

PEMODELAN TERMODINAMIKA STEAM REFORMER UNTUK PRODUKSI GAS H₂ MENGGUNAKAN GAS ALTERNATIF HASIL PEMBAKARAN COKES

Deddy Kurniawan Wikanta
Jurusan Teknik Kimia PSD III Teknik, UNDIP Semarang
E-mail: deddy_k@yahoo.com

Abstract

Most of H₂ gas industry produce its product from natural gas by reforming. Availability of natural gas stay no longer. One of alternative substitute gas is flue gas from cokes. The problem is how to model thermodynamically the reformer so that it operates as same in order compare with using natural gas. For this reason it needs to be simulated thermodynamic model to know the process tendency to succeed. This research is done in 2 step, namely : thermodynamic modelling and simulation. The result give recommendation that flue gas from cokes can be used as gas substitute to feed reformer.

Key words: reformer; thermodynamic

Pendahuluan

Hampir semua industri penghasil H₂ diperoleh dari bahan baku berupa gas alam dengan menggunakan proses reforming. Ketergantungan industri proses pada satu sumber gas alam tidak dapat berlangsung selamanya. Industri proses ke depan harus mampu mengembangkan sumber-sumber gas lain, yang sedapat mungkin terbaharukan. Salah satu alternatif untuk mendukung tujuan tersebut adalah substitusi dari gas alam dengan menggunakan gas pengganti yang berasal dari pembakaran cokes, dengan komposisi tipikal disajikan pada tabel 1. Pemilihan gas alternatif ini didasari pada kemiripan dari komposisi umpan.

Proses reforming adalah suatu reaksi yang bertujuan untuk mengubah gas alam menjadi CO dan H₂ dengan cara melewatkannya dalam katalis Nikel Oksida (NiO) di *Primary Reformer*. Gas alam yang keluar dari *Zinc Oxyde Guard Chamber*

direaksikan dengan uap panas lanjut (*superheated steam*) dan dipanaskan dalam *Mixed Feed Preheat-Coil* di seksi Konveksi *Primary Reformer*,

Tabel 1. Komposisi umpan (%-v gas kering)

Komponen	Gas Alam	Gas Pengganti
H ₂	-	55,78
CO	-	6,53
CO ₂	4,00	3,92
N ₂	1,50	5,53
CH ₄	87,40	26,13
C ₂ H ₆	5,10	1,21
C ₃ H ₈	2,00	0,90

Pengoperasian *reforming* agar sesuai spesifikasi dan kondisi operasi yang diinginkan, membutuhkan kontrol termodinamika dan kinetika. Analisis termodinamika dan kinetika dilakukan dengan menganalisis apakah reformer tersebut masih dapat digunakan untuk menghasilkan produk gas pereduksi dengan laju, komposisi dan kualitas yang sama jika umpan gas alam disubstitusi dengan umpan

gas pengganti.

Dengan menggunakan-umpan gas alam, suatu reformer telah berhasil dioperasikan untuk menghasilkan produk gas pereduksi sebanyak 80.000 Nm³/jam dengan komposisi tipikal disajikan pada tabel 2. Namun demikian, permasalahannya adalah bagaimana model termodinamika pada reformer agar dapat dioperasikan dengan menggunakan umpan gas pengganti sesuai spesifikasi gas alam. Oleh karenanya, perlu ditelaah simulasi model termodinamik untuk mengetahui kecenderungan keberhasilan proses.

Tabel 2. Komposisi Tipikal Produk Gas Peredutoi

Komponen Gas	Spesifikasi, %-Vol (Gas)
H ₂	72-74
CO	12 -16
CO ₂	6-8
CH ₄	3-5
(Ha + CO)	≥ 86.5
CO/CO ₂	< 3 (pref. ≈ 2)
CH ₄ - slip	< 5.5 (pref. ≈ 4.15)

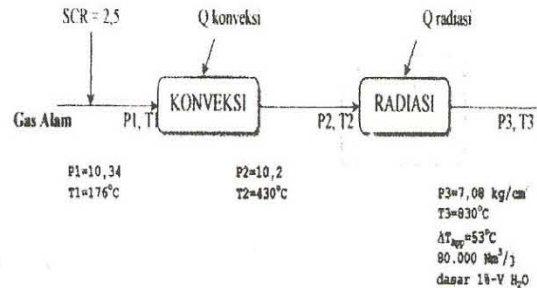
Metodologi

Penelitian dilakukan dalam dua tahapan kerja, yaitu:

