

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Jumlah penduduk Indonesia sebagai salah satu negara berkembang di dunia terus mengalami pertumbuhan dari tahun ke tahun. Pertumbuhan penduduk yang terus meningkat setiap tahunnya akan memicu timbulnya permasalahan-permasalahan sosial terutama, dibidang energi dan ekonomi yang merupakan faktor penting dalam menunjang program pembangunan nasional. Untuk melepaskan diri dari keterpurukan ekonomi dan energi ini maka bangsa Indonesia harus mampu bangkit kembali mengejar ketertinggalannya dengan memanfaatkan kekuatan dan potensi yang ada di Indonesia baik berupa kekayaan sumber daya alam maupun sumber daya manusia. Salah satu wujud pembangunan tersebut adalah pembangunan industri kimia di Indonesia.

Pembangunan industri kimia di Indonesia diharapkan dapat memaksimalkan pemanfaatan sumber daya alam yang ada di Indonesia dan mengurangi ketergantungan impor bahan kimia dari negara lain. Sasaran lain yang ingin dicapai adalah memperluas lapangan kerja, meningkatkan produksi dalam negeri yang diharapkan mampu menyeimbangkan struktur ekonomi Indonesia. Pembangunan industri yang memiliki prospek yang cerah dimasa mendatang adalah pembangunan pabrik industri kimia maupun energi bahan bakar . Salah satunya adalah pembangunan pabrik hidrogen , karena produk pabrik tersebut dapat diaplikasikan dalam industri kimia maupun energi bahan bakar.

Hidrogen merupakan salah satu bahan yang sangat dibutuhkan dalam industri kimia. Hidrogen merupakan bahan yang memiliki banyak fungsi (multifungsi) dalam penggunaannya. Hidrogen berfungsi sebagai bahan baku pembuatan amonia dan alkohol selain itu hidrogen juga berfungsi sebagai bahan bakar alternatif *startup crakcking*, perekan fraksi-fraksi minyak bumi (*Hidro craking*). Sejumlah 500 milyar m³ dari hidrogen diproduksi tiap tahun untuk digunakan dalam berbagai macam proses. Jumlah ini dapat menghasilkan 6,5 EJ dari energi dan setara dengan konsumsi 1,5% dari energi dunia . Konsumsi hidrogen dunia untuk industri pupuk dan kilang minyak yang saat ini mencapai 50 juta ton per tahun, dengan laju sekitar 4–10% per tahun diperkirakan akan meningkat terus dengan laju yang lebih cepat (Department of Trade and Industry UK 2014). Pada kilang minyak, hidrogen dimanfaatkan untuk menghasilkan bahan bakar transportasi (*gasoline, jetfuel*) yang lebih ramah lingkungan. Hidrogen juga merupakan kandidat bahan bakar transportasi yang paling menjanjikan di masa yang akan datang .Sumber energi berbasis hidrogen telah diproduksi secara komersil di beberapa negara di dunia. Adapun salah satu perusahaan yang memproduksi hidrogen secara massal adalah Mahler AGS. Perusahaan yang berbasis di Stuttgart, Jerman ini berdiri sejak 1950 dan telah memiliki 4.500 cabang yang dibangun di seluruh dunia. Selain itu, ada pula Air Liquide group yang berasal dari Norwegia. Selama 10 tahun Air Liquide sudah mendirikan lebih dari 40 stasiun hidrogen di seluruh dunia. Pada tahun 2012, Air Liquide telah memproduksi 9.000 milyar Nm³ hidrogen yang setara dengan bahan bakar 6 juta mobil (international energy converence 2015). Sumber energi alternatif yang menggunakan hidrogen

sebagai bahan bakar utama telah banyak dikuasai oleh negara maju, sedangkan di Indonesia masih dalam taraf penelitian. Saat ini hidrogen diproyeksikan sebagai unsur penting untuk memenuhi kebutuhan *clean energy* di masa depan. Salah satunya adalah *fuel cell* Sebagai bahan bakar . Di Indonesia pemanfaatan hidrogen sebagai bahan bakar harus dikembangkan untuk memenuhi target pemerintah sebesar 0,21% dalam bauran energi nasional atau setara dengan enam juta setara barel minyak (SBM). Indonesia masih belum dapat mencukupi kebutuhan hidrogen dalam negeri, sehingga harus mengimpor hidrogen dari negara lain.

