

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Pemanfaatan konversi metana untuk memproduksi bahan alternatif lain, seperti gas sintesa (H_2 dan CO). Kondisi ini sangat difavoritkan karena menyediakan berbagai manfaat, antara lain dari perspektif energi dan lingkungan. Proses ini akan mengolah dan mengkonversi metana atau komponen lain dalam gas alam menjadi bahan kimia yang lebih bernilai, seperti memproduksi gas sintesa (Istadi, 2013).

Tujuan utama dari proses *steam reforming* adalah untuk menghasilkan sebanyak-banyaknya hidrogen melalui reaksi hidrokarbon dengan air. Sehingga proses berkelanjutan dari suatu gas bergantung kepada jenis pemanfaatan gas tersebut, seperti pemanfaatan gas sintesa untuk produksi amonia dan alkohol, hidrogen dan karbon monoksida untuk produksi *oxo-alcohols* dan *Fischer-Tropsch synthesis*, hidrogen untuk kilang, dan lain-lain. Dalam kasus gas sintesa untuk produksi amonia, proses *reforming* dibagi menjadi 2, yaitu menggunakan alat *primary* dan *secondary reformer* (Twigg dkk., 1989).

2.1 Steam Reforming

Steam reforming merupakan proses yang mendasar dalam produksi gas sintesa (*syn-gas*) dan hidrogen dari hidrokarbon (Rostrup-Nielsen dkk., 1993).

2.1.1 Terminologi

Kata “*reforming*” banyak disalahartikan karena proses ini juga merupakan proses yang umum digunakan untuk meningkatkan bilangan oktan dari bensin. Pada industri gas, *reforming* merupakan proses yang digunakan untuk mengubah hidrokarbon dengan nilai pembakaran yang besar menjadi campuran gas yang memiliki nilai pembakaran lebih kecil. Reaksi penguraian hidrokarbon ini melibatkan proses dekomposisi hidrokarbon dengan menginjeksikan atom oksigen. Oleh karena itu, reaksi ini dapat disebut “*oxygenolysis*” yang mengacu pada proses pirolisis dan “*hydrogenolysis*” dari hidrokarbon yang masing-masing menggunakan panas dan

hidrogen untuk menguraikan hidrokarbon. Namun, penyebutan “*reforming*” lebih umum digunakan untuk mendeskripsikan reaksi ini (Rostrup-Nielsen dkk., 1984).

2.1.2 Reaksi

Proses *steam reforming* akan mengkonversi senyawa hidrokarbon menjadi campuran hidrogen, karbon monoksida, karbon dioksida, dan metana. Reaksi *reforming* gas alam merupakan reaksi katalitik antara gas alam dan *steam* dengan menggunakan katalis nikel yang disangga dengan alumina (Abdurrahman dkk., 2012; Rostrup-Nielsen dkk., 1984).



