

# PEMBUATAN GAS HIROGEN DARI GASIFIKASI BIOMASSA DENGAN PROSES OKSIDASI MENGGUNAKAN KATALIS WATER GAS SHIFT (WGS)

Eny Apriyanti \*)

## Abstrak

*Aktivitas katalitik dari suatu katalis WGS Fe-Cr dievaluasi dalam hal konversi CO dan produksi H<sub>2</sub>. Studi eksperimental telah dilakukan dalam tipikal kondisi realistis gasifikasi biomassa oksigen bertekanan. Pengaruh suhu, kelebihan uap, komposisi gas yang diberikan dan kecepatan ruang pada aktivitas dan selektivitas katalis untuk reaksi WGS juga diteliti. Penelitian ini dilakukan menggunakan campuran feed gas sintetis. Meskipun kandungan CO yang tinggi dalam gas feed (44-60% basis kering) katalis telah menunjukkan kinerja yang sangat baik pada suhu antara 350-450 °C, memberikan peningkatan kandungan hidrogen dalam gas keluar pada kisaran 10-17% (basis kering) dan konsentrasi CO pada outlet reaktor lebih rendah dari 3% v/v. Kondisi operasi kinerja terbaik dan kesesuaian katalis yang akan dimasukkan dalam reaktor membran paladium dibahas dalam penelitian ini.*

**Kata kunci:** *Biomassa, Oksigen gasifikasi, katalis Fe-Cr, WGS, produksi H<sub>2</sub>.*

## 1. PENDAHULUAN

Hidrogen diakui sebagai salah satu pembawa energi yang paling menjanjikan. Saat ini, lebih dari 96% hidrogen dihasilkan dari pembentukan kembali uap dari bahan bakar fosil pada suhu tinggi, dengan gas alam sebagai bahan baku yang paling dominan [1]. Namun, menipisnya persediaan bahan bakar fosil, polusi dan emisi gas rumah kaca menyebabkan krisis energi yang serius dan masalah lingkungan mendorong eksplorasi sumber daya yang bersih dan terbarukan. Salah satu sumber daya terbarukan terbanyak adalah biomassa. Biomassa rata-rata hanya memiliki 6 wt% hidrogen, pada prinsipnya tidak terlalu menarik untuk produksi hidrogen. Namun, selama beberapa dekade terakhir ini banyak penelitian dalam berbagai metode produksi hidrogen telah dilakukan dan gasifikasi biomassa kini menjadi teknologi terapan yang banyak diminati karena dianggap ekonomis dan kompetitif dengan metode pembentukan kembali gas alam konvensional [4].

---

\*) Dosen Jurusan Teknik Kimia FT Universitas Pandanaran

Sintesis gas yang dihasilkan dari gasifikasi biomassa mengandung hidrogen ( $H_2$ ), karbon monoksida (CO), karbon dioksida ( $CO_2$ ), air ( $H_2O$ ), nitrogen ( $N_2$ ), metana ( $CH_4$ ), dan melacak sejumlah hidrokarbon lainnya. Proporsi relatif dari masing-masing komponen dalam syngas tergantung pada kondisi operasi gasifikasi, yaitu temperatur, tekanan, jenis biomassa, dll, dan di antara mereka, agen gasifikasi disebutkan dalam literatur sebagai yang paling berpengaruh [5]. Teknologi gasifikasi biomassa yang berbeda termasuk yang menggunakan udara., uap atau campuran uap- $O_2$  merupakan bahan paling utama dalam proses gasifikasi biomassa.

Salah satu fasilitas yang paling maju untuk menunjukkan kelayakan teknologi gasifikasi biomassa adalah Pusat Gasifikasi Biomassa Vaxjo Varnamo (WBGC) di Swedia yang memiliki tekanan IGCC (gasifikasi terpadu siklus terpadu) berbahan bakar biomassa *pilot plant* CHP (gabungan panas dan listrik) sebesar 18MWth. Plant ini dibangun kembali di bawah lingkup proyek CHRISGAS Eropa [10] untuk menunjukkan produksi gas sintesis bersih dengan hydrogen yang berlebih berdasarkan tekanan uap/gasifikasi biomassa dengan pelepasan oksigen, diikuti dengan pembersihan dan upgrade. Dalam kondisi tersebut kandungan hidrogen di syngas dapat mencapai nilai berkisar dari 35% hingga 45% vol. Selanjutnya peningkatan kadar hidrogen dalam gas produk diperlukan penyesuaian rasio  $H_2/CO$  dan proses yang paling banyak digunakan adalah reaksi *Water Gas Shift* yang memungkinkan konversi CO menjadi  $CO_2$  dan  $H_2$  dalam uap:

$$CO + H_2O = H_2 + CO_2 \quad (1)$$

Reaksi reversibel ini agak eksotermik ( $\Delta H_{298}^{\circ} = -41KJ \text{ mol}^{-1}$ ). Pada temperatur tinggi reaksi kesetimbangan terbatas pada temperatur rendah, secara kinetik memerlukan penggunaan katalis. Proses WGS di industri biasanya dilakukan dalam dua proses sehingga perlu penambahan katalitik: satu pada temperatur tinggi, dalam kisaran 350-450 °C, menggunakan katalis Fe-Cr dan yang kedua berbasis pada temperatur rendah, misalnya 250 °C, dengan berbasis katalis Cu-Zn. Banyak referensi untuk pendekatan ini dapat ditemukan dalam literatur karena telah diikuti oleh banyak penulis yang menyelidiki gasifikasi biomassa dipadu dengan WGS untuk menghasilkan gas yang kaya hidrogen dari biomassa, dengan menggunakan katalis yang tersedia secara komersial [5,8,11]. Juga sering digunakan untuk referensi pendekatan alternatif proses dua tahap WGS konvensional seperti yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya.

