

KATALIS LTS LK-821-2 SEBAGAI SULFUR GUARD UNIT DESULFURIZER PABRIK AMONIAK KALTIM 2 PUPUK KALTIM

Anton Sri Widodo, Suharyoso

Departemen Pengendalian Proses PT Pupuk Kalimantan Timur
Jl. Ir. James Simandjuntak 01, Bontang, Kalimantan timur
Telp. (0548) 41202 3080, Fax. (0548) 41202 5639

Abstrak

Sulfur merupakan racun terhadap katalis Primary Reformer pabrik amoniak. Pengaruh yang ditimbulkan dari lolosnya sulfur terhadap katalis nikel adalah tertutupnya permukaan aktif katalis, sehingga mengakibatkan terbentuknya karbon dari cracking gas proses, kenaikan pressure drop pada tube katalis akibat katalis caking dan kerusakan yang irreversible pada katalis. Untuk mengurangi pengaruh lolosnya sulfur ke Primary Reformer, maka dilakukan reduksi sulfur dalam gas proses pada unit Desulfurizer. Katalis yang umum digunakan pada tersebut adalah katalis CoMo yang berfungsi mengubah sulfur organik menjadi sulfur anorganik dan adsorbent ZnO yang berfungsi menyerap sulfur anorganik pada gas proses. Pada unit ini, sulfur direduksi sampai batasan < 0,05 ppm. Namun, ada kemungkinan terjadinya reaksi balik dari reaksi penyerapan sulfur oleh adsorbent ZnO yang disebabkan karena adanya kandungan CO₂ dalam gas proses maka perlu dilakukan modifikasi pada unit desulfurizer tersebut. Modifikasi yang dilakukan adalah dengan menambahkan katalis LTS LK-821-2 (basis Cu) pada bed paling bawah unit desulfurizer yang berfungsi sebagai sulfur guard. Hasil modifikasi ini cukup berhasil dalam mereduksi sulfur yang lolos ke Primary Reformer. Beberapa dampak positif ini antara lain sulfur yang lolos ke Primary Reformer terjaga sebesar < 0,05 ppm dan secara visual tidak nampak hotspot di permukaan tube katalis Primary Reformer.

Kata kunci : desulfurizer, katalis, sulfur

I. PENDAHULUAN

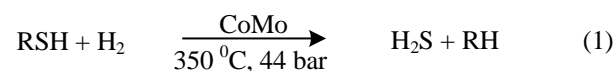
Pupuk Kaltim merupakan pabrik pupuk urea terbesar di Asia Tenggara dengan kapasitas produksi Amonia sebesar 1.85 juta ton/tahun, dan Urea sebesar 2,98 juta ton/tahun. Saat ini Pupuk Kaltim memiliki 5 unit pabrik urea yaitu Kaltim 1/2/3/4 dan POPKA.

Bahan baku pabrik pupuk urea adalah gas alam yang berasal dari tambang-tambang gas di sekitar PT Pupuk Kaltim seperti Total, Vico, Unocal. Selanjutnya dari gas alam tersebut dikonversikan menjadi ammonia yang akan dipakai sebagai bahan baku pembuatan pupuk urea.

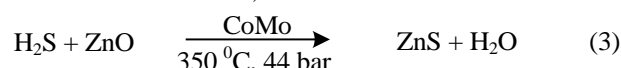
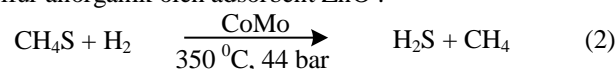
Di pabrik amoniak, gas alam diolah untuk menghasilkan amoniak. Secara garis besar, proses produksi amoniak berlangsung dalam tiga proses yaitu pemurnian gas proses, pemurnian gas sintesa dan sintesa amoniak. Beberapa unit proses pada pemurnian gas proses antara lain unit Desulfurizer dan unit Primary reformer.

Unit Desulfurizer berfungsi untuk mereduksi senyawa sulfur yang terkandung dalam gas proses sebelum sebagai umpan ke Primary reformer. Di Kaltim-2, terdapat dua buah unit desulfurizer yang beroperasi secara seri. Pada umumnya, katalis yang dipakai di unit ini adalah katalis CoMo dan Adsorbent ZnO. CoMo berfungsi sebagai katalis yang membantu dalam konversi senyawa sulfur organik menjadi senyawa sulfur anorganik, sedangkan ZnO berfungsi sebagai adsorbent senyawa sulfur anorganik dalam gas proses. Di unit ini, sulfur direduksi sampai batasan maximum dalam aliran gas proses umpan sebesar < 0,05 ppm. Reaksi yang terjadi di unit ini adalah sebagai berikut :

