

## Deaktivasi Katalis Konverter-Hidrogen Di Pabrik Urea Kaltim-3

Agus Subekti <sup>1)</sup>, Achmad Syamsul Arief <sup>1)</sup>, Praharso<sup>1)</sup>, Subagjo <sup>2) \*)</sup>

<sup>1)</sup> PT. Pupuk Kalimantan Timur : sbekti@pupukkaltim.com,

<sup>2)</sup> Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITB: subagjo@che.itb.ac.id

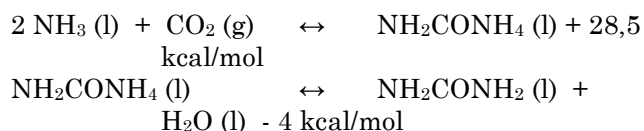
Presented at Symposium and Congress of MKICS 2007, 18-19 April 2007, Semarang, Indonesia

### Abstract

Di pabrik urea, konverter-hidrogen adalah satu reaktor yang berfungsi untuk mengkonversi hidrogen yang terikat dalam karbondioksida dengan cara mengoksidasi dengan udara, sehingga karbondioksida umpan reaktor urea itu hanya mengandung tidak lebih dari 100 ppm hidrogen. Konversi dilangsungkan pada tekanan 145 kg/cm<sup>2</sup> dan suhu umpan reaktor 130°C, menggunakan katalis platinum berpenyangga alumina (0,3%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Dalam dua tahun terakhir, terjadi kenaikan kandungan hidrogen dalam karbondioksida umpan konverter-hidrogen Kaltim-3 yang menyebabkan peningkatan temperatur keluaran konverter dari biasanya sekitar 152°C menjadi sekitar 190°C. Hasil analisis kadar Pt, luas permukaan katalis dan dispersi Pt terhadap katalis-baru dan katalis-terpakai menunjukkan bahwa katalis konverter-hidrogen Kaltim-3 telah terdeaktivasi. Oleh karena itu, pada kesempatan perbaikan-tahunan Juli 2006 yang lalu, katalis tersebut telah diganti dengan yang baru. Selain itu telah dilakukan pula perbaikan kondisi operasi di pabrik amoniak Kaltim-3, sehingga kadar H<sub>2</sub> dalam aliran CO<sub>2</sub> umpan pabrik urea Kaltim-3 menjadi normal kembali (0,4%). Dengan tindakan-tindakan tersebut, sejak Agustus 2006 yang lalu konverter-hidrogen Kaltim-3 dapat beroperasi secara normal kembali. © 2007 CREC UNDIP. All rights reserved.

**Keywords:** : Deaktivasi, konverter- hidrogen, platinum, urea, sintering

Pabrik urea dapat dibagi dalam 4 unit, yaitu unit sintesis, resirkulasi, *finishing* dan *waste water treatment*. Pembentukan urea terjadi pada unit sintesis melalui reaksi utama sebagai berikut :