Penggunaan katalis WGS dilakukan pada suhu ultra-tinggi yang dapat digabungkan dengan gasifikasi biomassa [12] atau penggunaan reaktor membran untuk meningkatkan konversi CO tanpa menggunakan katalis [13]. Pendekatan teknologi dengan menggabungkan

reaktor membran dengan WGS satu tahap juga dapat ditemukan dalam literatur [14-17] meskipun tidak terkait dengan aplikasi khusus untuk teknologi gasifikasi biomassa. Kombinasi antara membran pemisahan  $H_2$  dengan reaksi WGS telah diakui secara luas keuntungannya. Salah satunya adalah menggunakan WGS tahap kedua pada suhu yang lebih rendah. Hal ini karena pemisahan *in-situ* dari salah satu produk (dalam hal ini  $H_2$ ) dengan membran akan mengakibatkan hasil  $H_2$  yang tinggi pada suhu tinggi sehingga reaksi WGS akan dilakukan dalam satu tahap yang beroperasi di rentang suhu katalis yang dipilih. Secara khusus keuntungan menggunakan paladium dan membran paduan Pd untuk pemisahan  $H_2$  dijelaskan dalam literatur [18-21], keuntungan lain adalah bahwa kelebihan uap tidak akan diperlukan untuk mendukung konversi CO yang lebih tinggi meskipun masih mungkin diperlukan untuk mencegah karbon dan/atau pembentukan metana [22]. Oleh karena itu, selektivitas katalis digunakan dalam reaktor membran WGS bila dioperasikan pada uap rendah untuk rasio CO adalah sangat penting. Kebanyakan industri menggunakan katalis WGS suhu tinggi yang berbasis pada besi dan kromium oksida yang dilaporkan sangat selektif untuk reaksi *water gas shift* pada temperatur di atas  $300\text{ }^\circ\text{C}$  yang menjaga stabilitas dan ketahanan terhadap *sintering* [22-24]. Fase aktif secara katalitik adalah magnetit ( $Fe_3O_4$ ) yang biasanya berasal dari oksidasi parsial hematit ( $Fe_2O_3$ ). Namun, katalis magnetit murni mengalami *sintering* yang mengurangi aktivitas mereka. Suatu penstabil,  $Cr_2O_3$ , biasanya ditambahkan dan kombinasi dari  $Fe_3O_4$  dan  $Cr_2O_3$  memberikan katalis yang stabil secara komersial yang dapat beroperasi selama beberapa tahun sebelum membutuhkan penggantian [25].

Water Gas Shift (WGS) merupakan proses yang dikaji dalam penelitian ini maka tidak dapat diasumsikan bahwa katalis yang digunakan dalam proses komersial akan cocok bila digunakan dalam teknologi seperti gasifikasi atau reaktor membran. Sangat sedikit referensi yang dapat ditemukan dalam literatur tentang kinerja katalis WGS suhu tinggi bila digunakan untuk upgrade syngas yang diperoleh dari gasifikasi biomassa oksigen bertekanan. Jadi, studi *ad hoc* perlu dilakukan.

Dalam penelitian ini kinerja katalis komersial WGS Fe-Cr dilakukan dalam kondisi gasifikasi oksigen bertekanan akan dikaji dan kesesuaiannya untuk dimasukkan dalam reaktor membran paladium juga dibahas. Pengaruh parameter operasi terhadap konversi CO dan produksi hidrogen dievaluasi. Perhatian khusus diberikan untuk aktivitas katalis terhadap suhu karena sensitivitasnya yang sudah sangat diketahui tentang membran Pd pada suhu di bawah

300 °C [26]. Pengaruh rasio uap terhadap CO, komposisi gas *feed* dan kecepatan ruang pada aktivitas dan selektivitas katalis untuk reaksi WGS juga dikaji untuk mengoptimalkan produksi H<sub>2</sub> saat menggunakan reaktor membran WGS.

## **2. LANDASAN TEORI**

### **2.1. Biomassa**

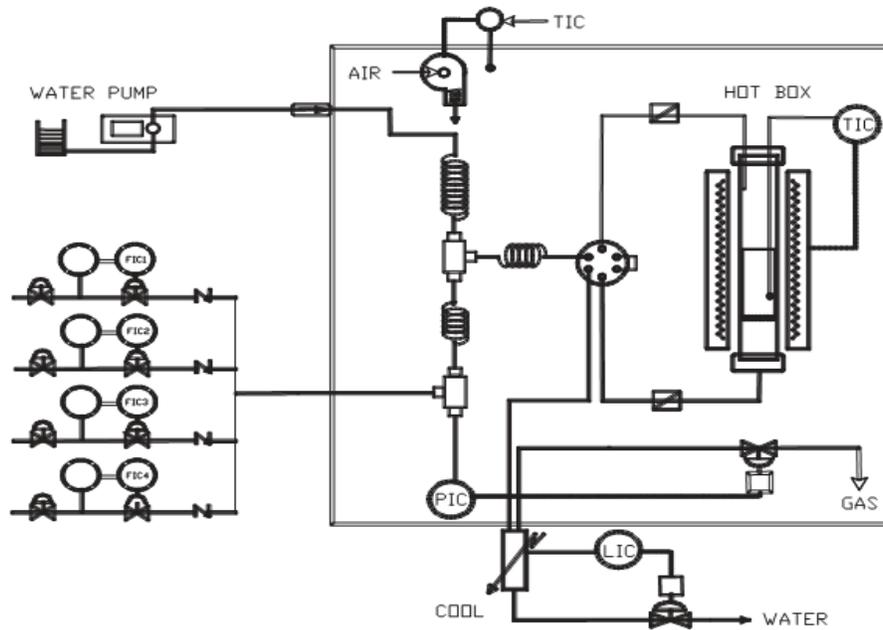
Biomassa merupakan limbah dan residu pertanian, kehutanan yang dapat didegradasi secara biologis dari produk. Biomassa dalam industri merupakan produksi energi yang merujuk pada bahan biologis yang hidup atau baru mati yang dapat digunakan sebagai sumber bahan bakar. Energi biomassa menjadi penting bila dibandingkan dengan energi terbarukan karena proses konversi menjadi energi listrik memiliki investasi yang lebih murah bila di bandingkan dengan jenis sumber energi terbarukan lainnya. Hal inilah yang menjadi kelebihan biomassa dibandingkan dengan energi lainnya.

### **2.2. Katalis**

Katalis yang dipelajari dalam penelitian telah disediakan oleh mitra dalam proyek penelitian nasional [27]. Ini adalah katalis WGS suhu tinggi, secara industri digunakan dalam *plant* untuk produksi H<sub>2</sub> dan amoniak standar yang pada dasarnya terdiri dari campuran besi dan kromium oksida dengan komposisi 92% berat Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan 8% berat Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [28]. Katalis yang digunakan dalam pekerjaan ini sudah dalam tahap aktif, magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), sehingga tidak memerlukan langkah pra-reduksi. Ini tersedia dalam tablet berukuran 6 x 6 mm dan tergantung pada jumlah kondisi operasi yaitu 5 g atau 1,3 g katalis digunakan selama uji coba.