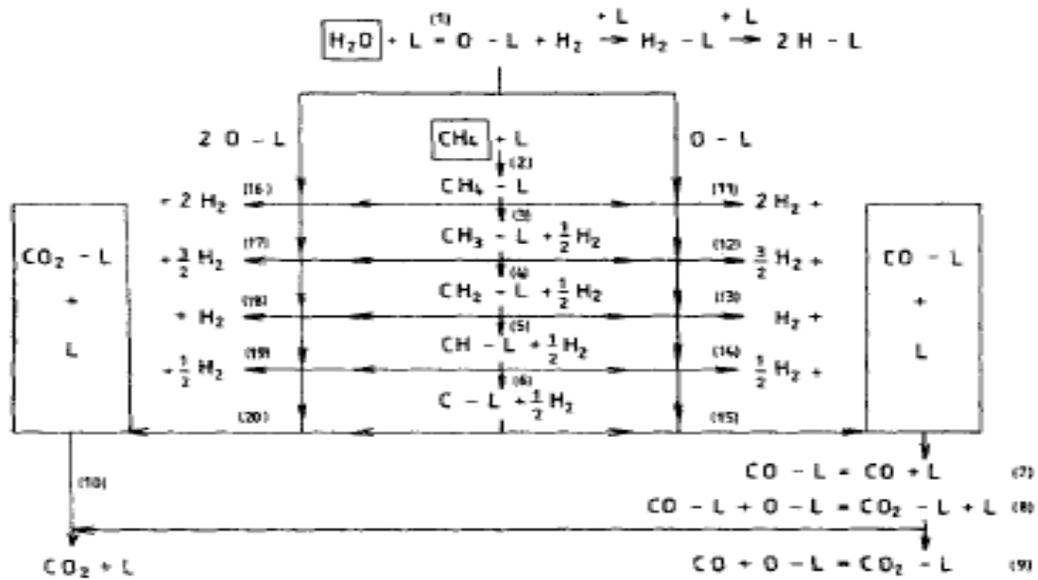
Selain metana, gas alam yang digunakan untuk proses *steam reforming* juga mengandung senyawa-senyawa hidrokarbon yang lebih berat dari metana (*heavy hydrocarbon*). Namun, senyawa-senyawa hidrokarbon ini tidak terdeteksi lagi setelah campuran gas alam dan *steam* mengalami reaksi *reforming* dalam waktu yang singkat (Abdurrahman, 2012).

2.1.3 Panas Reaksi (*Heat of Reaction*)

Meskipun reaksi (1) merupakan reaksi yang sangat endotermik, panas reaksi *overall* dari reaksi (1) sampai (3) dapat bernilai positif, negatif, ataupun nol, tergantung kondisi proses. Pada rasio *steam to carbon* (*S/C ratio*) dan temperatur produk yang rendah, panas reaksi *overall* akan bernilai positif. Hal ini didasarkan pada kandungan metana yang cukup tinggi pada produk gas. Untuk memenuhi kebutuhan panas dari reaksi endotermik, katalis dimasukkan ke dalam sejumlah *tube* yang diletakkan di dalam *furnace*. Kebutuhan panas alat *reformer* atau yang disebut *duty* (Q). *Duty* ini terdiri dari panas reaksi dan panas yang dibutuhkan untuk menaikkan temperatur proses atau yang biasa disebut panas sensibel (Rostrup-Nielsen dkk., 1984).

2.1.4 Skema Reaksi

Berdasarkan penelitian yang dikembangkan Xu dan Froment (1989) mengenai mekanisme reaksi yang terjadi pada proses *steam reforming*, berikut adalah mekanisme dari reaksi *steam reforming* yang terjadi pada katalis berbasis nikel:



Gambar 1. Skema Reaksi Proses *Steam Reforming* pada Permukaan Katalis Berbasis Nikel (Xu dan Froment, 1989)

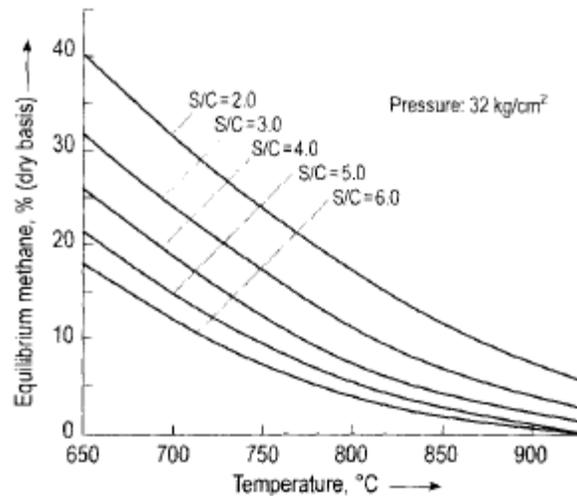
2.1.5 Kinetika Reaksi

Menurut Xu dan Froment (1989), dikarenakan reaksi (2), (3), dan (4) berada dalam laju yang lebih lambat dibandingkan reaksi yang lain dalam skema reaksi, maka ketiga reaksi ini ditentukan sebagai pengontrol laju reaksi *overall* (*rate-determining step*, RDS).

