor microwave sebagai penghapusan dan konversi tar dengan perlakuan panas-katalis dilakukan dalam penelitian ini. Suhu sebagai salah satu indikasi penting pada penghapusan dan konversi tar serta partikel kondisi ini diselidiki. Produksi pada perlakuan katalis memberikan peningkatan nilai pemanasan panas (HHV) dengan katalis: dolomit, Y-zeolit, nikel, ruthenium, dan rhodium dengan efisiensi penghapusan tar rata-rata diatas 98% sedang hasil konversi tertinggi sebesar 5,92 MJ Nm⁻³ dengan katalis nikel. Efektifitas penambahan air dalam reaktor microwave terlihat dengan kenaikan pada kandungan gas H₂ dan CH₄ pada berbagai perlakuan suhu dan penggunaan katalis, harga tertinggi sebesar 75% dan 74% pada suhu 900°C pada katalis dolomite. Perencana waktu tinggal gas dalam reaktor microwave berpengaruh pada kualitas nilai pemanasan panas (HHV), efisiensi penghapusan tar, dan konversinya tar menjadi gas-gas bermanfaat.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada E-Science Fund (No.305 / 6013389) dari Departemen Ilmu, Teknologi, dan Inovasi (MOSTI) Malaysia bersama dengan RUI (No. 1001/814159) dan PRGS Hibah Universiti Sains Malaysia telah membantu dalam melaksanakan pekerjaan ini.

Daftar Pustaka

- A.C. Basagiannis, X. E. V. ((2008)). "Appl. Catal. ." B 82 77–88.
- A.M. Azad, M. J. D., A.K. McCoy, M.A. Abraham ((2007)). " Appl. Catal. ." A 332 225–236.
- Anis, S. and Z. A. Zainal (2011). "Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(5): 2355-2377.
- Anis, S. and Z. A. Zainal (2013). "Upgrading producer gas quality from rubber wood gasification in a radio frequency tar thermocatalytic treatment reactor." *Bioresource Technology* 150(0): 328-337.
- Anis, S., Z. A. Zainal, et al. (2013). "Thermocatalytic treatment of biomass tar model compounds via radio frequency." *Bioresource Technology* 136(0): 117-125.
- Baker, E. G., L. K. Mudge, et al. (1987). "Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26(7): 1335-1339.
- Bhattacharya SC, M. R. S. A., Pham HL. (1999) . "A study on wood gasification for low-tar gas production " *Energy* 24:285e96.
- Buchireddy, P. R., R. M. Bricka, et al. (2010). "Biomass Gasification: Catalytic Removal of Tars over Zeolites