### **2.3. Rancangan Penelitian**

Jalannya proses atau eksperimental ditunjukkan pada Gambar 1 pada gambar tersebut menunjukkan sistem *feeding* gas terdiri dari 4 controller aliran massa Hi-Tech yang digunakan untuk memproduksi campuran gas sintetis yang diinginkan yang dipanaskan sebelum masuk reaktor. Laju alir gas maksimum 4.5 N l/menit dan fasilitas ini dapat bekerja sampai dengan 650 °C dan 30 bar. Air terdeionisasi diumpankan ke sistem dengan sebuah pompa piston Gilson 307 dan ini sebelumnya diuapkan dan dipanaskan sebelum pencampuran dengan campuran gas kering dan memasuki reaktor. Untuk tujuan ini seluruh unit percobaan ditempatkan dalam oven sirkulasi udara paksa yang menyediakan suhu yang dikehendaki sampai dengan 190 °C.



Gambar 1. diagram alir percobaan.

Semua percobaan yang dijelaskan dalam pekerjaan ini dilakukan dalam reaktor mikro tubular SS dengan dasar tetap (ID panjang 9 mm x 220 mm) disimpan di tanur listrik zona tunggal. Temperatur proses diukur dengan termokopel 1,5 mm, secara langsung pada alas katalis yang didukung di dalam reaktor dengan sebuah pelat berpori. Reaktor dapat dilewati dan dapat pula terisolasi, misalnya untuk menganalisis komposisi gas masuk, melalui katup enam arah yang menghubungkan inlet dan outlet reaktor. Komposisi inlet dan outlet gas dianalisis dengan kromatografi gas. Kromatograf gas Hewlett-Packard A 5890 Series II, dilengkapi dengan detektor konduktivitas termal (TCD) digunakan. Keduanya dikemas kolom 530 mm – sebuah Porapack Q 6 Ft, 80/100 19001A-00 dan Saringan Molekuler 6 Ft 5 A 60/80 19001A-MA2 - terhubung secara seri yang digunakan untuk menyediakan komponen pemisahan gas yang baik. Dua katup enam-port digunakan untuk sampling gas dan isolasi kolom. Kolom pada katup kedua dapat diambil dari jalur aliran dan kemudian gas secara langsung menuju injektor. Sebuah restrictor yang dapat diatur mengkompensasi penurunan tekanan ketika katup berganti kondisi. Perangkat lunak HP Chemstation A.6.03 memantau kromatograf gas.

### 3. METODE PENELITIAN

Metode isothermal, yang mencakup isolasi kolom untuk memberikan pemisahan lengkap dari komponen gas yang berbeda disiapkan untuk menganalisis H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> dan CO.

*Runtime* dari metode kromatografi adalah sekitar 10 menit. Polaritas dan sensitivitas detektor konduktivitas termal telah diatur sesuai dengan respon konduktivitas gas yang berbeda untuk dianalisa dalam rangka meningkatkan integrasi. Semua tes dijalankan pada tekanan 10 bar, yaitu tekanan operasi pada plant IGCC Vamamo. Komposisi gas umpan yang berbeda telah digunakan selama ujicoba, seperti ditunjukkan Tabel 2. Sebagian besar percobaan dilakukan dengan menggunakan campuran M1 yang mensimulasikan komposisi gas keluaran dari gasifikasi biomassa oksigen dan khususnya yang diharapkan pada inlet unit WGS pada plant Vamamo IGCC. Beberapa pengujian tambahan dilakukan dengan menggunakan campuran gas dengan konsentrasi CO yang berbeda untuk menilai pengaruh komposisi pakan pada aktivitas katalis.

Tabel 1 - komposisi gas umpan untuk program eksperimental (basis kering).

Komponen (% v/v)	M1	M2
H <sub>2</sub>	40	
CO	44	60
CO <sub>2</sub>	15	
CH <sub>4</sub>	1	
N <sub>2</sub>		40

Metode percobaan secara rinci ditunjukkan pada tabel 3. Dimana suhu proses berada pada kisaran 250 °C hingga 500 °C dan kecepatan ruang berkisar dari 2885 h<sup>-1</sup> sampai 25.000 h<sup>-1</sup>. Kecepatan ruang diperkirakan sebagai rasio laju aliran (basis basah) pada kondisi standar untuk volume katalis. Rentang kecepatan ruang yang dipilih untuk eksperimen itu ditentukan oleh karakteristik rig pengujian, laju aliran dan laju aliran air yang bisa dimasukkan ke dalam rig pengujian. Pengaruh uap dikaji baik dengan menggunakan rasio H<sub>2</sub>O/CO tinggi, di mana katalis diharapkan menunjukkan kinerja yang baik, maupun rendah untuk mempelajari kinerja katalis dalam kondisi mendekati apa yang diharapkan untuk digunakan dalam reaktor membran.

Tabel 2. Detail program eksperimental

Campuran gas umpan	Space velocity (h <sup>-1</sup> )	Rasio H <sub>2</sub> O/CO
M1	2885	6,7
M1	2885	2
M1	2885	1
M1	10.000	1
M1	10.000	2
M1	25.000	1

M2	2885	6,7
----	------	-----

### 3.1. Pengukuran aktivitas dan prosedur percobaan.

Percobaan yang dilakukan selalu mengikuti prosedur yang sama. Setiap suhu kerja yang dicapai dalam reaktor dengan menggunakan aliran N<sub>2</sub> dan ketika kondisi stasioner mampu mencapai instalasi yang siap untuk memulai pengujian.

Komposisi umpan (*feed*) ditentukan pada masing-masing tes yang melewati reaktor dan menjalankan metode analisis untuk gas umpan kering. Kemudian, campuran gas didorong melalui reaktor dan pompa dinyalakan untuk memberikan laju aliran yang diinginkan. Sebagai hasil reaksi WGS, gas keluar menjadi lebih kaya hidrogen dan karbon dioksida sedangkan karbon monoksida awal dikonsumsi.

