

Studi kinetik perlakuan panas-katalis pada senyawa tar model biomassa dan penambahan air dengan reaktor microwave

Aris Warsita^{a,b}

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

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

Abstrak

Parameter model kinetik pada konversi toluena menggunakan microwave perlakuan panas-katalis dan penambahan air merupakan pokok analisis dalam makalah ini. Konstanta laju kinetik ditentukan dengan menggunakan metode integral berdasarkan data eksperimental ditambah dengan persamaan Arrhenius untuk memperoleh energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial. Model ini memberikan jaminan yang baik berdasarkan data eksperimen. Model kinetik juga divalidasi dengan standard error dari 3% rata-rata. Ekstrapolasi model menunjukkan tren yang wajar untuk memprediksi konversi toluena dan hasil produk baik dalam perawatan panas dan katalitik. Pada iradiasi microwave didapatkan energi aktivasi konversi toluena lebih rendah dengan kisaran 3-27 kJ mol⁻¹ dibandingkan pemanasan konvensional dilaporkan dalam literatur. Laju reaksi keseluruhan adalah enam kali lebih tinggi dibandingkan dengan pemanasan konvensional. Secara keseluruhan model kinetik bekerja lebih baik untuk menghilangkan model tar tanpa pengaruh gas reformasi dalam tingkat keandalan ditunjukkan dalam penelitian ini.

Kata kunci : kinetik microwave perlakuan toluene konversi

1. Pendahuluan

Gasifikasi biomassa adalah salah satu proses konversi energy dari bahan bakar biomassa yang efektif bila dibandingkan pirolisis dan pembakaran. Gas yang dihasilkan mudah terbakar, namun mempunyai kandungan partikel halus dan tar yang tinggi. Tar kandungan produk gas gasifikasi mempunyai dampak yang sangat serius bila terjadi pengendapan sehingga dapat menyumbat pipa saluran yang akan merugikan pada aplikasi mesin: pembakaran, turbin gas, dan sel bahan bakar(fuel sell). Oleh karena itu, tar dan partikulat harus dihilangkan sehingga dapat memenuhi persyaratan sebagai bahan bakar yang baik.

Pengujian penghapusan tar dengan metoda panas-katalis telah banyak dilakukan oleh para peneliti dan ditemukan hasil (Devi, Ptasinski et al. 2003; Anis and Zainal 2011; Shen and Yoshikawa 2013). Senyawa tar model sebagai salah pengganti tar produksi pirolisis dan gasifikasi telah dilakukan pada pengujian penghapusan tar yang merupakan hidrokarbon padat. Toluene sebagai salah satu senyawa tar model paling sering digunakan dalam berbagai literatur. Secara umum penghapusan tar model dilakukan dalam reaktor pemanas listrik dengan berbagai parameter termasuk agen reformasi, katalis, tekanan, suhu reaksi dan waktu tinggal. Dalam hal ini stabilitas panas senyawa tar model menentukan laju reaksi konversi yang tergantung

pada beberapa parameter yaitu (P. Bruinsma 1988): (1) kekuatan ikatan yang paling lemah; (2) jumlah obligasi yang lemah; (3) ukuran molekul; (4) kemungkinan pergeseran atom H intra-molekul atau reaksi penataan ulang yang kurang stabil ; (5) interaksi langsung dalam molekul; dan (6) tingkat energi radikal yang akan dibentuk. Dalam banyak kasus parameter pertama dianggap sangat penting karena kinetika konversi model tar dapat diprediksi oleh kekuatan ikatan terlemah dalam reaksi radikal pembentuk (P. Bruinsma 1988). Parameter yang lain tak kalah penting adalah stabilitas pemanasan tar yang berkemampuan untuk membentuk jelaga/coke yang meningkat pada tingkat jenuh, berat molekul dan aromatisitas (Trimm 1997; Coll, Salvadó et al. 2001). Temperatur, tekanan, dan waktu tinggal yang dianggap sebagai faktor penting untuk pembentukan radikal (Poutsma 1987). Keberadaan katalis dan agen reformasi (uap, H₂, O₂ dan CO₂) untuk meningkatkan konversi tar pada suhu rendah dan menentukan produk yang akan terbentuk sangat dibutuhkan. Ditemukan uap dan jumlah gas H₂ pada peningkatan konversi toluena (Jess 1996; Taralas and Kontominas 2004; Taralas and Kontominas 2005).

Terlepas dari parameter di atas perlu dicatat bahwa, strategi pemanasan memainkan peran penting selama proses konversi tar berlangsung

sehingga terjadi reaksi pada suhu yang cukup tinggi yang memerlukan penyediaan panas. Secara umum reaksi konversi tar dapat dilakukan dalam reaktor konvensional dengan pemanasan listrik, namun mempunyai keterbatasan bahwa panas perpindahan massa sebagai panas dipasok dari dinding eksternal pada hampir semua reaktor pemanas konvensional (Bhattacharya, Basak et al. 2011). Hal ini diyakini bahwa strategi pemanasan dengan cara iradiasi microwave yang menawarkan berbagai keuntungan dapat memecahkan keterbatasan pemanas konvensional. Sebagai penjelasan dari teknik pemanasan volumetrik ini dapat menghasilkan proses pemanasan cepat dari reaktor dengan menggunakan bahan penyerap (Anis, Zainal et al. 2013), sehingga menghemat energi secara signifikan, mengurangi waktu proses, meningkatkan proses produksi, dan ramah lingkungan (Motasemi and Ani 2012; Yin 2012). Metoda penggunaan energi gelombang mikro untuk penghapusan panas-katalis toluena sebagai senyawa tar model telah diteliti (Anis, Zainal et al. 2013). Penemuan teknik baru ini sangat menarik untuk konversi toluena yang tidak hanya efektif tetapi memiliki konsumsi energi rendah. Terjadinya reaksi fase gas iradiasi microwave membantu pembentukan reaksi radikal sehingga memungkinkan untuk mempercepat reaksi, menghemat ruang, dan memberikan pemanfaatan energi yang lebih baik dari reaktan (Chen, Jheng et al. 2008).

Salah satu pekerjaan yang paling penting adalah untuk mengevaluasi parameter kinetik reaksi dekomposisi tar. Sampai saat ini sejumlah karya pada model kinetik konversi toluena telah dilakukan untuk memprediksi data eksperimen yang sebagian besar diperoleh dari reaktor pemanas konvensional. Namun dengan strategi pemanasan menggunakan iradiasi microwave sehingga dapat mempengaruhi konversi toluena sebagai dijelaskan sebelumnya, bahwa model kinetik juga harus ditentukan untuk menafsirkan pengamatan eksperimen. Evaluasi ini pada dasarnya membantu dalam merancang reaktor, mengoptimalkan kondisi operasi, dan memprediksi perilaku reaksi. Makalah ini difokuskan pada model kinetik senyawa tar model (toluena) penghapusan dan konversi tar dengan penambahan air pada perlakuan panas-katalis menggunakan dolomit, Y-zeolite, nikel, ruthenium, dan rhodium dengan iradiasi microwave. Parameter kinetik setiap hasil produk juga dievaluasi. Selain itu aktifitas pengurangan kokas/jelaga diperkenalkan dan dimasukkan ke dalam model kinetik. Model kinetik divalidasi dan dievaluasi secara kritis dengan membandingkan hasil yang telah dipublikasikan pada eksperimen pemanasan konvensional untuk menilai efek dari microwave penghapusan dan

konversi panas-katalis dengan senyawa tar model toluena dengan menggunakan gas pembawa nitrogen (N_2). Parameter kinetik yang dievaluasi pada faktor pre-eksponensial tetap dan suhu untuk memberikan perbandingan kuantitatif sederhana energi aktivasi.