Kelebihan hidrogen sebagai energi pembawa adalah dapat dihasilkan dari berbagai macam sumber, yaitu dari gas alam dan *syngas* dari hasil gasifikasi batu bara. Di Indonesia, hidrogen dihasilkan dari bahan baku berupa gas alam yang cadangannya semakin menipis. Oleh sebab itu, Indonesia harus beralih ke bahan baku lain yang memiliki banyak cadangan dan belum dimanfaatkan dengan baik seperti *syngas* dari proses gasifikasi batu bara hal tersebut dipilih karena telah banyak teknologi penerapan gasifikasi batu bara di dunia dan pendirian pabrik ini didasari oleh tugas akhir dari mahasiswa Universitas Islam Indonesia sebelumnya dengan judul “ Pra Rancangan Pabrik Gas Sintesis (Syngas) dari Gasifikasi Batu Bara Kapasitas 400.000 Ton/Tahun “ atas nama Rohman Widodo Mulyo dan Wendy Arnnou Damarra.

Pabrik hidrogen ini dibangun sebagai kelanjutan dari pabrik *syngas* dari gasifikasi batu bara tersebut dimana produk *syngas* yang dihasilkan dari gasifikasi batu bara digunakan sebagai salah satu bahan baku pembuatan hidrogen, dan pabrik akan dibangun terintegrasi satu dengan yang lain untuk memudahkan proses

pengiriman bahan baku dan mengurangi alat pendukung yaitu tangki penyimpanan syngas .

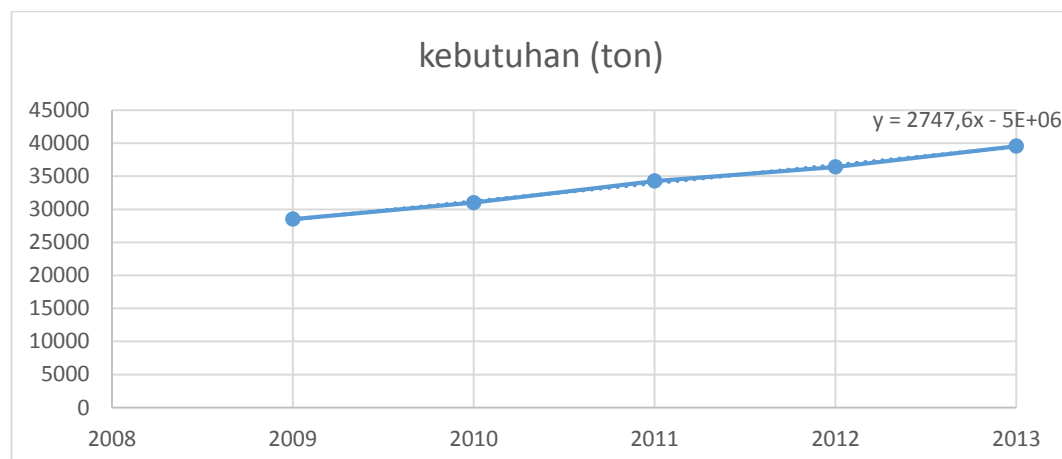
Dengan alasan kebutuhan hidrogen makin lama semakin meningkat yang ditandai dengan kenaikan impor hidrogen berdasarkan data Badan Pusat Statistik (BPS) permintaan pasar terhadap hidrogen semakin meningkat dari tahun 2009 sebesar 28.522 ton/tahun menjadi 39.560 ton/tahun pada tahun 2013. Hal tersebut membuka peluang bagi para investor untuk menanamkan modal di bidang hidrogen. Maka perlu dipikirkan pendirian suatu pabrik hidrogen.

Tabel 1.1 Impor Hidrogen

tahun	kebutuhan (ton)
2009	28.522
2010	31.000
2011	34.280
2012	36.400
2013	39.560

(Badan Pusat statistik, 2013)

Gambar 1.1 Grafik impor hidrogen



Kapasitas pabrik hidrogen ini ditentukan berdasarkan kebutuhan impor hidrogen sesuai dengan Tabel 1.1 . Maka dari data tersebut dengan melakukan pendekatan matematis , dapat ditentukan kebutuhan hidrogen pada tahun 2021 sebesar 61.428,4 ton/tahun . Maka kapasitas pabrik hidrogen ini sebesar 30.000 ton/tahun dengan tujuan memenuhi 49% kebutuhan impor, karena pabrik ini tidak bertujuan memonopoli pasar jika sewaktu-waktu pabrik tidak beroperasi maka pasokan kebutuhan hidrogen di indonesia masih dapat dipenuhi oleh pabrik lain.