Aktivitas katalitik katalis WGS telah dinyatakan sebagai persentase CO yang dikonversi (% v/v) dihitung dari basis kering sebagai berikut:

$$x_{CO}(\%) = \frac{(F_{CO})_{in} - (F_{CO})_{out}}{(F_{CO})_{in}} \times 100 \quad [1]$$

dimana (F<sub>CO</sub>)<sub>in</sub>, dan (F<sub>CO</sub>)<sub>out</sub> adalah laju aliran molar karbon monoksida pada inlet dan outlet reaktor, masing-masing.

Untuk masing-masing suhu, biasanya 5-7 pengukuran komposisi gas pada outlet reaktor diambil dalam kondisi *steady state*, yang berarti bahwa kinerja katalitik dari katalis pada suhu dievaluasi setiap 60-90 menit.

## 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1. Pengaruh komposisi gas umpan

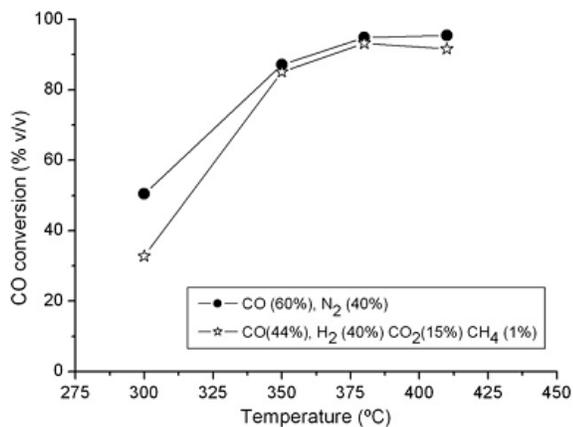
Aliran gas yang diberikan ke sistem WGS biasanya berasal dari langkah proses sebelumnya dan terdiri dari senyawa yang berbeda tergantung pada proses yang dipertimbangkan. Serangkaian tes pertama dilakukan untuk mempelajari kesesuaian katalis untuk komposisi gas umpan diharapkan pada inlet reaktor WGS di plant Varnamo. Komposisi khas dalam gasifikasi biomassa terdiri dari campuran H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> dan adanya masing-masing relatif sangat tergantung pada kondisi operasi proses.

Dalam penelitian ini secara industri digunakan aliran hidrogen (kandungan hidrogen lebih tinggi dari 70% v/v) dan dengan kadar karbon monoksida lebih rendah daripada yang berasal

dari gasifikasi biomassa oksigen, di mana kandungan CO berkisar dari 40% sampai 60 % v/v dan kandungan H<sub>2</sub> berkisar dari 35% hingga 45% v/v.

Mengenai penerapan reaktor WGS konvensional untuk gasifikasi biomassa sebagian besar pekerjaan yang dilaporkan dalam literatur mengacu pada campuran gas umpan dengan kandungan karbon monoksida sekitar 30% v/v basis kering. Sebagai contoh, Abdulhamid *et al.* [29] mengatakan aktivitas katalitik Fe-Cr komersial yang berbasis katalis WGS untuk campuran yang terdiri dari 21,5% CO, 21,9% CO<sub>3</sub>, 23,4% H<sub>2</sub> dan 33,2% H<sub>2</sub>O. Effendi *et al.* [11] telah mengevaluasi pengaruh parameter operasi terhadap kinerja Fe-Cr berbasis katalis konversi pergeseran CO temperatur tinggi menggunakan campuran gas umpan gas yang terdiri dari 60% H<sub>2</sub>, 29% CO, 11% CO<sub>2</sub> basis kering. Zhang *et al.* [5] mempelajari kinerja katalis WGS HT dan LT untuk komposisi gas khusus yang berasal dari reaktor tar dalam proses gasifikasi biomassa yang terdiri dari campuran 17-21% H<sub>2</sub>, 6-13% CO, 17-21% CO<sub>2</sub>, 3,5% CH, dan kurang dari 0,6% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> tergantung rasio uap/gas.

Dalam karya ini aktivitas katalis diuji dengan menggunakan campuran gas umpan dengan kandungan karbon monoksida lebih tinggi daripada yang dipelajari oleh penulis yang disebutkan di atas: dalam campuran kuaterner yang mensimulasikan bahwa plant Vamamo pada pintu keluar unit *steam reformer* (44% CO) (M<sub>1</sub> pada Tabel 1) dan dalam campuran biner CO/N<sub>2</sub> (60% CO) (M<sub>2</sub> pada Tabel 1). Semua tes dilakukan pada kecepatan ruang 2885 h<sup>-1</sup>, rasio uap terhadap CO sebesar 6,7 dan pada suhu berkisar antara 250 °C sampai 425 °C.



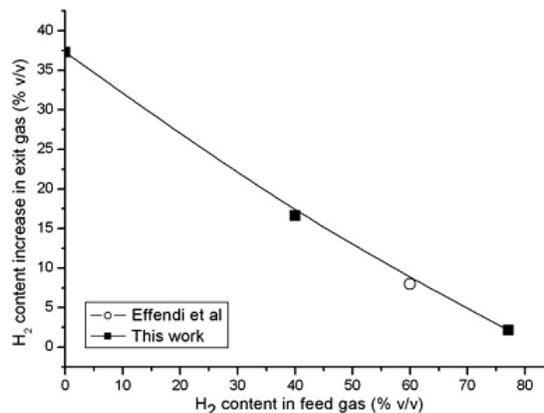
Gambar. 2 - Pengaruh komposisi pakan dalam konversi gas karbon monoksida di ruang kecepatan 2885 h<sup>-1</sup> dan uap ke rasio CO sebesar 6,7.

Gambar 2 menunjukkan pengaruh komposisi gas umpan pada konversi CO dan produksi hidrogen, berturut-turut. Karena suhu meningkat juga akan meningkatkan konversi CO (Gbr. 2)

dan produksi hidrogen. Suhu di mana katalis mulai menunjukkan aktivitas terhadap reaksi WGS ditemukan menjadi sekitar 300 °C yang akan sesuai dengan suhu yang diperlukan oleh membran paladium jika katalis akan dimasukkan dalam reaktor membran.