2. Data Eksperimental

Data eksperimen penghapusan panas-katalis menggunakan toluene sebagai biomassa senyawa model tar menggunakan gas pembawa nitrogen masuk dalam reaktor microwave. Penghapusan toluene menggunakan dua metode yaitu panas dan katalis pada perlakuan panas anatar 500-1200 °C dengan waktu tinggal 0,24-0,5 detik (Anis, Zainal et al. 2013). Lima jenis katalis yaitu dolomit, Y-zeolite, nikel, ruthenium, dan rhodium dilakukan pengujian dalam percobaan ini.

Tabel 1 : Kondisi reaksi pada penghapusan toluene dengan penambahan air pada perlakuan panas-katalis

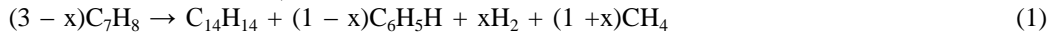
Perlakuan	Suhu (°C)	Waktu (s)	Isi awal (g N m ⁻³)
Panas	800–1200	0.5	100
Dolomite	700-900	0.24	50
Y-zeolite	500-700	0.24	50
Nikel	700-900	0.24	50
Ruthenium	500-700	0.24	50
Rhodium	500-700	0.24	50

Pada dasarnya semua data yang tersedia adalah evaluasi model kinetik. Namun demikian, hasil eksperimen diperoleh dimodifikasi dan disusun kembali untuk menyederhanakan analisis kinetik, dimana hasil dari hidrokarbon ringan (HC_5) seperti C_2H_x dan C_6H_6 yang disatukan sebagai hasil hidrokarbon. Oleh karena itu, produk dari konversi toluena dibagi menjadi empat produk utama yaitu: hydrogen (H_2), methane (CH_4), kokas/jelaga, dan hidrokarbon (HC_5).

2.1. Pemodelan Kinetik

Permasalahan yang serius terjadi dalam proses pembakaran hidrokarbon adalah waktu tinggal sangat singkat yang terjadi hanya dalam beberapa milidetik saja. Selama ini proses pembentukan jelaga pada umumnya diamati pada waktu tinggal sekitar 0,5 milidetik dan mencapai nilai maksimum sekitar 2 milidetik (Frenklach, Clary et al. 1985; Richter and Howard 2000; Agafonov, Naydenova et al. 2007). Hasil terbaru didapat dalam penelitian menunjukkan bahwa langkah terakhir dalam proses pembentukan jelaga memiliki waktu tinggal 4 milidetik (Narayanaswamy and Clemens 2013). Sementara itu, dalam kasus-kasus lain seperti dalam proses hidrokarbon atau gasifikasi biomassa/pirolisis, waktu tinggal relatif lama (biasanya lebih dari 100 milidetik). Dalam kondisi itu waktu tinggal di zona panas berkisar 125-200 milidetik

sehingga jelaga sudah benar-benar terbentuk. tidak adanya reformasi agen biasanya terjadi pada reaksi berantai di mana radikal terbentuk dalam reaksi pertama (Jess 1996; Taralas and Kontominas 2004), radikal tingkat perubahan setelah waktu yang sangat singkat dapat tidak pernah menjadi besar karena mereka yang hadir dalam jumlah kecil seperti (Levenspiel 1995). Oleh karena itu, produk kokas/jelaga dapat diasumsikan dibentuk dalam satu langkah reaksi tunggal seperti yang diberikan dalam Persamaan (4) (Taralas and Kontominas 2005).



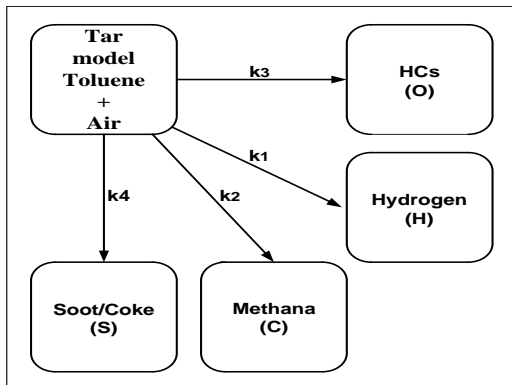
Berdasarkan persamaan (1), ada beberapa reaksi yang mungkin terjadi pada pembentukan produk



Persamaan 2, 3, dan 4 dapat dijadikan sebagai penentuan produk dalam analisis kinetik selanjutnya (Anis and Zainal 2014). Selanjutnya dengan adanya perlakuan penambahan air didapatkan analisis produksi konversi toluena.



Dalam hal ini umumnya sepakat bahwa dekomposisi toluena biasanya terjadi pada reaksi berantai di mana radikal terbentuk dalam reaksi pertama. Radikal kemudian bereaksi dengan toluena untuk membentuk produk dan lebih radikal dalam beberapa langkah propagasi (Jess 1996; Richter and Howard 2000; Taralas, Kontominas et al. 2003)



Gambar 1 : Mekanisme reaksi konversi toluena dengan penambahan air.

2.1.1. Kinetik Global Konversi Toluena

Penghapusan dan konversi toluena pada perlakuan panas-katalis menggunakan dolomit, Y-zeolite, nikel, ruthenium, dan rhodium menjadi produk lain dapat ditentukan dengan persamaan sebagai berikut :

$$-r_T = -\frac{dF_T}{dt} = kF_T^n \quad (8)$$

dimana laju konstan reaksi, $k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$ dan F_T adalah massa tar kental yang tersisa. Untuk $n = 1$, persamaan (8) dapat diintegrasikan

Selain itu, meskipun toluena dekomposisi dengan Berdasarkan hasil eksperimen, model kinetik konversi toluena pada perlakuan panas dan katalis dikembangkan sebuah mekanisme reaksi yang diberikan pada gambar 1. Mekanisme ini lebih disukai untuk menjelaskan pembentukan produk utama selama konversi toluena. Selain itu, mekanisme juga mematuhi reaksi retak umum toluena dengan tidak adanya agen reformasi seperti yang diungkapkan di bawah ini (Poutsma, 1987):

selama proses dekomposisi toluene sebagai berikut:

Merujuk persamaan (1) sampai (4) sehingga didapatkan persamaan baru (5, 6, dan 7), dari persamaan baru tersebut dapat ditentukan produk harga dari hydrogen (H_2), methane (CH_4), kokas/jelaga, dan hidrokarbon (HC_S).

Model yang disajikan dalam penelitian ini mencakup sejumlah asumsi sebagai berikut:

- (a) dengan asumsi pseudo-steady state untuk radikal karena mereka yang hadir dalam jumlah kecil tersebut dan dalam waktu yang sangat singkat (Levenspiel 1995). Dengan demikian, senyawa tar model biomassa (toluena) diasumsikan akan dikonversi menurut tunggal reaksi paralel langkah, menghasilkan H_2 , CH_4 , HC_S , dan jelaga/coke,
- (b) aliran tetap sempurna pada fase gas,
- (c) kondisi isothermal dan operasi steady state (yaitu tidak ada akumulasi gas di dalam bed), dan
- (d) peningkatan diabaikan dalam aliran gas karena produk generasi.