2.1.6 Termodinamika Reaksi

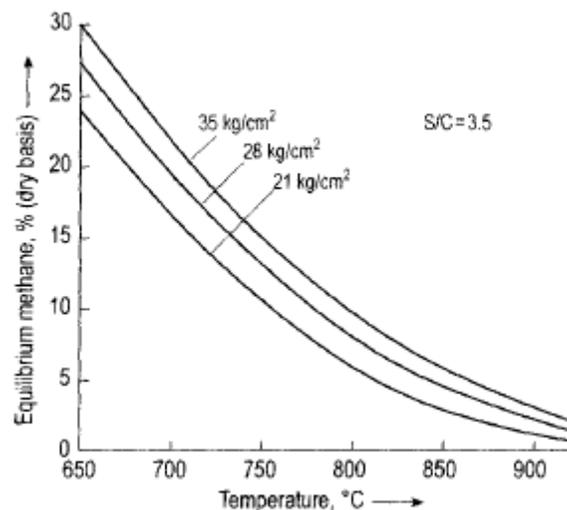
Reaksi (2) bersifat sangat endotermik, sehingga kondisi reaksi yang baik didukung dengan temperatur yang tinggi dan tekanan yang rendah, di lain sisi reaksi (3) bersifat eksotermik dan didukung dengan temperatur yang rendah, namun secara garis besar tidak dipengaruhi oleh perubahan tekanan. Untuk memaksimalkan efisiensi dari proses ini, dibutuhkan kondisi operasi dengan tekanan dan temperatur yang tinggi. *Steam* pada reaksi *steam reforming* berperan untuk menggeser kesetimbangan reaksi ke arah produk, sehingga dihasilkan gas CO_2 dan H_2 . Selain itu, *steam* juga berperan untuk meminimalisir pembentukan *carbon deposit* pada permukaan katalis. Secara stoikiometri, perbandingan antara jumlah *steam* dan gas hidrokarbon (*S/C ratio*) untuk mendukung keberlangsungan proses *steam reforming* adalah sebesar 1,0. Namun, secara praktik, hal ini tidak dapat diaplikasikan karena semua katalis yang telah

diproduksi sejauh ini akan cenderung mendukung pembentukan *carbon* pada permukaan katalis dalam kondisi standar proses *steam reforming*. Reaksi ini hanya dapat dicapai dengan menggunakan *steam* yang berlebih, sehingga dalam industri, seperti industri amonia, digunakan *S/C ratio* sebesar 3-3,5 (Vidyatama, 2013; Twigg dkk., 1989). Pengaruh *S/C ratio* terhadap konsentrasi metana pada kesetimbangan yang juga dipengaruhi oleh temperatur operasi dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh *S/C Ratio* terhadap Konsentrasi Metana dalam Kesetimbangan (Appl, 2012)

Selain itu, terdapat pula pengaruh tekanan terhadap konversi metana pada reaksi *steam reforming*.