Meskipun kandungan CO yang tinggi dalam gas umpan, katalis telah menunjukkan aktivitas WGS yang tinggi dalam hal konversi CO baik untuk campuran biner dan untuk komposisi syngas yang lebih realistis (M1). Konversi CO maksimum, lebih tinggi dari 93%, diperoleh pada 380 °C untuk kedua campuran gas (lihat Gambar 2). Berdasarkan hasil tersebut, komposisi gas umpan tampaknya telah mengurangi pengaruh atas konversi CO maksimum. Namun, ketika melihat pada peningkatan kadar hidrogen dalam gas keluar jumlah hidrogen dalam gas umpan tampaknya memainkan peran penting. Bahkan, korelasi bisa dibangun antara peningkatan kadar hidrogen dalam gas keluar dan kandungan H<sub>2</sub> dalam gas umpan pada masing-masing suhu.

Gambar 3 menunjukkan korelasi ini pada suhu 380 °C, kecepatan ruang 2885 h<sup>-1</sup> dan rasio uap terhadap CO lebih tinggi dari 6 untuk data yang diperoleh dalam pekerjaan ini dan yang diberikan oleh penulis lain yang mempelajari katalis dan Kondisi operasi.



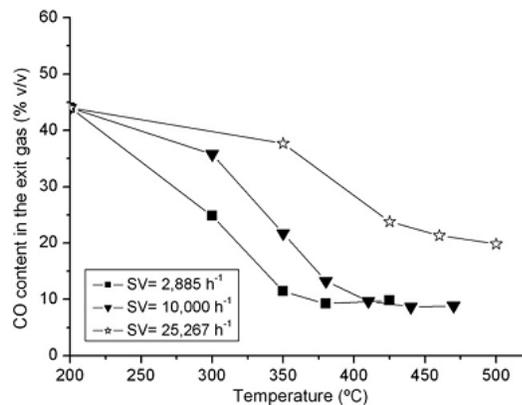
Gambar. 3 - Korelasi antara peningkatan hidrogen dan kadar gas hidrogen di gas umpan pada 380 °C. Space velocity 2885 h<sup>-1</sup>. Uap ke rasio CO sebesar 6,7

#### 4.3. Pengaruh ruang kecepatan.

Kecepatan ruang merupakan waktu kontak antara alas katalis dan campuran gas. Mengingat jumlah katalis yang sama, kecepatan ruang yang lebih tinggi menghasilkan pengurangan waktu kontak dalam reaktor. Hal ini dapat mempengaruhi perpanjangan reaksi dan karena itu, distribusi produk, yaitu hidrogen diproduksi dan CO dikonversi. Untuk mengevaluasi

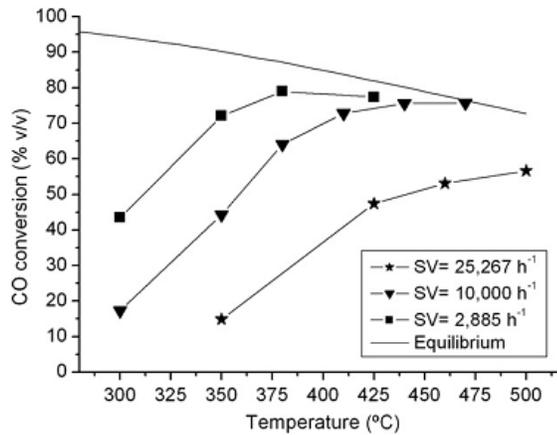
bagaimana kecepatan ruang mempengaruhi kinerja katalis dalam kondisi yang dikaji dalam karya ini serangkaian tes kedua dilakukan pada rentang suhu 200-500 °C. Tiga nilai kecepatan ruang, dalam kisaran 2000-25,000 h<sup>-1</sup>, telah diuji untuk campuran gas M1 pada rasio uap terhadap CO sebesar 2. Kurva kesetimbangan untuk reaksi *water gas shift* dihitung dengan menggunakan perangkat lunak HSC 5,0 untuk komposisi campuran gas yang sama.

Hasil penelitian menunjukkan pengaruh yang jelas dari kecepatan ruang terhadap kinerja katalis. Kecepatan ruang terendah yang dapat diuji dalam pekerjaan ini adalah 2885 h<sup>-1</sup> karena konfigurasi fasilitas eksperimental kita. Seperti dapat diamati pada Gambar. 4, pada kecepatan ruang ini dan pada rasio H<sub>2</sub>O/CO sama dengan 2, kandungan awal CO dalam feeding campuran gas M1 (44% v/v) dikurangi menjadi kurang dari 10% v/v pada 380 °C. Ketika kecepatan ruang meningkat, pergeseran kurva konversi pada suhu yang lebih tinggi menghasilkan konversi CO lebih rendah pada temperatur yang sama.



Gambar. 4 - Pengaruh kecepatan ruang pada evolusi konten CO dalam gas keluar di uap untuk rasio CO 2, P =10 bar, komposisi gas umpan H<sub>2</sub> 40%, 44% CO CO<sub>2</sub>, 15%, 1% CH<sub>4</sub>.

Gambar 5 menunjukkan efek ini dalam hal konversi CO. Nilai maksimum 80% v/v telah dicapai pada 2885 h<sup>-1</sup> pada suhu 380 °C sementara pada 10.000 h<sup>-1</sup> suhu yang lebih tinggi dari 450 °C diperlukan untuk mencapai konversi CO yang sama. Perpindahan kurva konversi CO ini dengan kecepatan peningkatan ruang juga telah dilaporkan dalam literatur disebut katalis WGS lain [5,11,30].



Gambar. 5 - Pengaruh kecepatan ruang pada konversi CO di uap untuk rasio CO 2, P = 10 bar dan komposisi gas umpan : H<sub>2</sub> 40%, CO 44%, CO<sub>2</sub> 15%, 1% CH<sub>4</sub>. Kurva kesetimbangan.

Tabel 3 - Eksperimen pengukuran kadar hidrogen dalam gas keluar (% v / v)

versus suhu pada kecepatan ruang yang berbeda. Gas umpan campuran H<sub>2</sub> 40%, CO 44%, CO<sub>2</sub> 15%, CH<sub>4</sub> 1%, P = 10 bar, Uap untuk rasio CO = 2.