Dengan asumsi kinetika orde pertama untuk semua proses, kinetika reaksi yang diwakili oleh model kinetik diilustrasikan pada gambar 1 dapat dinyatakan menurut persamaan berikut:

dengan kondisi awal $F_T(0) = F_{T,0}$ (massa awal model tar) untuk memberikan konten tar:

$$F_T = F_{T,0} \exp(-kt) \quad (9)$$

Hal ini diperlukan untuk menentukan laju reaksi konversi tar (X_T) dan dapat ditentukan dengan persamaan sebagai berikut :

$$X_T = 1 - \exp(-kt) \quad (10)$$

dimana X_T didefinisikan sebagai :

$$X_T = 1 - \frac{F_T}{F_{T,0}} \quad (11)$$

Dengan menata ulang persamaan (10), konstanta laju reaksi pada waktu tinggal tertentu (t) dapat

$$k = \frac{-\ln(1-X_T)}{t} \quad (12)$$

Untuk n - 1, setelah mengintegrasikan Persamaan (5), ekspresi berikut konstanta laju reaksi diperoleh:

$$k = \frac{(1-X_T)^{1-n} - 1}{(n-1)tF_{m,0}^{n-1}} \quad (13)$$

Hal ini diasumsikan bahwa perubahan konstan laju reaksi dengan suhu absolut menurut persamaan Arrhenius. Model ini digunakan hampir secara universal untuk mengekspresikan ketergantungan suhu tetapan laju reaksi dan didefinisikan sebagai:

$$K = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (14)$$

di mana k_0 adalah faktor pre-eksponensial (s^{-1}), E adalah energi aktivasi ($kJ mol^{-1}$), R adalah konstanta gas universal yang ($0,008314 kJ mol^{-1} K^{-1}$), dan T adalah suhu reaksi (K). Dengan menggantikan persamaan (12) atau persamaan (10) ke dalam persamaan (14), diperoleh persamaan:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-X_T)}{t}\right] = \ln(k_0) - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

atau

$$\ln\left[\frac{(1-X_T)^{1-n} - 1}{(n-1)tF_{m,0}^{n-1}}\right] = \ln(k_0) - \frac{E}{RT} \quad (16)$$

plot $\ln\left[\frac{-\ln(1-X_T)}{t}\right]$ vs. $\frac{1}{T}$ atau $\ln\left[\frac{(1-X_T)^{1-n} - 1}{(n-1)tF_{m,0}^{n-1}}\right]$ vs. $\frac{1}{T}$ adalah lurus dengan kemiringan sama dengan $-\frac{E}{R}$ dan intercept sama dengan $\ln(k_0)$.

2.1.2. Model Kinetik Pembentukan Produk

Pada prinsipnya, konstanta laju reaksi dari tiga reaksi (k_1 , k_2 , k_3 , dan k_4) dapat ditentukan dengan mengukur jumlah setiap produk di bawah kondisi diselidiki. Dengan asumsi bahwa setiap reaksi urutan pertama, tingkat pembentukan setiap komponen diberikan oleh:

$$r_H = \frac{dF_H}{dt} = k_1 F_T \quad (17)$$

$$r_C = \frac{dF_C}{dt} = k_2 F_T \quad (18)$$

$$r_O = \frac{dF_O}{dt} = k_3 F_T \quad (19)$$

$$r_S = \frac{dF_S}{dt} = k_4 F_T \quad (20)$$

dimana F_H , F_C , F_O dan F_S adalah merupakan notasi hasil dari hidrogen, CH_4 , HC_S , dan jelaga/coke. Solusi dari Persamaan. (14) - (17) di bawah kondisi awal $F_H(0) = F_C(0) = F_O(0) = F_S(0) = 0$ adalah:

$$F_H = \frac{k_1 F_{m,0}}{k} [1 - \exp(-kt)] \quad (21)$$

$$F_C = \frac{k_2 F_{m,0}}{k} [1 - \exp(-kt)] \quad (22)$$

$$F_O = \frac{k_3 F_{m,0}}{k} [1 - \exp(-kt)] \quad (23)$$

$$F_S = \frac{k_4 F_{m,0}}{k} [1 - \exp(-kt)] \quad (24)$$

Persamaan. (21) - (24) juga dapat dinyatakan dalam hal fraksi massa (X_H , X_C , X_O dan X_S) dengan membagi mereka dengan jumlah awal tar untuk mendapatkan hubungan sebagai berikut:

dinyatakan sebagai berikut:

$$X_H = \frac{k_1}{k} [1 - \exp(-kt)] \quad (25)$$

$$X_C = \frac{k_2}{k} [1 - \exp(-kt)] \quad (26)$$

$$X_O = \frac{k_3}{k} [1 - \exp(-kt)] \quad (27)$$

$$X_S = \frac{k_4}{k} [1 - \exp(-kt)] \quad (28)$$

Asumsi n = 1 sehubungan dengan model tar mungkin direvisi di masa depan untuk mendapatkan yang terbaik cocok untuk model kinetik. Namun demikian, n = 1 terpilih dalam pekerjaan ini seperti umumnya diasumsikan dalam penelitian lain (Corella, Caballero et al. 2003; Taralas and Kontominas 2004; Abu El-Rub, Bramer et al. 2008; Anis and Zainal 2014).

3. Hasil dan diskusi

3.1. Kinetik Global Konversi Toluene

Pada kenyataannya reaksi dekomposisi sangat kompleks, mekanisme reaksi mencakup beberapa rantai, parallel, dan reaksi seri (Jess 1996; Dufour 2009) ini terjadi selama tahap inisiasi, propagas, serta terminasi. Reaksi kinetik ditunjukkan pada gambar 1 dengan pendekatan yang disederhanakan untuk mendapatkan reaksi utama. Pada penelitian ini laju reaksi konversi toluena dengan cara penghapusan panas-katalis sangat tergantung pada perlakuan panas dan waktu tinggal didalam reaktor. Gambar 2 menunjukkan Arrhenius plot konstanta laju reaksi untuk setiap metode penghapusan panas dan katalis dengan: dolomite, Y-zeolite, nikel, ruthenium, dan rhodium. Secara umum, Arrhenius plot untuk setiap perlakuan memberikan garis lurus dengan koefisien determinasi (R^2) lebih dari 0,97 rata-rata. Seperti ditunjukkan pada lereng tertinggi dan terendah dari garis tren diperoleh pada perlakuan panas-katalis. Dalam hal ini dipahami bahwa proses penghapusan tar mempunyai tren garis kemiringan curam yang menunjukkan bahwa proses membutuhkan energi aktivasi. Berdasarkan teori keadaan transisi, energi aktivasi (E) didefinisikan sebagai perbedaan antara energi rata-rata dari molekul mengalami reaksi dan energi rata-rata dari semua molekul reaktan (Steinfeld 1999). Di sisi lain faktor frekuensi/pre-eksponensial merupakan ukuran frekuensi di mana semua tabrakan molekul terjadi terlepas dari tingkat energi mereka (Galwey and Brown 2002). Jadi konstanta laju reaksi secara langsung berpengaruh dengan aktivitas panas-katalis dan reaktivitas penghancuran tar. (Narváez, Corella et al. 1997). Data yang dihasilkan merupakan metoda perlakuan parameter kinetik ditunjukkan pada tabel 2. Ditemukan bahwa semakin rendah nilai energi aktivasi penghapusan panas dan berbagai katalis: dolomite, Y-zeolite, nikel, ruthenium, dan rhodium ini menunjukkan bahwa proses