1. Pemodelan
2. Simulasi

Kegiatan pemodelan diawali dengan menebak, mengasumsi dan menyusun model termodinamika yang mungkin berdasarkan pada kajian teoritis, industri-industri H₂ dan berdasarkan pada banyak penelitian sebelumnya- Kajian ini sesuai dengan diagram alir proses *steam reforming* yang tersaji pada Gambar

1. Dengan demikian akan diperoleh data yang cukup lengkap untuk membangun suatu model.



Gambar 1. Diagram alir proses *steam reforming*, **Penyusunan Model**

Proses reformasi kukus dilangsungkan dalam pipa-pipa reaktor yang berisi unggun katalis nikel. Reaksi-reaksi reversibel yang dilibatkan secara keseluruhan bersifat endotermik, proses tersebut perlu dilangsungkan pada temperatur yang tinggi. Untuk mencapai temperatur yang diinginkan dan untuk memasok energi yang diperlukan reaksi, pipa-pipa reaktor tersebut diletakkan dalam ruang dapur pembakaran (*furnace*) bagian radiasi. Pipa-pipa reaktor dianggap mempunyai karakteristik yang sama, mengolah laju umpan yang sama dan mendapatkan pasokan energi dengan pola distribusi yang sama. Oleh karena itu, **unjuk kerja reformer dianggap dapat diwakili oleh unjuk kerja satu pipa reaktor saja.**

Perpindahan energi hasil pembakaran dan ruang dapur menuju gas proses melalui dinding pipa reaktor mempengaruhi secara langsung distribusi produk sepanjang reaktor, maka ruang

pembakaran dan reaktor harus dipertimbangkan sebagai satu kesatuan yang terpadu dalam pemodelan reformer. Untuk menggambarkan proses ini senyatanya dalam simulasi, peristiwa pembakaran dan peristiwa reaksi harus dikaitkan dengan melibatkan peristiwa perpindahan energi. Namun demikian, keterkaitan ini memerlukan penyusunan model simulasi yang rumit.

Pipa reaktor reformer dalam kajian ini dimodelkan secara terpisah dari model dapur pembakaran. Pengaruh yang diberikan oleh dapur terhadap pipa reaktor dianggap dapat diwakili dengan dua cara, yaitu pemakaian profil distribusi fluks energi atau temperatur dinding sepanjang reaktor sesuai dengan yang biasa digunakan dalam praktek perancangan reformer. Penyederhanaan pemodelan dan simulasi dapat diperoleh dengan menerapkan salah satu dari dua kondisi ideal berikut:

- a. Fluks energi konstan sepanjang reaktor.
- b. Temperatur dinding pipa konstan sepanjang reaktor.

Untuk simulasi unjuk kerja pipa reaktor ungunn katalis, model reaktor homogen satu dimensi dapat digunakan dalam kajian ini.

1. Persamaan konservasi massa, disusun untuk dua komponen gas independen, dan dipilih dinyatakan sebagai tingkat konversi metana (X_{CH4}) dan karbondioksida (X_{CO2}).

$$\frac{dX_{CH_4}}{dz} = \frac{A\rho_b\eta_{CH_4}r_{CH_4}}{F_{CH_4}^0}$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dz} = \frac{A\rho_b\eta_{CO_2}r_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (1)$$

2. Persamaan konservasi energi:

Untuk kasus fluks energi (Q) konstan:

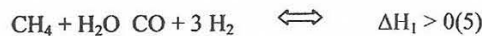
$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{u_s\rho_g c_p} \left\{ \rho_b \sum_{i=1}^3 [(-\Delta H_i)\eta_i r_i] + \frac{4}{D_u} \right\} \quad (2)$$

3. Persamaan konservasi momentum:

$$\frac{dp_i}{dz} = \frac{f\rho_g u_s^2}{d_p} \quad (3)$$

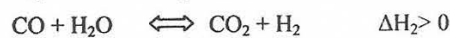
dengan syarat awal $X_{CH_4} = X_{CO_2} = 0$, $T = T_0$ dan $p_i = (p_t)_0$ pada $z=0$

