TK4093 Penelitian Teknik Kimia II

STUDI KINETIK DAN SIMULASI KONSEPTUAL REAKTOR PRODUKSI BIOAVTUR

C2.2021.K.11

Hanif Muhammad Dhiya Ulhaq (13018019)

Prama Pradipta Andrisi (13018032)

Pembimbing

Dr. Ir. IGBN Makertiharta

Dr. Haryo Pandu Winoto

OUTLINE

1 **Pendahuluan**

2 **Metodologi Penelitian**

3 **Hasil dan Pembahasan**

4 **Kesimpulan**

1. Pendahuluan

Latar Belakang

Konsumsi avtur 2015[1] : 4336,6 juta L
2018 : 5717,7 juta L
(**naik 31,8% dalam 3 tahun**)

Impor avtur 2018[1] : **1518** juta L
(26,5% dari konsumsi avtur)

Salah satu bahan bakar alternatif :
bioavtur dari minyak nabati.

Indonesia merupakan **penghasil kelapa sawit terbesar di dunia** sejak tahun **2006**[2]
(produksi : 31 juta ton)

Kandungan utama PKO adalah **asam laurat** (C12) dan **asam miristat** (C14)

Proses produksi bioavtur : **Hidrodeoksigenasi (HDO)** dan Hidroisomerisasi.

Diperlukan simulasi HDO asam laurat dalam proses produksi bioavtur.

[1] Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral. (2020). *Handbook of Energy & Economics Statistics of Indonesia 2019*.
[2] Sequiño, A. C., dan Magallon-Avenido, J. (2015). *IAMURE International Journal of Ecology and Conservation*, **13**(1).

Avtur

Karakteristik umum avtur[1] :
- Tidak berwarna
- Relatif tidak volatil
- Komposisi rata rata $C_{12,5}H_{24,4}$,BM = 175 g/mol
- Rentang rantai karbon avtur C_9-C_{15}

Jenis avtur : Jet-A (AS), Jet-A1 (di luar AS), JP-8 (militer)

Tabel 1.1 Spesifikasi avtur[2]

Properti	Jet-A1[a]	Jet A[b]	JP-8[c]
Densitas pada 15 °C, (kg/m3)	775-840	775-840	775-840
Flash Point (°C)	≥ 38	≥ 38	≥ 38
Titik Beku (°C)	≤ -47	≤ -40	≤ -47
[a] Spesifikasi dari DEF STAN 91-91			
[b] Spesifikasi dari ASTM D			
[c] Spesifikasi dari MIL-DTL-83133E			

[1] Goodger, E., dan Vere, R. (1985): *Aviation Fuels Technology*, Macmillan Publishers Ltd, Hampshire and London.
[2] Nelson, E. S., dan Reddy, D. R. (2017): *Sustainable Energy Developments*, Taylor & Francis Group, London.

Bioavtur

Tabel 1.2 Perkembangan bioavtur[1]

Tahun	Umpan	Maskapai Penerbangan	Kandungan Bioavtur	Rute konversi
2008	Kelapa & *Babassu*	Virgin Atlantic	20%	*Oil to jet*
2008	Minyak jarak	Air New Zealand	50%	*Oil to jet*
2009	*Camelina*	KLM	50%	*Oil to jet*
2011	*Waste cooking oil*	KLM	50%	*Oil to jet*
2011	*Waste cooking oil*	Air France	50%	*Oil to jet*
2011	Minyak jarak	AeroMexico	30%	*Oil to jet*
2011	Alga	Continental Airlines		*Alcohol to jet*
2013	*Palm oil & waste cooking oil*	China Eastern Airlines		*Oil to jet*

Indonesia???

[1] Wang, W. C., dan Tao, L. (2016): Bio-jet fuel conversion technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **53**, 801–822..

Jenis Umpan Bioavtur

1st Gen

- **Umpan** : *edible*
- **Kelebihan** : **murah dan *sustainable***
- **Kekurangan** : Persaingan dengan industri pangan, persaingan lahan, tanah dan air dengan tanaman pangan

Minyak kelapa sawit, jagung, kelapa

2nd Gen

- **Umpan** : non-*edible* yaitu tanaman energi dan *waste biomass*
- **Kelebihan** : Tidak ada persaingan dengan tanaman & industri pangan, murah
- **Kekurangan** : komposisinya bervariasi (minyak jelantah)

Minyak jelantah, minyak jarak

3rd Gen

- **Umpan** : Alga
- **Kelebihan**: tidak memerlukan lahan yang luas
- **Kekurangan**: belum feasible secara ekonomi sampai saat ini, masalah dalam budidaya, pemanenan dan ekstraksi minyak tidak efisien

Alga

4th Gen

- **Umpan** : organisme yang gennya dimodifikasi, bukan makhluk hidup
- **Kelebihan** : lebih ramah lingkungan
- **Kekurangan** : biayanya mahal, membutuhkan teknologi tinggi dan peralatan yang canggih

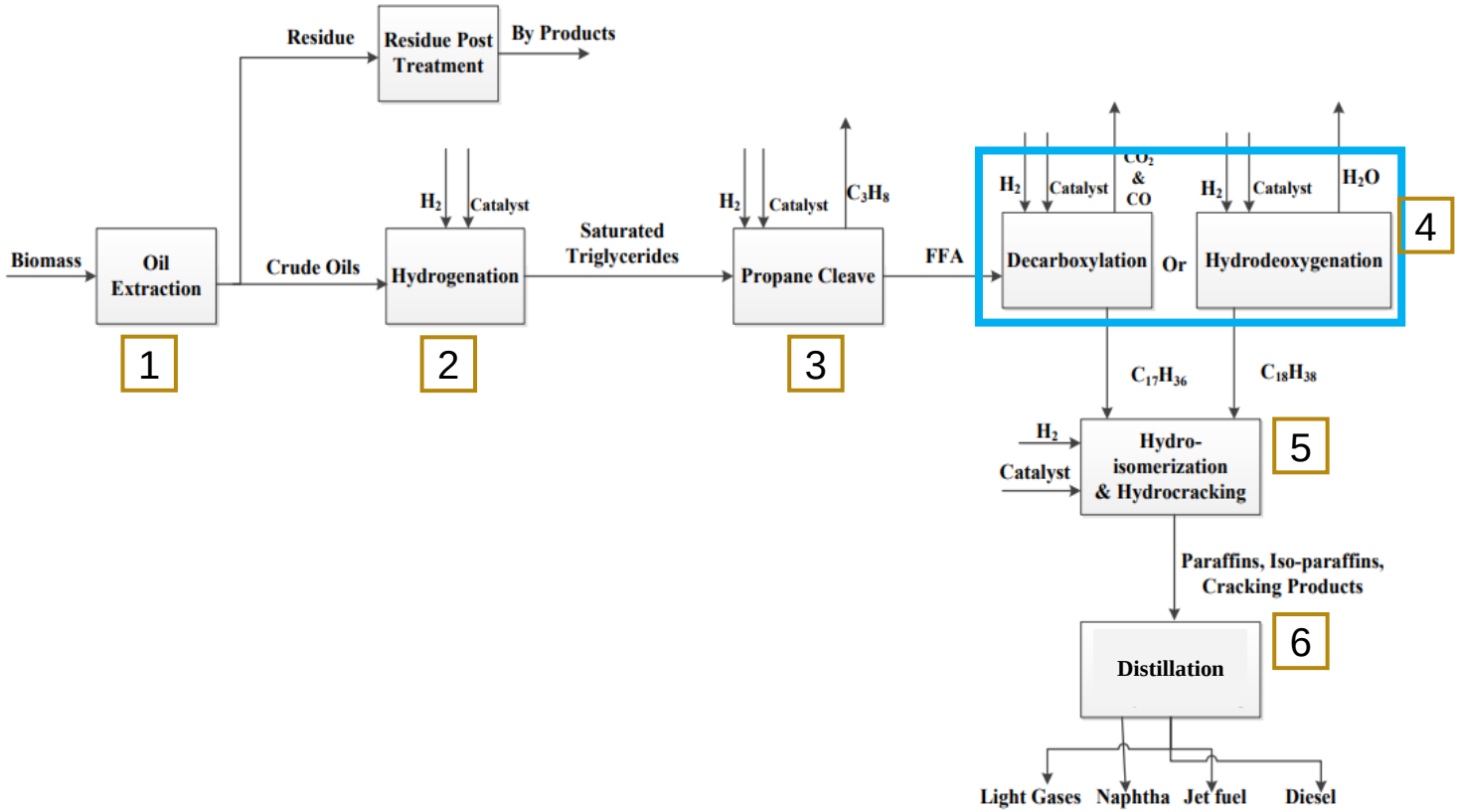
Gas CO & H_2, cahaya matahari, organisme yang gennya dimodifikasi

Sumber : Doliente dkk. (2020) : *Frontiers in Energy Research*, 8(July), 1–38.

Rute Produksi Bioavtur

HEFA (*hydroprocessed esters and fatty acids*)

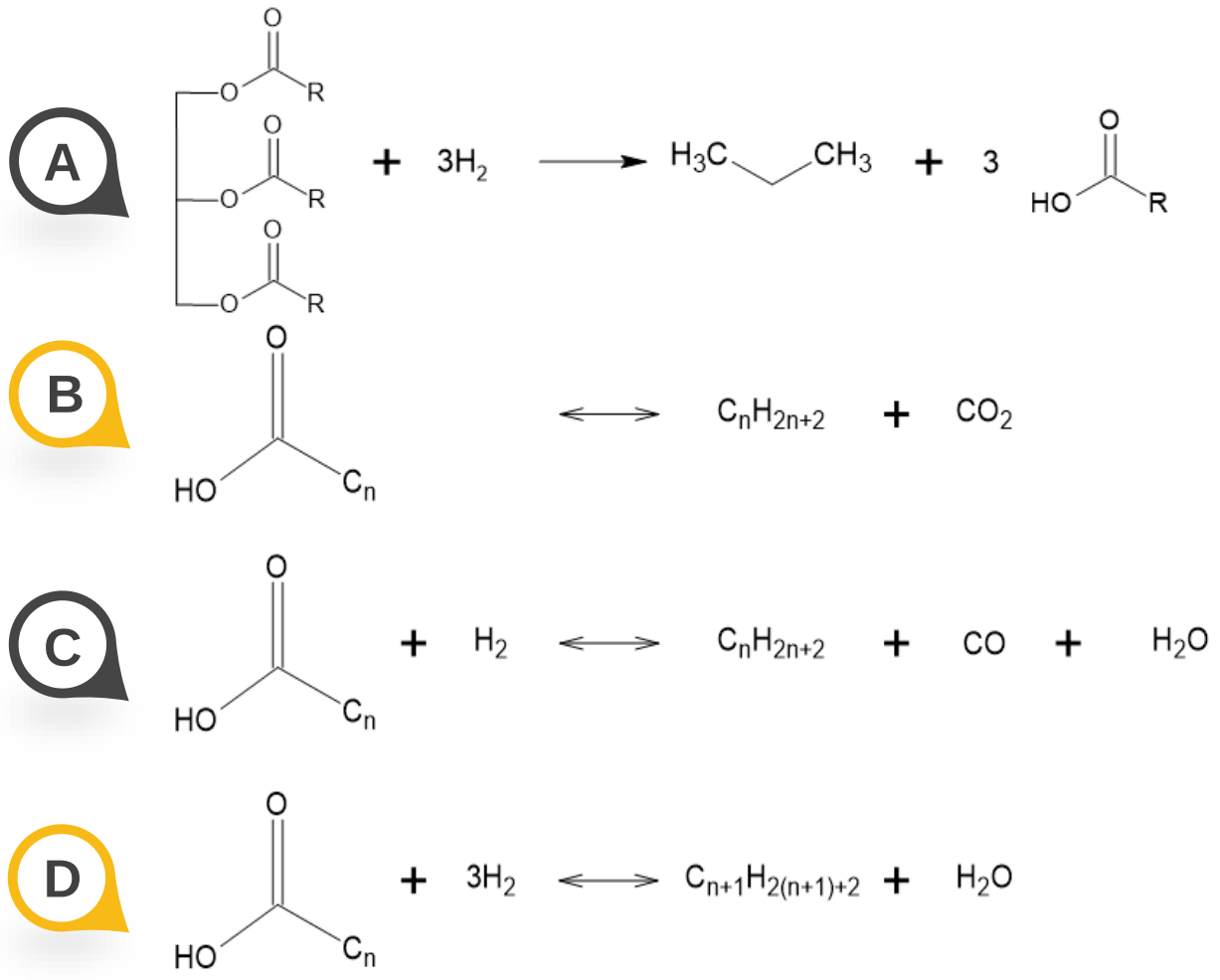
Proses konversi oleokimia seperti hidroproses lipid dari minyak nabati. Sampai tahun 2020, HEFA satu satunya rute produksi bioavtur yang diimplementasikan pada skala industri



Gambar 1.1 Proses HEFA[1]

[1] Wang, W. C., dan Tao, L. (2016): Bio-jet fuel conversion technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **53**, 801–822..

Hidrogenasi dan Deoksigenasi



Gambar 1.2 Skema umum reaksi deoksigenasi trigliserida[1]

A Hidrogenasi TG

B Dekarboksilasi (DCO_2)

C Hidrodekarbonilasi (DCO)

D Hidrodeoksigenasi (HDO)

[1] Sotelo-Boyas, R., Trejo-Zarraga, F., dan Jesus Hernandez-Loyo, F. de (2012): Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels, *Hydrogenation*.

Minyak Nabati

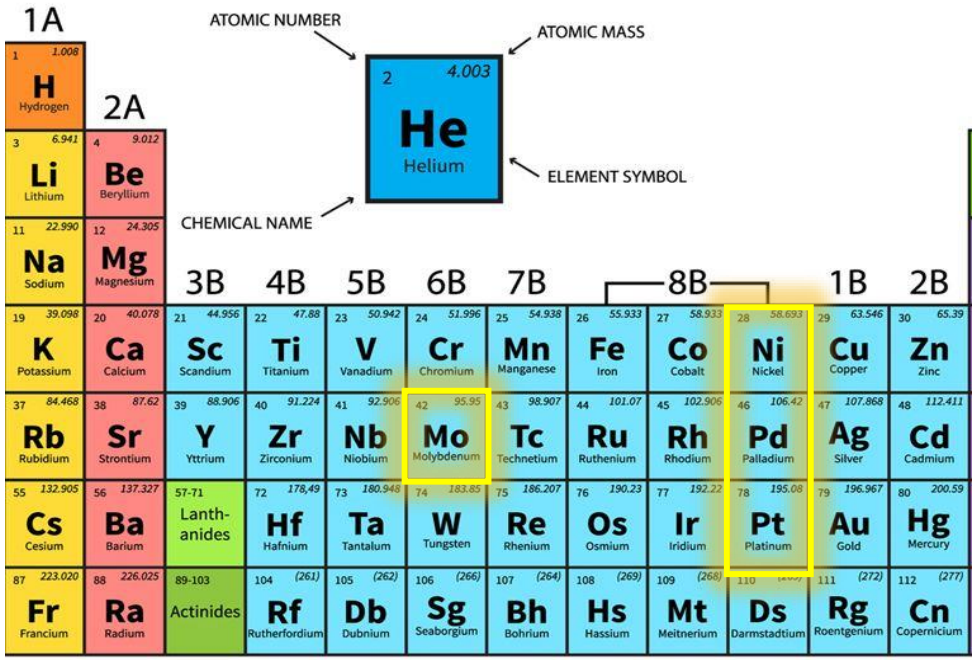
Tabel 1.3 Kandungan asam lemak dalam berbagai minyak nabati[1],[2],[3], dan [4]

Asam Lemak	Struktur	% massa					
		Palm	Rapeseed	Jarak	Sunflower	PKO	Kelapa
Asam Kaprilat	C8:0	-	-	-	-	3,3	7,6
Asam Kuprat	C10:0	-	-	-	-	3,5	5,5
Asam Laurat	**C12:0**	**0,1**	**-**	**0,0**	**0,0**	**47,8**	**47,7**
Asam Miristat	**C14:0**	**0,7**	**0,11**	**0,0**	**0,0**	**16,3**	**19,9**
Asam Palmitat	C16:0	36,7	4,8	15,9	6,2	8,5	-
Asam Palmitoleat	C16:1	0,1	0,33	0,9	0,1	-	-
Asam Stearat	C18:0	6,6	1,89	6,9	3,7	2,4	2,7
Asam Oleat	C18:1	46,1	61,9	41,1	25,2	15,4	6,2
Asam Linoleat	C18:2	8,6	19,8	34,7	63,1	2,4	1,6
Asam Linolenat	C18:3	0,3	9,21	0,3	0,2	-	-
Asam Arakidat	C20:0	0,4	0,62	0,0	0,3	0,1	-
Asam Gadroleat	C20:1	0,2	1,41	0,2	0,2	-	-

- Kandungan utama PKO adalah **asam laurat** dan **asam miristat** yang sudah sesuai dengan rentang panjang rantai hidrokarbon avtur, sehingga tidak diperlukan *cracking*.

[1] Khan dkk. (2019). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **140**(January), 1–24.
[2] Noriega dkk. (2020). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **28**(6), 1670–1683.
[3] Orsavova, dkk. (2015). *Internatiomal Journal of Molecular Sciences*, (16), 12871–12890.
[4] Mancini dkk. (2015)., *Molecules*, **20**(9), 17339–17361.

Katalis HDO



Aktivitas hidrogenasi **Ni>Co**
Aktivitas hidrogenasi **Pt>Pd>Ni**

Pt dan **Pd** jarang digunakan karena **mahal**, **Ni** lebih sering digunakan karena lebih **murah** dan melimpah

Mo juga terbukti efektif dalam proses *hydrotreating*

$CoMo/Al_2O_3$ dan **$NiMo/Al_2O_3$** adalah katalis yang umum digunakan untuk HDO[1]

Katalis **CoMo** menghasilkan produk **olefin** karena aktivitas **hidrogenasi** yang lebih **rendah**[2]

Katalis **NiW** lebih menyukai jalur **DCO** dan **DCO2**[2]

Katalis **tidak berpenyangga =>** selektivitas HDO ↓[3]

Deaktivasi katalis HDO disebabkan oleh :
1. **Kenaikan T** (reaksi HDO bersifat eksotermal)[4]
2. **Tekanan uap air** (produk samping HDO)[5]
3. **Penutupan pori** oleh deposit **karbon**[6]

[1] Mohammad dkk. (2013) : *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **22**(X), 121–132.
[2] Toba dkk. (2011) : *Catalysis Today*, **164**(1), 533–537.
[3] Zhang dkk. (2014) : *"Applied Catalysis B, Environmental,"* **150**–**151**, 238–248.
[4] Ancheyta. (2016) : John Wiley and Sons, Hoboken.
[5] Laurent dan Delomn. (1994) : *Studies in Surface Science and Catalysis*, **88**(C), 459–466.
[6] Jenistova dkk . (2017). *Chemical Engineering Journal*.

Tujuan Penelitian

Membuat **model matematika** proses dan **melakukan optimasi parameter operasi** untuk reaksi **HDO asam laurat** secara kontinu pada **reaktor pipa yang dioperasikan secara adiabatik**.