Faktor-faktor yang menjadi pertimbangan dalam mendirikan pabrik gasifikasi batu bara, yaitu :

1. Keuntungan finansial yang akan didapatkan karena nilai jual hidrogen yang tinggi
2. Memiliki prospek yang cerah dimasa sekarang ataupun mendatang karena hidrogen dapat dijadikan sebagai bahan baku berbagai produk kimia seperti amonia , alkohol ataupun pupuk selain itu juga dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan.
3. Pendirian pabrik hidrogen ini didasari untuk melanjutkan dari tugas akhir mahasiswa Universitas Islam Indonesia sebelum sebelumnya yang berjudul “Pra Rancangan Pabrik Syngas dari gasifikasi batu bara kapasitas 400.000 ton/tahun” yang akan mendirikan pabrik syngas dari gasifikasi batu bara. Pendirian pabrik hidrogen ini akan memberi nilai tambah terhadap produk syngas yang menjadi penerapan teknologi penerapan gasifikasi batu bara yaitu dengan menjadikan produk syngas menjadi produk berupa gas hidrogen yang memiliki nilai jual yang lebih tinggi. Mengingat banyak

cadangan batu bara yang dimiliki Indonesia jika dilihat dari rasio cadangan dibagi produksi (R/P ratio) maka batu bara masih mampu untuk digunakan selama lebih dari 500 tahun (ESDM, 2015). Selain itu juga akan tingginya permintaan konsumen terhadap produk hidrogen dar tahun ketahun.

4. Pendirian pabrik ini diharapkan dapat mengurangi ketergantungan Indonesia terhadap impor hidrogen dari luar negeri, sehingga dapat menghemat devisa negara.
5. Dari segi sosial ekonomi, pendirian pabrik gasifikasi batu bara ini dapat menyerap tenaga kerja dan meningkatkan perekonomian masyarakat, khususnya masyarakat yang tinggal di sekitar pabrik.

1.2 Tinjauan Pustaka

1.2.1 Gas Sintesis atau Syngas

Gas sintesis atau *Syngas* adalah hasil gasifikasi batu bara yang merupakan campuran gas karbon monoksida, hidrogen, metana dan gas-gas lainnya. Nama berasal dari penggunaannya sebagai zat antara dalam menciptakan gas alam sintetis (*SNG*). *Syngas* biasanya produk dari gasifikasi dan aplikasi utama adalah pembangkit listrik. *Syngas* mudah terbakar dan sering digunakan sebagai bahan bakar mesin pembakaran internal. Ia memiliki kurang dari setengah kepadatan energi dari gas alam.

Syngas dapat diproduksi dari berbagai sumber, termasuk gas alam, batubara, biomassa, atau hampir semua bahan baku hidrokarbon, dengan reaksi menggunakan uap (*steam reforming*), atau oksigen (*oksidasi parsial*) ataupun dari gasifikasi batu bara. *Syngas* adalah sumber daya menengah penting untuk produksi hidrogen, amonia, metanol, dan bahan bakar hidrokarbon sintetis. *Syngas* juga digunakan sebagai perantara dalam memproduksi minyak sintetis untuk digunakan sebagai bahan bakar atau pelumas melalui proses *Fischer-Tropsch* dan sebelumnya Mobil metanol dengan bensin proses Selain dapat digunakan langsung sebagai bahan bakar ramah lingkungan, *syngas* merupakan *intermediate product* yang artinya produk yang berfungsi sebagai bahan pembuatan produk lainnya seperti gas hidrogen (Anggi dan Rahaningrum, 2015).

1.2.2 Gas Hidrogen

Gas Hidrogen (H_2) merupakan gas yang tidak berwarna, tidak berbau, mudah terbakar dan tidak beracun pada suhu dan tekanan atmosfer. Di alam, hidrogen merupakan elemen yang berlimpah tapi hampir tidak ada di atmosfer sebagai molekul tunggal. Gas H_2 sangat ringan, jika tidak terkombinasi dengan unsur lain akan saling berbenturan dan dikeluarkan dari lapisan atmosfer. Di bumi H_2 banyak ditemukan sebagai senyawa (air) yang atom-atomnya berikatan dengan atom oksigen .

Hidrogen juga ditemukan dalam banyak senyawa organik, terutama hidrokarbon yang membentuk banyak bahan bakar alami, seperti bensin, gas alam, metanol, dan propana. Hidrogen dapat dipisahkan dari hidrokarbon melalui aplikasi panas, proses yang dikenal sebagai reformasi. Saat ini, hidrogen kebanyakan dibuat dengan cara ini dari gas alam. Arus listrik juga dapat digunakan untuk memisahkan air menjadi komponen oksigen dan hidrogen. Proses ini dikenal sebagai elektrolisis. Beberapa alga dan bakteri menggunakan sinar matahari sebagai sumber energi mereka, bahkan mengeluarkan hidrogen di bawah kondisi tertentu. Hidrogen mempunyai kandungan energi per satuan berat tertinggi, dibandingkan dengan bahan bakar manapun .