Model reaksi reformasi-kukus yang dipakai dalam kajian adalah model reaksi yang diajukan oleh Xu dan Froment



$$K_1 = \tilde{K}(T) = \exp(30,707 - 27463,9/T, [=] \text{ bar}^2)$$

$$T_{eq} = T_{akt} - (\Delta T)_{app} = 830 - 53 = 770^\circ\text{C} = 1050 \text{ K}$$



$$K_2 = f(T) = \exp(-3,765 + 4084/T), [=]$$

$$T_{eq} = T_{akt} = 830^\circ\text{C} = 1103 \text{ K}$$

Untuk masing-masing reaksi diberikan dengan persamaan-persamaan berikut; dengan penyebut:

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2 O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) (DEN)^{-2} \quad (7)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2 O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) (DEN)^{-2} \quad (8)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2 O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} \right) (DEN)^{-2} \quad (9)$$

$$DEN = 1 = \frac{K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (10)$$

Reaksi-reaksi yang berlangsung :

1. $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$ $AH_1 > 0$
(endotennik)
2. $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ $AH_2 < 0$
(eksotennik)
3. $CH_4 + 2 H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4 H_2$ reaksi keseluruhan, endotennik)

Simulasi

Simulasi dilakukan untuk menghasilkan produk gas pereduksi dengan laju, komposisi dan kualitas yang sama jika umpan gas alam disubstitusi dengan umpan gas pengganti. Simulasi ini dilakukan dengan komputasi proses menggunakan program Matlab ®

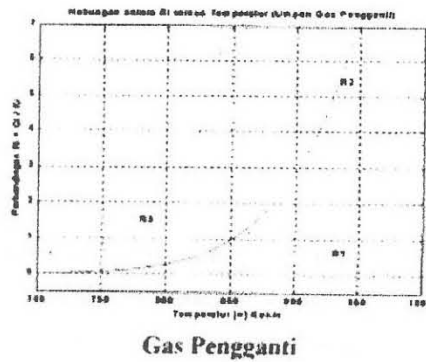
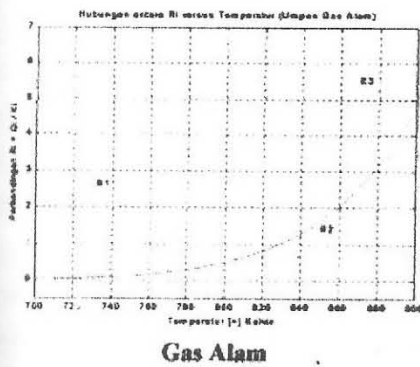
Hasil dan Pembahasan

Untuk memenuhi spesifikasi gas produk yang menjamin berjalannya proses maka kondisi operasi dijaga pada kondisi konstan. Tinjauan ulang pada kondisi operasi (T dan P reformer) dan besarnya SCR pada umpan gas alam perlu dilakukan. Rekomendasi yang dapat diberikan agar produk memenuhi persyaratan adalah dengan SCR (berkisar $2.5 < SCR < 2.8$).

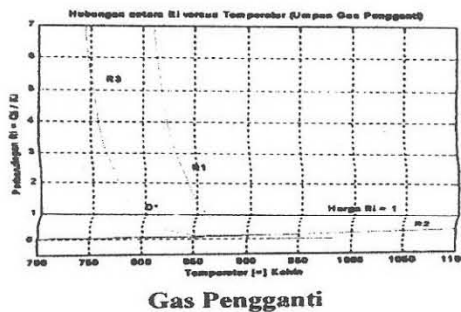
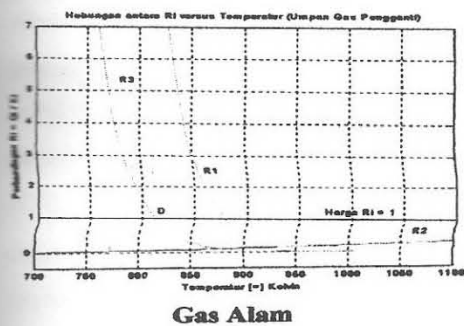
Hasil simulasi harga SCR terhadap umpan gas pengganti menunjukkan kenaikan SCR akan menyebabkan peningkatan terbentuknya H_2 dan CO_2 , pengaruh *exses*

steam diharapkan mampu mengurangi terbentuknya karbon akibat komposisi CH_4 habis bereaksi. Disisi lain dengan SCR berlebihan mengakibatkan gas CO yang terbentuk menjadi sedikit. Karena CO yang terbentuk akan bereaksi dengan H_2O menjadi CO_2 dan H_2 sesuai reaksi 2. Sedangkan produk utama dari seksi radiant adalah gas H_2 dan CO. Untuk itu dari hasil analisis, SCR 3,65 adalah SCR yang paling mendekati spesifikasi produk.