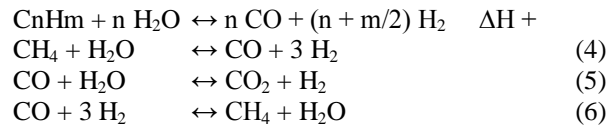
- Reaksi sulfur organik dan H₂ menjadi sulfur anorganik dengan bantuan katalis CoMo :



- Reaksi penyerapan sulfur anorganik oleh adsorbent ZnO :



Primary Reformer merupakan suatu reaktor yang mengkonversikan gas alam (rantai hidrokarbon) menjadi gas hidrogen dengan katalis nikel. Berikut ini, reaksi yang terjadi di Primary reformer :

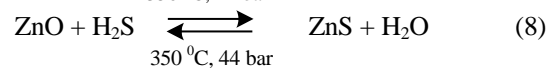
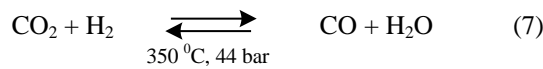


Katalis nikel pada Primary Reformer sangat rentan terhadap racun sulfur dalam gas alam. Bila sulfur yang lolos ke Primary Reformer melebihi batasan maksimumnya maka akan mengakibatkan kerusakan yang *irreversible* pada katalis, terbentuknya karbon dari *cracking* gas proses dan kenaikan pressure drop pada katalis.

II. TINJAUAN MASALAH

Pada pabrik amoniak K-2, terjadi adanya indikasi lolos sulfur ke Primary Reformer. Hal ini terlihat dari hasil analisa laboratorium tentang kandungan sulfur inlet Primary Reformer yang fluktuatif dan adanya hot spot pada tube katalis Primary Reformer. Meskipun katalis CoMo dan adsorbent ZnO yang terpasang pada unit Desulfurizer K-2 masih relatif baru, tetapi berdasarkan hasil analisa laboratorium mengindikasikan bahwa adanya sulfur yang lolos. Mengacu pada garansi vendor bahwa dengan flow gas proses umpan sebesar 44.000 Nm³/jam, volume bed adsorbent 12 m³ dan kadar sulfur dalam gas proses umpan dalam range 3-5 ppm, maka umur adsorbent tersebut berkisar 1,5-2,5 tahun dengan sulfur yang lolos dari unit Desulfurizer sebesar < 0,05 ppm. Lolosnya sulfur dari unit Desulfurizer yang masih relatif baru ini kemungkinan disebabkan karena adanya reaksi balik dari penyerapan sulfur oleh adsorbent ZnO.

Reaksi :



Gas CO₂ yang terkandung dalam gas proses, bereaksi dengan gas H₂ menghasilkan gas CO dan steam seperti pada reaksi 1. Kenaikan steam yang terbentuk mengakibatkan bergesernya kesetimbangan pada reaksi 2. Makin besar steam yang terbentuk dalam reaksi (1) maka akan makin banyak pula sulfur yang lepas dari adsorbent ZnO. Akibatnya, sulfur tersebut akan lolos dari unit Desulfurizer dan menjadi racun pada katalis nikel di Primary Reformer.

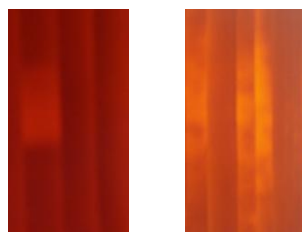
II. 1. Hotspot Primary Reformer

Sulfur merupakan racun pada permukaan katalis Primary Reformer yang mengandung nikel. Sulfur terserap pada nikel sebagai lapisan sulfida dan mempengaruhi reaksi *steam reforming*. Kehilangan aktivitas katalis akan menyebabkan terbentuknya karbon (sebagai akibat reaksi *cracking* gas alam yang tidak sempurna) dan selanjutnya mengakibatkan *overheating* pada tube katalis reformer, yang dapat menyebabkan kegagalan pada tube reformer.

Berikut ini reaksi terbentuknya karbon yang terjadi karena thermal cracking methane pada Primary Reformer :



Karbon juga dapat terbentuk karena kurangnya jumlah steam pada kondisi stoikiometri (rasio steam-karbon) reaksi katalitik di Primary Reformer. Berikut reaksinya :



Gambar 1. Hotspot tube Primary Reformer k-2

II. 2. Penambahan Katalis LTS sebagai Sulfur Guard

Berdasarkan kemungkinan terjadinya reaksi reversible diatas, maka diperlukan penanganan agar sulfur yang lolos ke Primary Reformer dapat dikurangi. Mengacu pada desain unit Desulfurizer Kaltim 4, dimana adanya sulfur guard ST-101. Maka perlu dilakukan studi untuk penambahan sulfur guard di unit Desulfurizer K-2.