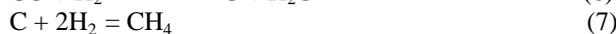
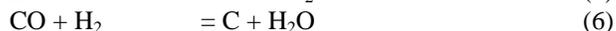
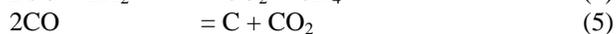
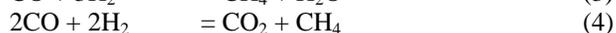
Suhu (° C)	SV = 2885 h <sup>-1</sup>	SV = 10.000 h <sup>-1</sup>	SV = 25.000 h <sup>-1</sup>
300	48,81	42,65	39,97
350	54,66	51,17	41,85
380	55,46	55,31	
410		57,22	
425	55,05		48,19
440		57,6	
470		57,50	49,43
500			50,07

Mengenai produksi hidrogen Tabel 4 merangkum hasil yang diperoleh Kandungan H<sub>2</sub> maksimum diukur dalam gas keluar yang berkisar antara 50,1% v/v dan 57,6% v/v basis kering yang memberikan peningkatan kandungan H<sub>2</sub> dalam gas sebesar 10-17% v/v. Nilai-nilai hasil H<sub>2</sub> ini adalah sama dengan yang dilaporkan dalam literatur oleh penulis lain, bahkan di bawah kondisi operasi yang cukup berbeda bahwa mereka mengkajinya dalam pekerjaan ini. Sebagai contoh, Corella *et al.*

menghasilkan penelitian bahwa H<sub>2</sub> diperoleh pada kisaran 12%-14% v/v ketika menggunakan gas gasifikasi riil sebagai umpan. Berdasarkan hasil-hasil ini katalis yang dipelajari dalam penelitian ini cocok digunakan untuk campuran gas M1 pada kedua nilai rendah maupun sedang pada rasio uap CO sebesar 2 tergantung pada temperatur proses. Pada temperatur di kisaran 380-400 °C kecepatan ruang yang rendah akan memberikan kinerja terbaik dari katalis dalam hal konversi CO dan pada suhu yang lebih tinggi dari 410 °C katalis berkinerja lebih baik pada kecepatan ruang 10.000 h<sup>-1</sup> memberikan selektivitas yang lebih tinggi untuk hidrogen dengan konversi CO mendekati ekuilibrium. Kecepatan ruang lebih tinggi dari 20.000 h<sup>-1</sup> dibuang untuk katalis di bawah kondisi operasi yang dipelajari.

### 3.3. Pengaruh rasio uap ke CO

Menurut stoikiometri dari reaksi *water gas shift*, setidaknya diperlukan rasio uap terhadap CO sebesar 1. Dalam campuran gas yang mengandung CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O selain *Water Gas Shift* reaksi sampingan berikut dapat terjadi:



Dalam kekurangan uap reaksi yang tidak diinginkan seperti methanasi (Persamaan (3) dan (4)), dan/atau karbon monoksida disproporsionasi (Persamaan (5)) dapat terjadi sehingga pembentukan karbon atau metana yang akan menonaktifkan katalis.

Banyak faktor yang dapat mempengaruhi sejauh mana reaksi-reaksi sampingan berlanjut termasuk katalis yang digunakan atau kondisi reaksi dan pengaruh mereka terhadap kinetika masing-masing reaksi yang disebutkan di atas. Dalam setiap kasus itu perlu untuk menjelaskan rasio uap terhadap CO terendah di mana bekerja secara memadai, tanpa munculnya reaksi sekunder.

Literatur ekstensif tersedia mengenai studi tentang pengaruh uap pada kinerja katalis *water gas shift*. Mayoritas penulis yang mempelajari reaksi WGS dalam kondisi berbeda menyimpulkan bahwa rasio uap terhadap CO lebih tinggi dari 2 disarankan untuk menjamin kinerja selektif dari katalis. Sebagai contoh, Aznar dan rekan kerjanya [8] telah melaporkan konversi sebesar 90% pada 350 °C dengan menggunakan uap untuk rasio CO sama atau lebih tinggi dari 2 untuk katalis HT CO shift komersial pada kondisi gasifikasi biomassa dengan uap dan oksigen Effendi *et. al.* [11] menemukan bahwa rasio uap terhadap gas dari 0,5 menjadi 1,5

(H<sub>2</sub>O/CO dari 2 menjadi 5) meningkatkan konsentrasi H<sub>2</sub> dan CO<sub>2</sub> sedangkan kandungan CO menurun. Kecenderungan ini juga dikonfirmasi oleh Zhang *et al.* [5] yang mempelajari pengaruh rasio uap terhadap gas yang berkisar antara 0,6 sampai 1,09 pada kinerja reaktor pergeseran suhu tinggi dan melaporkan bahwa kandungan CO berkurang akibat penambahan uap.

Namun, beberapa referensi dapat ditemukan tentang kinerja katalis WGS pada uap yang rendah terhadap nilai-nilai karbon. Misalnya Xue *et al.* [22] melaporkan bahwa tidak ada karbon terbentuk pada nilai H<sub>2</sub>O/CO terendah sebesar 0,36 bila menggunakan campuran gas yang mengandung 10% CO dalam N<sub>2</sub>, sementara Figueiredo *et al.* menemukan bahwa konversi CO terus meningkat dengan meningkatnya rasio uap/karbon dalam kisaran 0,1 hingga 0,6 mempertahankan selektivitas sempurna untuk reaksi pergeseran temperatur rendah. Dalam percobaan ini bekerja dengan rasio uap terhadap CO berkisar antara 1 sampai 7 (S/G = 0.44-2,9) telah dilakukan. Ketertarikan khusus diberikan kepada hasil yang diperoleh pada rasio H<sub>2</sub>O/CO rendah karena kondisi-kondisi tersebut adalah nilai-nilai yang diharapkan untuk dapat digunakan dalam reaktor membran.

Tabel 5 merangkum hasil yang diperoleh dalam hal kandungan CO dalam gas keluar pada uap yang berbeda untuk rasio CO pada kecepatan ruang terendah yang dipelajari. Demikian pula, pengaruh rasio H<sub>2</sub>O/CO dalam konversi CO pada kecepatan ruang sedang disajikan pada Tabel 6.