perlakuan panas lebih aktif untuk konversi toluena. Dalam hal ini dapat dijelaskan bahwa toluena menguap dan diserap oleh partikel aktif (dolomite, Y-zeolit, nikel, ruthenium, dan rhodium) sehingga terjadi penghapusan serta reaksi polimerisasi. Selain itu katalis mengkatalisis pembentukan senyawa radikal yang mengambil bagian dalam reaksi polimerisasi hidrokarbon berat, sedangkan produk reaksi disimpan sebagai kokas pada permukaan katalis. Semakin tinggi aktivitas katalitik dari Y-zeolit dengan sifat keasaman tinggi dan luas permukaan yang lebih tinggi mendukung penghapusan toluena (Anis, Zainal et al. 2013). Harga percobaan penghapusan panas-katalis dan konversi tar mendapatkan hasil sesuai dengan perkiraan dari model pada suhu yang berbeda diperlihatkan pada gambar 3. Perkiraan efisiensi konversi toluena pada berbagai penghapusan ditampilkan pada tabel 2, sehingga didapatkan besarnya energi aktivasi dan angka frekuensi tabrakan molekul. Permodelan diprediksi mempunyai efisiensi konversi toluena di bawah perlakuan penghapusan panas-katalis menggunakan (dolomite, Y-zeolit, nikel, ruthenium, dan rhodium) sesuai dengan hasil percobaan.

Tabel 2 : Parameter kinetik konversi toluena dengan penambahan air pada penghapusan panas-katalis

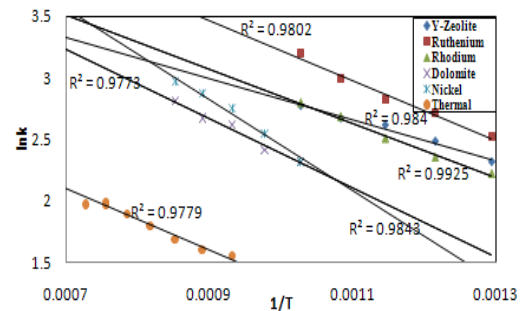
Perlakuan	E (kJ mol ⁻¹)	k ₀ (s ⁻¹)	T (°C)
Y-zeolite	18.60	0.79 x 10 ²	500-700
Dolomite	20.66	0.46 x 10 ²	700-900
Nikel	23.42	1.81 x 10 ²	700-900
Ruthenium	25.61	5.77 x 10 ²	500-700
Rhodium	12.89	1.58 x 10 ²	500-700
Thermal	29.45	4.02 x 10 ²	800-1200

Selanjutnya efisiensi konversi dihitung dengan metode ekstrapolasi dari model menunjukkan kecenderungan yang wajar dengan tingkat kepercayaan tinggi. Gambar 3 memperlihatkan bahwa perlakuan suhu pengujian dari 500 °C sampai 1200 °C, sehingga diperoleh efisiensi konversi toluena dengan enam metode penghapusan yang berbeda menunjukkan nilai konversi yang tinggi. Ini berarti bahwa pada suhu reaksi yang sangat tinggi dengan menggunakan katalis tidak efektif. Dalam kondisi ini suhu reaksi memainkan peran penting yang menentukan tingkat konversi toluena.

Dapat dijelaskan disini bahwa pada suhu 700 °C metode penghapusan dengan tiga katalis(Y-zeolite, ruthenium, dan rhodium) terlihat jelas terjadi hampir 100% toluena terhapuskan.

Katalis dolomite dan nikel terlihat menghasilkan penghapusan hampir sempurna pada suhu 900 °C. Dengan perbandingan suhu tersebut nampak perbedaan yang cukup tinggi kedua kelompok katalis memerlukan energi sebagai penghapusannya. Dibagian lain terlihat jelas bahwa baru pada suhu 1200 °C metode penghapusan panas menunjukkan hasil yang sempurna mendekati (100%). Dari sisi

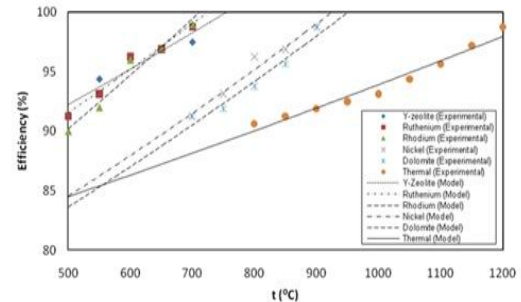
energi penghancuran yang diperlukan kelompok metode penghapusan pada suhu 700 °C menempati urutan paling efisien dengan menggunakan katalis: Y-zeolite, ruthenium, dan rhodium.



Gambar 2 : Arrhenius plot untuk energi aktivasi dan perhitungan faktor pre-eksponensial konversi toluena dengan penambahan air

3.2. Model Kinetik Pembentukan Produk

Konsekuensi pengambilan mekanisme reaksi paralel yang digunakan dalam makalah ini adalah formasi produk berada pada kondisi reaksi kompetitif. Hasil eksperimen penghapusan panas-katalis toluena dari proses perlakuan katalis menunjukkan bahwa pembentukan kokas/jelaga cenderung menurun pada suhu reaksi tertentu. Dengan demikian untuk dapat mengakomodasi perilaku diperkenalkan kegiatan pengurangan kokas/jelaga (Γ) dan dimasukkan ke dalam laju reaksi jelaga (r_s) untuk mendapatkan model kinetik yang terbaik. Sehingga persamaan (17) menjadi:



Gambar 3 : Prediksi model (baris) dibandingkan dengan hasil eksperimen (simbol) dari efisiensi konversi toluene dan penambahan air dari penghapusan panas-katalis dengan reaktor microwave iradiasi

$$r_s = \frac{dFS}{dt} = k_4 FT \quad (29)$$

Dalam hal ini, kegiatan pengurangan jelaga didefinisikan sebagai:

$$\Gamma = \exp(-\alpha t) \quad (30)$$

di mana α adalah konstanta kegiatan pengurangan. Dengan mengganti persamaan (27) ke dalam persamaan (29) dan kemudian diintegrasikan dengan kondisi awal dari $FS(0) = 0$, sehingga diperoleh:

$$F_s = \frac{K_s FT_0}{k + \alpha} [1 - \exp(-(k + \alpha)t)] \quad (31)$$

Atau

$$X_s = \frac{K_s}{k + \alpha} [1 - \exp(-(k + \alpha)t)] \quad (32)$$

Pada kondisi pembentukan jelaga meningkat dengan meningkatnya suhu, konstanta kegiatan pengurangan (α) sama dengan nol dan fungsi kegiatan pengurangan jelaga menjadi satu kesatuan. Apabila persamaan (28) dan (29) disubstitusikan dengan persamaan (24) dan (28) masing-masing. Hasil jelaga teoritis maksimum atau akhir hasil jelaga dapat didefinisikan sebagai:

$$\beta = \frac{K_s}{k} \quad (33)$$

dimana disubstitusikan dalam persamaan (32) didapatkan hasil:

$$X_s = \frac{\beta k}{k + \alpha} [1 - \exp(-(k + \alpha)t)] \quad (34)$$

Dua konstanta adalah satu konstanta laju reaksi (k), kedua konstanta kegiatan pengurangan (α) sebagai diasumsikan mengikuti hukum Arrhenius. Selajutnya,