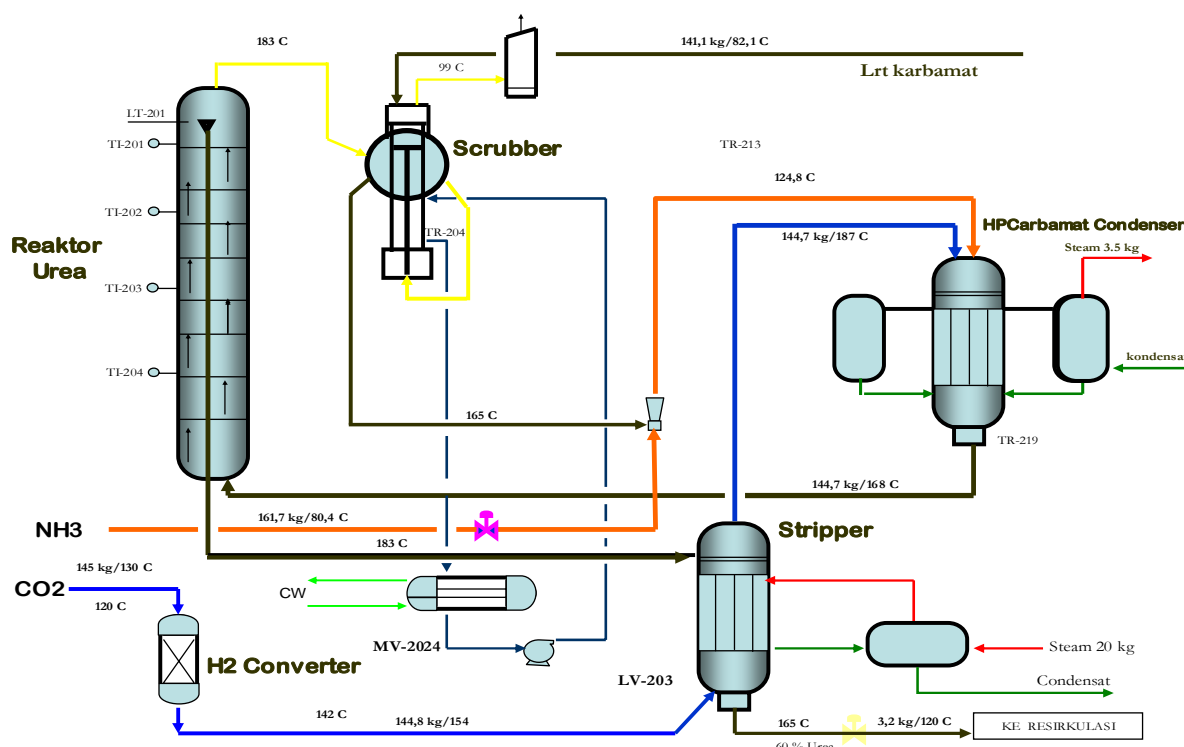


Secara ringkas proses yang terjadi pada unit sintesis (gambar 1) dapat diuraikan sebagai berikut. Amoniak cair, setelah digunakan untuk menarik larutan karbamat hasil daur ulang,

diumpankan ke *High Pressure Carbamat Condensor* (HPCC). Di sisi lain, gas CO<sub>2</sub> mula-mula diumpankan ke dalam konverter-hidrogen untuk menyingkirkan H<sub>2</sub> yang dikandungnya, kemudian digunakan di *High Pressure Stripper* (HP Stripper) untuk melucuti (*stripping*) sisa reaktan yang terdapat dalam keluaran reaktor urea, selanjutnya dipertemukan dengan amoniak cair di HPCC. Pembentukan urea terutama (80%) terjadi di dalam HPCC, dan sisanya (20%) berlangsung di dalam reaktor urea. Sisa reaktan dan karbamat kemudian dipisahkan, sehingga

\*) Corresponding Author.

E-mail address: subagjo@che.itb.ac.id (Subagjo)



Gambar 1 : Unit Sintesis Pabrik Urea Kaltim-3

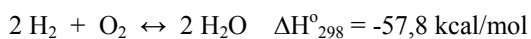
diperoleh larutan-pekat urea.

Dalam kurun waktu 2 tahun terakhir (2004 s/d 2006), kinerja konverter-hidrogen pabrik urea Kaltim-3 mengalami perubahan yang cukup besar. Temperatur keluaran konverter yang biasanya hanya berkisar 152°C, meningkat hingga 190°C. Hal ini terjadi karena kandungan hidrogen dalam gas karbondioksida umpannya, yang berasal dari pabrik amoniak Kaltim-3, mengalami kenaikan dari keadaan normal 0,4 % menjadi 1,4 %.

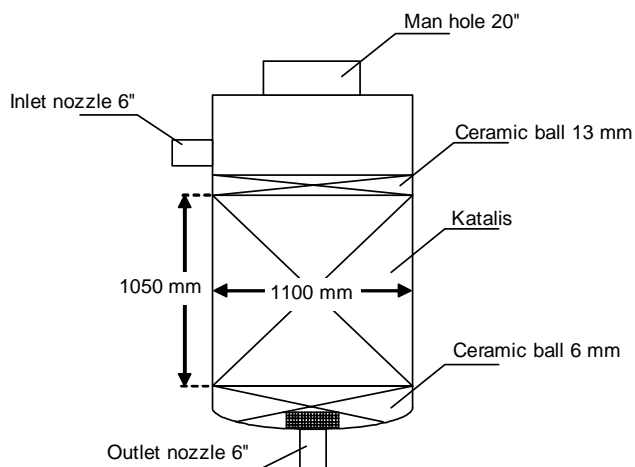
Dalam makalah ini didiskusikan cara evaluasi keadaan katalis konverter-hidrogen yang telah dioperasikan pada kondisi tidak wajar selama waktu yang relatif panjang seperti diuraikan di atas.