- and Nickel Supported Zeolites." *Energy & Fuels* 24(4): 2707-2715.
- Caballero, M. A., J. Corella, et al. (2000). "Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed. Hot Gas Cleanup with Selected Commercial and Full-Size Nickel-Based Catalysts." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39(5): 1143-1154.
- Chiang, K.-Y., K.-L. Chien, et al. (2012). "Characterization and comparison of biomass produced from various sources: Suggestions for selection of pretreatment technologies in biomass-to-energy." *Applied Energy* 100(0): 164-171.
- Corella, J. O. o., A.; Toledo, J. M (1999). "Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Exhaustive Tar Elimination with Commercial Steam Reforming Catalysts." *Energy Fuels* 13, 702-709. .
- D.H. Kim, J. S. K., Y.J. Lee, N.K. Park, Y.C. Kim, S.I. Hong, D.J. Moon ((2008)). "Catal." *Today* 136 228-234.
- Delgado, J. (1997). "Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning." *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (5), pp 1535-1543.
- Devi, L., K. J. Ptasinski, et al. (2003). "A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes." *Biomass and Bioenergy* 24(2): 125-140.
- Fisher, J. C., Siriwardane, R.V., Stevens, R.W. (2011). "Zeolite-based process for CO₂ capture from high-pressure, moderate-temperature gas streams" *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 13962-13968.
- Gates, B. C. (1992). " *Catalytic Chemistry* " Wiley & Sons Inc., Singapore.
- Gil, J., J. Corella, et al. (1999). "Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution." *Biomass and Bioenergy* 17(5): 389-403.
- Gusta, E., Dalai, A.K., Uddin, M.A. (2009). "Catalytic decomposition of biomass tars with dolomites " *Energy Fuels* 23 2264-2272.
- Han J, K. H. (2008). "The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 12:397e416.
- Haryanto A, F. S., To SDF, Steele PH, Pordesimo L (2009). "Hydrogen production through the water-gas shift reaction: thermodynamic equilibrium versus experimental results over supported Ni catalysts " *Energy Fuels* 23: 3097e102.
- Hasler P, N. T. (1999). "Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification " *Biomass and Bioenergy* 16:385e95.
- J. Nishikawa, T. M., K. Nakamura, M. Asadullah, K. Kunimori, K. Tomishige ((2008)). "Catal. Commun " 9 195-201.
- J. Srinakruang, K. S., T. Vitidsant, K. Fujimoto ((2005)). "Catal. Commun. ." 6 437- 440.
- Jess, A. (1996). "Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels." *Fuel* 75(12): 1441-1448.
- K. Engelen, Y. Z., D.J. Draelants ((2003)). " *G.V. Baron " Eng. Sci.* 58 665-670.
- K. Oka, T. N., H. Kanai, K. Utani, S. Imamura ((2006)). "Appl. Catal. ." A 309 187-191.
- Kinoshita, C. M., Y. Wang, et al. (1995). "Effect of Reformer Conditions on Catalytic Reforming of Biomass-Gasification Tars." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34(9): 2949-2954.
- Kruse, A. (2008). "Supercritical water gasification." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2(5): 415-437.
- Kuo, J.-H., M.-Y. Wey, et al. (2013). "Woody waste air gasification in fluidized bed with Ca- and Mg-modified bed materials and additives." *Applied Thermal Engineering* 53(1): 42-48.
- Lars Waldheim, T. N. (2001). "Heating value of gases from biomass gasification." TPS-01/16.
- Leppälahti, J. S., P.; Kurkela, E (1991). "Catalytic Conversion of Nitrogen Compounds in Gasification Gas " *Fuel Process. Techno* 29, 43-56.
- Lu, Y., L. Guo, et al. (2007). "Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water." *Chemical Engineering Journal* 131(1-3): 233-244.
- Milne TA, E. R. (1998.). "Biomass gasification "tars": their nature, formation and conversion " NREL, Golden, CO, USA Report no. NREL/TP-570-25357
- Narváez, I., J. Corella, et al. (1997). "Fresh Tar (from a Biomass Gasifier) Elimination over a Commercial Steam-Reforming Catalyst. Kinetics and Effect of Different Variables of Operation." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36(2): 317-327.
- Paasen, S. V. B. V., Neef, J.P.A., Knoef, H.A.M., Buffinga, G.J., Zielke, U., Sjöström, K., Brage, C., Hasler, P., Simell, P.A., Suomalainen, M., Dorrington, M.A., Thomas, L. (2002). "Guideline for Sampling and Analysis of Tars and Particulates in Biomass Producer Gases " ECN, Petten, The Netherlands. ECN-C-02-090
- Perez-Martinez D, G. S., Centeno A. (2006). "Effects of the H₂S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum catalysts in simultaneous hydrogenation and hydrode sulfurization reactions " *ApplCatalA:Gen* 315:35-43.
- Qin, Y., H. Huang, et al. (2007). "Characterization of tar from sawdust gasified in the pressurized fluidized bed." *Biomass and Bioenergy* 31(4): 243-249.
- Radwan, A. M., T. Kyotani, et al. (2000). "Characterization of coke deposited from cracking of benzene over USY zeolite catalyst." *Applied Catalysis A: General* 192(1): 43-50.
- S.H. Seok, S. H. C., E.D. Park, S.H. Han, J.S. Lee ((2002)). "Catal. ." 209 6-15.
- Salema, A. A. and F. N. Ani (2011). "Microwave induced pyrolysis of oil palm biomass." *Bioresource Technology* 102(3): 3388-3395.
- Simell, P. A. and J. B. s. Bredenberg (1990). "Catalytic purification of tarry fuel gas." *Fuel* 69(10): 1219-1225.
- Simell, P. K., E.; Sta'hlberg, P (1992). "Formation and Catalytic Decomposition of Tars from Fluidized-Bed Gasification " Blackie Academic: London Vol. 1, pp 265-279.
- Świerczyński, D., S. Libs, et al. (2007). "Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound." *Applied Catalysis B: Environmental* 74(3-4): 211-222.
- Thostenson, E. T., Chou, T.W., (1999). "Microwave processing: fundamentals and applications " *Composites Part A* 30 1055-1071.
- Tomishige, K., M. Asadullah, et al. (2004). "Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts and fluidized bed reactor." *Catalysis Today* 89(4): 389-403.
- X.L. Zhu, P. P. H., Y.P. Zhang, D.G. Cheng ((2008)). " *Appl. Catal.* " B 81 132-140.
- Yin, C. (2012). "Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production." *Bioresource Technology* 120(0): 273-284.
- Yu, Q. Z., C. Brage, et al. (2009). "Effects of Chinese dolomites on tar cracking in gasification of birch." *Fuel* 88(10): 1922-1926.
- Zainal, Z. A., A. Rifau, et al. (2002). "Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier." *Biomass and Bioenergy* 23(4): 283-289.
- Zhang, R., W. Jiang, et al. (2010). "Hydrogen production from lignite via supercritical water in flow-type reactor." *International Journal of Hydrogen Energy* 35(21): 11810-11815.
- Zhao, Z., N. Lakshminarayanan, et al. (2009). "Optimization of thermally impregnated Ni-olivine catalysts for tar removal." *Applied Catalysis A: General* 363(1-2): 64-72.