$$A = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (35)$$

Atau

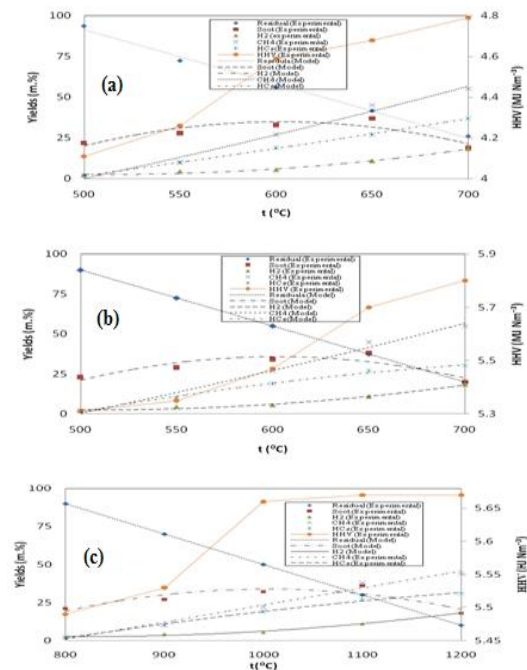
$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) - \frac{E}{RT} \quad (36)$$

di mana α_0 adalah faktor pre-eksponensial aktivitas pengurangan jelaga. Plot $\ln(\alpha)$ vs $(1/T)$ adalah garis lurus dengan kemiringan sama dengan $-E/R$ dan intercept sama dengan $\ln(\alpha_0)$.

Parameter kinetik dari enam model reaksi paralel dari proses penghapusan panas-katalis diperkirakan berdasarkan hukum Arrhenius seperti yang ditunjukkan pada Persamaan (15) dan (35) dan tercantum dalam tabel 3. Seperti ditunjukkan dengan energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial pembentukan hidrogen dari Y-zeolit penghapusan katalis toluena yang lebih tinggi dari produk lain. Sementara itu energi aktivasi dan faktor pre-eksponensial dari hidrokarbon adalah yang terendah. Hasil ini memberikan gambaran jelas bahwa pembentukan hidrokarbon lebih menguntungkan daripada hidrogen selama konversi toluena menggunakan katalis Y-zeolit. Hasil yang berbeda diperoleh pada perlakuan penghapusan panas-katalitik dengan (dolomite, nikel, ruthenium, dan rhodium). Metode ini cenderung membentuk hidrogen sebagai produk gas penting.

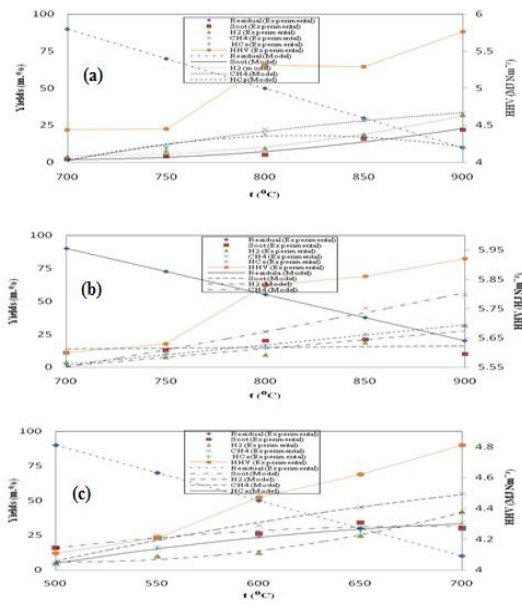
Prediksi produk evolusi merupakan faktor penting untuk model kinetika yang diusulkan. Model ini dapat diterapkan untuk memprediksi hasil dari produk dalam kondisi jangkauan operasional yang luas. Gambar 4(a, b, dan c) dan 5(a, b, dan c) menunjukkan perbandingan produk dihitung dengan model dengan hasil eksperimen konversi toluena menggunakan katalis (Y-zeolite, dolomite, nikel, ruthenium, dan rhodium) serta perlakuan panas. Secara umum model dihitung untuk memprediksi hasil eksperimen

produk sangat baik, meskipun sedikit di atas prediksi diamati untuk hasil residual di sekitar 500 °C dalam kasus Y-zeolite seperti ditunjukkan pada gambar 4(a). Sedikit di bawah dan di atas prediksi juga diamati untuk menghasilkan soot pada suhu 550 °C dalam gambar 4(b), sedangkan pada suhu 550 °C hidrogen dihasilkan sedikit diatas dengan perlakuan katalis rhodium terlihat pada gambar 4(c). Pada gambar 5(a) dan 5(b) perlakuan suhu penghapusan maksimal 900 °C, sedang pada perlakuan panas kisar suhu pada perlakuan penghapusan adalah dari 800 °C sampai 1200° C. Gas methana(CH₄) terlihat sedikit dibawah pada suhu 750°C dengan perlakuan katalis dolomite, sementara terlihat hidrokarbon berada sedikit diatas pada katalis nikel, nampak juga pada suhu 1100 °C hidrogen(H₂) pada posisi ada sedikit dibawah. Perbedaan kecil antara hasil prediksi dan eksperimental hidrokarbon dikaitkan dengan pengurangan satu atau lebih komponen karena reaksi kompetitif dan mungkin juga disebabkan oleh reaksi sekunder yang excitably terjadi pada suhu reaksi yang lebih tinggi. Seperti disebutkan sebelumnya perbedaan ini adalah kombinasi dari hidrokarbon ringan termasuk CH₄, C₂H_x dan C₆H₆. Penjelasan ini didukung oleh hasil yang ditunjukkan dalam penelitian (Anis, Zainal et al. 2013) yang menunjukkan bahwa C₂ + hidrokarbon m mulai menurun pada suhu sekitar 950 °C.



Gambar 4 : Prediksi model (baris) dibandingkan dengan hasil eksperimen (simbol) dari residu dan produk hasil penghapusan tar model toluene dan pemanasan air pada penggunaan katalis: (a) Y-zeolite, (b) ruthenium, dan (c) rhodium.

Ekstrapolasi model kinetik ditunjukkan pada gambar 4 dan 5. Produk penghapusan dan konversi dihitung dengan model lebih rendah dan lebih tinggi pada suhu eksperimental yang memberikan tren lebih besar. Namun ekstrapolasi model tepat pada suhu tertentu. Hasil penelitian menunjukkan bahwa suhu hingga 700 °C dan 900 °C sesuai dapat diterima untuk memprediksi hasil produk dengan ekstrapolasi baik (Y-zeolite, dolomite, nikel, ruthenium, dan rhodium) pada perlakuan katalis. Sementara untuk perlakuan panas dihitung hingga suhu 1100 °C sangat sesuai.