Sasaran Penelitian

1. **Membuat model matematika** simulasi proses **HDO asam laurat (LA)** dalam **reaktor pipa** yang dioperasikan secara **adiabatik** menggunakan *software* **Python.**
2. **Mengevaluasi konsentrasi LA umpan** agar mencapai konversi dan selektivitas HDO yang optimal tanpa melebihi batas temperatur desain reaktor
3. **Mengevaluasi temperatur umpan** agar mencapai konversi dan selektivitas HDO yang optimal
4. **Mengevaluasi kecepatan ruang reactor (LHSV)** agar mencapai konversi HDO yang optimal

Ruang Lingkup Penelitian

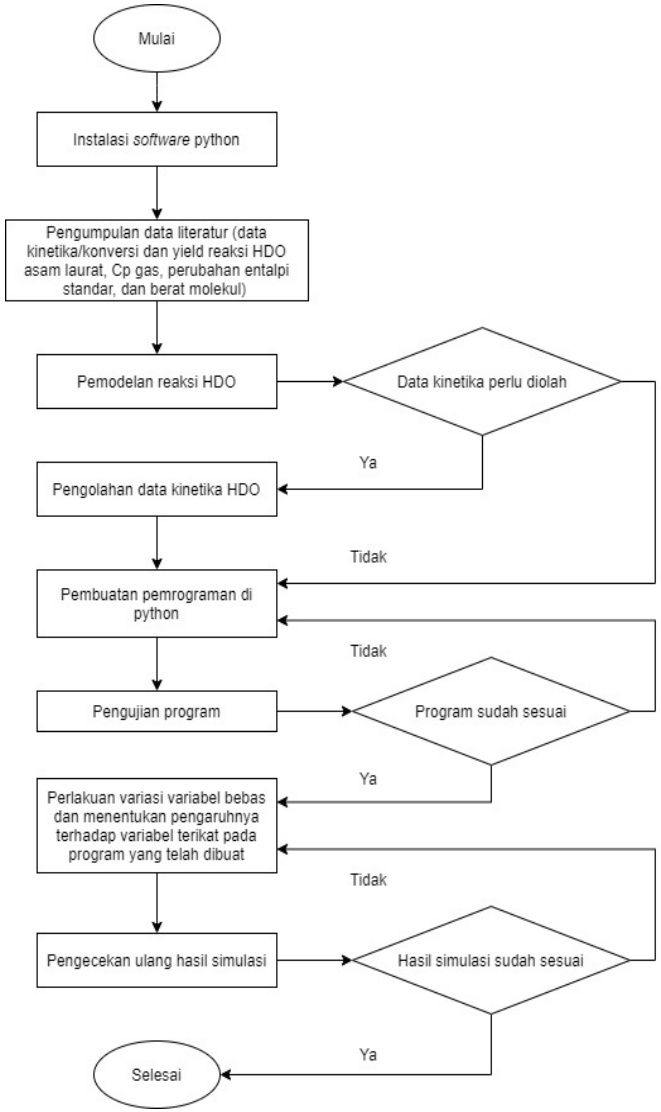
1. **Umpan** yang digunakan pada simulasi proses HDO adalah **asam laurat**
2. **Katalis** yang digunakan pada simulasi proses HDO adalah **NiMo/Al_2O_3**.
3. **Tekanan** operasi adalah **30 bar**
4. **Rasio H_2/asam laurat = 150 v/v** (Nm^3 gas H_2/ m^3 asam laurat cair)
5. **Dimensi reaktor** yang digunakan adalah reaktor pipa *hydrotreater* RU II-Dumai dengan **L = 3 m, D = 1,6 m, dan V = 6 m^3** (Subagjo dan Ulfah, 2013).
6. Reaktor pipa beroperasi secara **ideal**

Bahasa pemrograman:

python™

2. Metodologi Penelitian

Tahapan Pemodelan



Gambar 2.1 Tahap simulasi reaktor

Instalasi Software dan Pengumpulan Data

Data literatur: Data kinetika reaksi, data kapasitas panas senyawa, data panas reaksi

Software:

python™

Pengolahan Data dan Pemodelan Reaktor

Neraca massa dan energi reaktor:

$$u\left(\frac{TP_0}{T_0P}\right)\frac{dC_i}{dz} = k_iC_i$$

$$\rho C_p u\left(\frac{TP_0}{T_0P}\right)\frac{dT}{dz} = \sum(-\Delta H_{ri})|r_i|$$

Dasar Pemodelan (1)

Jurnal Referensi

Biomass Conversion and Biorefinery
https://doi.org/10.1007/s13399-020-01046-9

ORIGINAL ARTICLE

The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel

Ruana D. Brandão [1,2] · Antônio M. de Freitas Júnior [1,3] · Silvia C. Oliveira [1] · Paulo A. Z. Suarez [1] · Marcos J. Prauchner [1]

Received: 30 April 2020 / Revised: 7 September 2020 / Accepted: 2 October 2020
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Data Referensi

Tabel 2.1 Data indeks keasamaan pada beberapa kondisi operasi

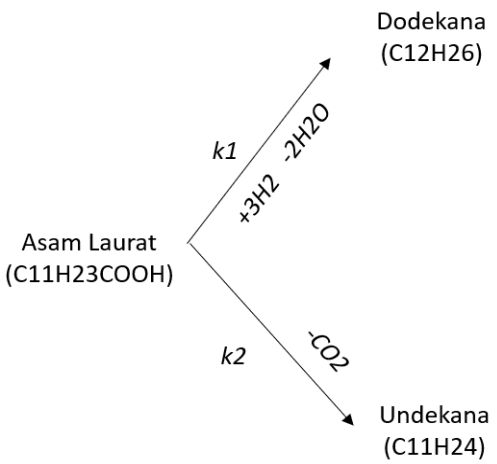
No	Perlakuan	Indeks Keasaman	Konversi
1	Asam Laurat	280,8	
2	400 C, 1 jam	0,3	0,9989
3	340 C, 1 jam	17,8	0,9366
4	340 C, 3 jam	0,3	0,9989
5	280 C, 3 jam	19,0	0,9323
6	280 C, 6 jam	0,3	0,9989

Tabel 2.2 Data perolehan pada beberapa kondisi operasi

No	Perlakuan	Yield C12 (%)	Yield C11 (%)	Yield <C11 (%)
1	400 ^{o}C, 1 jam	26,9	53,6	17,8
2	340 ^{o}C, 3 jam	35,2	61,5	2,4
3	280 ^{o}C, 6 jam	41,8	54,4	2,7

Dasar Pemodelan (2)

Model Kinetika



Gambar 2.2 Model reaksi deoksigenasi LA yang digunakan

+

Data kapasitas panas (Cp) senyawa, panas reaksi (ΔH_R), dimensi reaktor

Model Reaktor

Neraca Massa Reaktor:

$$u\frac{dC_i}{dz} = k_i C_i \qquad (2.1)$$

Neraca Energi Reaktor:

$$\rho C_p u\frac{dT}{dz} = \sum(-\Delta H_{ri})|r_i| \qquad (2.2)$$

Variasi Percobaan

KONTROL

Katalis
$NiMo/Al_2O_3$

Dimensi reaktor
(L = 3 m, V = 6 m^3, D = 1,6 m)

Tekanan = 30 bar

H_2/feed = 300 v/v

TERIKAT

Konversi asam laurat

$$X_{HDO} = \frac{C_{LA\ umpan} - C_{LA\ produk}}{C_{LA\ umpan}} \times 100\%$$

Selektivitas HDO

$$S_{HDO} = \frac{C_{dodekana}}{C_{LA\ umpan} - C_{LA\ produk}} \times 100\%$$

Profil temperatur reaktor

BEBAS

T umpan
280 – 340 °C (interval: 10 °C)

Fraksi massa LA umpan
5, 10 – 100%-wt LA
(interval: 10%-wt)

LHSV
1/6, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6, 1 jam^{-1}

3. Hasil dan Pembahasan

Model Reaktor (1)

Input Properti

Tabel 3.1 Properti fisik dan kimia senyawa organik

Senyawa	Cp liq				ΔH_f		
	$Cp = A + BT + CT^2 + DT^3 \left(\frac{J}{mol \cdot K}\right)$				$\Delta H_f = A + BT + CT^2 \left(\frac{kJ}{mol}\right)$		
	A	B	C	D	A	B	C
Asam laurat	50,80	2,258	-4,966 x10^{-3}	4,377 x10^{-6}	-582,24	-0,2311	1,255 x10^{-4}
n-Dodekana	84,49	2,036	-5,098 x10^{-3}	5,218 x10^{-6}	-225,66	-0,2598	1,382 x10^{-4}
n-Undekana	94,17	1,781	-4,630 x 0^{-3}	4,968 x10^{-6}	-208,56	-0,2469	1,320 x10^{-4}

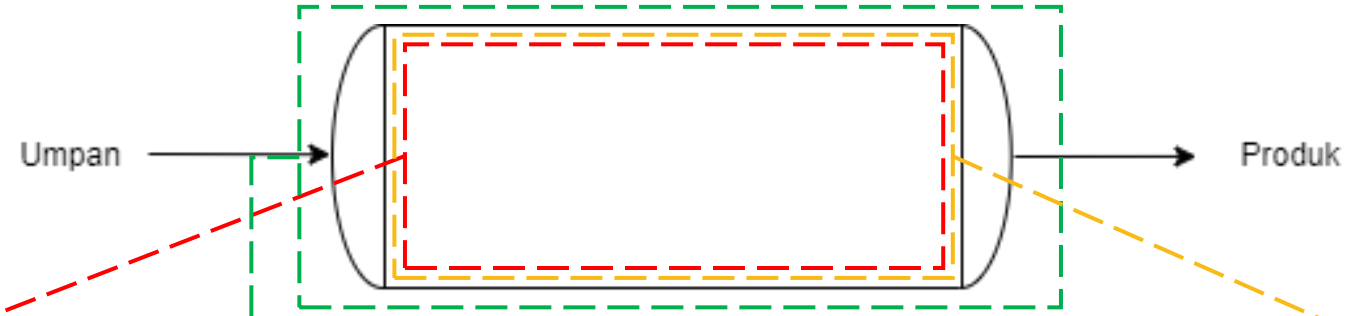
Tabel 3.2 Properti fisik dan kimia senyawa anorganik

Senyawa	Cp^{ig} / R			$\Delta H_{f,298}$
	$\frac{Cp^{ig}}{R} = A + BT + CT^{-2}$			J/mol
	A	B	C	
Hidrogen	3,249	0,422 x 10^{-3}	0,083 x 10^{5}	0
Air	3,470	1,45 x 10^{-3}	0,121 x10^{5}	-241.818
CO2	5,457	1,045 x 10^{-3}	-1,157 x 10^{5}	-393.509

Tabel 3.3 Data berat molekul senyawa

Senyawa	MW (kg/kmol)
Asam laurat	200,3
n-Dodekana	184,3
n-Undekana	170,3
Hidrogen	2,00
Air	18,02
Karbon dioksida	44,01

Model Reaktor (2)



Input Parameter Kinetika

Input Variabel Kontrol

Input Array Variabel Terikat

Tabel 3.4 Parameter kinetika reaksi deoksigenasi LA

Parameter		Nilai	Satuan
NiMo/Al_2O_3[1]	A_1	0,027	s^{-1}
	Ea_1	24,24	kJ/mol
	A_2	0,708	s^{-1}
	Ea_2	38,08	kJ/mol
Pt/ZIF[2]	A_1	0,027	s^{-1}
	Ea_1	24,24	kJ/mol
	A_2	0,708	s^{-1}
	Ea_2	38,08	kJ/mol

Tabel 3.5 Daftar variabel kontrol

Parameter	Nilai	Satuan
Panjang reaktor	3	m
Diameter reaktor	1,6	m
Volume reaktor	6	m^3
Tekanan	30	bar
H_2 / Asam laurat	300	Nm^3/m^3

Tabel 3.6 Daftar variabel terikat

Parameter	Perhitungan
Temperatur reaktor	(berdasarkan neraca energi)
Konversi LA	$X_{LA} = \frac{C_{LA\ umpan} - C_{LA\ produk}}{C_{LA\ umpan}} \times 100\%$
Selektivitas HDO	$S_{HDO} = \frac{C_{DD}}{C_{LA\ umpan} - C_{LA\ produk}} \times 100\%$
Perolehan	$\text{Perolehan} = X_{LA} \times S_{HDO} \times 100\%$

[1] Brandao,dkk. (2020) : *Biomass Conversion and Biorefinery,* **11**, 837-847
[2] Yang dan Carreon (2017) : *ACS Applied Material and Interfaces*, **9**, 31993-32000

Model Reaktor (3)

Neraca Massa Reaktor

$$u\frac{dC_{LA}}{dz} = -(k_1 + k_2)C_{LA} \quad (3.1)$$

$$u\frac{dC_{DD}}{dz} = k_1 C_{LA} \quad (3.2)$$

$$u\frac{dC_{UD}}{dz} = k_2 C_{LA} \quad (3.3)$$

$$u\frac{dC_{H2}}{dz} = -(3k_1)C_{LA} \quad (3.4)$$

$$u\frac{dC_{H2O}}{dz} = 2k_1 C_{LA} \quad (3.5)$$

$$u\frac{dC_{CO2}}{dz} = k_2 C_{LA} \quad (3.6)$$

Keterangan subskrip:
LA = Asam laurat
DD = Dodekana
UD = Undekana
H2 = Hidrogen
CO2 = Karbon dioksida
H2O = Air

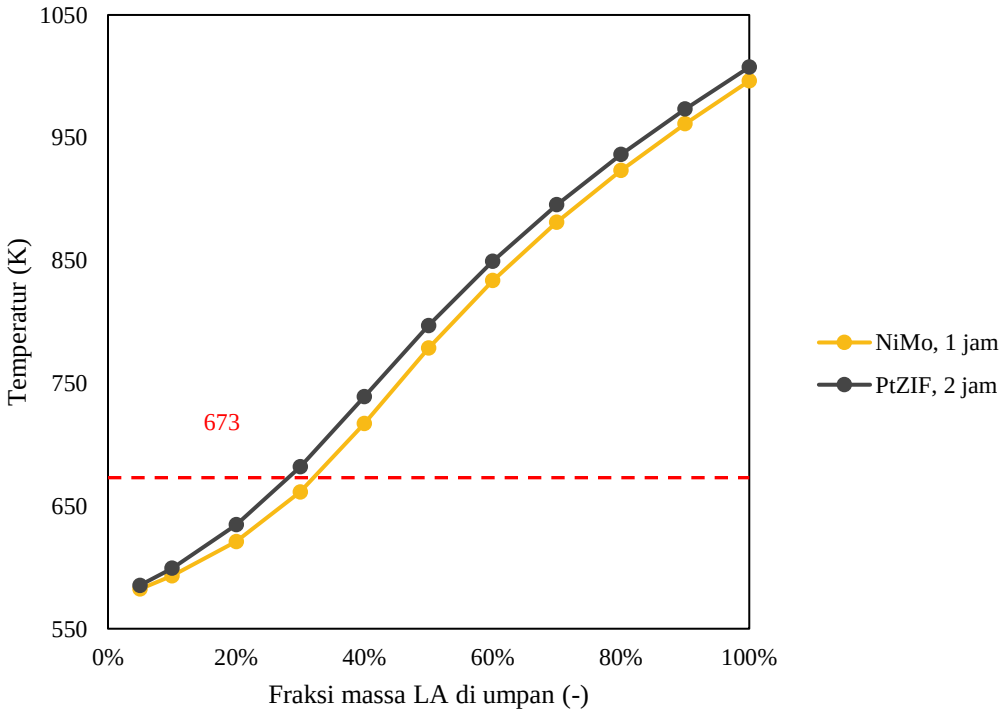
Neraca Energi Reaktor

$$\rho C_p u\frac{dT}{dz} = \sum(-\Delta H_{ri})|r_i| \quad (3.7)$$

Keterangan variabel:
ρ = Massa jenis senyawa di reaktor (kg/m^3)
C_p = Kapasitas panas (J/kg K)
u = Laju alir linear fluida dalam reaktor (m/s)
T = Temperatur reaktor pada posisi z (K)
ΔH_{ri} = Perubahan entalpi reaksi i (J/mol)
r_i = Laju reaksi i (mol/L.s)

Pengaruh Fraksi Massa LA Umpan (1)

Terhadap temperatur reaktor

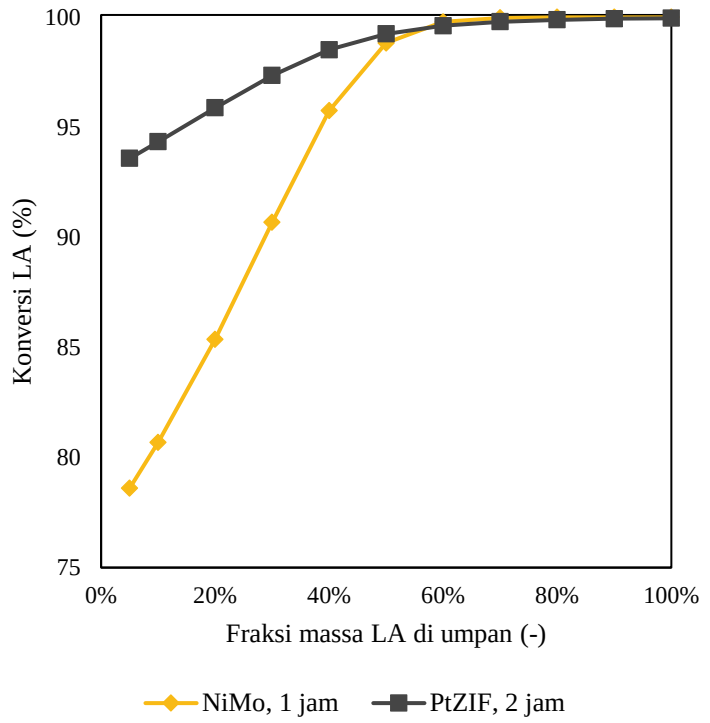


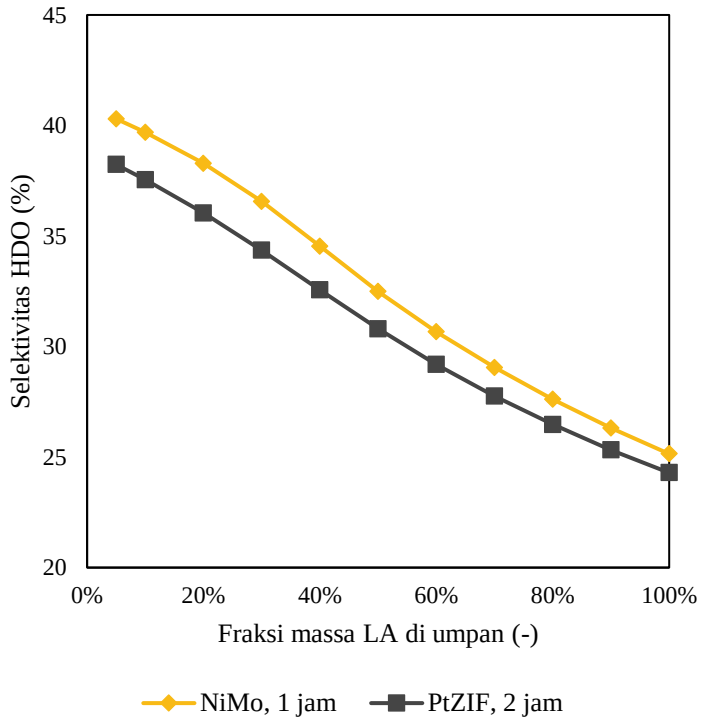
Gambar 3.2 Profil temperatur di sepanjang reaktor pada berbagai variasi fraksi massa LA umpan pada temperatur umpan 300 ^{o}C

- Reaksi deoksigenasi asam lemak **sangat eksotermis** → temperatur meningkat sangat tinggi
- **Peningkatan konsentrasi LA** → peningkatan hasil panas reaksi → **peningkatan temperatur reaktor**
- **Batas konsentrasi maksimal** LA umpan:
  - **NiMo/alumina : 30%-wt**; T = 661 K
  - **Pt/ZIF : 25%-wt**; T = 658 K

Pengaruh Fraksi Massa LA Umpan (2)