### Konverter-hidrogen

Konverter-hidrogen adalah satu peralatan di pabrik urea yang berfungsi untuk mengkonversi hidrogen yang terikat dalam karbondioksida (CO<sub>2</sub>) dari pabrik amoniak dengan cara mengoksidasinya dengan udara. Reaksi yang terjadi adalah reaksi sangat eksotermis sebagai berikut.



Konverter-hidrogen berupa bejana reaktor berisi unggun katalis yang tersusun dari: bagian paling atas adalah *ceramic ball* 13 mm sebanyak 0,1 m<sup>3</sup>, dibawahnya adalah katalis berbasis Pt sebanyak 1,0 m<sup>3</sup>, dan bagian paling bawah adalah *ceramic ball* 6 mm sebanyak 0,1 m<sup>3</sup>.



Katalis konverter-hidrogen yang termuat dan dioperasikan sejak Oktober 2001 memiliki spesifikasi, sesuai data vendor, sebagai berikut :

- Katalis : 0.3% Pt berpenyangga β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Ukuran partikel : Tablet 3 × 3 mm
- Luas permukaan katalis: ~ 100 m<sup>2</sup>/g katalis

Luas Permukaan Pt	: 0.5 m <sup>2</sup> /g katalis
Volum pori makro	: 0.3 ml/g katalis
Densitas <i>bulk</i>	: ~ 1000 g/L
Temperatur maksimum	: 500 – 600°C
Kecepatan linier	: 0.2 – 0.3 m/s

Pada kondisi normal, gas CO<sub>2</sub> umpan yang mengandung sekitar 0,4% H<sub>2</sub> masuk ke dalam konverter pada temperatur 130°C dan tekanan 145 kg/cm<sup>2</sup>. Gas keluar konverter biasanya bertemperatur sekitar 150°C-155°C, dan hanya mengandung 100 ppm H<sub>2</sub>. Temperatur maksimum keluaran yang diijinkan adalah 260°C untuk mencegah kerusakan bejana.

Dalam 2 tahun terakhir, konverter-hidrogen Kaltim-3 telah bekerja pada kondisi keras, akibat kenaikan kandungan hidrogen dalam gas karbondioksida umpannya dari biasanya 0,4 % menjadi 1,4 %. Keadaan ini menyebabkan temperatur keluaran reaktor meningkat, sehingga selisih suhu keluaran dan masukan ( $\Delta T$ ) yang biasanya hanya berkisar 22°C, meningkat menjadi 60°C. Kondisi seperti ini belum pernah terjadi sepanjang beroperasinya pabrik urea Kaltim-3, yang telah memasuki usianya yang ke-18 tahun pada tahun 2006.

Selama 18 tahun beroperasi itu, katalis konverter-hidrogen pabrik urea Kaltim-3, baru mengalami penggantian 2 kali, yaitu: pengisian pertama pada tahun 1988, kemudian penggantian katalis pada tahun 2001. Katalis pertama yang bekerja pada kondisi normal dapat berusia sampai 13 tahun. Katalis kedua, pada 2006 ini baru berusia 5 tahun, tetapi seperti diuraikan di atas, selama dua tahun terakhir telah terus-menerus bekerja pada kondisi yang relatif berat. Dikhawatirkan katalis telah terdeaktivasi akibat bekerja dalam waktu yang panjang pada temperatur yang tinggi (40°C lebih tinggi dari keadaan normal). Pada temperatur tinggi katalis konverter-hidrogen dapat mengalami sintering. Oleh karena itu pada kesempatan *turn-around* Juli 2006 telah dilakukan evaluasi terhadap keadaan katalis untuk menjawab pertanyaan: "Apakah katalis masih dapat bekerja sesuai target hingga *turn-around* mendatang?".