Pada kedua kecepatan ruang peningkatan jumlah uap menghasilkan kandungan CO rendah dalam gas keluar, yaitu, konversi CO yang lebih tinggi. Kandungan CO serendah 2,03% v/v telah tercapai bila menggunakan rasio uap terhadap CO sebesar 6,7 (lihat Tabel 5), meskipun penggunaan rasio CO terhadap yang rendah diperlukan temperatur operasi yang lebih tinggi untuk mencapai kandungan CO yang sama pada gas keluar (lihat Tabel 5 dan 6). Hasil ini sesuai dengan yang diperoleh oleh Choi *et al.* [30] ketika mempelajari kinerja katalis WGS suhu rendah komersial.

Tabel 6– Kandungan Carbonmonoxide (v% v / v) dalam gas keluar pada uap ke rasio CO yang berbeda. Gas umpan komposisi : H<sub>2</sub> 40%, CO 44%, CO<sub>2</sub> 15%, CH<sub>4</sub>1%, P = 10 bar, Space velocity 2885 h<sup>-1</sup>.

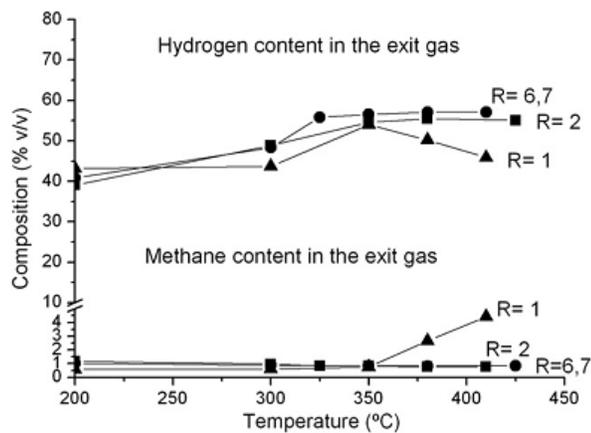
Suhu (°C)	Uap ke rasio CO		
	6,7	2	1

300	23,07	24,82	41,49
350	5,77	11,43	21,34
380	2,48	9,23	12,99
410	2.03	9,83	9,92

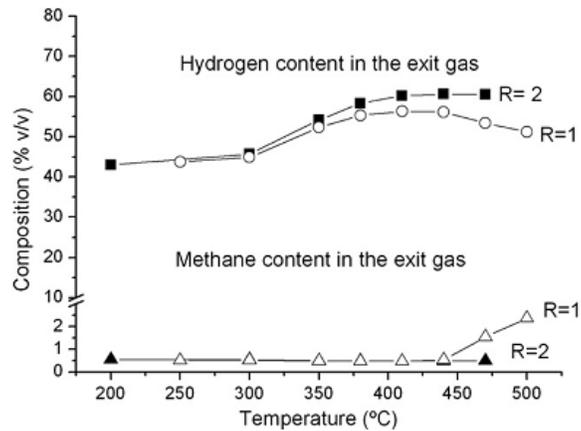
Tabel 7 – kandungan Carbonmonoxide (v% v / v) dalam gas keluar pada uap ke rasio CO yang berbeda. Gas umpan komposisi : H<sub>2</sub> 40%, CO 44%, CO<sub>2</sub> 15%, CH<sub>4</sub>1%, P = 10 bar, Space velocity 10.000 h<sup>-1</sup>

Suhu (°C)	Uap ke rasio CO	
	2	1
300	35,8	41,28
350	21,73	26,67
380	13,23	20,86
410	9,68	18,69
440	8,66	18,76
470	8,87	18,09
500		18,58

Mengenai hasil reaksi, Gambar. 6 dan 7 menunjukkan pengaruh rasio uap/CO terhadap hidrogen pada evolusi kandungan metana dalam gas keluar versus suhu pada dua kecepatan ruang. Menurut stoikiometri reaksi *water gas shift* dan dalam tidak adanya reaksi sekunder, kandungan hidrogen dalam gas keluar harus meningkat sebagai hasil reaksi sedangkan kandungan metana harus menurun (basis kering).



Gambar. 6 - Pengaruh uap ke rasio (R) CO dalam evolusi hidrogen dan kadar metana (v% v / v) dalam gas keluar di space velocity 2885 h<sup>-1</sup>, P =10 bar dan komposisi gas umpan: H<sub>2</sub> 40%, CO 44%, CO<sub>2</sub> 15%, CH<sub>4</sub>1%.



Gambar. 7- Pengaruh uap ke rasio (R) CO dalam evolusi hidrogen dan kadar metana (v% v / v) dalam gas keluar di space velocity  $10.000 \text{ h}^{-1}$ ,  $P = 10 \text{ bar}$  dan komposisi gas umpan:  $\text{H}_2$  40%,  $\text{CO}$  44%,  $\text{CO}_2$  15%,  $\text{CH}_4$  1%.

Seperti dapat diamati pada Gambar 6 dan 7, ini terjadi pada rasio uap/CO sama atau lebih tinggi dari 2. Namun, pada rasio uap terhadap CO sama dengan 1, kandungan metana dalam gas buang meningkat seiring temperatur sedangkan produksi hidrogen menurun. Ini berlangsung pada suhu di atas  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  untuk kecepatan ruang terendah yang diuji (Gbr. 6) dan pada suhu di atas  $410 \text{ }^\circ\text{C}$  untuk kecepatan ruang sedang yang dikaji (Gbr. 7). Hal ini menunjukkan kemungkinan terjadinya reaksi methanasi (Persamaan (3)) yang mengkonsumsi CO dan hidrogen untuk menghasilkan metana dan air pada temperatur di bawah  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  dalam kondisi defisiensi uap. Semua hasil ini menunjukkan bahwa rasio uap terhadap CO adalah parameter penting dalam kinerja katalis. Meskipun kinerja katalis terbaik dicapai bila uap yang berlebihan digunakan untuk meningkatkan reaksi WGS dengan tidak adanya reaksi sekunder, nilai stoikiometri  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  dapat digunakan bersama katalis ini dengan memilih suhu proses dan kecepatan ruang yang memadai.

## 5. KESIMPULAN

Kinerja katalis berbasis Fe-Cr temperatur tinggi komersial telah berhasil diuji dalam kondisi gasifikasi oksigen bertekanan dan kesesuaiannya untuk disertakan dalam reaktor membran katalitik telah selesai dibahas.