Berdasarkan azas *Le-Chatelier* tentang kesetimbangan reaksi, dengan penambahan reaktan yang berlebih dalam hal ini H_2O yang ekuivalen dengan *Steam to Carbon Ratio* (SCR) akan menggeser reaksi ke kanan. Karena kesempatan terjadinya tumbukan antar molekul reaktan lebih besar. Hasil kajian lain mengenai pemberian SCR yang tinggi menunjukkan H_2O mampu mengurangi terbentuknya karbon. Hal tersebut diakibatkan oleh reaksi balik ke arah kiri menghasilkan CO dan H_2 pada temperatur tinggi. Keuntungan lain dengan mengkondisikan proses pada temperatur tinggi juga memberikan kontribusi mengurangi terbentuknya karbon. Hasil tersebut diakibatkan oleh reaksi balik CO_2 dengan C menghasilkan gas CO. Penambahan SCR yang tinggi disisi lain mempunyai kelemahan yang berakibat pada tingginya biaya operasion.



Gambar 2. Grafik hubungan antara potensi pembentukan deposit karbon pada reformer pada $P = P_{inlet} (10,2 \text{ kg/cm}^2)$



Gambar 3. Grafik hubungan antara Pergeseran kesetimbangan reaksi pada reformer dengan pembentukan deposit karbon pada reformer pada $P = (10,2 \text{ kg/cm}^2)$

Dasar pertimbangan deposit karbon tidak dikehendaki karena menyebabkan tertutupnya permukaan katalis. Tertutupnya katalis akan menyebabkan deaktivasi katalis sehingga mengurangi besarnya perpindahan panas pada tube katalis. Keadaan ini akan berakumulasi hancurnya katalis yang diakibatkan oleh *over heating*. Disamping itu energi aktivasi tetap tinggi, karena katalis tidak berfungsi secara maksimal. Dikhawatirkan tumbukan antar molekul yang

terjadi tidak semuanya menghasilkan reaksi, karena syarat terjadinya reaksi tidak terpenuhi.

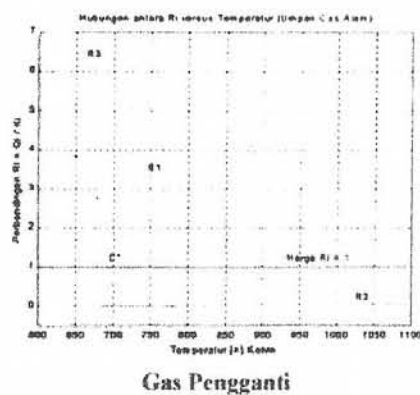
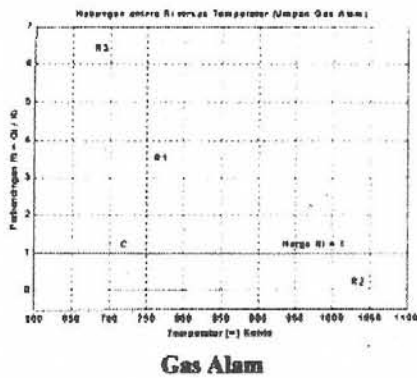
Perubahan P_3 dan T_3 tidak dilakukan karena akan berkonsekuensi dengan perubahan spesifikasi reformer dan spesifikasi produk. Hasil simulasi dengan SCR konstan pada 3,65 dengan penurunan tekanan inlet reformer akan berpengaruh terhadap gas pengganti. Ini terlihat dari grafik tentang kecepatan pembentukan reaksi

awal. Yaitu hanya reaksi 1 (sesuai asas Le-chatelier), sehingga bisa diabaikan karena pengaruhnya kecil. Disamping itu, mengacu dari gas alam terlihat *Pressure Drop* yang terjadi di seksi radiant sangat besar. Untuk itu, menumknkan tekanan *inlet* reformer menggunakan gas pengganti sangat riskan. Terutama saat operasional dimungkinkan terjadi *trouble shooting* akan mengakibatkan *backpressure*. Sehingga diputuskan tekanan inlet reformer untuk gas pengganti sama dengan gas alam yaitu $10,2 \text{ kg/cm}^2$.