### Karakterisasi Katalis

Jika katalis (konverter-hidrogen) telah mengalami sintering, maka luas permukaan katalis dan/atau luas permukaan platina akan menjadi lebih kecil. Oleh karena itu, untuk tujuan evaluasi keadaan katalis konverter-hidrogen pabrik urea Kaltim-3, perlu dilakukan beberapa analisis/pengukuran beberapa sifat katalis, yaitu [2]:

- kadar Pt pada katalis-baru dan katalis-terpakai
- luas permukaan dari katalis-baru dan katalis-terpakai
- luas permukaan Pt dari katalis-baru dan katalis-terpakai
- ukuran kristal Pt di permukaan katalis-baru dan katalis-terpakai

Katalis-terpakai diwakili oleh katalis pada bagian atas dan bawah unggun, masing-masing sebanyak 1 kg.

Kecuali penentuan ukuran kristal Pt di permukaan katalis yang tidak dilakukan, analisis tiga sifat yang lain dilakukan di Laboratorium Unit Penelitian dan Laboratorium, Direktorat Pengolahan, Pertamina di Pulogadung Jakarta. Analisis kadar Pt dilakukan dengan XRF (*X-Ray Fluorescence*), pengukuran luas permukaan spesifik katalis dilakukan menggunakan metoda ASTM-3663 dan pengukuran luas permukaan Pt (diwakili dengan dispersi Pt) dilakukan dengan adsorpsi kimia hidrogen pada katalis. Ukuran partikel Pt dapat ditentukan menggunakan TEM (*Transmission Electron Microscopy*), atau menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*) untuk ukuran kristal 5-50 nm [3,4].

### Hasil dan Pembahasan

Evaluasi dikerjakan bersama oleh praktisi katalisis dari industri dan perguruan tinggi (PT Pupuk Kaltim dan Program Studi Teknik Kimia ITB), mencakup: pemilihan dan pengambilan sample katalis, pemilihan sifat katalis yang dianalisis, metode analisis dan cara evaluasi hasil analisis. Hasil analisis beberapa sifat katalis konverter-hidrogen pabrik urea Kaltim-3 ditampilkan pada tabel 1 berikut ini.

**Tabel 1:** Beberapa Sifat Katalis Konverter - hidrogen Pabrik Urea Kaltim-3

Sifat Katalis	Katalis-baru	Katalis-terpakai	
		Bagian Atas	Bagian Bawah
Kadar Pt, %-b	0,35	0,35	0,34
Luas Permukaan, m <sup>2</sup> /g	95,7	83,8	tidak dianalisis
Dispersi Pt, %-b	82,6	12,5	41

Hasil tersebut menunjukkan bahwa kadar Pt dan luas permukaan spesifik katalis-baru dan katalis-terpakai tidak terlalu berbeda, tetapi dispersi Pt pada permukaan alumina katalis-terpakai jauh lebih kecil daripada katalis-baru. Penurunan luas permukaan katalis, meskipun tidak terlalu besar, dapat menunjukkan bahwa penyangga katalis juga mengalami sedikit sintering.

Dispersi dapat didefinisikan sebagai bagian atau persen Pt yang dapat berperan aktif dalam reaksi. Jadi penurunan dispersi Pt selama penggunaan katalis memberi indikasi bahwa:

- katalis telah terdeaktivasi; aktivitas katalis-terpakai di bagian atas unggun tinggal 1/7 aktivitas katalis-baru, sedangkan aktivitas katalis-terpakai di bagian bawah unggun masih  $\frac{1}{2}$  aktivitas katalis-baru.
- deaktivasi terutama disebabkan oleh aglomerasi (*sintering*) Pt di permukaan alumina.

Aglomerasi fasa aktif logam mulia (termasuk Pt) yang terdispersi di permukaan penyangga dipercepat oleh peningkatan tekanan parsial air, temperatur, waktu atau kombinasi dari faktor-faktor tersebut. Peningkatan kadar hidrogen tidak saja menyebabkan peningkatan temperatur reaksi, tetapi juga tekanan parsial air. Terlebih-lebih keadaan ini telah berlangsung dalam kurun waktu yang panjang. Bisa jadi, konversi hidrogen terutama terjadi pada sebagian kecil lapisan atas unggun katalis, menghasilkan kalor yang besar, dan menyebabkan peningkatan temperatur di lapisan tersebut, sehingga mencapai nilai yang cukup tinggi untuk terjadinya sintering fasa aktif platina. Dengan keadaan katalis yang seperti itu (lihat tabel 1), dikhawatirkan konverter-hidrogen tidak dapat bekerja sesuai target hingga masa *turn-around* yang akan datang (dalam 2 tahun mendatang). Berdasarkan kenyataan tersebut, telah direkomendasikan beberapa hal berikut.