Gambar 5: Prediksi model (baris) dibandingkan dengan hasil eksperimen (simbol) dari residu dan produk hasil penghapusan tar model toluena dengan penambahan air pada perlakuan panas-katalis: (a) rhodium, (b) dolomite, dan (c) panas

Tabel 3 : Parameter kinetik pembentukan produk selama penghapusan panas-katalis dengan penambahan air pada tar model toluena

Treatment method	Rate constant (s ⁻¹)	E (J mol ⁻¹)	k ₀ or α ₀ (s ⁻¹)	β
Y-zeolite	k1 (hydrogen)	0.6485	5.7067 × 10 ²³	-
	k2 (methanation)	2.3445	2.5659 × 10 ²¹	-
	k3 (hydrocarbons)	0.3824	8.8861 × 10 ⁶	-
	k4 (soot formation)	0.8148	2.3096 × 10 ²¹	-
	α (soot reduction)	52.0810	6.5288 × 10 ⁶	0.1604
Ruthenium	k1 (hydrogen)	0.6785	5.8067 × 10 ²³	-
	k2 (methanation)	2.6445	2.6659 × 10 ²¹	-
	k3 (hydrocarbons)	0.4824	8.9861 × 10 ⁶	-
	k4 (soot formation)	0.8248	2.5096 × 10 ²¹	-
	α (soot reduction)	42.8649	4.5305 × 10 ³	0.1824
Rhodium	k1 (hydrogen)	0.3242	2.3312 × 10 ²³	-
	k2 (methanation)	0.9342	9.3127 × 10 ²³	-
	k3 (hydrocarbons)	0.1912	8.9522 × 10 ⁶	-
	k4 (soot formation)	0.4074	1.2918 × 10 ²¹	-
	α (soot reduction)	28.2191	4.5305 × 10 ³	0.1358
Dolomite	k1 (hydrogen)	1.1207	4.5113 × 10 ²⁰	-
	k2 (methanation)	1.3302	2.1782 × 10 ²¹	-
	k3 (hydrocarbons)	0.3824	8.7947 × 10 ⁶	-
	k4 (soot formation)	0.8646	7.3373 × 10 ²¹	-
	α (soot reduction)	64.5281	9.6151 × 10 ³	0.2288
Nickel	k1 (hydrogen)	1.1207	4.5114 × 10 ²⁰	-
	k2 (methanation)	2.3445	8.0066 × 10 ²¹	-
	k3 (hydrocarbons)	0.3824	8.7947 × 10 ⁶	-
	k4 (soot formation)	0.5654	2.1134 × 10 ²⁰	-
	α (soot reduction)	142.6936	1.5975 × 10 ⁴	0.2287
Thermal	k1 (hydrogen)	1.4799	1.6450 × 10 ²³	-
	k2 (methanation)	2.0020	1.1083 × 10 ²³	-
	k3 (hydrocarbons)	0.3326	1.3325 × 10 ⁷	-
	k4 (soot formation)	0.7649	7.0531 × 10 ²³	-

3.3. Validasi Model Kinetik

Parameter perhitungan model kinetik yang diperoleh di atas perlu diverifikasi untuk

memastikan apakah model kinetik sudah memenuhi data eksperimen. Evaluasi model kinetik yang paling sesuai dengan data yang dihasilkan adalah dengan membandingkan standar deviasi dari parameter yang ditentukan dan jumlah kuadrat. Selanjutnya perhitungan standar kesalahan ((standard error estimasi)SEE) atau variasi gabungan sisa dapat dihitung dengan persamaan sebagai:

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (F_{exp,i} - F_{mod,i})^2}{n - 2}} \quad (37)$$

Dimana, F_{exp} dan F_{mod} mewakili hasil produk yang diperoleh dengan eksperimen dan model untuk setiap metode penghapusan.

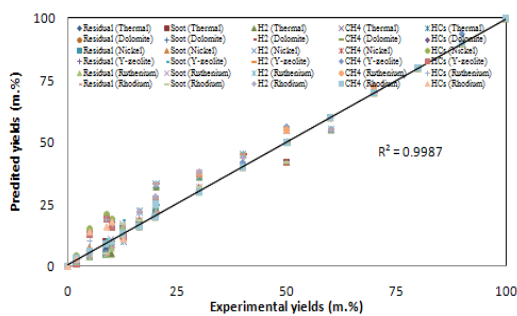
Hasil yang didapatkan eksperimental dibandingkan prediksi produk perlakuan panas-katalis toluena diberikan pada gambar 6. Seperti ditunjukkan dari semua data hasil prediksi dengan model kinetik memberikan prediksi akurat, meskipun ada beberapa titik data di mana hasil prediksi berbeda sedikit dari data eksperimen HC_s terutama organik dan produk kental dalam proses perlakuan panas. R² adalah 0,97 yang menunjukkan data prediksi itu sesuai dengan data eksperimen. Hasil penelitian menunjukkan bahwa SSE setiap metode penghapusan untuk konversi toluena dengan dua derajat kebebasan adalah 2.7%, 2.13%, 1.21%, 2.5%, 2.34%, dan 2.55 untuk Y-zeolit, ruthenium, rhodium, dolomit, nikel, dan penghapusan panas. Secara umum, rata-rata SSE adalah dibawah 2.5% menunjukkan bahwa model kinetik memprediksi data eksperimental sangat baik dan bahwa nilai-nilai prediksi yang handal.

3.4. Perbandingan Model Kinetik

Dalam model yang disajikan sebelumnya parameter kinetik k₀, α₀, dan E sangat berpengaruh dengan data konversi toluena pada kondisi penelitian. Dengan demikian perbandingan hasil parameter kinetik dengan hasil penelitian merupakan hal yang sangat penting. Untuk tujuan ini secara umum diperlukan perbandingan konstanta laju reaksi dan energi aktivasi untuk setiap proses penghapusan dengan energi gelombang mikro. Namun ada beberapa kesulitan untuk membandingkan parameter kinetik secara langsung yang representasi dengan waktu tinggal yang berbeda, konstanta kinetik dievaluasi pada transfer massa, penelitian yang berbeda, dan perubahan bentuk (Abu El-Rub, Bramer et al. 2008).

Dalam menyederhanakan perbandingan model kinetik konversi toluena yang diperoleh parameter kinetik dalam penelitian ini dan juga dari referensi lain yang digunakan untuk perbandingan yang dihitung ulang pada faktor pre-eksponensial tetap dan suhu. Dengan demikian, energi aktivasi adalah satu-satunya parameter pas. Pendekatan ini telah ditemukan

untuk menjadi cara yang baik untuk evaluasi kuantitatif energi aktivasi menggunakan persamaan Arrhenius (Poutsma 1987; P. Bruinsma 1988). Terlepas dari beberapa kesulitan seperti yang dinyatakan sebelumnya, faktor pre-exponential untuk konversi toluena $3,16 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ diperkirakan tepat dari frekuensi kinetik teori tabrakan (Benson 1970). Hasil pendekatan diberikan dalam tabel 4, perhitungan energi aktivasi adalah pada suhu $700 \text{ }^\circ\text{C}$ dan $850 \text{ }^\circ\text{C}$ untuk penghapusan panas dan katalis. Energi aktivasi merupakan metoda yang paling mudah sebagai bahan perbandingan. Energi aktivasi yang diperoleh berada di kisaran $346\text{-}373 \text{ kJ mol}^{-1}$ untuk penghapusan panas dan $233\text{-}310 \text{ kJ mol}^{-1}$ untuk penghapusan katalis.