Terhadap konversi LA dan selektivitas HDO



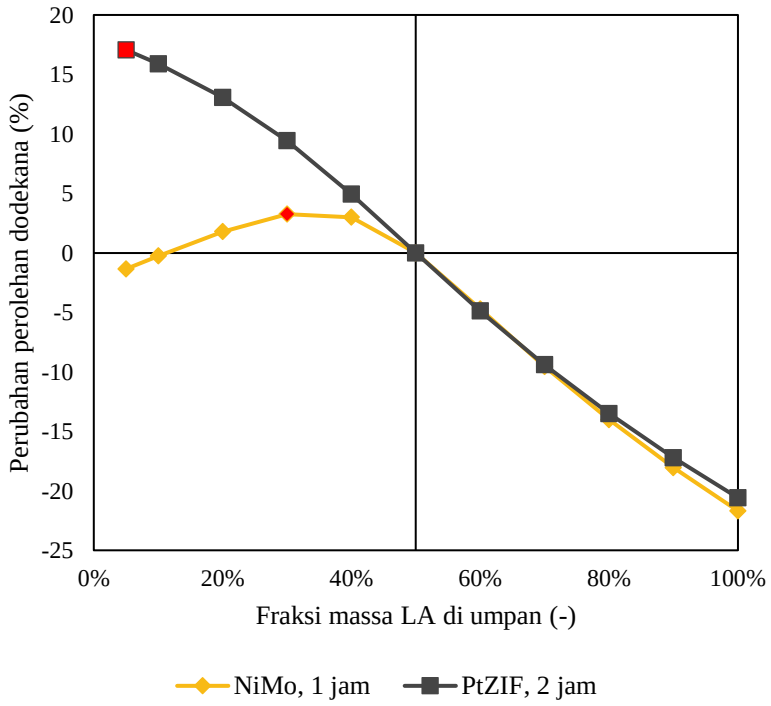


Gambar 3.3 Profil konversi LA pada berbagai variasi fraksi massa LA umpan pada temperatur umpan 300 ^{o}C

- **Peningkatan konsentrasi LA** → peningkatan temperatur reaksi → Peningkatan konstanta laju reaksi → **peningkatan konversi LA**
- **Peningkatan konsentrasi LA** → **penurunan selektivitas HDO**
- Menunjukkan pada kondisi operasi yang dipilih, **konstanta laju reaksi DCO_2 > HDO**
- Sehingga, peningkatan laju reaksi DCO_2 akan lebih besar dari HDO ketika konsentrasi LA umpan ditingkatkan

Pengaruh Fraksi Massa LA Umpan (4)

Terhadap perolehan dodekana

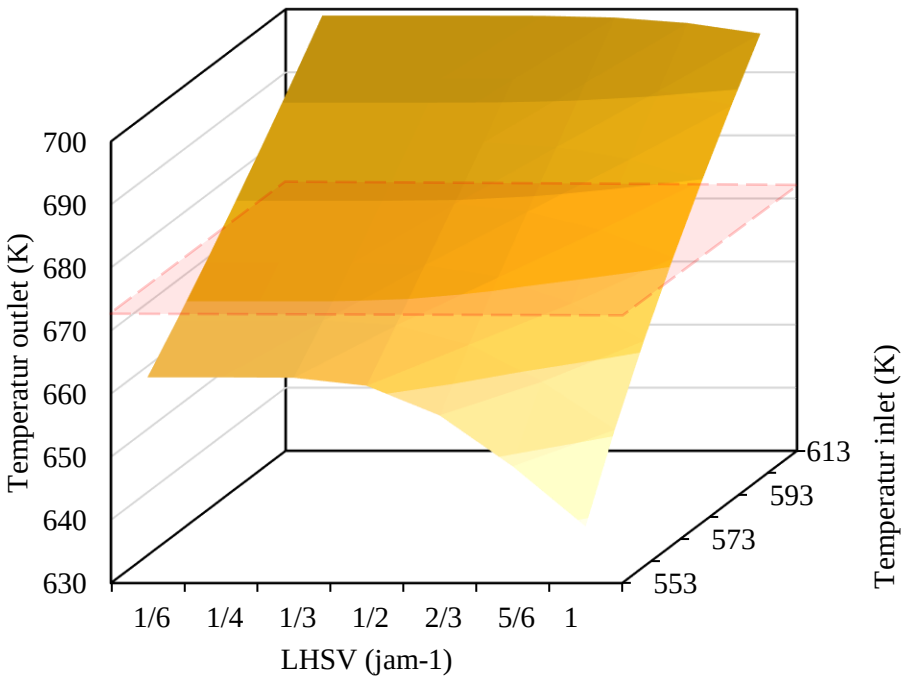


Gambar 3.4 Kurva sensitivitas total produk dodekana terhadap fraksi massa LA umpan pada temperatur umpan 300°C LHSV 1 jam^{-1}

- **Baseline:** perolehan dodekana tiap katalis pada konsentrasi LA umpan 50%-wt
- **Perolehan dodekana terbesar** didapat pada:
  - **NiMo/alumina : 30%-wt LA**
  - **Pt/ZIF : 5%-wt LA**
- Meskipun 5%-wt LA menghasilkan perolehan dodekana terbaik untuk katalis Pt/ZIF, **perbedaannya hanya bernilai 6% dibanding perolehan 25%-wt LA** (batas LA umpan maksimum)

Pengaruh T_{feed} & LHSV: NiMo/alumina (1)

Terhadap temperatur reaktor



Gambar 3.5 Pengaruh variasi temperatur umpan dan LHSV terhadap temperatur reaktor pada fraksi massa LA umpan 30%

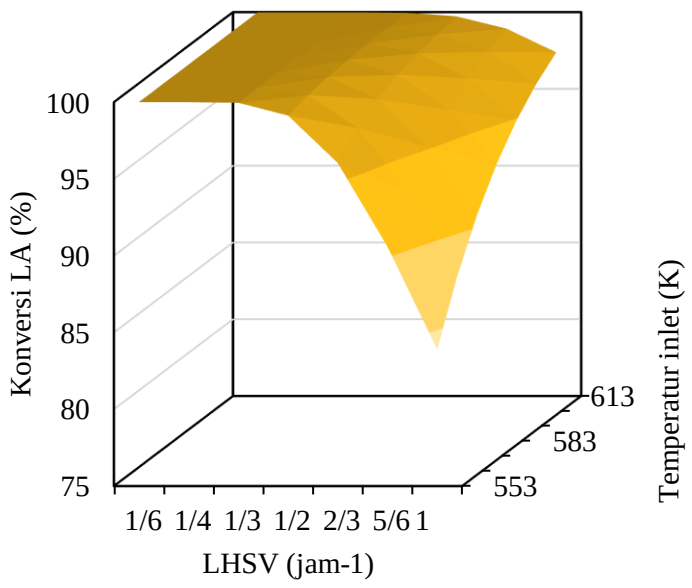
- **Peningkatan LHSV → penurunan temperatur reaktor**
- **Peningkatan temperatur umpan → peningkatan temperatur reaktor**
- **Peningkatan temperatur umpan lebih berdampak terhadap peningkatan temperatur reaktor** daripada penurunan LHSV

Tabel 3.7 Batasan kondisi operasi reaksi HDO

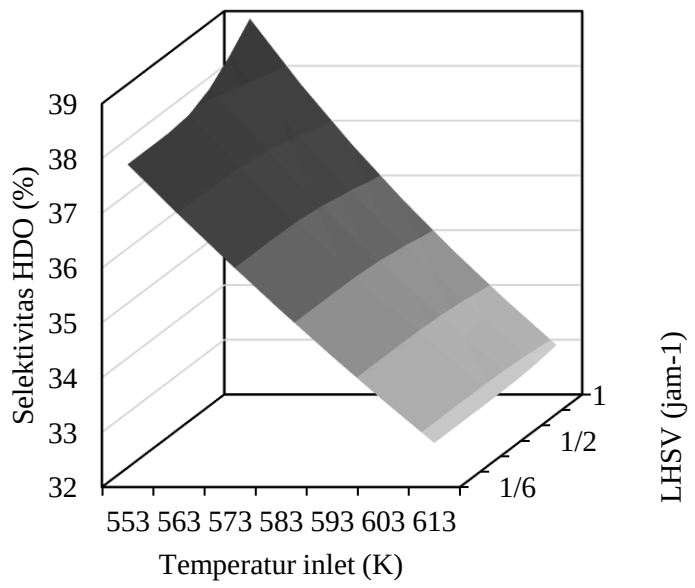
LHSV (jam-1)	Temperatur umpan (K)						
	553	563	573	583	593	603	613
1/6	662.61	668.08	673.82	679.80	686.00	692.41	698.99
1/4	662.60	668.08	673.82	679.80	686.00	692.41	698.99
1/3	662.54	668.05	673.81	679.80	686.00	692.40	698.99
1/2	661.27	667.33	673.40	679.57	685.88	692.34	698.96
2/3	656.59	664.28	671.45	678.35	685.12	691.88	698.68
5/6	648.52	658.42	667.30	675.46	683.16	690.56	697.81
1	638.99	650.80	661.41	671.03	679.90	688.21	696.14

Pengaruh T_{feed} & LHSV : NiMo/alumina (2)

Terhadap konversi LA dan selektivitas HDO



(a)



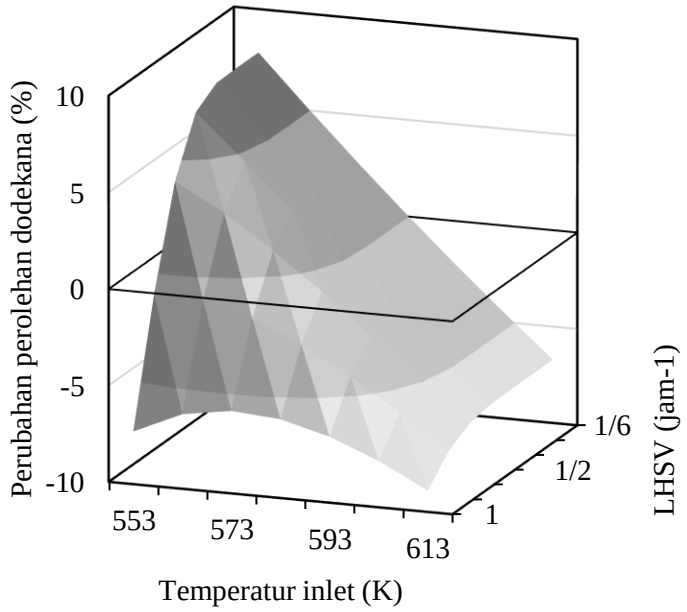
(b)

Gambar 3.6 Kurva sensitivitas perubahan temperatur umpan dan LHSV terhadap (a) konversi LA dan (b) selektivitas HDO pada fraksi massa LA umpan 30%

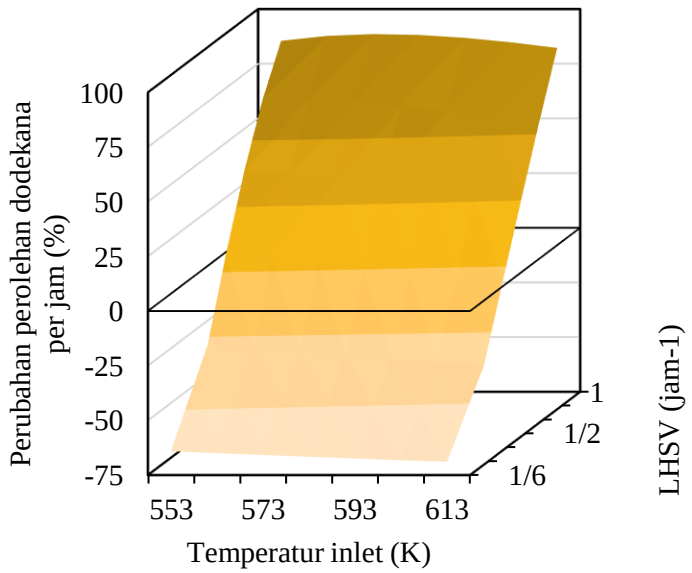
- **Peningkatan temperatur** → peningkatan konstanta laju reaksi → **peningkatan konversi LA**
- **Peningkatan temperatur** → lebih memilih jalur reaksi DCO_2 → **selektivitas HDO menurun**
- **Peningkatan LHSV → penurunan konversi LA**
- **Peningkatan LHSV → penurunan selektivitas HDO**

Pengaruh T_{feed} & LHSV : NiMo/alumina (3)

Terhadap perolehan dodekana



(a)



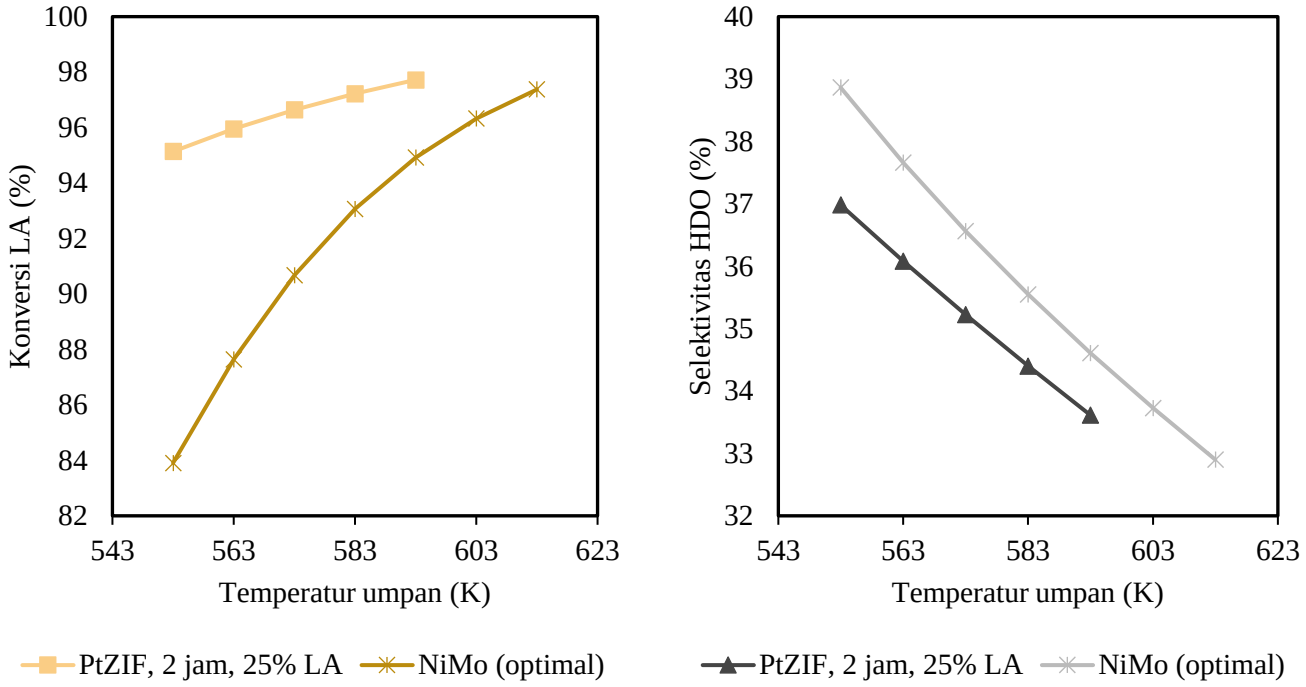
(b)

- **Baseline:** Temperatur umpan 310 ^{o}C LHSV ½ jam^{-1}
- Perolehan dodekana terbesar didapat pada temperatur umpan 280°C LHSV 1/6 jam^{-1}
- **Perolehan dodekana PER JAM terbesar** didapat pada **temperatur umpan 300°C LHSV 1 jam^{-1}**

Gambar 3.7 Pengaruh variasi temperatur umpan dan LHSV terhadap (a) total perolehan dodekana dan (b) total perolehan dodekana per jam pada fraksi massa LA umpan 30%

Perbandingan dengan Pt/ZIF (1)

Terhadap konversi LA dan selektivitas HDO



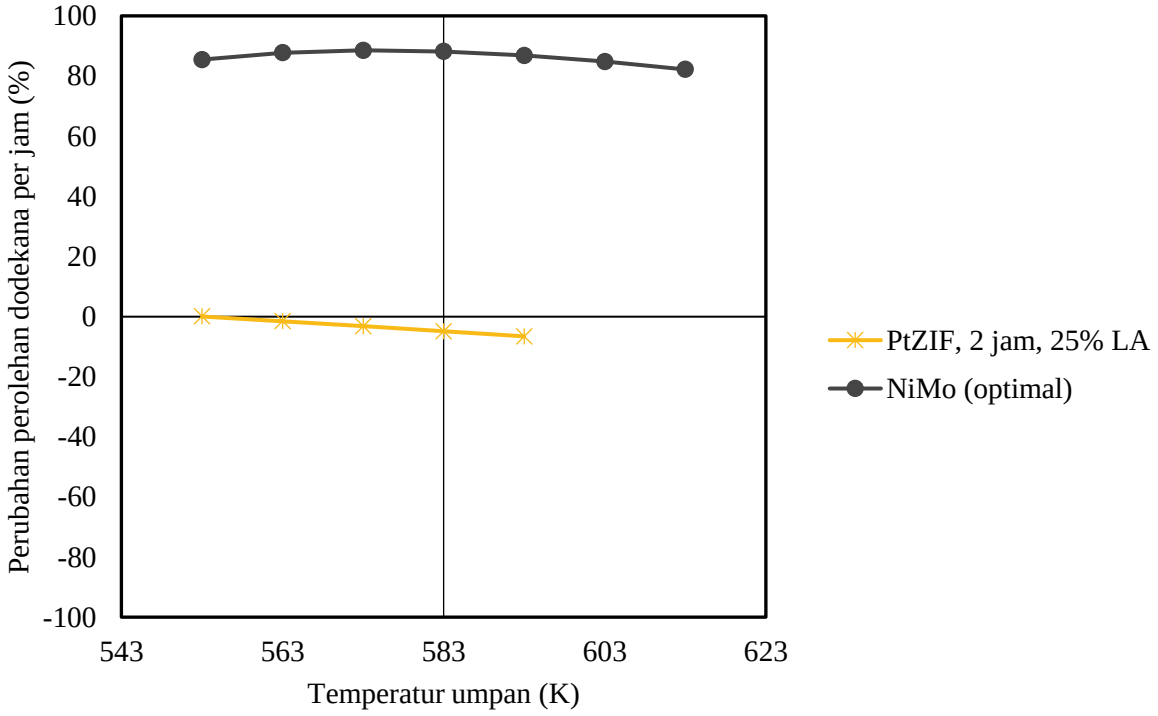
(a) (b)

Gambar 3.8 Pengaruh variasi temperatur umpan terhadap (a) konversi LA dan (b) selektivitas HDO

- **Peningkatan temperatur** → peningkatan konstanta laju reaksi → **peningkatan konversi LA**
- **Peningkatan temperatur** → lebih memilih jalur reaksi DCO_2 → **selektivitas HDO menurun**
- **Konversi LA menggunakan NiMo/alumina relatif lebih tinggi** dibanding Pt/ZIF
- **Selektivitas HDO menggunakan NiMo/alumina relatif lebih tinggi** dibanding Pt/ZIF

Perbandingan dengan Pt/ZIF (2)

Terhadap perolehan dodekana



Gambar 3.9 Pengaruh variasi temperatur umpan terhadap total perolehan dodekana per jam

- **Baseline:** NiMo/alumina; 30%-wt LA, T_{feed} 310 ^{o}C; LHSV ½ jam^{-1}
- **Perolehan dodekana PER JAM terbesar** menggunakan Pt/ZIF didapat pada temperatur umpan 280°C
- Namun, **perolehan dodekana** per jam menggunakan **Pt/ZIF masih jauh lebih rendah dibanding NiMo/alumina** pada kondisi optimal