- Katalis terpasang harus segera diganti, agar target penyingkiran hidrogen selalu dapat dicapai dalam kurun waktu yang panjang.
- Katalis-baru yang tersedia hanya 0,8 m<sup>3</sup>, maka katalis-baru diletakkan di bagian bawah unggun katalis dalam reaktor; dan kekurangannya (0,2 m<sup>3</sup>) dipenuhi dengan katalis-terpakai yang diambil dari bagian bawah unggun katalis-terpakai dalam konverter. Konfigurasi (susunan) katalis seperti ini akan memberikan distribusi temperatur di dalam reaktor lebih merata. Umpan yang kaya akan H<sub>2</sub> mula-mula akan kontak dengan katalis-bekas menghasilkan konversi dan kalor yang tidak terlalu tinggi, dan katalis-baru akan hanya kontak dengan gas miskin H<sub>2</sub>, sehingga menghasilkan kalor yang juga tidak terlalu tinggi. Selain itu konfigurasi seperti ini dapat menjamin kadar H<sub>2</sub> lebih rendah dari pada konfigurasi yang lain.
- Penyebab peningkatan kadar H<sub>2</sub> di dalam umpan harus segera diatasi agar deaktivasi katalis tidak terulang kembali.

Penggantian katalis telah dilaksanakan pada akhir Juli 2006. Meskipun demikian konverter-hidrogen belum beroperasi normal, karena kandungan hidrogen dalam gas CO<sub>2</sub> masih relatif tinggi, yaitu 1,2 %. Selisih temperatur pada gerbang masuk dan keluar konverter-hidrogen belum mengalami perubahan, masih berkisar 50° C. Namun setelah dilakukan perbaikan kondisi operasi di pabrik amoniak, sehingga kadar H<sub>2</sub> di dalam aliran gas CO<sub>2</sub> menjadi kembali normal (~0,4%), selisih temperatur aliran umpan dan keluaran konverter-hidrogen dapat mencapai sekitar 22°C. Dengan beroperasi normal seperti itu, diharapkan katalis konverter-hidrogen pabrik urea Kaltim-3 dapat berumur tidak kurang dari 10 tahun, seperti katalis yang dimuatkan pertama.

### Kesimpulan

Dari hasil analisis dan pembahasan di atas dapat disimpulkan bahwa, katalis konverter-hidrogen (0.3% Pt/β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Kaltim-3 telah terdeaktivasi akibat dioperasikan pada temperatur tinggi (meskipun tidak terlalu tinggi) dalam jangka waktu yang panjang. Deaktivasi terutama disebabkan oleh terjadinya aglomerasi fasa aktif Pt di permukaan alumina. Pengalaman ini memberi pelajaran agar evaluasi kinerja katalis harus selalu dilakukan secara seksama untuk merencanakan operasi/tindakan yang tepat. Kerjasama antar praktisi dari perguruan tinggi, lembaga penelitian dan industri dapat memberi manfaat yang sangat berarti bagi semua pihak, dan oleh karenanya perlu digalakkan

### Ucapan Terima Kasih

Para penulis mengucapkan terima kasih kepada: Direksi dan Manajemen PT. Pupuk Kaltim atas dukungannya, Kepala Unit Kerja Departemen Operasi Kaltim-3 dan Biro Teknologi atas segala bantuannya, dan teman-teman dari P & L Direktorat Pengolahan Pertamina yang telah membantu melaksanakan karakterisasi katalis.

### Daftar Pustaka

1. Team Start Up, Petunjuk Operasi Pabrik Urea Kaltim-3, 1988.
2. Pernicone N., (1985), Appl. Catal., 15, hal. 17-31.
3. J. T. Richardson, Principles of Catalyst Development, Plenum Press, New York, 1989.
4. C. N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2<sup>nd</sup> ed., Mc Graw Hill, 1991.