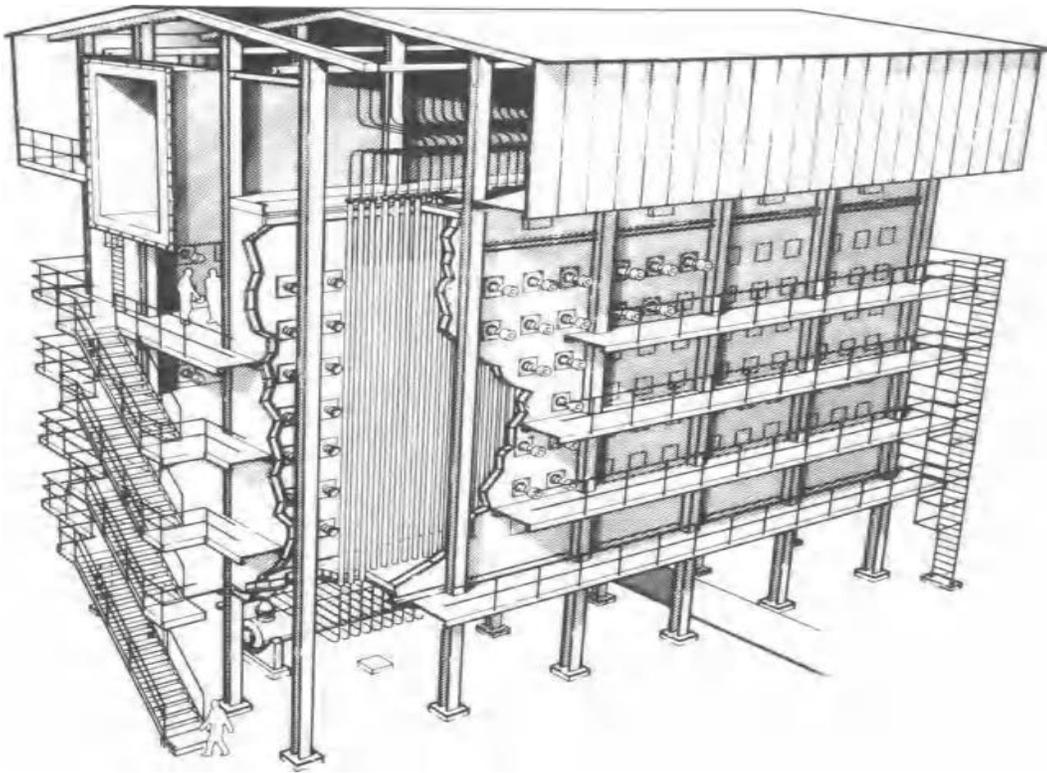
Gambar 3. Pengaruh Tekanan terhadap Konsentrasi Metana pada Kesetimbangan (Appl, 2012)

Berdasarkan gambar diatas, dapat dilihat bahwa kandungan metana akan meningkat apabila tekanan juga meningkat dan menurun apabila *S/C ratio* semakin meningkat. Selain itu, jika temperatur operasi meningkat, maka kesetimbangan reaksi akan bergeser ke arah kanan yang mana akan menurunkan kadar CH₄ dan H₂O lalu menaikkan kadar CO dan H₂ pada produk. Hal yang sebaliknya akan terjadi apabila temperatur operasi diturunkan. Hal ini membuktikan prinsip Le Chatelier bahwa pada temperatur operasi yang tinggi akan terbentuk metana yang lebih sedikit dan karbon monoksida yang lebih banyak pada produk gas. Variasi komposisi gas yang dihasilkan oleh penggunaan proses *reforming* menjadikan proses ini sebagai langkah dasar untuk berbagai macam keperluan pada industri (Departemen Operasi Pabrik P-IV PT PUSRI, 2020; Rostrup-Nielsen dkk., 1984).

2.2 Reformer

Pada masa kini, lebih dari 80% produksi amonia di dunia menggunakan teknologi *steam reforming* senyawa hidrokarbon. Gas alam merupakan bahan baku yang umum digunakan di pabrik, yaitu dengan penggunaan sebesar 70% dari keseluruhan pabrik amonia yang ada di dunia (Rostrup-Nielsen dkk., 1984).

Proses *steam reforming* terjadi dengan mengontakkan bahan baku gas alam yang sudah dibersihkan dari zat pengotor dan *steam* dalam *tube* yang berisi katalis. Dikarenakan reaksi *steam reforming* yang bersifat endotermik, *tube* harus dipanaskan dengan *burner* yang disusun secara berdampingan agar didapatkan konversi reaksi *steam reforming* yang tinggi. Untuk memaksimalkan konversi metana, *primary* dan *secondary reformer* umumnya digunakan dalam sebuah pabrik amonia. *Primary reformer* digunakan untuk memberikan pengaruh pada proses berupa mengkonversi metana menjadi produk sebesar 90-92%. Pada alat ini, sebagian senyawa hidrokarbon pada gas alam akan bereaksi dengan *steam* dengan bantuan katalis berbasis nikel untuk memproduksi *syn-gas* dengan rasio H₂/CO sekitar 3:1. Proses ini berlangsung dalam sebuah *fired tube furnace* pada 900°C dan pada tekanan sekitar 220-450 psi (Speight, 2020).