4. Kesimpulan

Kesimpulan

1. **Reaktor PFR adiabatik** untuk menjalankan reaksi **HDO asam laurat berhasil disimulasikan** menggunakan *software* **Python**

2. **Fraksi massa asam laurat maksimal** yang dapat diumpankan ke dalam reaktor sebelum temperatur reaktor melebihi batas desain adalah **30%, sekaligus menghasilkan perolehan dodekana terbesar.**

3. **Kondisi operasi** untuk mencapai reaksi HDO dengan **konversi dan selektivitas yang optimal** adalah sebagai berikut:
   - **Temperatur umpan 300 ^{o}C**
   - **LHSV 1 jam^{-1}**

TERIMA KASIH

BACKUP SLIDE

Tahapan Penelitian & Jadwal Kerja

Studi Literatur dan Pengumpulan Data
Instalasi Python, pengumpulan data, pemodelan reaktor

Pembuatan Program
Penulisan program, pengujian program

Simulasi Reaktor
Perlakuan variasi kondisi operasi, analisis performa reaktor HDO

Tahap awal	Pemodelan reaktor	Penulisan program	Pengujian program	Simulasi dan Pemaparan hasil
1. Instalasi Python 2. Pengumpulan data literatur (kinetika reaksi HDO LA, Cp senyawa, ΔH_R, Mr senyawa)	1. Pengolahan data kinetika HDO 2. Pembuatan neraca massa dan energi reaktor	1. Pembelajaran Python 2. Penulisan model reaktor dalam Python	1. Pengecekan program 2. Modifikasi program	1. Perlakuan variasi simulasi 2. Analisis performa reaktor 3. Pemaparan hasil
(Target: Data sudah lengkap)	**(Target: Model reaktor selesai)**	**(Target: Program selesai)**		**(Target: Penelitian selesai)**
Minggu 1	**Minggu 2 - 3**	**Minggu 2 - 7**	**Minggu 7(2) - 8(15)**	**Minggu 7 - 15**

Model Reaktor (1)

Penentuan Konstanta Laju Reaksi

Tabel 3.1 Penentuan order dan konstanta laju reaksi total

T (°C)	t (jam)	K ($M^{0,5}jam^{-1}$)	K (jam^{-1})	K ($M^{-1}jam^{-1}$)
280	3	1,035	**0,898**	1,044
280	6	0,676	**1,140**	35,417
Nilai k rata rata (T = 280 °C)		0,856	**1,019**	18,230
340	1	3,139	**2,758**	3,358
340	3	1,353	**2,281**	70,833
Nilai k rata rata (T = 340 °C)		2,246	**2,519**	37,096

$$K = (k_1 + k_2) \quad (3.1)$$

$$k_1 = \frac{yield_{DD}}{yield_{UD} + yield_{DD}} \cdot K \quad (3.2)$$

$$k_2 = \frac{yield_{UD}}{yield_{UD} + yield_{DD}} \cdot K \quad (3.3)$$

Tabel 3.2 Nilai konstanta laju reaksi utama dan samping

T (°C)	K (jam^{-1})	k_1 (jam^{-1})	k_2 (jam^{-1})
340	2,519	0,915	1,604
280	1,019	0,443	0,576

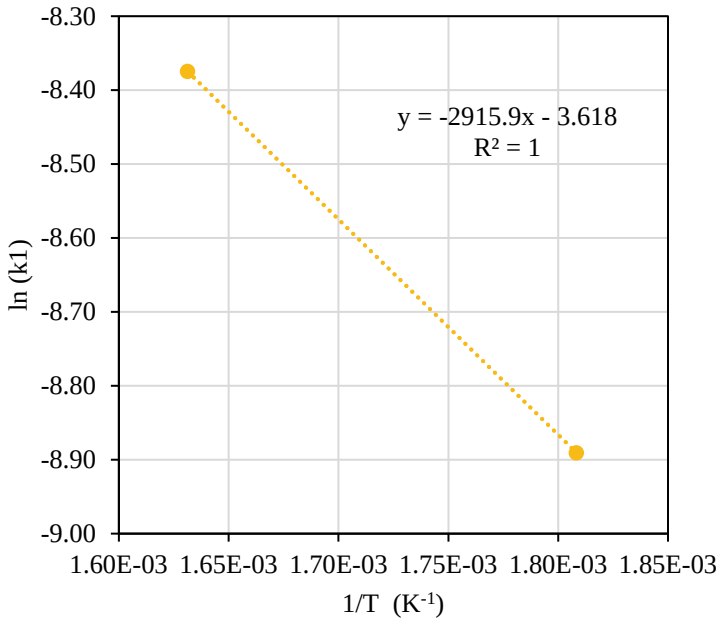
Tabel 3.3 Nilai ln(k) dan 1/T reaksi utama dan samping

T (C)	k_1		k_2	
	$\ln(k_1)$	$1/T \times 10^3$	$\ln(k_2)$	$1/T \times 10^3$
340	-8,28	1,63	-7,72	1,63
280	-9,00	1,81	-8,74	1,81

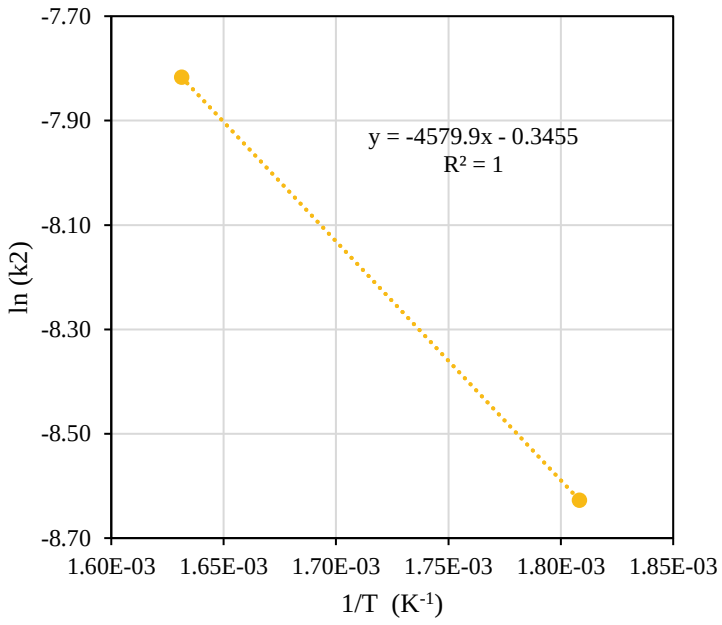
Model Reaktor (2)

Penentuan A_o dan Ea

Regresi linear: $\ln(k) = \ln(A_0) - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T}$



(a)



(b)

Gambar 3.1 Kurva regresi linear (a) ln(k1) dan (b) ln(k2) terhadap 1/T

Tabel 3.4 Parameter kinetika reaksi deoksigenasi LA

Parameter		Nilai	Satuan
k_1	A_1	0,027	s^{-1}
	Ea_1	24,24	kJ/mol
k_2	A_2	0,708	s^{-1}
	Ea_2	38,08	kJ/mol

Model Reaktor (3)

Validasi Parameter Kinetika Reaksi

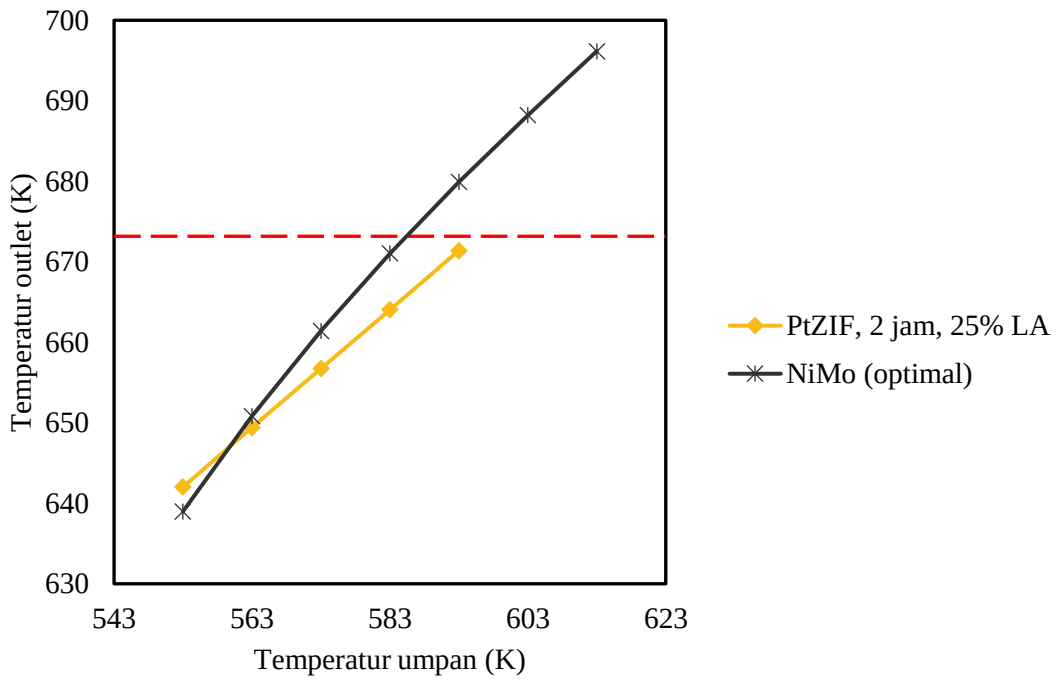
Tabel 3.5 Perbandingan nilai konversi LA dan selektivitas HDO dari data referensi dan hasil permodelan

No	Perlakuan	Konversi asam laurat (%)			Selektivitas HDO (%)		
		Referensi	Model	%Error	Referensi	Model	%Error
1	340 C, 3 jam	99,89	99,89	0,0	36,40	36,37	0,1
2	280 C, 6 jam	99,89	99,89	0,0	43,45	43,42	0.1

- Validasi dilakukan dengan membandingkan nilai konversi dan selektivitas pada kondisi 280 ^{o}C (6 jam) dan 320 ^{o}C (3 jam)
- Nilai *error* bernilai sangat kecil (<5%) sehingga parameter kinetika dapat digunakan.

Perbandingan dengan Pt/ZIF (1)

Terhadap temperatur reaktor



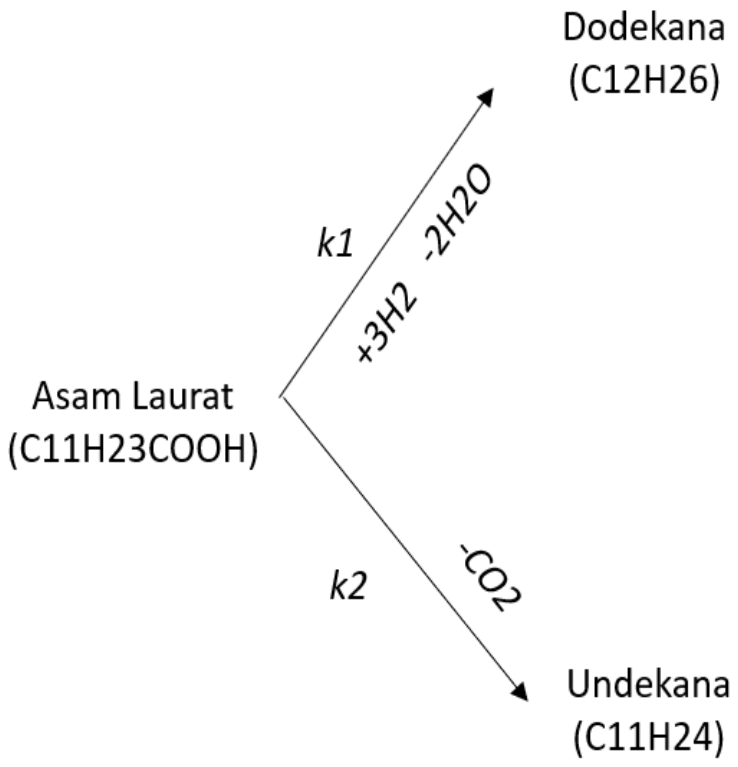
Gambar 3.8 Pengaruh variasi temperatur umpan terhadap temperatur reaktor

- **Peningkatan temperatur umpan → peningkatan temperatur reaktor**

SIMULASI AWAL

ASUMSI PERMODELAN

- Dalam reaksi tidak hanya terjadi HDO, namun juga terjadi DCO2 yang saling bersaingan
- *Cracking* pada temperatur 280 – 340 ^{o}C, hanya sekitar 2% dan dapat diabaikan.



Gambar 6. Model reaksi HDO asam laurat

DATA FISIK DAN KIMIA

Tabel 6. Data kimia senyawa kimia organik

Senyawa	Cp					ΔH_f		
	$Cp = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 (\frac{J}{mol \cdot K})$					$\Delta H_f = A + BT + CT^2 \left(\frac{kJ}{mol}\right)$		
	A	B	C	D	E	A	B	C
Asam Laurat	-4,295	1,23730	$-8{,}2209 \times 10^{-4}$	$2{,}768 \times 10^{-7}$	$-3{,}8871 \times 10^{-11}$	-582,24	-0,23113	$1{,}2546 \times 10^{-4}$
n-Dodekana	71,498	0,72559	$1{,}1553 \times 10^{-4}$	$-4{,}12 \times 10^{-7}$	$1{,}4141 \times 10^{-10}$	-225,66	-0,25979	$1{,}3823 \times 10^{-4}$
n-Undekana	125,21	0,31401	$7{,}9137 \times 10^{-4}$	$-9{,}141 \times 10^{-7}$	$2{,}7568 \times 10^{-10}$	-208,56	-0,24686	$1{,}3203 \times 10^{-4}$

DATA FISIK DAN KIMIA (2)

Tabel 7. Data kimia senyawa anorganik

Senyawa	Cp^{ig} / R			$\Delta H_{f,298}$
	$\frac{Cp^{ig}}{R} = A + BT + CT^{-2}$			J/mol
	A	B	C	
Hidrogen	3,249	$0,422 \times 10^{-3}$	$0,083 \times 10^{5}$	0
Air	3,47	$1,45 \times 10^{-3}$	$0,121 \times 10^{5}$	-241818
CO2	5,457	$1,045 \times 10^{-3}$	$-1,157 \times 10^{5}$	-393509

Tabel 8. Data berat molekul

Senyawa	Rumus Molekul	MW (kg/kmol)
Asam laurat	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	200,321
n-Dodekana	$C_{12}H_{26}$	184,322
n-Undekana	$C_{11}H_{24}$	170,295
Hidrogen	H_2	2
Air	H_2O	18,015
Karbon dioksida	CO_2	44,01

PENGOLAHAN DATA HDO

Menghitung Konversi

Konversi dihitung dengan menggunakan persamaan (1)

$$Konversi = 1 - \frac{Indeks\ Keasaman\ Akhir}{Indeks\ Keasaman\ Awal} \quad (1)$$

Tabel 9. Data nilai indeks keasaman dan konversi masing … masing kondisi operasi.

No	Perlakuan	Indeks Keasaman	Konversi
1	Asam Laurat	280,8	
2	400 C, 1 h	0,3	0,9989
3	340 C, 1 h	17,8	0,9366
4	340 C, 3 h	0,3	0,9989
5	280 C, 3 h	19,0	0,9323
6	280 C, 6 h	0,3	0,9989

PENGOLAHAN DATA HDO (2)

Mencari Orde Reaksi

Orde reaksi dicari dengan menggunakan cara tabulasi, yaitu dengan membandingkan nilai konstanta laju reaksi pada waktu reaksi yang berbeda dalam temperatur yang sama untuk masing masing orde.

Untuk mencari nilai konstanta laju reaksi deoksigenasi asam laurat (K) digunakan persamaan (2)

$$K = \frac{\ln(1-X_{LA})}{t} \text{ (orde 1)} \qquad (2)$$

Tabel 10. Hasil tabulasi nilai K pada berbagai orde reaksi

T (C)	T(jam)	K ($M^{0,5}jam^{-1}$)	K (jam^{-1})	K ($M^{-1}jam^{-1}$)
280	3	1,035	0,898	1,044
280	6	0,676	1,140	35,417
Nilai k rata rata (T = 280 C)		0,856	1,019	18,230
340	1	3,139	2,758	3,358
340	3	1,353	2,281	70,833
Nilai k rata rata (T = 340 C)		2,246	2,519	37,096

Diperoleh orde reaksi = 1

PENGOLAHAN DATA HDO (3)

Model persamaan reaksi

Karena orde reaksi = 1, maka model persamaan reaksi ditunjukkan dalam persamaan 3,4,5,6,7, dan 8

$$r_{LA} = \frac{dC_{LA}}{dt} = -(k_1 + k_2)C_{LA} \quad (3)$$

$$r_{DD} = \frac{dC_{DD}}{dt} = k_1 C_{LA} \quad (4)$$

$$r_{UD} = \frac{dC_{UD}}{dt} = k_2 C_{LA} \quad (5)$$

$$r_{H2} = \frac{dC_{H2}}{dt} = -(3k_1)C_{LA} \quad (6)$$

$$r_{H2O} = \frac{dC_{H2O}}{dt} = (2k_1)C_{LA} \quad (7)$$

$$r_{CO2} = \frac{dC_{CO2}}{dt} = k_2 C_{LA} \quad (8)$$

Keterangan subskrip :

LA	= Asam Laurat
DD	= Dodekana
UD	= Undekana
H2	= hydrogen
CO2	= Karbon dioksida
H2O	= Air

PENGOLAHAN DATA HDO (4)

Menghitung k_1 dan k_2

Konstanta laju reaksi HDO (k_1) dan konstanta laju reaksi DCO2 (k_2) dihitung dengan menggunakan persamaan (10) dan (11)

$$K = (k_1 + k_2) \quad (9)$$

$$k_1 = \frac{yield_{DD}}{yield_{UD} + yield_{DD}} \cdot K \quad (10)$$

$$k_2 = \frac{yield_{UD}}{yield_{UD} + yield_{DD}} \cdot K \quad (11)$$

Tabel 11. Data hasil perhitungan konstanta laju reaksi

T (ºC)	t (jam)	X_{LA}	Yield C12 (%)	Yield C11 (%)	K (jam^{-1})	k_1 (jam^{-1})	k_2 (jam^{-1})
400	1	0,9989	26,9	53,6	6,482	2,286	4,555
340	3	0,9989	35,2	61,5	2,519	0,915	1,604
280	6	0,9989	41,8	54,4	1,019	0,443	0,576

PENGOLAHAN DATA HDO (5)

Mencari Energi Aktivasi (Ea) dan konstanta Arrhenius

Energi aktivasi dan konstanta Arhenius dapat dicari dari hubungan konstanta laju reakis dengan temperatur dengan menggunakan persamaan 12 dan 13

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (12)$$

$$lnk = lnA_0 - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (13)$$

Dengan Ea adalah energi aktivasi (J/mol), A_0 adalah konstanta Arrhenius (s^{-1}), dan R adalah konstanta gas ideal. Dengan mengalurkan lnk terhadap 1/T, lalu regresi linear data, diperoleh persamaan 14 dan 15

$$y = mx + c \quad (14)$$

$$m = -\frac{Ea}{R}\ ; c = lnA_0 \quad (15)$$

Sehingga, nilai Konstanta Arrhenius dan energi aktivasi dapat diperoleh dengan persamaan 16 dan 17

$$A_0 = \exp(c) \quad (16)$$

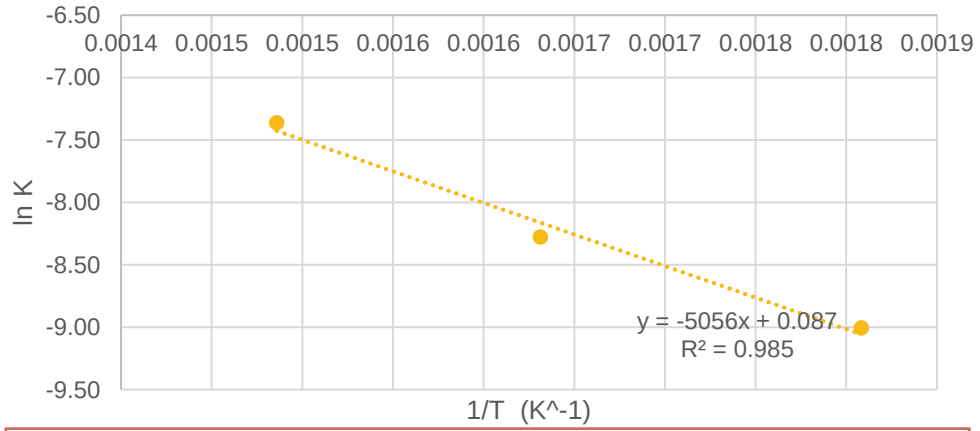
$$Ea = -(m \cdot R) \quad (17)$$

PENGOLAHAN DATA HDO (6)