Secara gravimetri, H_2 memiliki densitas energi tertinggi dari semua jenis bahan bakar yang pernah dikenal. Gas ini memiliki kandungan energi tertinggi (143 GJton-1) per unit H_2 , kompatibel dengan proses elektrokimia dan satu-satunya bahan bakar yang tidak memiliki ikatan secara kimia dengan karbon sehingga,

pembakaran H₂ tidak akan menimbulkan efek rumah kaca, penipisan lapisan ozon atau hujan asam karena pembakarannya hanya menyisakan uap air dan energi panas di udara. Cakupan pemanfaatan hidrogen sangatlah luas, antara lain : sebagai bahan baku pembuatan ammonia, plastik, polyester, dan nylon; dipakai untuk proses desulfurisasi minyak bakar dan bensin dan pada industri makanan digunakan dalam proses hidrogenasi amines dan *fatty acids*.

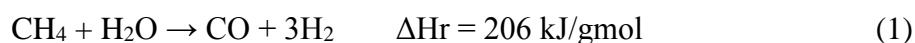
Pada dasarnya ada beberapa cara pembuatan hidrogen secara komersil, yaitu *catalytic steam reforming*, oksidasi parsial, gasifikasi batu bara, dan elektrolisis air. Dibawah ini akan dijelaskan uraian singkat proses, kelebihan, dan kekurangan masing-masing cara.

Proses dipilih berdasarkan ketersediaan bahan baku, capital cost, operating cost, dan efek ke lingkungan. Bahan baku pembuatan hidrogen berasal dari natural gas, hidrokarbon ringan, hidrokarbon berat, dan hidrokarbon padat. Semakin berat fasenya, maka semakin sulit proses dan semakin mahal *capital cost*

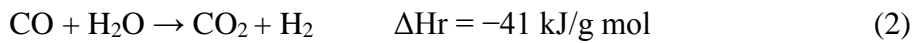
1.2.2.1. Catalytic Steam Reforming/Steam Methane Reforming

Pada proses ini, umpan yang berupa hidrokarbon bereaksi dengan steam menggunakan katalis menjadi gas sintesis (H₂, CO, CO₂). Proses ini biasanya dijalankan pada suhu 650-1000o C, pada tekanan 100-700 psig. Secara umum, tahapan proses pada *catalytic steam reforming* adalah reaksi *reforming*, *CO shift reaction*, dan pemurnian hasil. Reaksi-reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

Reforming



Shift



Overall

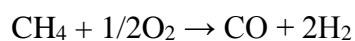


Hidrokarbon yang bisa dipakai sebagai umpan terdiri dari *light hydrocarbons* dan *liquid hydrocarbons*. *Light hydrocarbons* meliputi C₂-C₄, seperti yang terkandung pada gas alam. Bahan baku gas alam paling banyak dipakai pada proses pembuatan hidrogen karena tidak banyak menghasilkan emisi berupa CO₂ dan konversi yang dihasilkan cukup tinggi. Akan tetapi, gas alam mengandung sulfur sehingga perlu desulfurisasi untuk menghilangkan sulfur. *Liquid hydrocarbons* meliputi naphta, bensin, diesel, atau jet fuel. Jenis hidrokarbon ini terdiri dari rantai karbon yang panjang dan mengandung olefin, aromatik, zat aditif serta sulfur sehingga butuh proses pemurnian awal yang cukup kompleks.

Proses reforming juga menghasilkan hasil samping berupa gas karbon dioksida (CO₂), karbon monoksida (CO), dan syn-gas (CO+H₂) yang cukup bernilai untuk beberapa plant sebagai bahan baku.

1.2.2.2. Oksidasi Parsial

merupakan proses yang lebih menguntungkan daripada menggunakan reaksi katalitik reformasi kukus (*steam reforming*). Bahan bakunya adalah gas alam dan *fuel oil*.



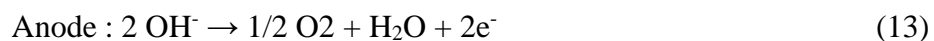
Keuntungan utama reaksi oksidasi parsial metana ini adalah :

- a. dalam reaksi ini terjadi reaksi eksotermik,
- b. memberikan perbandingan H_2/CO . yang lebih rendah ($H_2/CO=2$),
- c. lebih selektif.