▪ Katalis ST-101

Katalis ST-101 merupakan katalis yang dikembangkan untuk pemurnian akhir sulfur dalam gas proses umpan. ST-101 adalah katalis yang komponen utamanya Cu dan ZnO dengan surface area yang luas dan akan menghilangkan H₂S maupun campuran sulfur organik yang mungkin lolos dalam unit Desulfurizer konvensional. ST-101 dapat mengikat sulfur meskipun tanpa adanya H₂ recycle. ST-101 diletakkan pada posisi paling bawah dalam bed reaktor penyerapan akhir sulfur. Temperatur operasional katalis tersebut berkisar antara 150-360 °C, namun demikian katalis ST-101 dapat beroperasi dibawah sampai temperatur 80 °C.

▪ Komposisi antara Katalis LTS LK-821-2 dengan ST-101

Studi yang dilakukan adalah menggunakan katalis LTS LK-821-2 sebagai pengganti sulfur guard ST-101 karena katalis LK-821-2 juga memiliki kandungan CuO dan ZnO yang hampir sama. Pemilihan ini juga dilakukan atas dasar bahwa sulfur merupakan racun yang kuat terhadap katalis Cu ini. Diharapkan sulfur organik maupun sulfur anorganik yang lolos dari ZnO akan dapat bereaksi dengan katalis Cu, sehingga sulfur yang lolos ke Primary Reformer akan seminimal mungkin. Berikut ini data komposisi kedua katalis tersebut :

Komposisi	Sulfur guard (ST-101)	Katalis LTS (LK-821)	Katalis LTS (ShiftMax 210)
Al ₂ O ₃ (% wt.)	Balance	Balance	Balance
CuO (% wt.)	≥ 40	40	42 ± 2
ZnO (% wt.)	Ada	Ada	47 ± 3

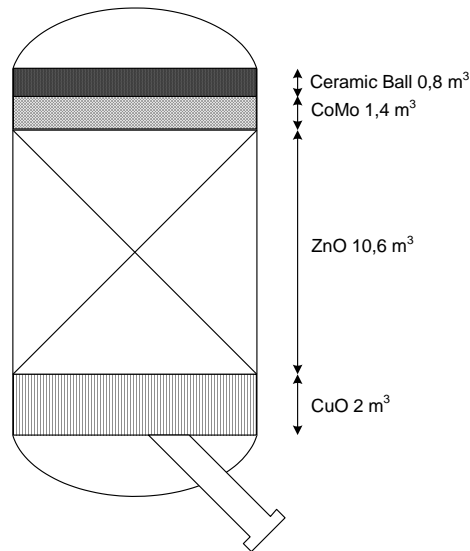
▪ Pengujian Sifat Fisik Katalis LTS LK 821-1-2

Beberapa pengujian yang dilakukan untuk mengetahui performance dari katalis LK 821-1-2 antara lain :

1. Pengujian operasional katalis LTS LK-821 yang dilakukan atas kerjasama antara PT Pupuk Kalimantan Timur dengan ITB. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui adsorpsi sulfur terhadap katalis ST-101 dan katalis LK-821-1-2. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa kedua katalis tersebut mampu mengadsorpsi/bereaksi dengan sulfur. Kapasitas penyerapan sulfur terhadap kedua katalis tersebut dipengaruhi oleh jumlah kadar CuO dan ZnO pada masing-masing katalis.
2. Penelitian di laboratorium yang dilakukan adalah dengan mengkondisikan katalis LTS LK-821 pada temperatur 420 °C selama 24 jam. Desain temperatur operasional katalis LTS 185 – 275 °C. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa katalis tersebut tidak mengalami sintering maupun caking. Berikut gambar katalis setelah dilakukan percobaan :



Berikut ini konfigurasi pemasangan katalis LK-821 sebagai sulfur guard pada unit Desulfurizer 102-DA pabrik Amoniak K-2.



Gambar 2. Modifikasi Desulfurizer Amoniak K-2

III. HASIL MODIFIKASI

Beberapa hasil yang dapat diamati dari modifikasi penambahan katalis LTS LK-821 pada unit Desulfurizer 102-DA adalah sebagai berikut :

1. Secara visual, dua bulan setelah modifikasi ini, tidak nampak adanya hotspot pada tube katalis Primary Reformer pabrik Amoniak K-2.
2. Berdasarkan hasil analisa laboratorium, menunjukkan bahwa hasil analisa sulfur inlet Primary Reformer terjaga sebesar $< 0,05$ ppm.