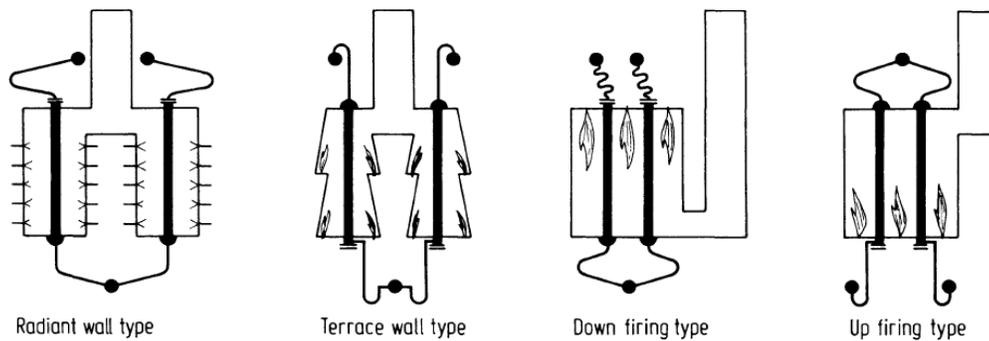


Gambar4. Desain *Reformer* oleh Topsøe Beserta Penyusunan *Tube* dan *Furnace*-nya (Rostrup-Nielsen dkk., 1984)

Pada *primary reformer*, gas alam akan disuplai sebagai umpan sekaligus digunakan sebagai bahan bakar pada *burner*. Proses ini membutuhkan hingga 95% dari total penggunaan energi pabrik. Energi yang dihasilkan oleh pembakaran *fuel gas* pada *burner* akan dibagi sekitar 50% ditransfer ke *tube* (temperatur maksimal *tube* sebesar 1170 K) dan diserap oleh proses (60% untuk reaksi, dan 40% untuk menaikkan temperatur), dan 50% lainnya akan meninggalkan *reformer* sebagai *hot flue gas* (1300 K) dan dimanfaatkan pada bagian *waste heat recovery channel* untuk memanaskan aliran *boiler feed water* (BFW) dan menghasilkan *superheated steam*. Gas akan meninggalkan *stack* pada temperatur 470 K. Efisiensi termal dari *reformer* mencapai 95% mengacu pada total energi (Rostrup-Nielsen dkk., 1984).

2.2.1 Tipe Furnace

Sebagaimana yang sudah disebutkan bahwa *tube* yang berisi katalis akan dipanaskan dalam sebuah *furnace*. Gambar dibawah ini menunjukkan tipe-tipe pembakaran dari *furnace*.



Gambar 5. Konfigurasi dari Furnace pada Alat *Reformer*
(Rostrup-Nielsen dkk., 1984)

Pada *side-wall fired furnace*, *burner* diletakkan secara seri dalam beberapa baris pada dinding yang bersisi dua. *Tube* diletakkan dalam satu baris pada ruang pembakaran. Pada tipe lain, *burner* diletakkan dalam posisi berpetak pada sisi dinding. Namun, tipe yang umum digunakan adalah *burner* yang diletakkan pada bagian atas *furnace*. Tipe ini memiliki beberapa baris *tube* dalam *furnace* yang dipisahkan dengan barisan *burner* pada atap *furnace* atau dengan tipe lain *burner* dapat diletakkan pada bagian bawah *furnace* (Rostrup-Nielsen dkk., 1984).