Pada awalnya, faktor penyulit utama dalam proses ini adalah tidak dapat dihindarnya pembentukan deposit karbon pada perbandingan stoikiometri CH_4/O_2 yang digunakan, namun sejak tahun 1991 proses ini mulai banyak diteliti setelah dilaporkan ada beberapa logam nobel seperti rodium dan rutenium dapat digunakan sebagai katalis tanpa (sedikit sekali) terjadi pembentukan deposit karbon. Tetapi walau bagaimanapun tetap masih dijumpai kendala karena seperti diketahui logam rodium dan rutenium ini sangat mahal harganya

1.2.2.3. Elektrolisis Air

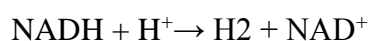
Elektrolisis menggunakan tenaga listrik untuk memisahkan molekul air menjadi hidrogen dan oksigen. Proses ini sangat bersih dan hidrogen yang dihasilkan cukup murni. Listrik yang digunakan berasal dari energi yang terbarukan seperti solar cell atau tenaga angin. Saat listrik searah mengalir melewati 2 elektroda yang ditempatkan di dalam air, reaksi yang terjadi adalah :



Proses ini membutuhkan energi listrik yang besar sehingga tidak cocok digunakan dalam skala besar

1.2.2.4. *Biological Process*

Produksi hidrogen secara biologis dapat dilakukan dengan beberapa cara yaitu biofotolisis air menggunakan *cyanobacteria*, foto dekomposisi senyawa organik dengan bakteri fotosintetik yang menggunakan proses fermentasi menggunakan bantuan cahaya dengan photosynthetic purple non-sulfur bacteria, fermentasi tanpa menggunakan cahaya yang biasa dikenal fermentasi non-fotosintetik (*dark fermentation*) dan *hybrid system* yang menggunakan mikroorganisme non-fotosintetik dengan fotosintetik serta penggunaan sistem *microbial fuel cell*. Karbohidrat, terutama glukosa adalah substrat untuk fermentasi H₂. Selain itu, pati, selulosa, limbah organik juga dapat digunakan. Beberapa mikroorganisme seperti *Enterobacter*, *Clostridium* dan *E. coli* dapat menghasilkan H₂. Produk akhir dan jumlah H₂ yang dihasilkan sangat variatif tergantung jalur yang digunakan mikroorganisme. Karbohidrat yang digunakan sebagai substrat dapat berupa glukosa, isomer heksosa atau polimer dalam bentuk pati atau selulosa dengan jumlah rendemen H₂ yang berbeda per mol glukosa tergantung jalur fermentasi dan produk akhirnya. Rute fermentasi dalam produksi H₂ diawali dari konversi glukosa menjadi piruvat dan NADH melalui glikolisis oleh bakteri anaerob maupun fakultatif anaerob. Menurut Tanisho *dkk* terdapat jalur produksi H₂ melalui jalur NADH, dimana H₂ dihasilkan oleh reoksidasi NADH sebagaimana reaksi di bawah:



Keuntungan produksi H₂ secara fermentasi adalah produksinya yang cepat dan operasinya sederhana. Substrat yang digunakan dapat berupa limbah organik, sehingga jika dibandingkan dengan produksi hidrogen melalui proses fotosintesis maka cara fermentasi lebih mudah dikerjakan dan digunakan secara luas. Beberapa faktor yang mempengaruhi keberhasilan fermentasi produksi hidrogen adalah konsentrasi substrat, inhibitor, suhu, pH dan kecepatan dilusi.

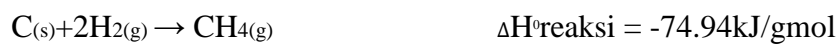
Kekurangan dari proses ini yaitu bahan baku bersaing dengan bahan pangan. Yield hidrogen yang dihasilkan kecil yaitu 10-20% dan harga mikroorganisme cenderung mahal dan kurang cocok digunakan pada skala besar.

1.2.2.5. Gasifikasi Batu Bara

Gasifikasi batu bara adalah proses mengkonversi karbon dalam batu bara menjadi gas (*syngas*) dengan menggunakan media gasifikasi (*gasification agent*). Zat yang digunakan sebagai media adalah karbon dioksida dan steam. Gas yang dihasilkan bermacam-macam, yaitu campuran karbon monoksida (CO) dan hidrogen (H₂) sebagai produk utama, serta karbon dioksida (CO₂), hidrogen sulfida metana dan steam. Gasifikasi dapat dilakukan dengan beberapa proses yang dibedakan berdasarkan tipe reaktor (*gasifier*) yang digunakan. Tipe reaktor tersebut dikelompokkan menjadi tiga kategori, yaitu *moving-bed gasifier*, *fluidizedbed gasifier* dan *entrained-flow gasifier*. Setiap kategori mempunyai karakteristik tertentu yang membedakan satu dengan yang lainnya. Saat ini jenis reaktor yang paling banyak digunakan yaitu dengan tipe reaktor *fluidizedbed gasifier* karena dianggap paling menguntungkan.