Mencari Energi Aktivasi (Ea) dan konstanta Arrhenius (2)

Tabel 12. Data pengolahan untuk mencari Ea dan A_0

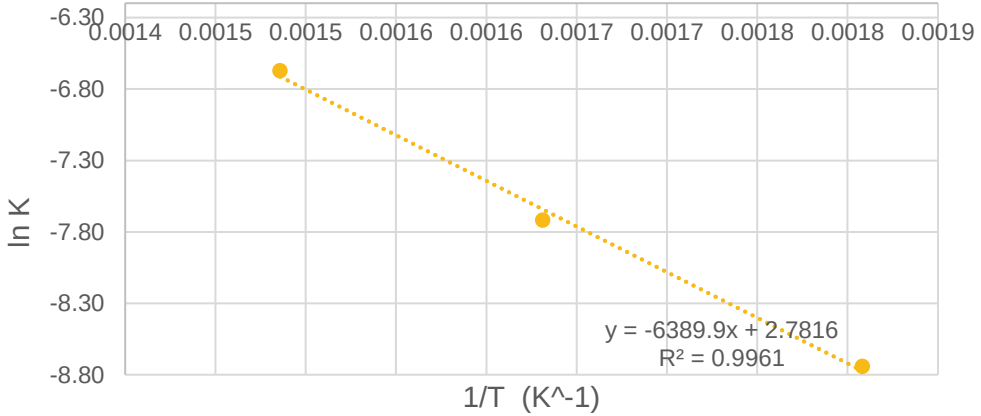
T (°C)	t (jam)	k_1		k_2	
		lnk	1/T x 10^3	lnk	1/T x 10^3
400	1	-7,36	1,49	-6,67	1,49
340	3	-8,28	1,63	-7,72	1,63
280	6	-9,00	1,81	-8,74	1,81



Gambar 7 grafik hubungan $\ln k_1$ terhadap 1/T

Tabel 13. Parameter kinetika reaksi HDO asam laurat

Parameter kinetika		Satuan	Nilai
k_1	A_1	s^{-1}	1,0909
	Ea_1	J/mol	42036
k_2	A_2	s^{-1}	16,145
	Ea_2	J/mol	53126



Gambar 8 grafik hubungan $\ln k_2$ terhadap 1/T

PERSAMAAN DI REAKTOR

Neraca Massa Reaktor

Neraca massa reactor ditunjukkan dengan persamaan 18-23

$$u\left(\frac{TP_0}{T_0P}\right)\frac{dC_{LA}}{dz} = -(k_1 + k_2)C_{LA} \quad (18)$$

$$u\left(\frac{TP_0}{T_0P}\right)\frac{dC_{DD}}{dz} = k_1C_{LA} \quad (19)$$

$$u\left(\frac{TP_0}{T_0P}\right)\frac{dC_{UD}}{dz} = k_2C_{LA} \quad (20)$$

$$u\left(\frac{TP_0}{T_0P}\right)\frac{dC_{H2}}{dz} = -(3k_1)C_{LA} \quad (21)$$

$$u\left(\frac{TP_0}{T_0P}\right)\frac{dC_{H2O}}{dz} = 2k_1C_{LA} \quad (22)$$

$$u\left(\frac{TP_0}{T_0P}\right)\frac{dC_{CO2}}{dz} = k_2C_{LA} \quad (23)$$

PERSAMAAN DI REAKTOR (2)

Neraca Energi Reaktor

Neraca energi reactor ditunjukkan dengan persamaan 24

$$\rho C_p u \left(\frac{T P_0}{T_0 P}\right) \frac{dT}{dz} = \sum (-\Delta H_{ri}) |r_i| \quad (24)$$

$$\rho = (C_{LA} \cdot Mr_{LA}) + (C_{H2} \cdot Mr_{H2}) + (C_{DD} \cdot Mr_{DD}) + (C_{UD} \cdot Mr_{UD}) + (C_{H2O} \cdot Mr_{H2O}) + (C_{CO2} \cdot Mr_{CO2}) \quad (25)$$

$$C_{total} = C_{LA} + C_{H2} + C_{DD} + C_{UD} + C_{H2O} + C_{CO2} \quad (26)$$

$$C_p = \left(\begin{array}{c} (C_{p,LA} \cdot C_{LA}/M\, r_{LA}) + (C_{p,H_2} \cdot C_{H2}/M\, r_{H2}) + (C_{p,DD} \cdot C_{DD}/M\, r_{DD}) + \\ (C_{p,UD} \cdot C_{UD}/M\, r_{UD}) + (C_{p,H2O} \cdot C_{H2O}/M\, r_{H2O}) + (C_{p,CO2} \cdot C_{CO2}/M\, r_{CO2}) \end{array} \right) / C_{total} \quad (27)$$

PERSAMAAN DI REAKTOR (3)

Keterangan

Keterangan :

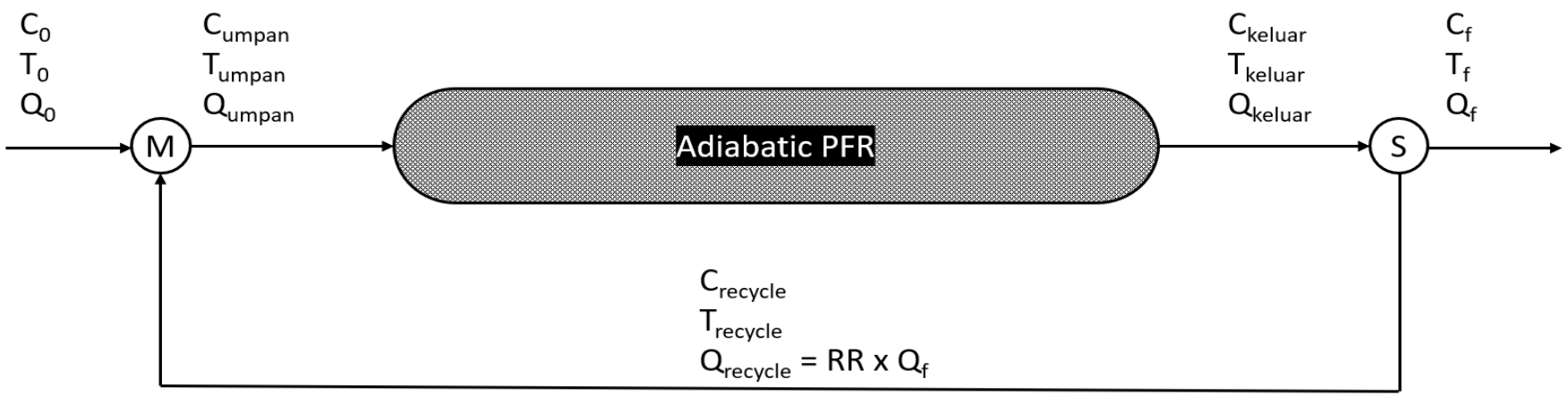
ρ = Massa jenis campuran senyawa di reaktor (kg/m^3)
C_p = Kapasitas panas (J/kg K)
u = Laju alir linear fluida dalam reaktor (m/s)
T_0 = Temperatur umpan masuk reaktor (K)
T = Temperatur reaktor pada posisi z (K)
P_0 = Tekanan umpan masuk reaktor (Pa)
P = Tekanan reaktor pada posisi z (Pa)
ΔH_{ri} = Perubahan entalpi reaksi i (J/mol)
r_i = Laju reaksi i (mol/L.s)

Keterangan subskrip :

LA = Asam Laurat
DD = Dodekana
UD = Undekana
H2 = hydrogen
CO2 = Karbon dioksida
H2O = Air

MODEL REAKTOR PIPA BERDAUR ULANG YANG BEROPERASI SECARA ADIABATIK

Model Reaktor



Gambar 9. Skema reactor pipa daur ulang adiabatik

Dengan RR adalah rasio daur ulang. Rasio umpan = Nm^3 H_2 / m^3 Asam Laurat. Dengan umpan awal (sebelum dicampur dengan aliran daur ulang) hanya mengandung gas hidrogen dan asam laurat.

PENULISAN PROGRAM PADA PYTHON

Masukkan scipy, numpy, dan matplotlib.pyplot

```
import numpy as np
from scipy.integrate import odeint
import matplotlib.pyplot as plt
```

Buat variable parameter kinetika, variable tetap, variable bebas dan data berat molekul

```
#konstanta
R = 8.314 # Konstanta gas ideal (J/mol K)
rhoLA = 880 #Massa jenis asam laurat (kg/m^3)

#Parameter kinetika
Aox = np.array([0.5887,8.696])#Nilai konstanta arrhenius (s^-1)
Eax = np.array([38887,49972]) #Nilai energi aktivasi (J/mol)

#variabel tetap
L = 3 #L = panjang reaktor (m)
Po = 3000000 #Tekanan awal (Pa)
Rasio = 150 #rasio h2/umpan (Nm3/m^3)

#variabel bebas
To = 350+273 #Temperatur awal masuk reaktor (K)
tpfr = 1 #waktu tinggal di reaktor (jam)
RR = 4 #Rasio Recycle

#Data berat molekul (kg/kmol)
MrLA = 200.321
MrDD = 184.322
MrUD = 170.295
MrH2 = 2
MrH2O = 18.015
MrCO2 = 44.01
```

PENULISAN PROGRAM PADA PYTHON (2)

Buat fungsi konstanta laju reaksi (fungsi temperatur dari Ea dan A_0)

```
def k(T,Ea,Ao) :
    #T dalam Kelvin
    K = Ao*np.exp(-Ea/(R*T))
    return (K)
```

Buat fungsi dengan variabel inputnya konsentrasi atau temperatur dan panjang reaktor. Didalam fungsinya terdapat penentuan variabel integrasi, perhitungan nilai k, Cp, ΔH_f, β, laju alir linear, persamaan diferensial neraca massa dan persamaan diferensial neraca energi

```
def r(C,z):

    #penentuan variabel integrasi
    CLA = C[0]
    CDD = C[1]
    CUD = C[2]
    CH2 = C[3]
    CH2O = C[4]
    CCO2 = C[5]
    T = C[6]

    #perhitungan nilai k (s^-1)
    k1 = k(T,Eax[0],Aox[0])
    k2 = k(T,Eax[1],Aox[1])
```

PENULISAN PROGRAM PADA PYTHON (3)

Buat fungsi dengan variabel inputnya konsentrasi atau temperatur dan panjang reaktor. Didalam fungsinya terdapat penentuan variabel integrasi, perhitungan nilai k, Cp, ΔH_f, β, laju alir linear, persamaan diferensial neraca massa dan persamaan diferensial neraca energi

```
#perhitungan Cp #J/mol K
CpLA = (-4.295)+(1.2373*T)+((-8.2209e-4)*T**2)\
        +((2.768e-7)*T**3)+((-3.8871e-11)*T**4)
CpDD = (71.498)+(0.72559*T)+((1.1553e-4)*T**2)\
        +((-4.12e-7)*T**3)+((1.4141e-10)*T**4)
CpUD = (125.21)+(0.31401*T)+((7.9137e-4)*T**2)\
        +((-9.141e-7)*T**3)+((2.7568e-10)*T**4)
CpH2 = ((3.249)+((0.422e-3)*T)+((0.083e5)*T**(-2)))*R
CpH2O = ((3.47)+((1.45e-3)*T)+((0.121e5)*T**(-2)))*R
CpCO2 = ((5.457)+((1.045e-3)*T)+((-1.157e5)*T**(-2)))*R

#perhitungan dHf #J/mol
dHfLA = ((-582.24)+(-0.23113*T)+((1.2546e-4)*T**2))*1000
dHfDD = ((-225.66)+(-0.25979*T)+((1.3823e-4)*T**2))*1000
dHfUD = ((-208.56)+(-0.24686*T)+((1.3203e-4)*T**2))*1000
dHfH2 = 0+((3.249*(T-298))+(((0.422e-3)/2)*(T**2-298**2))\
        +(-(0.083e5)*((1/T)-(1/298)))*R)
dHfH2O = -241818+((3.47*(T-298))+(((1.45e-3)/2)*(T**2-298**2))\
        +(-(0.121e5)*((1/T)-(1/298)))*R)
dHfCO2 = -393509+((5.457*(T-298))+(((1.045e-3)/2)*(T**2-298**2))\
        +((1.157e5)*((1/T)-(1/298)))*R)

#perhitungan variabel beta dan laju alir linear
beta = T/To
u = L/(tpfr*3600) #laju alir linear (m/s)

#persamaan diferensial neraca massa
dCLAdz = -(k1+k2)*CLA/(beta*u)
dCDDdz = k1*CLA/(beta*u)
dCUDdz = k2*CLA/(beta*u)
dCH2dz = -(3*k1)*CLA/(beta*u)
dCH2Odz = (2*k1)*CLA/(beta*u)
dCCO2dz = k2*CLA/(beta*u)

Ctot = CLA+CDD+CUD+CH2+CH2O+CCO2 #mol/L
rho = ((CLA*MrLA)+(CDD*MrDD)+(CUD*MrUD)+(CH2*MrH2)\
        +(CH2O*MrH2O)+(CCO2*MrCO2)) #kg/m^3
Cp = ((CpLA*CLA/MrLA)+(CpDD*CDD/MrDD)+(CpUD*CUD/MrUD)+(CpH2*CH2/MrH2)\
      +(CpH2O*CH2O/MrH2O)+(CpCO2*CCO2/MrCO2))*1000/Ctot #J/kg K
dHHDO = ((dHfDD+(2*dHfH2O))-((3*dHfH2)+dHfLA)) #J/mol
dHDCO2 = ((dHfDD+dHfCO2)-(dHfLA)) #J/mol

#Persamaan diferensial neraca energi
dTdz = ((-dHHDO*k1*CLA)+(-dHDCO2*k2*CLA))*1000/(rho*Cp*u*beta)

return (dCLAdz,dCDDdz,dCUDdz,dCH2dz,dCH2Odz,dCCO2dz,dTdz)
```

PENULISAN PROGRAM PADA PYTHON (4)

Perhitungan konsentrasi umpan masuk reaktor (campuran aliran umpan dan produk daur ulang

```
#Konsentrasi umpan
CLAo = ((1*rhoLA/MrLA)*((Po/(R*To))/1000))/((Rasio*101325/\
        (1000*R*293))+(1*rhoLA/MrLA))#mol/L
CH2o = (Rasio*101325/(1000*R*293))*((Po/(R*To))/1000)/\
       ((Rasio*101325/(1000*R*293))+(1*rhoLA/MrLA))#mol/L

#konstanta parameter kinetika masuk reaktor
k1x = k(To,Eax[0],Aox[0])
k2x = k(To,Eax[1],Aox[1])

#Konsentrasi umpan masuk reaktor
#dengan asumsi konversi asam laurat di reaktor adalah 100%
CLAox = CLAo*(1/(RR+1))
CDDox = ((k1x*CLAo)/(k1x+k2x))*(RR/(RR+1))
CUDox = ((k2x*CLAo)/(k1x+k2x))*(RR/(RR+1))
CH2ox = CH2o
CH2Oox = 0
CCO2ox = 0
```

Pembuatan sintaks untuk integrasi persamaan diferensial dengan odeint

```
#syntax untuk integrasi
#buat array rentang integrasi
zspan = 100 #jumlah rentang integrasi
z = np.linspace(0,L,zspan)
#konsentrasi awal masuk reaktor
Co = np.array([CLAox,CDDox,CUDox,CH2ox,CH2Oox,CCO2ox,To])
#Integrasi di dalam reaktor (konsentrasi dan temperatur)
C = odeint(r,Co,z)
```

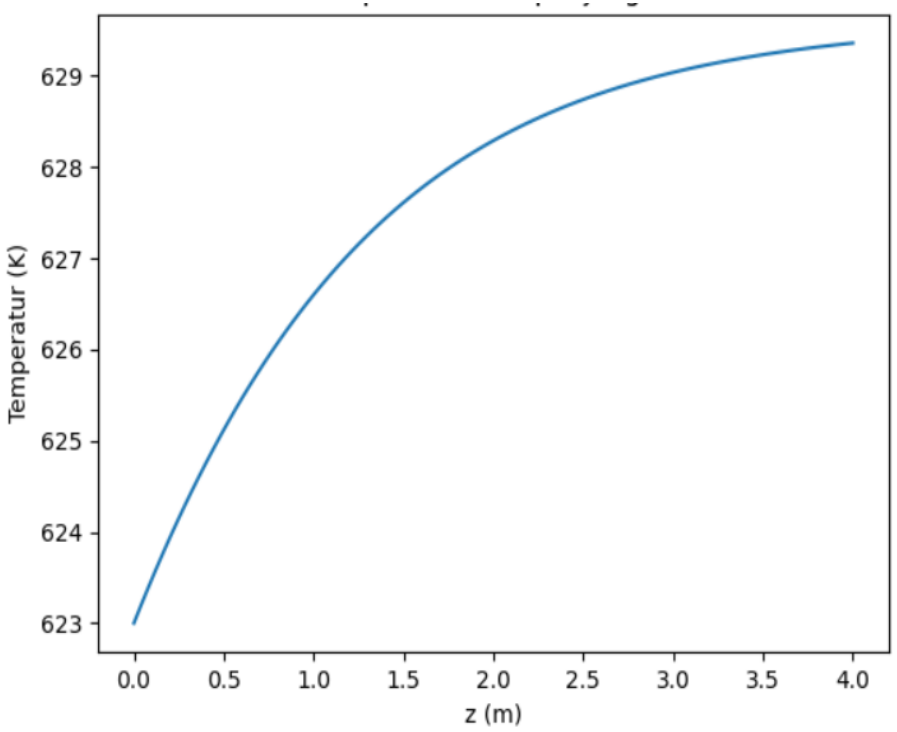
PENULISAN PROGRAM PADA PYTHON (4)

Plotting profil temperatur, selektivitas, konversi, dan konsentrasi reaktan dan produk di sepanjang reaktor