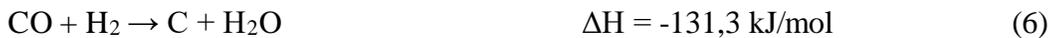
2.2.2 Rancangan *Tube*

Reformer biasanya terdiri dari 40 hingga 400 *tube* berisi katalis. Diameter bagian dalam *tube* tersebut sekitar 70-160 mm dengan ketebalan *tube* 10-20 mm. *Tube* biasanya terbuat dari baja paduan nikel dan kromium. Namun, paduan *tube* tersebut cukup mahal dan memakan biaya yang cukup besar dari total keseluruhan biaya pembangunan alat *reformer*. Selain itu, pada temperatur operasi yang tinggi dan waktu operasi yang panjang, logam pada *tube* dapat retak akibat tekanan (Rostrup-Nielsen dkk., 1984). *Tube* yang terdapat pada *Primary Reformer* (101-B) ini berjumlah 42 buah

dalam setiap barisnya dan terdapat 9 baris sehingga total *tube* sebanyak 378 buah (Departemen Operasi Pabrik P-IV PT PUSRI, 2020).

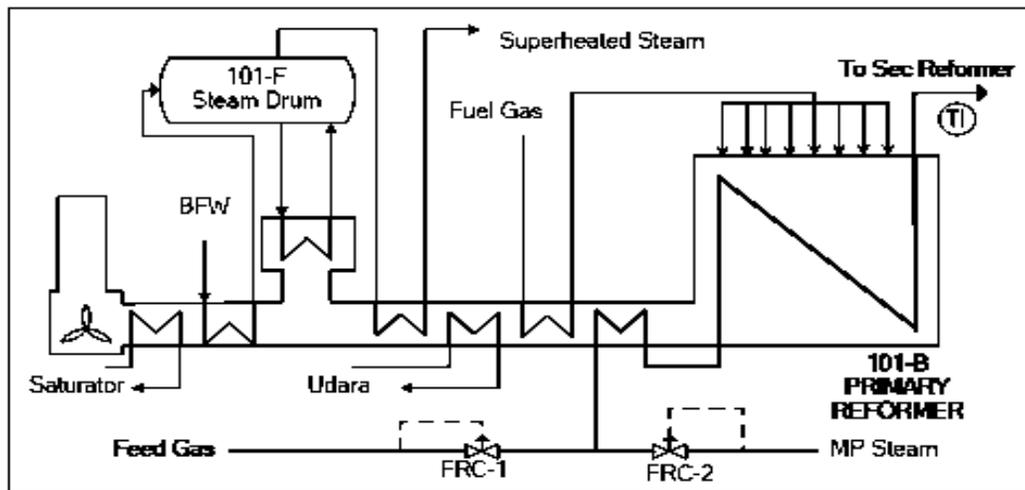
2.2.3 *Primary Reformer* (101-B)

Salah satu unsur penting dalam pengolahan gas alam menjadi gas sintesa pada pabrik PUSRI-IV adalah alat *Primary Reformer* (101-B). *Primary Reformer* (101-B), terdapat 2 *section* utama, yaitu *radiant section* dan *convection section* (*waste heat recovery channel*). *Radiant section* terdiri dari beberapa komponen seperti *furnace*, *tube* berisi katalis, *riser*, dan *burner*. *Riser* berfungsi sebagai *final tube* untuk mengumpulkan produk gas yang berasal dari masing-masing *tube* sebelum dialirkan menuju *Secondary Reformer* (103-D) dan berjumlah sebanyak 9 buah. *Burner* berfungsi sebagai tempat pembakaran gas alam oleh udara atau disebut *arch burner*. *Burner* ini berjumlah 20 buah dalam setiap barisnya dan terdapat 10 baris sehingga total *burner* sebanyak 200 buah. Sedangkan, *tube* berisi katalis merupakan tempat terjadinya proses utama dari alat *Primary Reformer*, yaitu reaksi pembentukan gas sintesa dari gas alam dan *steam*. Reaksi yang terjadi adalah reaksi *steam methane reforming* (SMR), reaksi *water-gas shift* (WGS), reaksi *overall*. Selain itu, terdapat 3 reaksi yang tidak diinginkan dan membentuk *carbon deposit*, yaitu reaksi *methane cracking*, reaksi Boudouard, dan reaksi *CO reduction* (Departemen Operasi Pabrik P-IV PT PUSRI, 2020; Snoeck dkk., 2002).