Pengaruh parameter kerja utama, termasuk komposisi *feed*, kecepatan ruang dan rasio uap terhadap CO, pada aktivitas katalis telah dipelajari dan kesimpulan berikut dapat diambil:

- 1) Katalis ini dapat dianggap cocok untuk digunakan dalam kondisi gasifikasi oksigen bertekanan. Konversi CO yang lebih tinggi dari 93% telah dicapai pada suhu sekitar 380 °C yang menghasilkan kurang dari 2,5% CO di outlet reaktor WGS ketika uap berlebih digunakan.
- 2) Suhu memainkan peran penting dalam kinerja katalis. Baik konversi CO maupun produksi hidrogen meningkat seiring suhu. Suhu di atas 380 °C diwajibkan untuk menjamin kinerja yang memadai.
- 3) Suatu korelasi telah ditemukan antara peningkatan hidrogen dalam gas buang dan kandungan hidrogen awal dalam gas umpan pada 380 °C.
- 4) Untuk campuran gas yang mengandung 40% H<sub>2</sub> peningkatan kandungan hidrogen diukur dalam gas buang yang berada pada kisaran 10-17% vol. tergantung pada kondisi temperatur percobaan, kecepatan ruang dan rasio uap/CO tertentu.
- 5) Uap telah ditemukan menjadi parameter kritis. Menurut hasil eksperimen, produksi hidrogen meningkat dengan peningkatan rasio H<sub>2</sub>O/CO. Suatu rasio uap terhadap CO sebesar 2 menjamin selektivitas sempurna dalam konversi shift CO pada semua kondisi yang diuji, menghindari pembentukan metana. Penggunaan rasio H<sub>2</sub>O/CO rendah memerlukan kontrol yang ketat pada parameter operasi, temperatur dan kecepatan ruang, untuk memperoleh konversi CO yang sama tanpa pembentukan metana.
- 6) Pada kenyataannya, kecepatan ruang dan rasio uap terhadap gas dapat disesuaikan untuk mengurangi jumlah uap yang dibutuhkan dalam proses WGS. Kecepatan ruang yang lebih tinggi akan menggeser konversi CO ke suhu yang lebih tinggi. Ini berarti bahwa pada kecepatan ruang yang lebih tinggi suhu yang lebih tinggi diperlukan untuk memperoleh konversi CO yang sama.
- 7) Katalis yang dipelajari dalam penelitian ini terbukti cocok untuk disertakan dalam reaktor membran Pd. Hasil penelitian menunjukkan bahwa untuk suatu rasio uap terhadap CO = 1, performa selektif untuk reaksi pergeseran suhu tinggi telah diperoleh pada kecepatan ruang 10.000 h<sup>-1</sup> dan temperatur 410 °C.

#### **DAFTAR PUSTAKA :**

- [1] Logan BE. Peer Reviewed: Extracting Hydrogen and Electricity from Renewable Resources. A roadmap for establishing sustainable processes. *Environ Sci Technol* 2004;38:160A–7A.

- [2] Maniatis K. Progress in biomass gasification: an overview. General Directorate of Energy and Transport. European Commission. Brussels.
- [3] Hydrogen production from biomass. Project supported by the European Commission's Framework Six Program, Document ID 4575 [www.roadsh2.com](http://www.roadsh2.com).
- [4] Meng N, Dennis YC, Leung MKH, Leung K, Sumathy. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process Tech* 2006;87:461–72.
- [5] Zhang R, Cummer K, Suby A, Brown RC. Biomass-derived hydrogen from an air-blown gasifier. *Fuel Process Tech* 2005; 86:861–74.
- [6] Madhukar R, Mahishi D, Goswami Y. Thermodynamic optimization of biomass gasifier for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3831–40.
- [7] Florin NH, Harris AT. Hydrogen production from biomass coupled with carbon dioxide capture: the implications of thermodynamic equilibrium. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32: 4119–34.
- [8]. Aznar MP, Caballero MA, Corella J, Molina G, Toledo JM. Hydrogen production by biomass gasification with steam–O<sub>2</sub> mixtures followed by a catalytic steam reformer and a CO- shift system. *Energy Fuel* 2006;20:1305–9.
- [9] Pengmei L, Zhenhong Y, Ma Longlong, Wu Chuangzhi, Chen Yong, Zhu Jungxu. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. *Renew Energy* 2007;32:2173–85.
- [10] Bengtsson S, Waldheim L. 3rd International Bioenergy Conference and Exhibition, Finland, September 2007.
- [11] Effendi A, Hellgardt K, Zhang Z-G, Yoshida T. Optimising H<sub>2</sub> production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions. *Fuel* 2005;84:869–74.
- [12] Haryanto A, Fernando S, Adhikari S. Ultrahigh temperature water gas shift catalysts to increase hydrogen yield from biomass gasification. *Catal Today* 2007;129:269–74.
- [13] Enick RM, Morreale BD, Hill J, Rothenberger S, Cugini AV, Siriwardane RV, et al. Evaluation and modelling of a high temperature, high pressure hydrogen separation membrane for enhanced hydrogen production from the water gas shift reaction, advances in hydrogen energy. Kluwer Academic/Plenum, [www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov); 2000.

- [14] Criscuoli A, Basile A, Drioli E. An analysis of the performance of membrane reactors for the water gas shift reaction using gas feed mixtures. *Catal Today* 2000;56:53–64.
- [15] Brunetti A, Caravella A, Barbierir G, Drioli E. Simulation study of water gas shift reaction in a membrane reactor. *J Membr Sci* 2007;306:329–40.
- [16] Basile A, Chiappetta G, Tosti S, Violante V. Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water gas shift membrane reactor. *Separ Purif Tech* 2001;25:549–71. *International journal of hydrogen energy* 35 (2010) 37–45 44
- [17] Carl RF. Lund, water gas shift kinetics over iron oxide catalysts at membrane reactor conditions. Final report DOE Award No: DE-FG2699-FT4200. Buffalo, NY: University of Buffalo; August 2002. 14260-4200.
- [18] Dittmeyer R, Hölllein V, Daub K. Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. *J Mol Catal Chem* 2001;173:135–84.
- [19] Lin Y-M, Rei M-H. Separation of hydrogen from the gas mixture out of catalytic reformer by using supported palladium membrane. *Separ Purif Tech* 2001;25:87–95.