Gambar 6 : Hasil prediksi dan hasil eksperimen pada penghapusan panas-katalis dengan penambahan air pada tar model toluena

Energi aktivasi hasil penelitian dengan menggunakan katalis Y-zeolite $51\text{-}70 \text{ kJ mol}^{-1}$ termasuk dalam kategori tinggi bila dibandingkan dengan lima katalis macam yang digunakan. Sedangkan katalis ruthenium didapatkan hasil dengan angka aktivasi sebesar $47\text{-}64 \text{ kJ mol}^{-1}$ lebih tinggi dari pada harga aktivasi energi yang didapatkan pada pada perlakuan katalis rhodium dengan harga sebesar $42\text{-}54 \text{ kJ mol}^{-1}$, sementara katalis dolomite didapat juga harga aktivasi energy yang juga tinggi dengan harga sebesar $61\text{-}79 \text{ kJ mol}^{-1}$. Katalis nickel menghasilkan harga sebesar $69\text{-}89 \text{ kJ mol}^{-1}$ ini merupakan harga tertinggi yang didapatkan dari seluruh perlakuan penghapusan baik panas maupun katalis, sementara untuk perlakuan panas didapatkan sebesar $48\text{-}74 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dari hasil yang didapatkan bahwa energi aktivasi nickel mempunyai harga yang paling tinggi, ini sudah sesuai karena katalis dengan basis nickel telah banyak dikenal memiliki kegiatan konversi tar tinggi. Untuk dapat mendapatkan gambaran yang lebih jelas tentang percepatan dalam pengamatan pada konversi toluena dalam penelitian, penghitungan parameter kinetik digunakan untuk memprediksi waktu tinggal yang diperlukan serta efisiensi konversi didapatkan. Gambar 7 ditunjukkan hasil bahwa konversi hampir sempurna dengan toluena pada

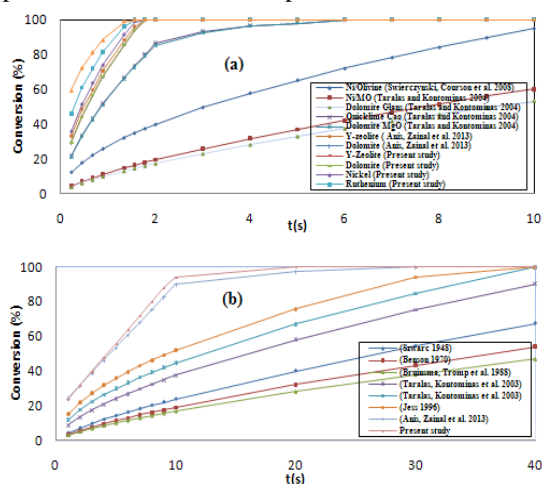
waktu tinggal sekitar 1 detik sampai 4 detik untuk dolomite, Y-zeolit, nikel, ruthenium dan rhodium. Pada perlakuan panas diperlukan 25 detik waktu tinggal atau sekitar enam kali lebih lambat bila dibandingkan dengan penelitian lain. Berbagai alasan mengenai perbedaan energi aktivasi yang diperoleh di kedua penghapusan panas dan katalis khususnya untuk dolomit dengan literatur lainnya. Di satu sisi perbedaan ini disebabkan oleh perbedaan gas yang terdapat pada lingkungan juga gas pembawa yang digunakan. Secara umumnya disepakati bahwa kehadiran H_2O dan H_2 selama penghapusan toluena meningkatkan laju reaksi sebesar 0,5 (Jess 1996; Taralas, Kontominas et al. 2003) sementara untuk penghapusan katalis kehadiran H_2O dan H_2 mengurangi konversi toluena (Taralas and Kontominas 2004).

Tabel 4 : Perbandingan orde pertama parameter kinetik penghapusan panas-katalis tar model toluena (dihitung ulang pada faktor pra-eksponensial tetap, k_0 dari $3.16 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$).

Treatment method	T (°C)	Agent/carrier	E (kJ mol ⁻¹)	References
Thermal	850	N ₂	348	Present study
Thermal	850	N ₂	346	(Anis, Zamil et al. 2013)
	850	Ar	367	(Bruinsma, Tromp et al. 1988)
	850	-	371	(Benson 1970)
	850	N ₂ + H ₂ + H ₂ O	354	(Jess 1996)
	850	N ₂ + H ₂ + H ₂ O	357	(Taralas, Kontominas et al. 2003)
	850	N ₂ + O ₂ + H ₂ O	359	(Taralas, Kontominas et al. 2003)
	850	-	373	(Szwarc 1948)
Dolomite	700	N ₂	282	(Anis, Zamil et al. 2013)
Dolomite	700	N ₂	302	Present study
Y-zeolite	700	N ₂	272	(Anis, Zamil et al. 2013)
Y-zeolite	700	N ₂	310	Present study
Quicklime, CaO	700	N ₂ + H ₂ O	307	(Taralas and Kontominas 2004)
Dolomite, MgO	700	N ₂ + H ₂ O	309	(Taralas and Kontominas 2004)
Glasshammer dolomite	700	N ₂ + H ₂ O	298	(Taralas and Kontominas 2004)
Ni/Al ₂ O ₃	700	N ₂ + H ₂ O	285	(Taralas and Kontominas 2004)
Ni/olivine	700	Ar + H ₂ O	233	(Swierczyński, Courson et al. 2008)
Nickel	700	N ₂	302	Present study
Ruthenium	700	N ₂	302	Present study
Rhodium	700	N ₂	302	Present study

Pada bagian lain perbedaan sifat fisik dan kimia katalis berasal juga berpengaruh dengan perbedaan energi aktivasi. Alasan-alasan ini dapat diterima dalam kasus penghapusan katalis, namun tidak tepat untuk menjelaskan perbedaan energi aktivasi untuk pengobatan termal. Dengan demikian sebagai alasan utama adalah karena terjadinya pemanasan yang berbeda. Seperti dijelaskan sebelumnya bahwa iradiasi microwave diperkirakan akan memicu reaksi konversi toluena dengan membantu untuk memasok sejumlah radikal bebas untuk memulai dan mempertahankan reaksi (Levenspiel 1995). Ada dua alasan peningkatan laju reaksi yang dapat mempengaruhi tiga variabel (k , k_0 dan E) dalam persamaan Arrhenius bawah iradiasi microwave yaitu: pengaruh pemanasan dan pengaruh khusus (nonthermal) (Perreux and Loupy 2001). Pengaruh khusus ini masih menjadi perdebatan oleh para peneliti. Dari beberapa literatur dapat disimpulkan bahwa terdapat bukti keberadaan pengaruh pada pengendalian reaksi dalam

(Herrero, Kreamsner et al. 2008) sedangkan (Giachi 2011) menyebutkan bahwa pengaruh pemanasan microwave yang mempunyai fenomena pemanasan cepat dan volumetrik yang tidak dapat diperoleh dengan proses pemanasan konvensional. Terlepas dari dari semuanya timbul kondisi pada pengamatan eksperimental perlu dilakukan perbandingan dan analisis hasil eksperimen dengan analisis teoritis atau model matematika dari literatur yang relevan. (Bhattacharya, Basak et al. 2011) telah melakukan pengamatan dan dianggap sebagai literatur paling relevan yang memberikan perbandingan komprehensif teoritis microwave dan pengaruh pemanasan konvensional pada reaksi endotermik fase gas. Mereka menyimpulkan bahwa pemanasan microwave menyeragamkan reaksi lokal pemanasan konvensional dan dengan demikian meningkatkan tingkat keseluruhan reaksi dengan peningkatan keterbatasan difusional (Thiele modulus, $\phi > 1$) dan jumlah total penyerapan daya. Sebaliknya dalam penguasaan kendali kinetis ($\phi < 1$) tidak ada perbedaan dari dua model pemanasan.