Berikut ini data hasil analisa laboratorium sebelum dan setelah modifikasi unit Desulfurizer :

DATA SULFUR DESULFURIZER AMONIAK K-2

Tanggal		Kadar Sulfur		
		Inlet	Outlet 102-DA	Outlet 102-DB
		(ppm)	(ppm)	(ppm)
Januari	10-Jan-09	2.33	<0.05	1.68
	27-Jan-09	3.96	<0.05	1.54
Februari	4-Feb-09	2.84	<0.05	0.07
	25-Feb-09	3.80	<0.05	1.95
Maret	18-Mar-09	4.14	<0.05	1.937
April	3-Apr-09	5.19	<0.05	2.497
	22-Apr-09	4.07	<0.05	2.394
Mei	4-May-09	5.59	<0.05	<0.05
	27-May-09	5.44	<0.05	<0.05
Juni	3-Jun-09	3.82	<0.05	<0.05
	10-Jun-09	3.92	<0.05	<0.05
Juli	1-Jul-09	4.13	<0.05	<0.05
	29-Jul-09	3.43	<0.05	<0.05
Agustus	3-Aug-09	2.31	<0.05	<0.05

	26-Aug-09	4.24	<0.05	<0.05
September	2-Sep-09	4.21	<0.05	<0.05
	16-Sep-09	4.46	0.05	0.09
	18-Sep-09	2.73	<0.05	0.09
Oktober	5-Oct-09	2.00	<0.05	<0.05
	21-Oct-09	2.14	<0.05	<0.05
	28-Oct-09	2.74	<0.05	<0.05
November	4-Nov-09	2.96	<0.05	<0.05
	11-Nov-09	3.11	<0.05	<0.05
Desember	9-Dec-09	2.80	<0.05	<0.05
	16-Dec-09	1.93	<0.05	0.05
	23-Dec-09	1.93	<0.05	0.06
	30-Dec-09	2.51	<0.05	0.12
Januari	5-Jan-10	1.31	<0.05	<0.05
	6-Jan-10	3.32	<0.05	<0.05
	13-Jan-10	2.49	<0.05	<0.05
	20-Jan-10	2.48	<0.05	<0.05
	27-Jan-10	2.61	<0.05	<0.05
Februari	10-Feb-10	3.29	<0.05	<0.05
	17-Feb-10	2.77	<0.05	<0.05
	24-Feb-10	3.89	<0.05	<0.05
Maret	3-Mar-10	3.40	<0.05	<0.05
	24-Mar-10	2.50	<0.05	<0.05
	31-Mar-10	2.57	<0.05	<0.05
April	7-Apr-10	2.39	<0.05	<0.05
	14-Apr-10	1.90	<0.05	<0.05
	21-Apr-10	2.55	<0.05	<0.05
	28-Apr-10	1.96	<0.05	<0.05
Mei	5-May-10	2.22	<0.05	<0.05
	12-May-10	2.91	<0.05	<0.05
	19-May-10	2.73	<0.05	<0.05
	26-May-10	2.44	<0.05	<0.05
Juni	2-Jun-10	2.94	<0.05	<0.05
	9-Jun-10	1.37	<0.05	<0.05
Rata-rata Sulfur		3.06	<0.05	<0.05

Keterangan :

- Penggantian katalis 102-DA pada bulan Desember 2008
Volume ZnO = 14 m³
- Penggantian katalis 102-DB pada 25 April 2009
Volume CoMo = 2 m³
Volume ZnO = 10,4 m³
- Penggantian katalis 102-DA pada TA K-2 (November – Desember 2009)
Volume CoMo = 1,4 m³
Volume ZnO = 10,6 m³
Volume CuO = 2 m³
- Operasional Desulfurizer secara seri dari 102-DB ke 102-DA



3. Efek yang tidak kalah penting adalah adanya penghematan biaya pembelian katalis sulfur guard ST-101. Harga katalis ST-101 sebesar USD \$ 27,500/m³ katalis sedangkan harga katalis LTS sebesar USD \$ 14,300.90/m³ katalis. Jadi, dapat dilakukan dihemat biaya proses sebesar \$ 13,199.10/m³ katalis.

IV. KESIMPULAN

1. Secara umum, hasil modifikasi penambahan katalis LTS LK-821 sebagai sulfur guard pada unit Desulfurizer pabrik Amoniak K-2 menunjukkan hasil yang signifikan dalam mereduksi sulfur.

V. SARAN

1. Perlu dilakukan studi lebih lanjut untuk mengetahui kinetika reaksi penyerapan sulfur terhadap katalis LTS LTS LK-821.

DAFTAR PUSTAKA

Haldor Topsoe. "Feed Purification Catalyst ST-101".

Martyn V. Twigg, (1989). "Catalyst Handbook", 2nd edition. Wolfe publishing Ltd.

PT Kujang Sud Chemie Catalyst, (2009). "Technical Quotation Sulphur Removal Adsorbent".

The M.W. Kellogg Company, (1984). "Operating Instructions Manual 1500 MT/SD Ammonia Plant PT Pupuk Kalimantan Timur".