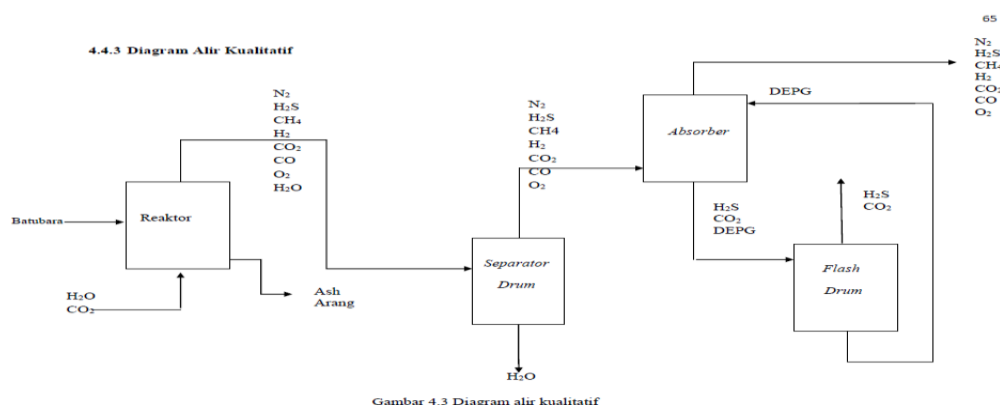
Teknologi ini cocok untuk berbagai jenis batu bara, luas permukaan reaksinya juga besar dan efektif, pengontrolan kondisi operasi juga mudah dan fleksibel dengan mengatur perbandingan antara masukan karbon ioksida dan steam serta masukan batu bara. (Higman and Burgt, 2007). Jenis *gasifier* ini dipilih karena jenis batu bara sebagai masukan umpan dapat bervariasi yang merupakan parameter utama, selain itu *cost* dari jenis *gasifier* ini lebih ekonomis daripada jenis lainnya. Proses yang terjadi dalam *gasifier* jenis ini

adalah:



Konversi reaksi adalah 97 %. (Rohman dan Wendy , 2016)

Berikut ini uraian Proses gasifikasi batu bara untuk menghasilkan syngas.



Gambar 1.2 skema pembuatan syngas dari gasifikasi batu bara

Teknologi gasifikasi merupakan teknologi yang paling cocok untuk menghasilkan *syngas* (gas sintesis) yang mengandung campuran karbon monoksida (CO) dan hidrogen (H₂) sebagai produk utama, serta karbon dioksida (CO₂), hidrogen sulfida (H₂S), metana (CH₄) dan steam (H₂O) karena menghasilkan konversi paling tinggi dan ditunjang ketersediaan bahan baku yang mampu mencukupi proses dalam jangka panjang.

Berdasarkan hasil perhitungan neraca massa yang ada didalam tugas akhir mahasiswa Universitas Islam Indonesia atas nama Rohman Widodo Mulyo dan Wendy Arnou Damarra tahun 2016 yang berjudul “ Pra Rancangan Pabrik Gas Sintesis (Syngas) dari Gasifikasi Batu Bara Kapasitas 400000 Ton/Tahun. Didapatkan data sebagai berikut :

Tabel 1.2 Hasil Akhir Neraca massa gasifikasi Batu Bara

Komponen	output(kg/jam)	komposisi massa	presentase massa (%)
CO	65.106,06	0,8176	81,7642
CH ₄	6.675,65	0,0838	8,3837
H ₂	3.015,81	0,0379	3,7874
O ₂	3.994,94	0,0502	5,0171
N ₂	834,13	0,0105	1,0476

Dari data diatas didapatkan presentase hidrogen yang sangat kecil yaitu sebesar 3,7874% tetapi menghasilkan presentase Karbon monoksida yang sangat besar yaitu 81,7642% dari komponen *syngas*. Dimana karbon monoksida (CO) sangat diperlukan sebagai *reactan* dalam *water gas shift reaction* untuk menghasilkan hidrogen sebagai produk utama.

Berdasarkan uraian tersebut dengan dasar pertimbangan ekonomi dan proses panjang untuk menghasilkan produk hidrogen melalui proses gasifikasi, maka kami memutuskan untuk tidak melakukan proses gasifikasi melainkan hanya melakukan proses *water gas shift reaction* untuk menghasilkan gas hidrogen. Untuk memperoleh *syngas* kami memutuskan untuk membeli produk *syngas* daripada memproses sendiri batu bara untuk menghasilkan *syngas*.