Gambar 7 : Perbandingan perkiraan efisiensi konversi toluena (dihitung ulang menggunakan parameter kinetik pada tabel 4): (a) perlakuan katalis pada 700 °C dan (b) perlakuan panas pada 900 °C.

Daftar Pustaka

- Abu El-Rub, Z., E. A. Bramer, et al. (2008). "Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction." *Fuel* 87(10–11): 2243-2252.
- Agafonov, G. L., I. Naydenova, et al. (2007). "Detailed kinetic modeling of soot formation in shock tube pyrolysis and oxidation of toluene and n-heptane." *Proceedings of the Combustion Institute* 31(1): 575-583.
- 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.

Berdasarkan uraian di atas dapat disimpulkan bahwa terjadinya peningkatan laju reaksi dengan energi gelombang mikro sangat mungkin dalam proses perlakuan panas yang biasanya terjadi dalam kondisi difusi. Sementara itu dalam proses penghapusan katalis yang biasanya terjadi di dalam reaksi dikendalikan dalam lingkungan, sehingga peningkatan laju reaksi didominasi oleh kemampuan aktivitas katalis. Faktor-faktor ini sesuai dengan hasil penelitian. Namun demikian setelah kokas/jelaga terbentuk dan diendapkan pada permukaan katalis, lingkungan reaksi berubah secara tiba-tiba dikontrol dalam lingkungan reaksi difusi. Proses ini mungkin terjadi karena kemampuan kokas untuk menyerap energi gelombang mikro, sehingga meningkatkan jumlah total yang diserap listrik yang mengakibatkan getaran frekuensi tinggi sehingga molekul gerak energi dan dengan demikian terjadi pemanasan sendiri (Anis, Zainal et al. 2013).

Kesimpulan

Model kinetik pada konversi toluena dengan menggunakan reaktor microwave penghapusan panas-katalis dijelaskan oleh reaksi orde pertama. Hasil penelitian menunjukkan bahwa model ini lebih cocok untuk memprediksi hasil produk selama dekomposisi toluena. Selain itu model memprediksi data eksperimental sangat baik dengan standard error di bawah 5%. Ditemukan bahwa energi aktivasi lebih rendah dengan reaktor microwave pemanasan dibandingkan dengan mekanisme pemanasan konvensional. Dalam proses perlakuan panas, peningkatan laju reaksi sangat dipengaruhi oleh iradiasi microwave sedangkan untuk penghapusan katalis berpengaruh kecil.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih atas E-ScienceFund (No. 305/6013389) diberikan dari Departemen Ilmu, Teknologi dan Inovasi (MOSTI) Malaysia bersama dengan Universitas Riset Individual (RUI) Hibah (No. 1001/814159) dan PRGS Hibah Universiti Sains Malaysia untuk melaksanakan pekerjaan ini.

- Anis, S., Z. A. Zainal, et al. (2013). "Thermocatalytic treatment of biomass tar model compounds via radio frequency." *Bioresource Technology* 136(0): 117-125.
- Benson, S. W., O'Neal, H.E., (1970). "Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions" *Government Printing Office, Washington, D.C.*
- Bhattacharya, M., T. Basak, et al. (2011). "A comprehensive theoretical analysis for the effect of microwave heating on the progress of a first order endothermic reaction." *Chemical Engineering Science* 66(23): 5832-5851.
- Chen, W.-H., J.-G. Jheng, et al. (2008). "Hydrogen generation from a catalytic water gas shift reaction under microwave irradiation."

- International Journal of Hydrogen Energy 33(18): 4789-4797.
- Coll, R., J. Salvadó, et al. (2001). "Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation." Fuel Processing Technology 74(1): 19-31.
- Corella, J., M. A. Caballero, et al. (2003). "Two Advanced Models for the Kinetics of the Variation of the Tar Composition in Its Catalytic Elimination in Biomass Gasification." Industrial & Engineering Chemistry Research 42(13): 3001-3011.
- Devi, L., K. J. Ptasiński, et al. (2003). "A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes." Biomass and Bioenergy 24(2): 125-140.
- Dufour, A., Valin, S., Castelli, P., Thiery, S.b., Boissonnet, G., Zoulalian, A., Glaude, P.- A., (2009). "Mechanisms and kinetics of methane thermal conversion in a syngas
" Ind. Eng. Chem. Res. 48, 6564–6572.
- Frenklach, M., D. W. Clary, et al. (1985). "Twentieth Symposium (International) on Combustion Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene." Symposium (International) on Combustion 20(1): 887-901.
- Galwey, A. K. and M. E. Brown (2002). "Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified?" Thermochimica Acta 386(1): 91-98.
- Giachi, G., Frediani, M., Rosi, L., Frediani, P., (2011). " Synthesis and processing of biodegradable and bio-based polymers by microwave irradiation " InTech, Rijeka.
- Herrero, M. A., J. M. Kremsner, et al. (2008). "Nonthermal Microwave Effects Revisited: On the Importance of Internal Temperature Monitoring and Agitation in Microwave Chemistry." The Journal of Organic Chemistry 73(1): 36-47.
- Jess, A. (1996). "Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels." Fuel 75(12): 1441-1448.
- Levenspiel, O. (1995). "Chemical Reaction Engineering." Department of Chemical Engineering Oregon State University John Wiley & Sons New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto
- Motasemi, F. and F. N. Ani (2012). "A review on microwave-assisted production of biodiesel." Renewable and Sustainable Energy Reviews 16(7): 4719-4733.
- Narayanaswamy, V. and N. T. Clemens (2013). "Simultaneous LII and PIV measurements in the soot formation region of turbulent non-premixed jet flames." Proceedings of the Combustion Institute 34(1): 1455-1463.
- 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.
- P. Bruinsma, T. A., J. Dankelman**, and J. A. E. Spaan (1988). "Model of the coronary circulation based on pressure dependence of coronary resistance and compliance*" Basic Research in Cardiology Basic Res Cardio 183:510-524 (1988).
- Perreux, L. and A. Loupy (2001). "A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations." Tetrahedron 57(45): 9199-9223.
- Poutsma, M. L. (1987). A review of thermolysis studies of model compounds relevant to processing of coal. Other Information: Portions of this document are illegible in microfiche products. Original copy available until stock is exhausted: Medium: X; Size: Pages: 228.
- Richter, H. and J. B. Howard (2000). "Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways." Progress in Energy and Combustion Science 26(4–6): 565-608.
- Shen, Y. and K. Yoshikawa (2013). "Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews 21(0): 371-392.
- Steinfeld, J. I., Francisco, J.S., Hase, W.L., (1999). "Chemical Kinetics and Dynamics " Prentice-Hall, New Jersey.
- Taralas, G. and M. G. Kontominas (2004). "Kinetic modelling of VOC catalytic steam pyrolysis for tar abatement phenomena in gasification/pyrolysis technologies." Fuel 83(9): 1235-1245.
- Taralas, G. and M. G. Kontominas (2005). "Numerical Modeling of Tar Species/VOC Dissociation for Clean and Intelligent Energy Production." Energy & Fuels 19(1): 87-93.
- Taralas, G., M. G. Kontominas, et al. (2003). "Modeling the Thermal Destruction of Toluene (C7H8) as Tar-Related Species for Fuel Gas Cleanup." Energy & Fuels 17(2): 329-337.
- Trimm, D. L. (1997). "Coke formation and minimisation during steam reforming reactions." Catalysis Today 37(3): 233-238.
- Yin, C. (2012). "Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production." Bioresource Technology 120(0): 273-284.