Convection section merupakan tempat mengalirkan sisa pembakaran (*flue gas*) dari *radiant section* dengan temperatur 1033°C melalui terowongan (*duct*) yang berfungsi untuk memanaskan beberapa *coil*. *Section* ini terdiri dari *auxiliary boiler*, *ID fan*, *stack*, dan beberapa *coil* yang terdiri dari *mix feed pre-heat coil*, *HP steam coil*,

feed pre-heat coil, BFW coil, air pre-heat coil, dan fuel pre-heat coil. Flue gas dialirkan melalui *duct* dengan bantuan *ID fan (induced draft fan)* untuk membuat kondisi pada ruang pembakaran menjadi vakum (-8 mmH₂O). *Flue gas* akan mengalir pada *duct* dan memanaskan berbagai *coil* yang ada, lalu akhirnya *flue gas* akan dibuang melalui cerobong (*stack*) ke atmosfer dengan temperatur yang sudah rendah. Selain itu, terdapat *auxiliary boiler* yang berfungsi untuk membuat *steam* dengan memanfaatkan panas dari *radiant section* (Departemen Operasi Pabrik P-IV PT PUSRI, 2020).



Gambar 6. Diagram Alir Proses *Reforming* pada Alat *Primary Reformer* (101-B)
(Departemen Operasi Pabrik P-IV PT PUSRI, 2020)

2.3 Katalis Proses *Steam Reforming*

Katalis yang pada dasarnya mempercepat reaksi, memegang peran penting dalam proses di industri. Pengolahan bahan baku seperti hidrokarbon yang umumnya terdiri dari banyak komponen akan secara terus-menerus menyebabkan perubahan yang beragam. Walaupun katalis dapat mempercepat reaksi beribu kali lipat hingga berjuta kali lipat, karakteristik penting dari sebuah katalis adalah selektivitasnya. Katalis hanya dapat mempengaruhi salah satu atau beberapa reaksi yang terjadi dalam proses (Levenspiel, 1999). Dalam proses *reforming* gas alam, reaksi yang dimaksud adalah reaksi *steam reforming*.

2.3.1 Komposisi Kimia Katalis

Logam pada grup VIII dari tabel periodik adalah logam yang tepat untuk reaksi *steam reforming*. Katalis berbasis logam mulia ini, menurut beberapa hasil penelitian, memiliki aktivitas yang tinggi dan lebih tidak sensitif terhadap *carbon deposit* dibandingkan dengan katalis berbasis nikel. Namun, karena biaya yang mahal dan keterbatasan jumlah menyebabkan katalis ini tidak banyak digunakan untuk keperluan komersil. Sehingga katalis nikel banyak dipilih karena harganya yang lebih terjangkau dan dapat mendukung kestabilan proses dalam waktu yang lama. Selain itu, nikel merupakan logam yang sangat baik untuk berbagai keperluan di industri. Untuk logam-logam lain, seperti besi, akan teroksidasi dan kobalt akan sulit untuk stabil pada fasa logam dengan rasio H_2O/H_2 yang umum digunakan pada proses *steam reforming* (Istadi dkk., 2011; Rostrup-Nielsen dkk., 1984; Twigg dkk., 1989).

Katalis nikel harus memberikan permukaan yang stabil bagi reaktan untuk bereaksi secara maksimal. Hal ini dicapai melalui perpaduan nikel dengan oksida yang berperan sebagai promotor bagi katalis, seperti *aluminium oxide*, *magnesium oxide*, dan *calcium oxide*. Selain itu, katalis nikel juga dapat digabungkan dengan mengisi senyawa pendukung katalis, seperti alumina dan aluminat, dengan larutan garam nikel yang kemudian terdekomposisi menjadi oksida melalui proses pemanasan (Rostrup-Nielsen dkk., 1984; Twigg dkk., 1989).