Gambar 3. menunjukkan reaksi kesetimbangan mulai bergeser ke arah pembentukan produk di mulai pada titik C dan C* (yaitu temperatur di mana harga $R_3=1$). Kondisi tersebut disebabkan karena reaksi endotennik (model reaksi nomor 1 dan 3), pembentukan produk berlangsung pada rentang temperatur di mana harga $R_i < 1$. Titik C dan C* pada grafik berada pada koordinat temperatur sekitar 690-710 Kelvin (atau sekitar 420-430°C), yang berarti sama

dengan temperatur T_2 pada operasi reformer dengan menggunakan umpan gas alam.

Hasil analisis dari grafik hubungan temperatur versus kecepatan reaksi awal pembentukan produk serta grafik pembentukan karbon, terlihat setting temperatur *inlet* reformer untuk gas alam adalah $430 \text{ }^\circ\text{C}$. Analog yang sama, dengan menggunakan gas pengganti, diputuskan temperatur *inlet* seksi radiant sebesar $530 \text{ }^\circ\text{C}$. Hal ini dianggap sesuai karena dengan temperatur tinggi, reaksi kesetimbangan bergeser ke arah pembentukan produk (reaksi 1). Dari reaksi 2 terjadi reaksi balik menghasilkan gas CO (sesuai prinsip asas Le-Chetelier). Ditinjau dari pembentukan karbon, untuk reaksi 1 memang seolah-olah menghasilkan gas C. Tetapi karena SCR yang besar dimungkinkan *exses steam* dan CO_2 yang terbentuk mampu bereaksi dengan karbon menghasilkan gas CO dan H_2 sesuai reaksi 2 dan reaksi 3 pada temperatur tinggi. Terbentuknya deposit karbon juga



Gambar 4. Grafik hubungan antara pergeseran arah kesetimbangan reaksi pada reformer dengan $7,08 \text{ kg/cm}^2$

dapat diantisipasi dengan cara menginjeksikan gas CO; jika dimungkinkan. Dengan kata lain pemilihan temperatur *inlet* merupakan irisan dari kedua reaksi utama serta ketiga reaksi pembentukan karbon. Sehingga, pada kondisi ini kesetimbangan bergeser ke arah pembentukan produk. Kecepatan reaksi awal pembentukan produk cukup layak dan peniadaan potensi terbentuknya deposit karbon. Untuk itu perlu dilakukan optimasi terhadap variabel-variabel yang berpengaruh terhadap proses secara keseluruhan.

Kesimpulan

Secara termodmanuka, gas alternatif hasil pembakaran *coke*s dapat direkomendasikan sebagai pengganti gas alam umpan *reformer*.

Ucapan Terima Kasih

Pada kesempatan ini, penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Mohamad Endy Yulianto, ST, MT atas bantuan dalam pemrograman MATLAB.

Daftar Pustaka

Fredenslund, A., Jones, R.L., Praunitz, J.M., 1975, " Group - Contribution Estimation of Activity Coefficients in Non^ldeal Ideal Liquid Mixtures ", *Journal AIChE*, November p. 1086-1099.

Hanna, O. T., dan Sandal, O.C. 1995. *Computational methods in chemical*

engineering. Prentice Hall. New Jersey.

Magnussen, T., Rasmussen, P., 1981, "UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria", *Industrial Engineering Chemistry Process Design Development*, Vol 20, p. 331-339.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1987, "*The Properties of Gases and Liquids*", 4th edition, McGraw Hill Book Company.

Rostrup-Nielson, J.R., 1984, "*Catalytic Steam Reforming*, Springer-Verlag, Berlin.

Wagner, Eric S. dan G.F. Froment, 1992, "Steam Reforming Analyzed", *Hydrocarbon Processing*.