Dalam proses pembuatan hidrogen memerlukan pemisahan hidrogen dari gas sintesis. Selain itu diperlukan proses tambahan untuk meningkatkan konversi hidrogen dari *syngas* yaitu dengan mereaksi *steam* (H_2O) terhadap *Syngas* (*Water Gas Shift Reaction*) untuk memisahkan sekaligus meningkatkan konversi hidrogen dari *syngas*. Selanjutnya peningkatan kadar hidrogen dalam gas produk diperlukan penyesuaian rasio H_2O/CO dan proses yang paling banyak digunakan adalah reaksi *Water Gas Shift* yang memungkinkan konversi CO menjadi CO_2 dan H_2 .

1.2.2.6 Water Gas Shift Reaction (WGSR)

Water Gas Shift Reaction (WGSR) adalah reaksi bolak balik (*reversible*) reaksi antara karbon monoksida (CO) dan *Steam* (H_2O) menghasilkan hidrogen dan karbon dioksida dan reaksi tersebut bersifat eksotermis. Reaksi ini biasanya dilaksanakan pada katalis oksida logam. Secara komersial, dua katalis yang umum digunakan adalah oksida besi dan tembaga. Studi ini mengikuti kinetika reaksi sebagaimana yang dikembangkan oleh Mukherjee dkk. (2007). Katalis yang digunakan adalah $CuO/ Cr_2O_3 / Fe_2O_3 / ZnO/Al_2O_3$.

Reaksi kimia dinyatakan dengan persamaan (1) :



Reaksi ini bersifat eksotermis dan kesetimbangan, dimana parameter kesetimbangan diberikan oleh Moe (1962):

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right) \quad (2)$$

dimana T adalah temperatur dalam Kelvin. Persamaan laju reaksi mengikuti persamaan (3):

$$r_{CO} = -k \left(C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{H_2} C_{CO_2}}{K_{eq}} \right) \quad (3)$$

Sesuai dengan (Smith et al., 2010) dalam berbagai pengaplikasiannya terdapat dua pilihan yaitu dengan menggunakan *High Temperature Shift (HTS)* dan *Low Temperature Shift(LTS)*.

High Shift Temperature (HTS) reaksi terjadi pada temperatur 350-550 °C tergantung dengan laju alir bahan baku berlangsung pada tekanan tinggi . HTS proses dan katalis yang digunakan pertama kali diperkenalkan oleh perusahaan jerman BASF sekitar tahun 1915. Katalis yang digunakan terdiri dari formulasi dan terdiri dari Fe₃O₄ didukung dengan Cr₂O₃ untuk mencegah pencairan dan katalis tersebut murah. Konversi yang dihasilkan pada kondisi operasi ini mampu mencapai lebih dari 95% .

Low Shift Temperature (LTS) Reaksi terjadi pada temperature 150-200 °C tapi pada umumnya temperature berada dibawah 200 °C. Pada kondisi reaksi umumnya dijaga teatap pada suhu 200 °C karna pada reaksi ini sangat sensitif terhadap perubahan suhu. Konversi karbon monoksida dari reaktan akan menurun sehingga produk akan menurun (Smith et al.,2010). Penggunaan Low Shift Temperature pertama kali diperkenalkan dalam dunia industri pada awal tahun 1960. Kalatis yang biasa digunakan CuO, ZnO dan Al₂O₃.

WGSR adalah reaksi eksotermik dari termodinamika dapat diketahui bahwa peningkatan temperatur akan menghambat reaksi pembentukan hidrogen.maka WGSR dengan katalis *low Temperature Shift (LTS)* sangat tergantung pada kesetimbangan kimia.

Pada kondisi yang berlawanan untuk katalis *High temperature Shift (HTS)* konversi karbon monoksida sangat sensitif dalam peningkatan temperatur dimana akan meningkatkan jumlah hidrogen yang terbentuk .*Water Gas Shift Reaction* yang terjadi pada *high shift tempeature (HTS)* dapat dikontrol pada kinetik kimia atau hukum Arhenius

Konstanta laju reaksi didapat dari persamaan Arrhenius

$$k = K_o \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

Selain temperatur rasio antara CO/H₂O yang digunakan umumnya 1/4 , rasio antara CO dan H₂O dalam reaksi yang terjadi dalam Water gas shift reaction (WGSR) akan sangat menentukan dalam konversi reaksi yang terbentuk. jika rasio

lebih kecil dari $1/4$ akan menurunkan konversi yang dihasilkan sehingga produk yang dihasilkan akan berkurang (Lima Barbosa Falleiros Douglas, dkk, 2012).

Pada saat ini proses water gas shift reaction telah dikombinasikan menggunakan membrane atau yang biasa disebut *Water Gas Shift Membrane Reaction (WGSMR)*. Teknologi membran banyak berperan dalam industri kimia, salah satunya pada proses pemisahan campur gas. Tidak hanya dalam pemisahan gas, saat ini teknologi membran juga diaplikasikan pada reaktor *Syngas* (synthesis gas). *Syngas* adalah campuran gas yang mengandung hidrogen dan karbon monoksida sebagai komponen utama dan sedikit karbon dioksida. Salah satu pemisahan CO dan hidrogen dapat dilakukan dengan reaktor membran WGSR (*Water Gas Shift Reaction*).