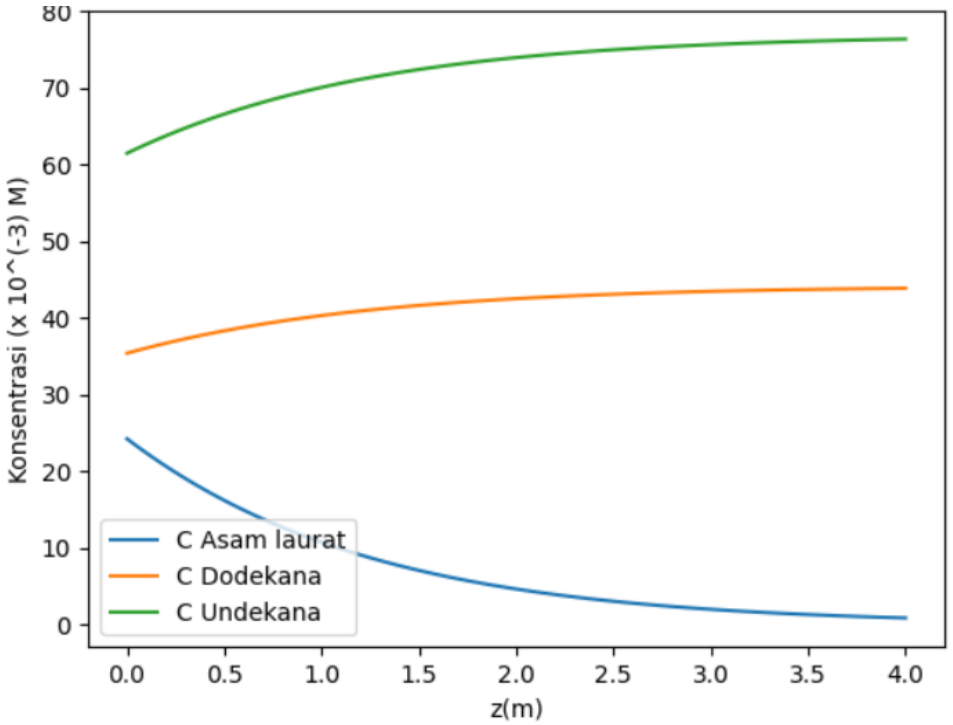
```
#plot temperatur di sepanjang reaktor
plt.plot(z,C[:,6])
plt.xlabel('z (m)')
plt.ylabel('Temperatur (K)')
plt.title('Profil Temperatur di Sepanjang Reaktor')
plt.show()

#Plot konsentrasi asam laurat, dodekana dan undekana di sepanjang reaktor
ulang = 3
for i in range (ulang):
    plt.plot(z,10**3*(C[:,i]))

plt.xlabel('z(m)')
plt.ylabel('Konsentrasi (x 10^(-3) M)')
plt.legend(['C Asam laurat','C Dodekana','C Undekana'])
plt.title('Profil Konsentrasi di Sepanjang Reaktor')
plt.show()

#Plot Konversi Asam Laurat di sepanjang reaktor
KonvLA = np.zeros(zspan-1)
for i in range (zspan-1):
    KonvLA[i] = -(C[i+1,0]-C[0,0])*100/C[0,0]

plt.plot(z[0:(zspan-1)],KonvLA)
plt.xlabel('z (m)')
plt.ylabel('% Konversi Asam Laurat')
plt.title('Profil % Konversi Asam Laurat di Sepanjang Reaktor')
plt.show()

#Plot selektivitas HDO di sepanjang reaktor
SHDO = np.zeros(zspan-1)
for i in range (zspan-1):
    SHDO[i] = -(C[i+1,1]-C[0,1])*100/(C[i+1,0]-C[0,0])

plt.plot(z[0:(zspan-1)],SHDO)
plt.xlabel('z (m)')
plt.ylabel('% Selektivitas HDO')
plt.title('Profil % Selektivitas HDO di Sepanjang Reaktor')
plt.show()
```

CONTOH HASIL SIMULASI

Dengan temperatur umpan masuk reaktor = 623 K, rasio H2/umpan = 150 (Nm^3 H_2/m^3 Asam Laurat), Tekanan = 30 bar, Rasio Recycle = 4, LHSV= 1 jam^{-1}, panjang reaktor = 4m, Volume reaktor = 20 m^3.

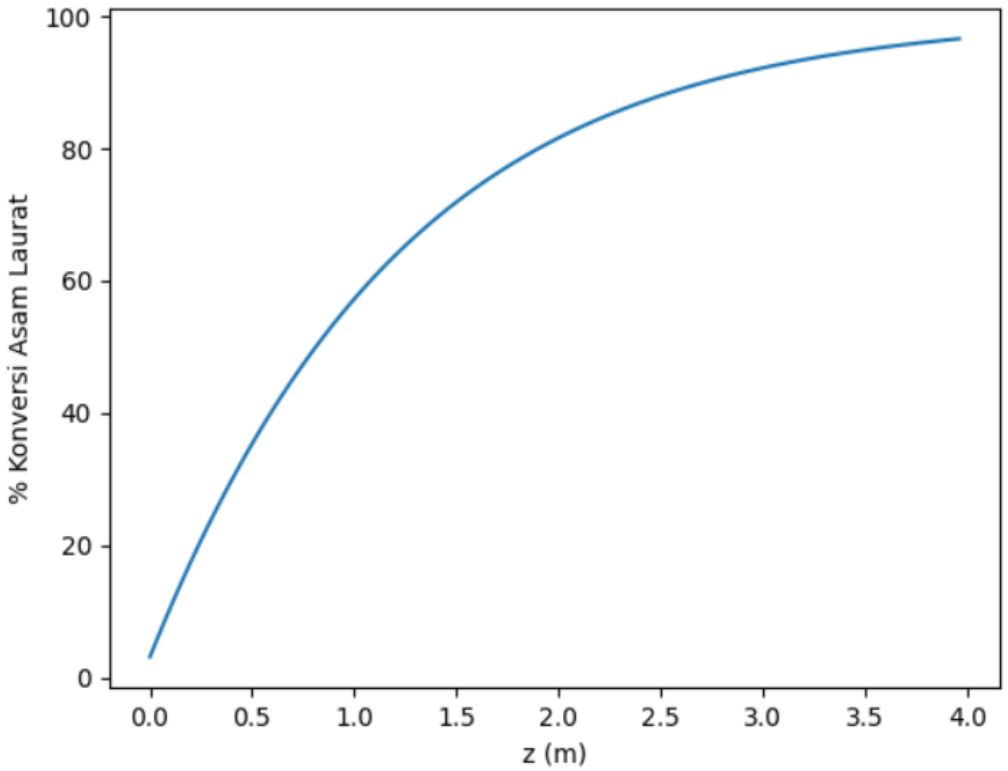


Gambar 10. Profil temperatur di sepanjang reaktor

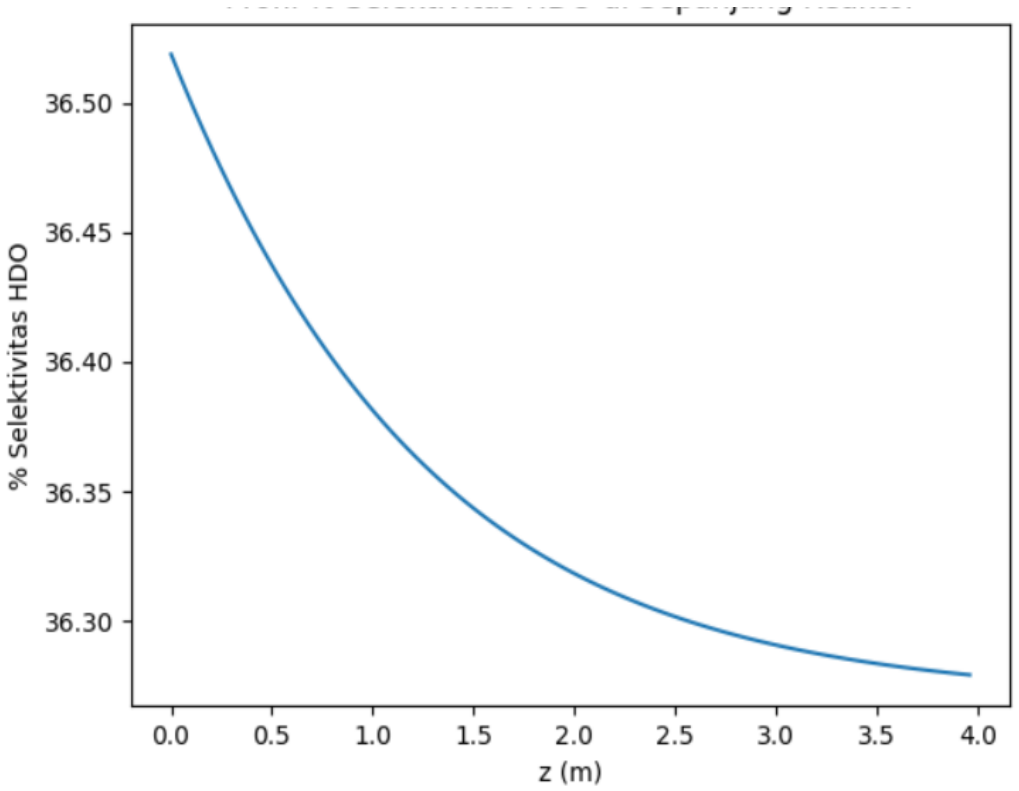


Gambar 11. Profil konsentrasi di sepanjang reaktor

CONTOH HASIL SIMULASI (2)



Gambar 12. Profil % konversi asam laurat di sepanjang reaktor



Gambar 13. profil selektivitas HDO di sepanjang reaktor

VALIDASI MODEL

Model reaksi beserta data kinetika yang telah dibuat dibandingkan dengan nilai konversi dan distribusi produk pada jurnal referensi sesuai dengan kondisi operasi.

LAIN LAIN

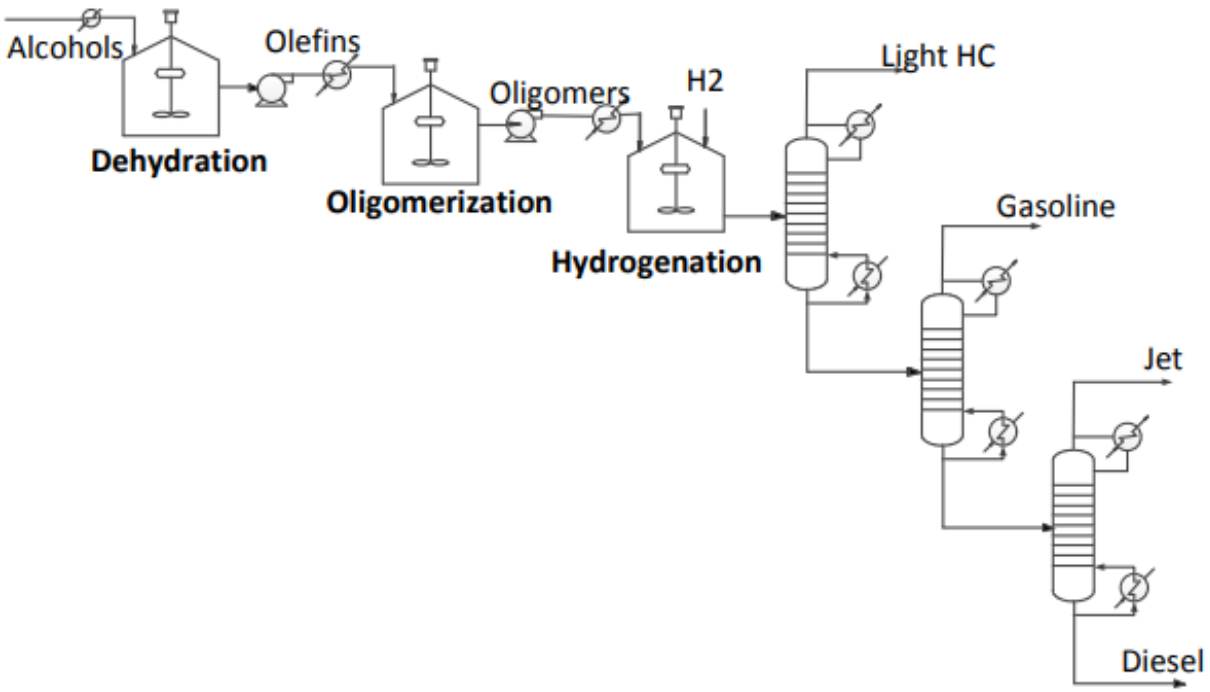
KEROSIN VS AVTUR

Perbedaan avtur dengan kerosin :
Avtur lebih murni (refined) dibanding kerosin, lebih banyak syarat spesifikasi yang harus dipenuhi seperti titik beku, flash point, viskositas, kandungan sulfur, dan energi spesifik. Beberapa jenis avtur memiliki additives agar terbakar lebih sempurna, bersih dan efisien serta untuk mencegah terbentuknya es dan korosi.

RUTE PRODUKSI BIOAVTUR

ATJ (*Alcohol to Jet*)

Produksi jet fuel dari alcohol melalui proses dehidrasi, oligomerisasi, hidrogenasi dan fraksionasi.



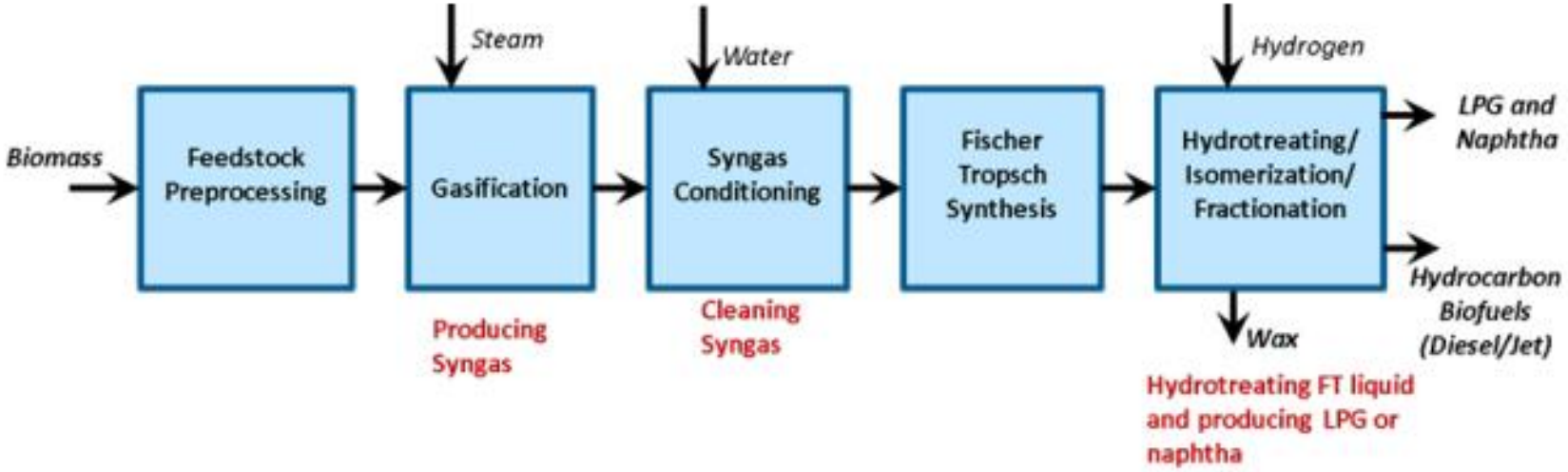
Gambar 14. Proses *Alcohol to Jet*[1]

[1] Wang, W. C., dan Tao, L. (2016): Bio-jet fuel conversion technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **53**, 801–822..

RUTE PRODUKSI BIOAVTUR

FT (*Fischer-Tropsch*)

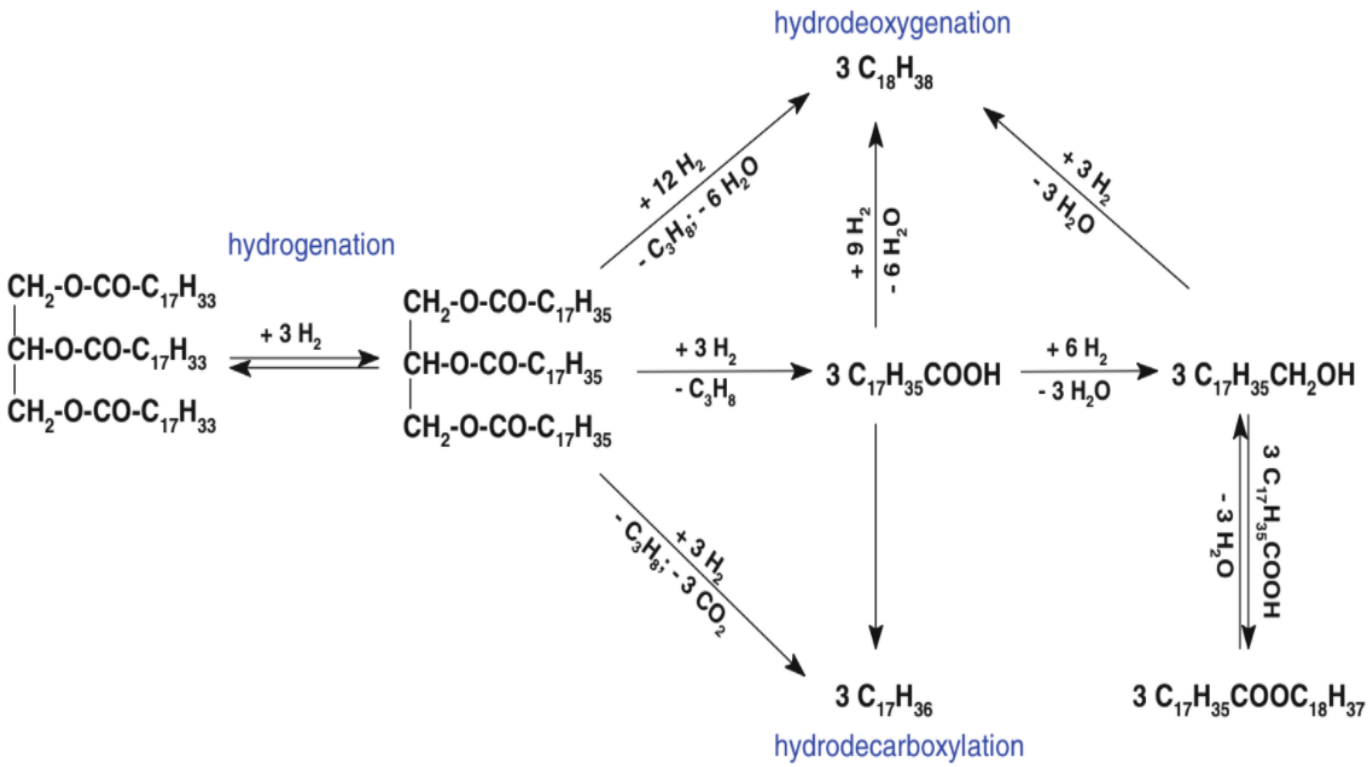
Proses produksi hidrokarbon dari syngas



Gambar 15. Proses FT *biomass to liquid*[1]

[1] Wang, W. C., dan Tao, L. (2016): Bio-jet fuel conversion technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **53**, 801–822..