2.3.2 Struktur Fisik Katalis

Ukuran partikel katalis pada proses *steam reforming* sangat dipengaruhi oleh *mass velocity*. Dikarenakan *mass velocity* proses yang cukup tinggi, maka dibutuhkan ukuran partikel katalis yang cukup besar untuk meminimalisir resiko *pressure drop* pada *bed* katalis. Ukuran maksimum partikel tersebut diharuskan sekitar 1/5 ukuran diameter *tube*. Selain itu, untuk memaksimalkan *void fraction* pada *bed*, katalis umumnya dibuat dalam bentuk cincin dengan dimensi yang beragam (Rostrup-Nielsen dkk., 1984).

2.3.3 Deaktivasi Katalis

Katalis pada umumnya terdiri dari berbagai jenis, seperti katalis yang memiliki kemampuan yang tidak menurun untuk mempercepat reaksi walaupun dalam waktu

yang lama. Pada beberapa kasus, performa katalis dapat turun dengan sangat lambat, sehingga katalis tersebut dapat digunakan berbulan-bulan. Fenomena penurunan performa katalis dapat disebabkan oleh proses deaktivasi katalis, yang kemudian menuntut diperlukannya proses regenerasi atau penggantian katalis setelah penggunaan selama periode tertentu (Levenspiel, 1999). Proses deaktivasi katalis umumnya disebabkan oleh 3 penyebab utama, yaitu *poisoning*, *fouling*, dan *sintering*. Namun, hanya *fouling* yang banyak terjadi pada proses *steam reforming* (Behnam dan Dixon, 2017).

a. *Fouling (Coking)*

Fouling, atau yang lebih sering dikenal *coking*, secara umum, disebabkan oleh pembentukan karbon dari reaksi yang melibatkan molekul hidrokarbon (Behnam dan Dixon, 2017). Pembentukan karbon ini akan menimbulkan endapan karbon pada sisi aktif katalis atau yang biasa disebut *carbon deposit*. Pengendapan ini dapat menyebabkan deaktivasi katalis, dan berujung pada timbulnya *hot spots* pada *tube* (Snoeck dkk., 2003). *Hot spots* dapat menyebabkan peningkatan *pressure drop* karena distribusi panas yang tidak merata di sepanjang *tube*. Selain itu, *carbon deposit* juga dapat menghancurkan partikel katalis, dan menyebabkan penyumbatan total pada *tube*.

Jenis *carbon deposit* yang terbentuk pada permukaan katalis adalah *encapsulating carbon*, *filamentous carbon*, dan *pyrolytic carbon*. Namun, secara umum, karbon dalam bentuk serabut (*whisker-like* atau *filamentous carbon*) adalah yang normal ditemukan dalam proses *coking* (Rostrup Nielsen dkk., 1984; Snoeck dkk., 2003).

b. *Poisoning*

Poisoning disebabkan oleh adanya zat pengotor yang terdapat pada permukaan katalis, dan adanya racun dari reaktan atau produk. Pada faktor pertama, pengotor berasal dari reaktan yang berusaha untuk berinteraksi dengan katalis, dan jika interaksi pengotor dengan katalis lebih kuat, kinerja katalis akan menurun karena interaksi reaktan dengan permukaan aktif katalis terhalang oleh adanya zat pengotor. Sedangkan untuk faktor kedua, racun yang ditimbulkan oleh reaktan atau produk akan menghalangi permukaan aktif katalis.

c. *Sintering*

Sintering secara umum didefinisikan sebagai kondisi dimana katalis kehilangan sisi aktif nya karena adanya perubahan struktur dari permukaan katalis tersebut. *Sintering* dapat terjadi pada katalis yang memiliki ataupun tidak memiliki senyawa pendukung (*support*) seperti zeolit. Proses ini umumnya dipengaruhi oleh aktivitas termal dan lebih dianggap proses fisis dibanding proses kimiawi. Pada katalis yang memiliki ataupun tidak memiliki *support*, proses *sintering* dipengaruhi oleh mekanisme kimia dan fisik, yang secara keseluruhan terdiri dari rangkaian peristiwa, seperti perpindahan (*transport*), tumbukan (*collision*), dan penggumpalan molekul (*agglomeration*) yang dipengaruhi oleh kondisi operasi (Butt dan Petersen, 1988).