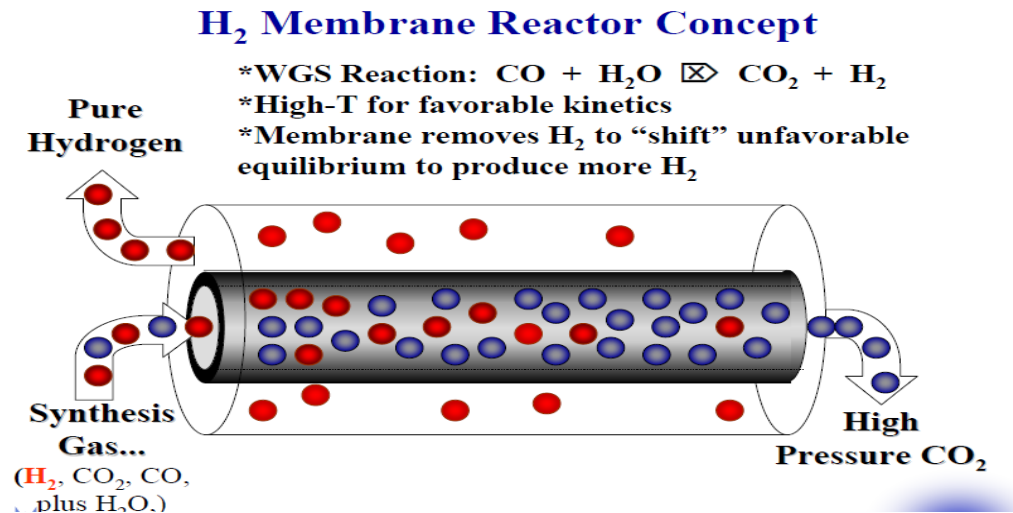
Material Membran

Beberapa masalah yang layak mendapat perhatian:

1. Membran padat yang digunakan pada WGSR memiliki selektivitas tinggi dan permeabilitas rendah karena koefisien difusi rendah untuk gas dalam padatan.
2. Membran paladium (Pd) memiliki ketebalan minimum, permeabilitas hidrogen relatif tinggi, selektivitas pemisannya baik, integritas mekanik dan stabilitas hidrotermal yang tinggi. Kelemahannya terletak pada ketahanan mereka dan kerapuhan yang tinggi.
3. Pada aplikasi WGSR membran paladium (Pd) memiliki potensi yang baik. (Basile et al., Criscuoliet al. dan Uemiya et al.)konversi yang dilaporkan mencapai 99,9%.

Temperatur operasi memiliki perananan penting dalam memaksimalkan konversi dalam reaktor membran untuk WGSR dapat dicapai pada suhu proses optimum dimana tingkat konversi CO, laju reaksi, dan tingkat hidrogen melalui membran permiabel yang benar seimbang. Pada suhu yang lebih tinggi dari 300°C (>300 °C), konversi CO dicapai dalam reaktor membran lebih tinggi daripada konversi CO pada temperatur dibawah 300 °C. Maka kondisi dengan temperatur tinggi (high shift) HTS yang paling cocok digunakan pada reaktor membran ini (Calvin ,2016) .

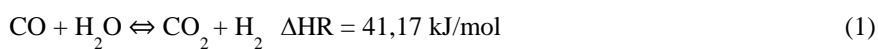
Berikut skema proses pemurnian hidrogen didalam membran reaktor :



Gambar 1.3 skema proses pemurnian hidrogen didalam membran reaktor

Sumber: Prof. Robert Enick and Felipe Bustamante NETL Research Associates
University of Pittsburgh

Dalam *water gas shift reaction* Karbon monoksida yang bereaksi dengan steam lewat jenuh Akan membentuk karbon dioksida dan hidrogen hal tersebut sesuai dengan reaksi (1)



Komponen hidrogen dan karbon dioksida yang terdapat dari hasil reaksi water gas shift reaction yang yang masuk kedalam reaktor membran akan terpisah melalui membran yang dipasang didalam reaktor .hidrogen akan mampu melewati membrane hal itu dikarnakan membran paladium sangat selektif dalam melewatkan gas hydrogen keluar reaktor.

Lalu karbon dioksida akan tertahan didalam reaktor lalu tekanan yang tinggi menekan gas karbon dioksida kebawah untuk keluar dari reaktor dengan sendirinya untuk diumpankan ke alat proses lainnya.