MEKANISME HDO

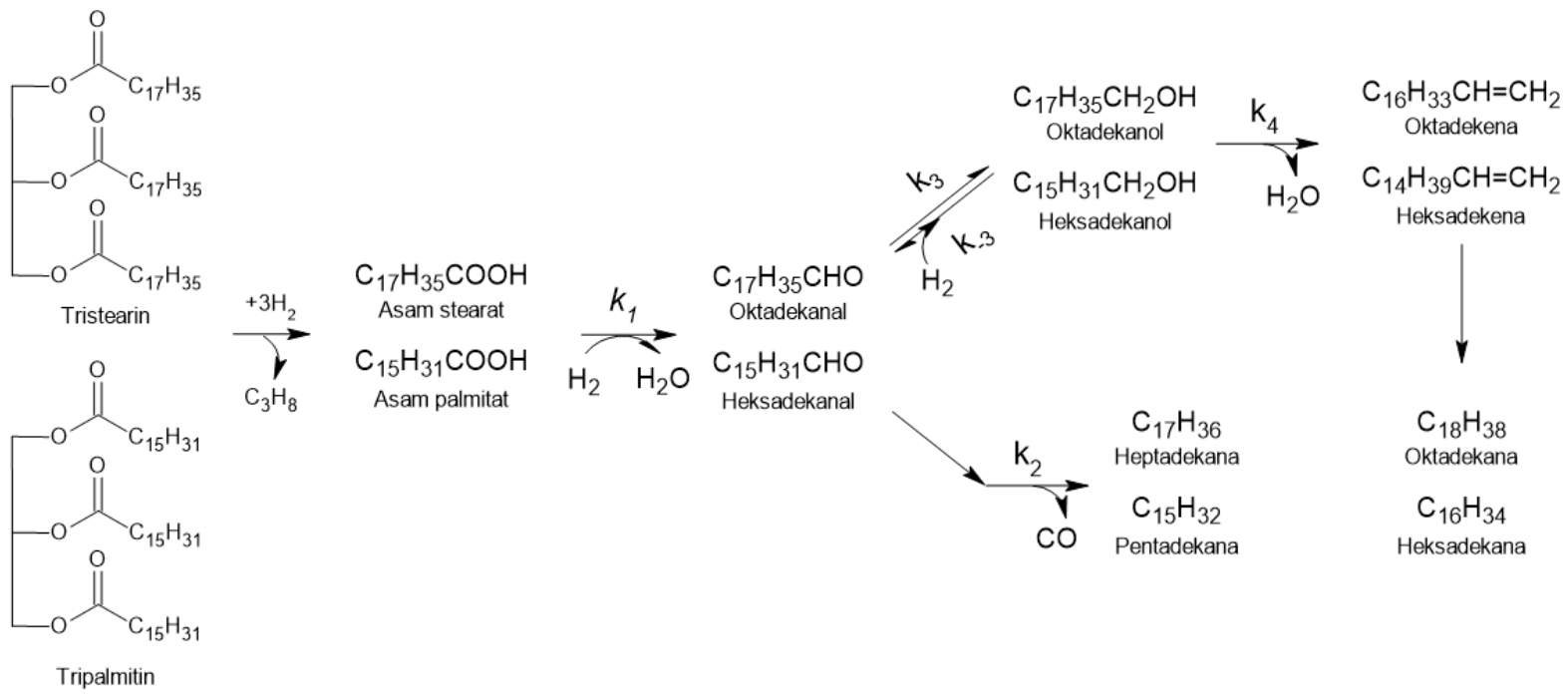


Gambar 16. Skema reaksi hidrodeoksigenasi *refined rapeseed oil*

Fatty alcohol akan bereaksi dengan *fatty acid* membentuk *fatty ester* atau bereaksi dengan hydrogen melalui rute HDO. *Fatty ester* sebagai senyawa intermediet yang akan melalui rute HDO. Semakin banyak *fatty ester* yang terbentuk, selektivitas alkana rantai genap akan semakin tinggi dibanding semakin banyak *fatty acid* yang terbentuk.

[1] Bejblova dan Kubic. (2010). DOI : https://doi.org/10.1007/s11244-009-9421-z

MEKANISME HDO (2)

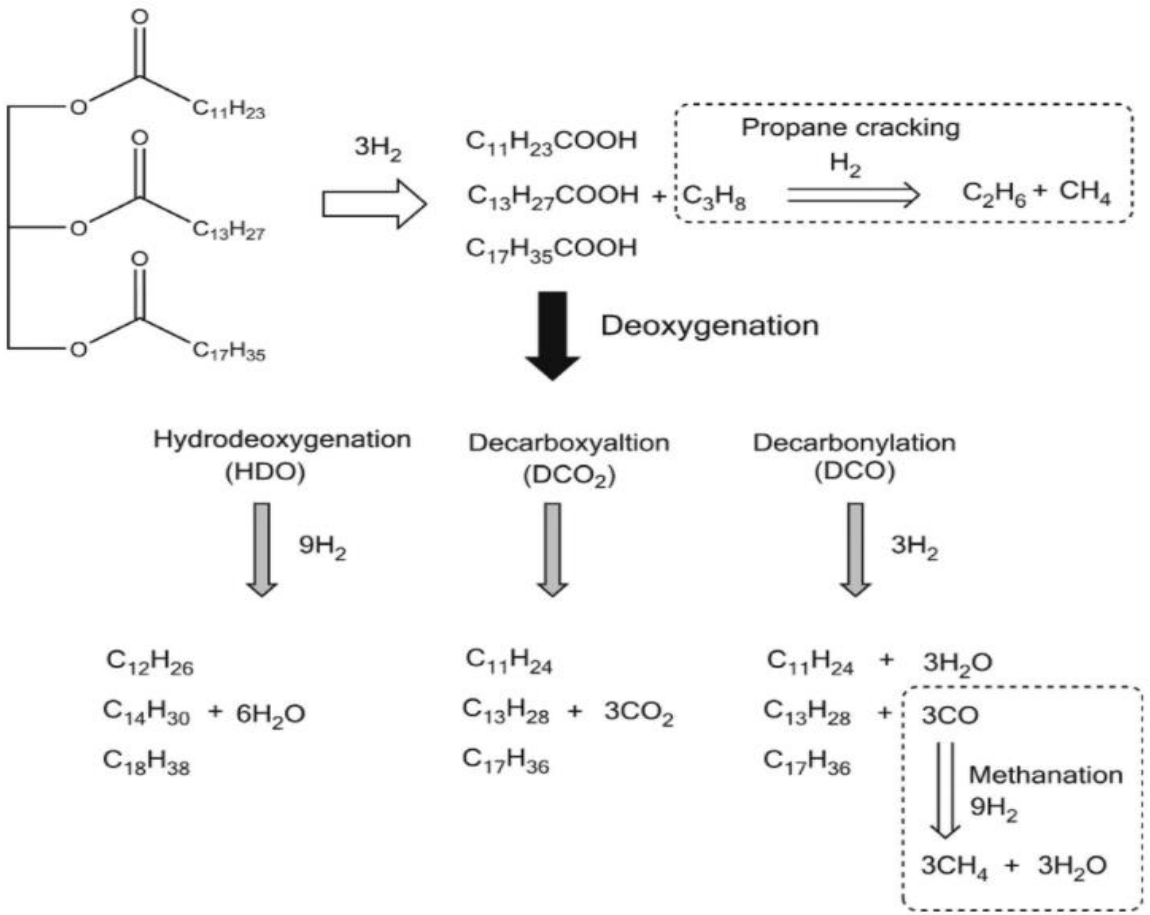


Gambar 17. Skema reaksi hidrodeoksigenasi tripalmitin dan tristearin

Terjadi konversi trigliserida membentuk asam lemaknya. Kemudian, asam lemak akan tereduksi oleh hidrogen menjadi aldehid. Pada jalur dekarbonilasi, aldehid terkonversi menjadi heptadekana dan pentadekana, serta CO sebagai *by-product*. Pada jalur hidrodeoksigenasi, aldehid tereduksi oleh hidrogen membentuk alkohol dilanjutkan dengan dehidrasi menjadi olefin dan berakhir dengan hidrogenasi membentuk senyawa oktadekana dan heksadekana.

[1] Yenumala dkk. (2016). *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **120**(1), 109–128.

MEKANISME HDO (3)



Gambar 18. Skema reaksi deoksigenasi minyak inti kelapa sawit[1]

Itthibenchapong dkk (2017) melakukan deoksigenasi PKO dengan menggunakan katalis $NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ rasio Ni/NiMo = 0,33. . Propana akan mengalami cracking menjadi etana dan metana dengan adanya gas hidrogen dan pada temperatur tinggi (> 330 C). Gas CO dapat mengalami reaksi metanasi dengan adanya gas hidrogen menjadi metana dan uap air terutama pada tekanan hidrogen tinggi (> 50 bar)

[1] Itthibenchapong dkk. (2017) : *Energy Conversion and Management*, **134**, 188–196..

KATALIS HDO

$CoMo/Al_2O_3$ dan **$NiMo/Al_2O_3$** disulfidasi adalah katalis yang banyak digunakan untuk HDO

(Toba dkk, 2011)

Katalis **CoMo** menghasilkan produk **olefin** karena aktivitas **hidrogenasi** yang lebih **rendah**

(Toba dkk, 2011)

Katalis **NiW** lebih menyukai jalur **DCO** dan **DCO2**

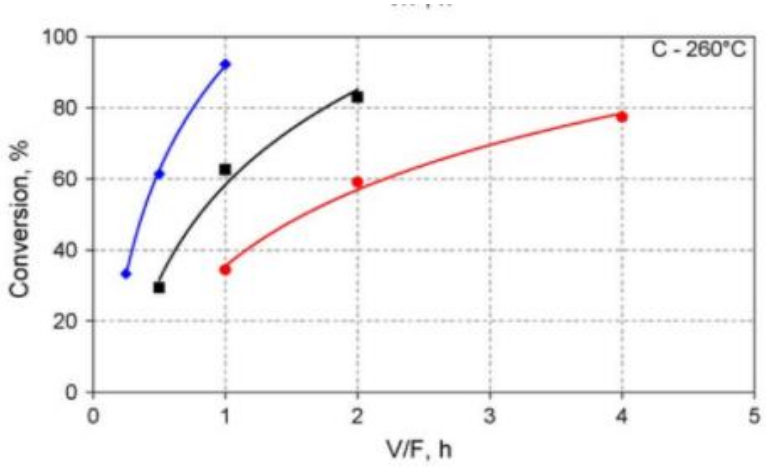
(Zhang dkk, 2014)

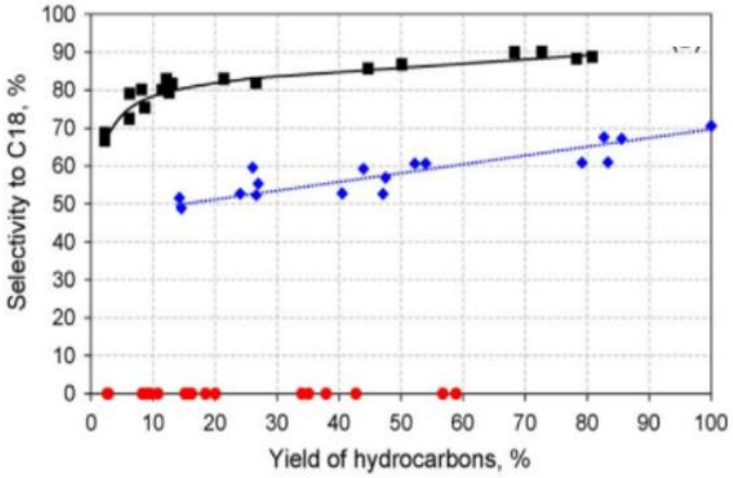
Katalis **tidak berpenyangga =>** selektivitas HDO ↓

(Jenistova dkk, 2017)

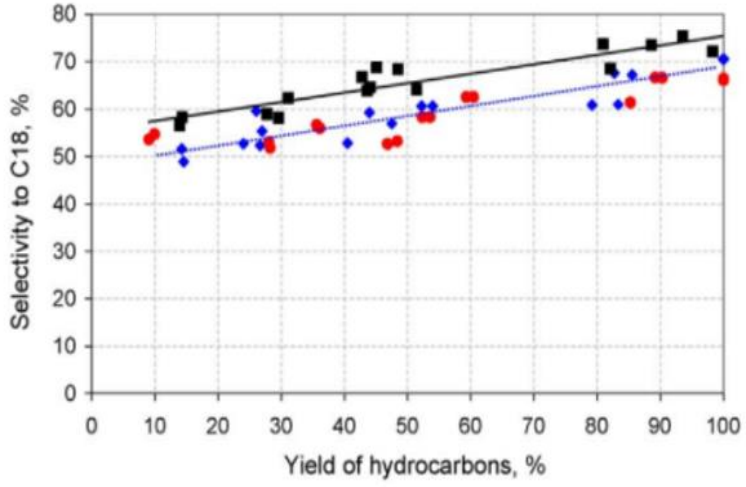
Deaktivasi katalis HDO disebabkan oleh :
1. **Kenaikan T** (reaksi HDO) (Ancheyta, 2016)
2. **Tekanan uap air** (produk samping HDO) (Laurent dan Delmon, 1994)
3. **Penutupan pori** oleh deposit **karbon**

KATALIS HDO (2)





(a)



(b)

Gambar 19. Konversi TG pada katalis NiMo dengan Ni/Ni+Mo = 0,3 (biru), Mo (hitam), dan Ni (merah). T = 260 °C, P = 3,5 MPa (Kubic dan Kaluza, 2010).

Gambar 20. Selektivitas n-oktadekana (HDO) terhadap yield hidrokarbon pada katalis (a) NiMo dengan Ni/Ni+Mo = 0,3 (biru), Mo (hitam), dan Ni (merah). T = 260 -280 °C, P = 3,5 MPa, V/F = 0,25 – 4 h ; (b) NiMo dengan Ni/Ni+Mo = 0,2 (hitam), 0,3 (biru), dan 0,4 (merah). T = 260 – 280 °C, P = 3,5 MPa, V/F = 0,25 – 1 h (Kubic dan Kaluza, 2010)

Konversi TG NiMo>Mo>Ni. Selektivitas HDO pada Mo>NiMo>Ni. (Kubic dan Kaluza, 2010)

Rasio Ni/Ni+Mo = 0,2 memberikan selektivitas maksimal (Burimsitthigul dkk, 2021)

KATALIS HDO (3)

Reaksi NiMo sulfida

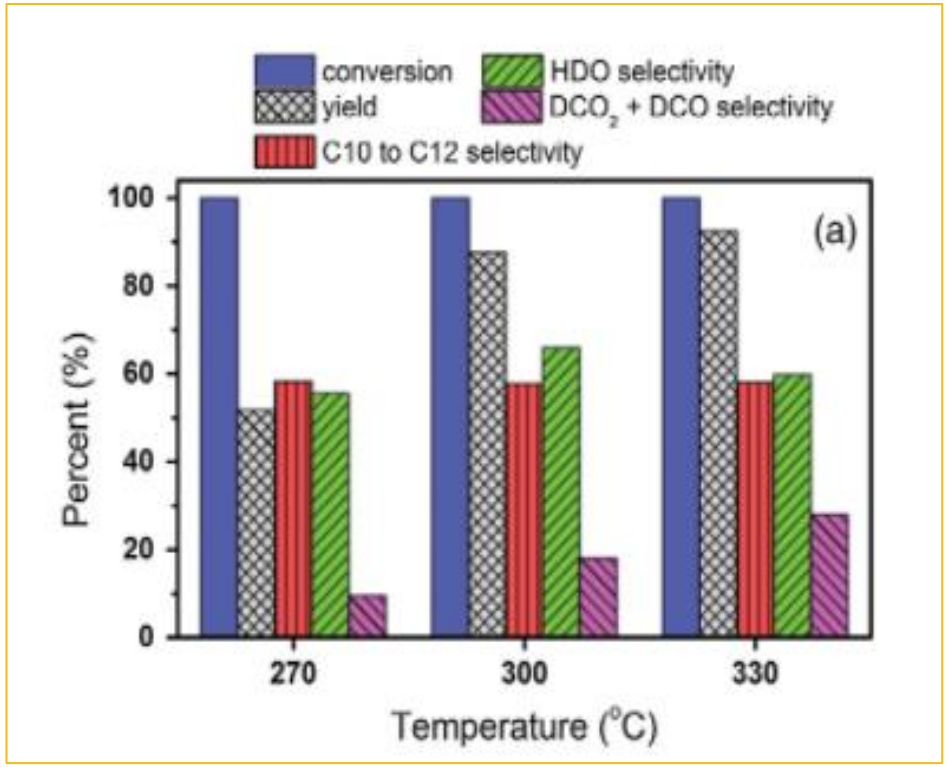
$$2(NH_4)_2MoS_4 + Ni(NO_3)_2 \rightarrow (NH_4)_2\{Ni(MoS_4)_2\} + 2NH_4NO_3 \quad (1)$$

$$Ni(MoS_4)_2 + H_2 \rightarrow Ni(MoS_3)_2 + H_2S \quad (2)$$

$$Ni(MoS_3)_2 + H_2 \rightarrow Ni(MoS_2)_2 + H_2S \quad (3)$$

EFEK KONDISI OPERASI

Temperatur



Gambar 21 Efek temperatur terhadap DO PKO pada P = 50 bar dan LHSV = 1 jam^{-1} dengan katalis $NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$[2]

Pada temperatur yang tinggi (400 °C) perolehan produk *cracking* akan meningkat[1]

Selektivitas HDO menurun pada temperatur tinggi (330 °C)[2]

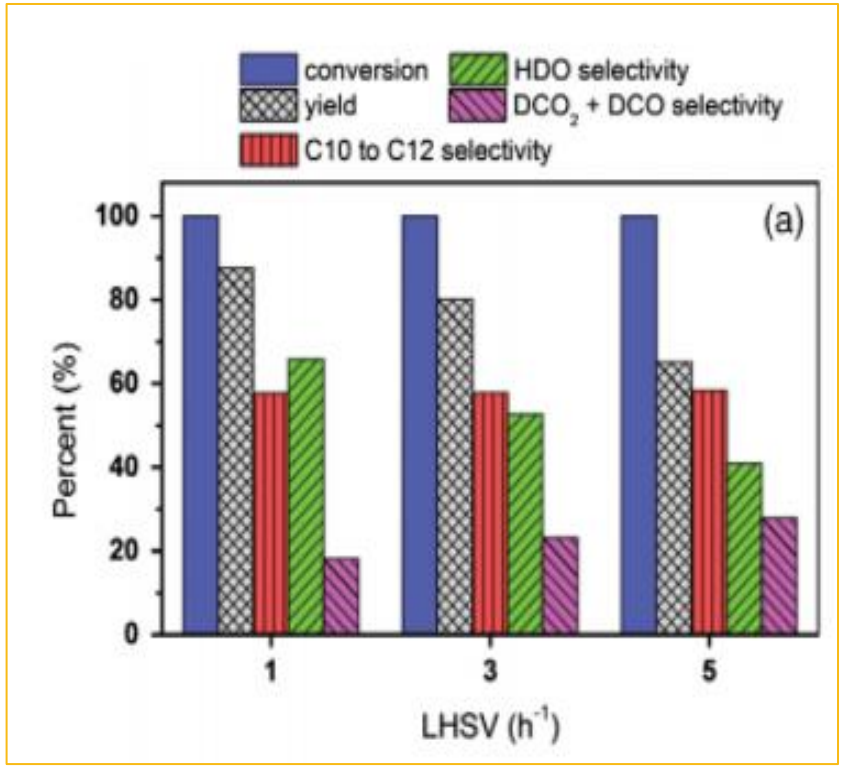
Semakin tinggi temperatur, konversi asam lemak akan semakin meningkat[1]

Temperatur memengaruhi laju deaktivasi katalis[3]

[1] Brandao dkk . (2020). DOI : https://doi.org/10.1007/s13399-020-01046-9
[2] Itthibenchapong dkk. (2017) : *Energy Conversion and Management*, **134**, 188–196..
[3] Khan dkk. (2019) : *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **140**(January), 1–24.

EFEK KONDISI OPERASI (2)

LHSV



Gambar 22 Efek LHSV terhadap DO PKO pada T = 300 °C dan P = 50 bar dengan katalis $NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$[2]

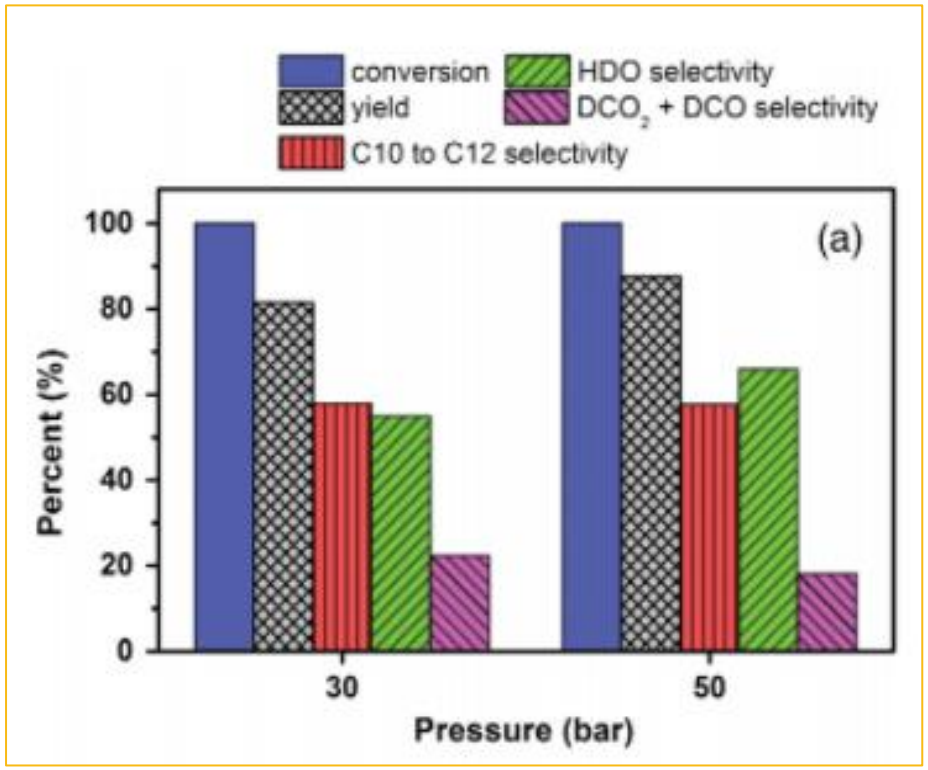
Semakin kecil LHSV, semakin besar produk cracking[1]

Semakin besar LHSV, semakin kecil selektivitas HDO[2]

[1] Anand dkk (2016) : *Applied Catalysis A: General*, **516**, 144–152.
[2] Itthibenchapong dkk. (2017) : *Energy Conversion and Management*, **134**, 188–196.

EFEK KONDISI OPERASI (3)

Tekanan



Gambar 23 Efek tekanan terhadap DO PKO pada T = dan LHSV = 1 jam^{-1} dengan katalis $NiMoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$[2]

Semakin tinggi tekanan hidrogen semakin tinggi selektivitas HDO[1],[2]

Semakin tinggi tekanan hidrogen reaksi metanasi gas CO menjadi metana semakin meningkat[2]

[1] Kimura dkk. (2013) : *Applied Catalysis A: General*, **471**, 28–38.
[2] Itthibenchapong dkk. (2017) : *Energy Conversion and Management*, **134**, 188–196..

STATE OF THE ART

Tabel 14. Rangkuman HDO dengan umpan minyak nabati

Umpan	Katalis	Kondisi	Produk	Penjelasan	Referensi
Refined Rapeseed Oil	MoO_3/CoO/MCM-41	Jumlah katalis = 8 g. T = 300 – 320 ^oC. P = 2-11 MPa. WHSV = 1-4 h^{-1} . H_2 : minyak = 50.	n-alkana (C15 – C18) sedikit iso alkana	rasio C18/C17 berkurang seiring peningkatan WHSV. Semakin besar WHSV semakin kecil selektivitas terhadap hidrokarbon.	(Bejblova dan Kubic, 2010)
Rapeseed Oil	Mo/Al_2O_3, Ni/ Al_2O_3, 0,3NiMo/ Al_2O_3,	Reaktor unggun tetap. T = 260 – 280 ^oC. WHSV = 0,25 – 4 h-1. H2 : minyak = 50. P = 3,5 MPa.	n-C15 – n-C18	Efek katalis: urutan katalis yang memberikan konversi tinggi ke rendah adalah NiMo>Mo>Ni.. Ni lebih menyukai rute DCO_2 sedangkan Mo lebih menyukai rute HDO.	(Kubic dan Kaluza, 2010)
Waste Vegetable Oil	NiMo/Al_2O_3, CoMo/ Al_2O_3, dan NiW/ Al_2O_3	Reaktor kontinu. P = 5 MPa H_2. T = 350 ^oC. t = 3 jam. WHSV = 2,8 h^{-1}	n-alkana	CoMo membentuk olefin. NiW menempuh jalur DCO2 dan DCO dibanding HDO.	(Toba dkk., 2011)
Minyak jarak	CoMo/MTS CoMo/Al_2O_3	P = 80 bar. T = 300 – 425 ^oC. LHSV = 2 – 12 h^{-1} .	C15 – C18	Pada temperatur yang lebih rendah (320 ^oC) dan space-velocity yang lebih besar akan menyebabkan terjadinya oligomerisasi	(Sharma dkk., 2012)
Minyak kelapa	NiMo/ γ-Al_2O_3	Menggunakan reaktor unggun tetap aliran kontinu dengan diameter dalam 8 mm. Katalis 1Ml. P = 0,4 – 0,8 MPa, T = 350 C. LHSV = 1-20 h^{-1}	n-alkana C8-C16	EfeSemakin lama waktu reaksi semakin besar konversi (konversi saat 1 jam = 96,9%). Yield C1-C3 meningkat seiring meningkatnya waktu reaksi karena hidrogenasi CO dan CO_2 ke metana.	Kimura dkk. (2013)
Waste Cooking Oil	CoMoS	Dalam reactor partaian. T = 375 ^oC. Katalis : minyak = 1:200. Jumlah katalis = 0,6 g. P = 1300 psi. WHSV = 2,8 h^{-1}	C15 – C18	Terdapat data kinetik berupa nilai k. Katalis yang tidak berpenyangga memberikan rasio C18/C17 yang lebih rendah.	(Zhang dkk., 2014)
Minyak inti kelapa sawit	$NiMoS_2$/γ-Al_2O_3 Ni/NiMo = 0,33	P = 30-50 bar, T = 270 – 330 C, LHSV = 1-5 h^{-1}, H_2/Minyak = 1000 (Ncm^3/cm^3) pada trickle-bed reaktor	nC11 – nC18	Kondisi optimal adalah P = 50 bar, T = 330 ^oC, LHSV = 1h^{-1}, rasio H_2/minyak = 1000 N(cm^3/cm^3) yang menghasilkan konversi 92%, selektivitas HDO = 60%.	(Itthibenchapong dkk., 2017)

STATE OF THE ART (2)

Tabel 15. Rangkuman HDO dengan umpan asam lemak atau trigliserida

Umpan	Katalis	Kondisi	Produk	Penjelasan	Referensi
Asam stearat	Ni/γ-Al_2O_3, Ni/SiO_2, Ni/HZSM-5	P=12 – 14,5 bar. T = 533 – 563 K . Waktu = 360 menit. Kecepatan pengadukan =1200 rpm	n-C15 – n-C18	n-heptadekana merupakan produk dominan. Reaksi dekarbonilasi lebih cepat daripada reaksi HDO. Data kinetik berupa konstanta laju reaksi, konstanta Arrhenius dan energi aktivasi	(Kumar dkk., 2014)
Asam oleat	FMoOX/Zeol	P= 20 bar. T = 320 – 380 ^oC. Jumlah katalis = 10 – 30 mg. Waktu = 120 mnt	n-oktadekana i-oktadekana	Temperatur terbaik adalah 360 ^oC, dengan waktu terbaik 60 menit. Terdapat data kinetik berupa Ea dan A.	(Ayodele dkk., 2015)
Trigliserida yang terdiri atas Tripalmitin & tristearin (1:2)	γ-Al_2O_3 supported Ni (15NiAl)	P = 30 bar. T = 553 – 633 K. Katalis digunakan 5-20 w/w%. Waktu reaksi = 360 menit. Kecepatan pengadukan = 1200 rpm	n-C15 – n-C18	TG terkonversi ke FAs dalam waktu yang sangat cepat (~ 0 menit). Reaksi dekarbonilasi lebih dominan dari reaksi deokssigenasi. Data kinetik berupa konsatanta laju reaksi, konstanta Arrhenius dan energi aktivasi	(Yenumala dkk., 2016)
Asam stearat	5 wt% Ni-γ-Al_2O_3 5 wt% Ni/SiO_2 5 wt% Pd/C	P = 7 – 50 bar. T = 300 ^oC. Kecepatan pengadukan = 1200 rpm. Waktu reaksi = 6 jam.	n-heptadekana n-oktadekana	Tekanan 30 bar memberikan konversi dan yield C17 terbesar (pada katalis 5 wt% Ni-γ-Al_2O_3) yaitu 99% dan 96%. Selektivitas C18OH dan C17 saat 50% konversi pada tekanan 30 bar juga yang terbesar yaitu 14% dan 88%.	(Jeništová dkk., 2017)
Fatty Acids Methyl Esters (FAME)	5wt% Ni/H-Y-80 & 5 wt% Pd/C	Dilakukan pada reactor semi-partaian. T= 300 ^oC, P = 30 bar dan V = 300 mL. Jumlah katalis 0,25 g.	Oktadekana Heksadekana	Terdapat data kinetik nilai k untuk masing masing reaksi	(Hachemi dan Murzin, 2017)
Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)	NiMo/γ-Al_2O_3	Dilakukan pada reaktor autoclave. T = 350 & 400 ^oC. Tekanan 32,5 = 40 bar. K. Waktu = 4 jam	n-alkana	Konversi terbesar yaitu 98,7% pada suhu 400 oC tekanan 40 bar rasio pelarut = 2:1 dan jumlah katalis = 3%.	(Sabarman dkk., 2019)
Asam Laurat	Sulfided NiMo/Al_2O_3	Reaktor partaian. Jumlah katalis = 0,5 g. P = 30 bar. T = 400 ^oC.	C12 dan C11	Efek temperatur : semakin tinggi temperatur, semakin besar produk cracking dan semakin dominan jalur DCO dan DCO_2	(Brandão dkk., 2020)

ALASAN PEMILIHAN VARIASI

Temperatur

Variasi temperatur yang digunakan adalah 280, 300, 320, dan 340 ^{o}C. Sesuai dengan data yield yang ada pada referensi yaitu 280 ^{o}C dan 340 ^{o}C. Data kinetik pada 400 ^{o}C tidak digunakan karena sudah banyak terbentuk cracking (17,8%).

Tabel 16. Data distribusi produk HDO asam laurat pada berbagai kondisi

No	Perlakuan	Yield C12 (%)	Yield C11 (%)	Yield <C11 (%)
1	400 ^{o}C, 1 jam	26,9	53,6	17,8
2	340 ^{o}C, 3 jam	35,2	61,5	2,4
3	280 ^{o}C, 6 jam	41,8	54,4	2,7

ALASAN PEMILIHAN VARIASI (2)

Rasio Daur Ulang

Variasi rasio daur ulang yang digunakan adalah 2,3,4,5 dan 6. Hal ini dilakukan setelah melihat hasil simulasi awal, reaktor tidak *runaway* pada rasio recycle disekitar 3 dan 4.

ALASAN PEMILIHAN VARIASI (3)

LHSV

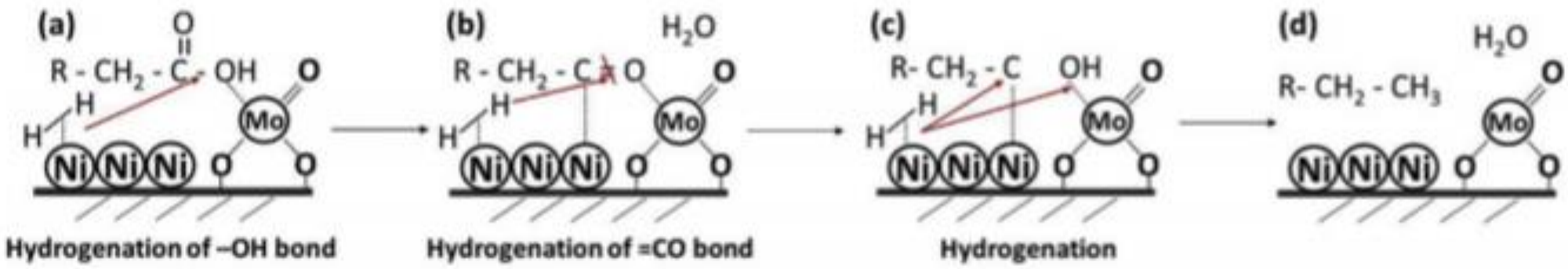
Variasi LHSV yang digunakan adalah 1, 1/3 dan 1/6 jam^{-1}. Variasi ini sesuai dengan data kondisi operasi yang ada di referensi yaitu dengan waktu reaksi 1, 3 dan 6 jam.

Tabel 17. Data indeks keasaman produk HDO asam laurat pada .. berbagai kondisi operasi

No	Perlakuan	Indeks Keasaman
1	Asam Laurat	280,8
2	400 ^{o}C, 1 h	0,3
3	340 ^{o}C, 1 h	17,8
4	340 ^{o}C, 3 h	0,3
5	280 ^{o}C, 3 h	19,0
6	280 ^{o}C, 6 h	0,3

KATALIS HDO (4)

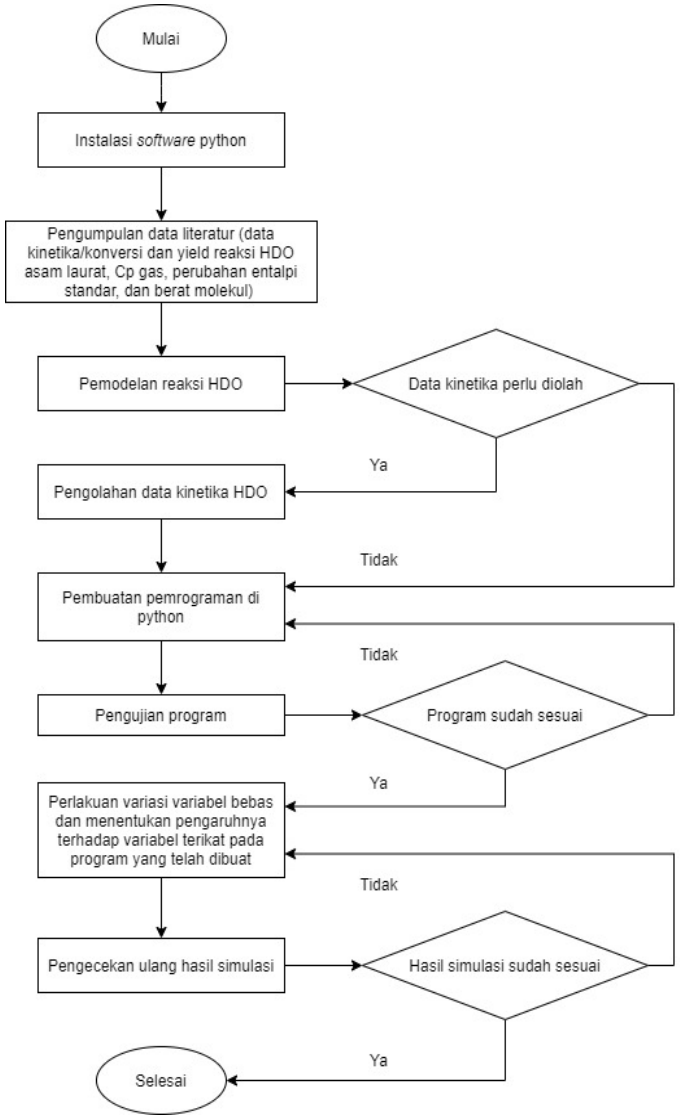
Mekanisme HDO di katalis NiMo/SAPO-11



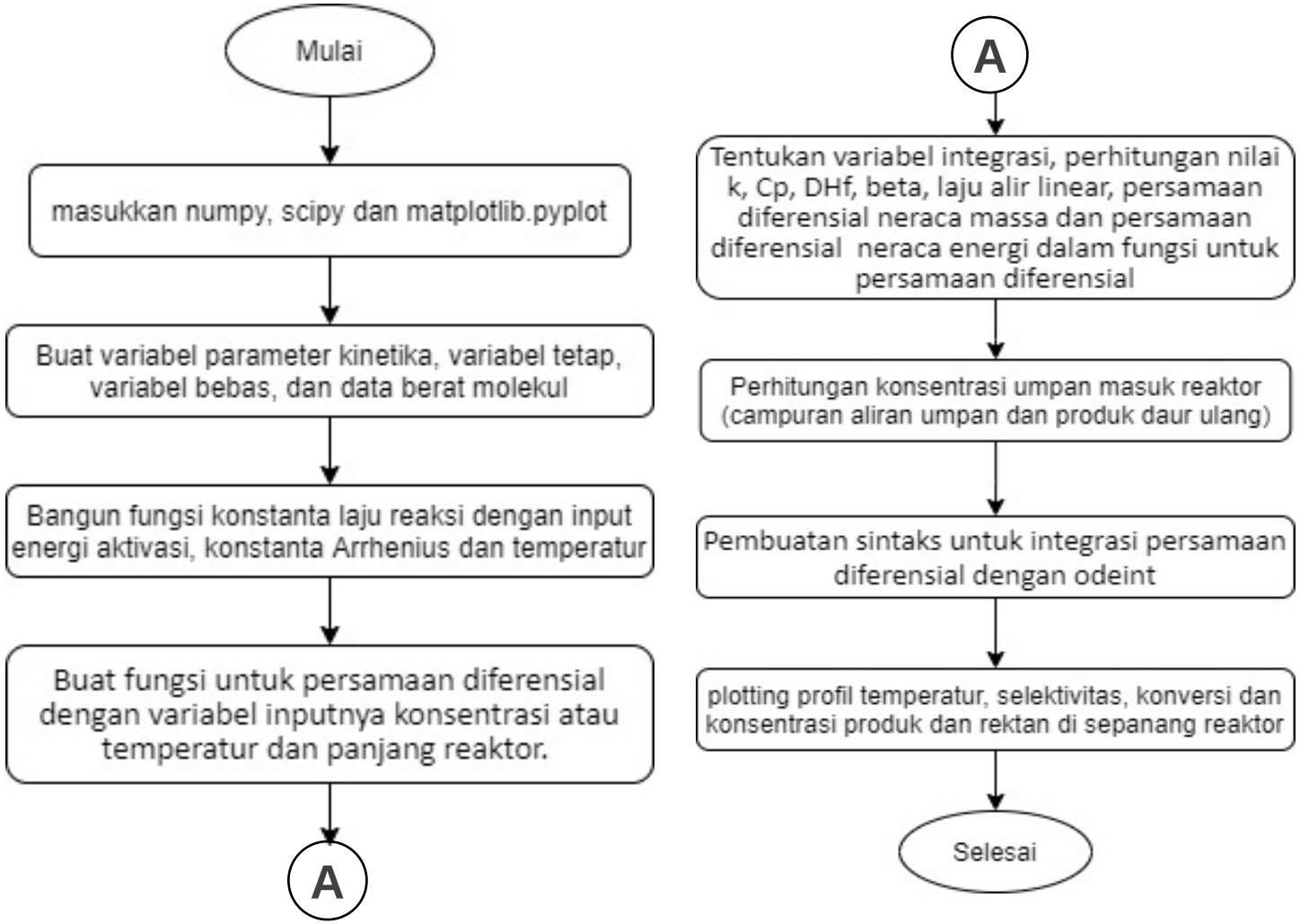
Gambar 24. Skema reaksi hidrodeoksigenasi pada katalis NiMo/SAPO[1]

[1] Chen. N dkk (2015). DOI : https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.011

Tahapan Pemodelan



Penulisan Program dan Simulasi Reaktor



Jadwal Kerja

Tabel 18. Jadwal kerja

Kegiatan	Waktu (minggu)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Instalasi software python	■														
Pengumpulan data	■														
Pengolahan data dan pemodelan		■	■												
Mempelajari python		■	■	■	■										
Pembuatan program pada python					■	■	■								
Pengujian program dan model							■	■							
Perlakuan variasi variabel bebas pada simulasi									■	■	■	■	■		
Pengecekan ulang hasil simulasi & modifikasi program												■	■	■	
Pembuatan laporan				■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■