



Disosiasi H₂S dalam Gas Alam pada Temperatur Ruang Menggunakan Katalisator MgO: Pengaruh Jumlah Katalis dan Laju Alir Massa

Devie Herdiansyah^{1,2*}, Sri Haryati¹, Muhammad Djoni Bustan^{1*}

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya Palembang
Jl Raya Inderalaya – Prabumulih Km. 32 Ogan Ilir (OI), 30622

²PT. Pusri Palembang

Jl. Mayor Zein, Palembang (30118)

*Alamat korespondensi: hdevie@pusri.co.id (DH); djajashanta@yahoo.co.id (MDB)

(Submisi: 30 Januari 2019; Revisi: 10 Mei 2019; Penerimaan: 13 Mei 2019)

ABSTRACT

The presence of H₂S in natural gas is very detrimental to ammonia industry because it can poison and deactivate steam reforming catalysts. In the ammonia plant Pusri-IB PT. Pusri Palembang, H₂S was separated in the Desulfurizer Unit (201-D) by adsorption using ZnO adsorbent at low temperature (28 ° C). Unfortunately, in this process the ZnO adsorbent cannot be regenerated so that within one year the ZnO adsorbent will be saturated with sulfur. The alternative process of H₂S separation is to dissociate H₂S into its constituent elements (hydrogen and sulfur) with catalytic process. The magnesium oxide catalyst was chosen because magnesium oxide is a metal oxide compound widely known in the catalysis process and has two active sites. The highest H₂S conversion that can be achieved by MgO catalyst is 92.29%. Unlike ZnO, MgO does not absorb H₂S, but catalyzes the dissociation of H₂S into hydrogen and solid sulfur without being changed consumed by the reaction itself so that the MgO catalyst has a longer life time than the ZnO adsorbent.

Keywords: adsorbent; dissociation; MgO; ZnO

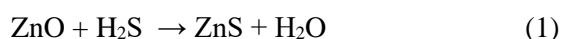
ABSTRAK

Kandungan H₂S dalam gas alam sangat merugikan bagi industri amoniak karena dapat meracuni dan mendeaktivasi katalis *steam reforming*. Di pabrik amoniak Pusri-IB PT. Pusri Palembang, H₂S dipisahkan di Unit *Desulfurizer* (201-D) secara adsorpsi dengan menggunakan adsorben ZnO pada temperatur rendah (28 ° C). Namun sangat disayangkan, pada proses ini adsorben ZnO tidak dapat diregenerasi sehingga dalam kurun waktu satu tahun adsorben ZnO akan jenuh oleh sulfur. Salah satu alternatif proses pemisahan H₂S adalah dengan mendisosiasi H₂S menjadi unsur penyusunnya yaitu hidrogen dan sulfur dengan bantuan katalis. Katalis magnesium oksida dipilih karena magnesium oksida merupakan senyawa metal oksida yang penggunaannya sudah dikenal luas dalam proses katalisis serta memiliki dua gugus aktif. Konversi H₂S tertinggi yang dapat dicapai katalis MgO adalah sebesar 92,29%. Berbeda halnya dengan ZnO, MgO tidak menyerap H₂S, namun mengkatalisis proses disosiasi H₂S menjadi hidrogen dan sulfur padat tanpa mengalami perubahan atau terkonsumsi oleh reaksi itu sendiri sehingga katalis MgO memiliki *life time* yang lebih lama dibanding adsorben ZnO.

Kata kunci: adsorben; disosiasi; MgO; ZnO

1. Pendahuluan

Hidrogen sulfida (H_2S) merupakan senyawa yang sangat beracun dan banyak dihasilkan sebagai produk samping di industri pengilangan minyak bumi dan gas alam (Wentao dkk, 2017). Bagi industri petrokimia yang menggunakan gas alam sebagai bahan baku, keberadaan H_2S dalam gas alam dapat sangat merugikan. Sebagai contoh pada industri amoniak, keberadaan H_2S dapat menyebabkan katalis *steam reforming* teracuni dan terdeaktivasi (Laosiripojana dkk, 2004). Di pabrik amoniak Pusri-IB PT. Pusri Palembang, H_2S dipisahkan di Unit *Desulfurizer (201-D)* secara adsorpsi dengan menggunakan adsorben zink oksida (ZnO) pada temperatur rendah ($28^\circ C$). Pada proses ini H_2S dalam gas alam akan diserap dengan adsorben ZnO menjadi ZnS dan konsentrasinya akan berkurang dari 7,0–8,0 ppmv menjadi maksimum 1,0 ppmv sesuai mekanisme reaksi pada Persamaan (1).



Pada proses ini adsorben ZnO tidak dapat diregenerasi sehingga dalam kurun waktu satu tahun adsorben ZnO akan jenuh oleh sulfur.

Salah satu alternatif proses pemisahan H_2S yang banyak diteliti adalah dengan mendisosiasi H_2S menjadi unsur penyusunnya yaitu hidrogen dan sulfur (Guldal dkk., 2015). Proses ini dinilai cukup menguntungkan karena dapat menghasilkan hidrogen sebagai sumber energi bersih dan terbarukan serta menghasilkan produk sulfur yang dapat digunakan sebagai bahan baku di beberapa industri petrokimia (Zaman dan Chakma, 1995). Zhakharov dkk. (2004) meneliti disosiasi H_2S pada temperatur ruangan dengan bantuan katalis kobalt sulfida (CoS). Pada hasil penelitiannya diperoleh hidrogen (H_2) dan sulfur padat (S_8) sebagai produk melalui serangkaian mekanisme reaksi: adsorpsi molekular H_2S pada permukaan katalis, disosiatif chemisorpsi, pelepasan dua molekul hidrogen dan rekombinasi sulfur. Adapun tenaga penggerak termodinamika dari proses ini adalah reaksi stoikiometri permukaan antara dua molekul H_2S yang teradsorpsi pada dua atom logam. Starstev dkk., (2013) melakukan studi tentang disosiasi H_2S

pada temperatur rendah dengan menggunakan katalis platina (Pt) dan menghasilkan konversi H_2S sebesar 15%. Kedua proses tersebut cukup menarik secara industri karena berlangsung pada temperatur rendah, akan tetapi konversi H_2S yang dihasilkan masih sangat rendah.

Magnesium oksida (MgO) merupakan senyawa metal oksida yang penggunaannya sudah dikenal luas dalam proses katalisis oksidasi metana, dehidrogenasi-dehidrasi alkohol, dehidrohalogenasi halogen hidrokarbon, benzylasi aromatik, sintesis pyranopyrazol derivatif, dan kondensasi Claisen-Schmidt (Elkhalifa dan Frederich, 2014). Salah satu kelebihan MgO adalah memiliki dua gugus aktif berbeda yaitu gugus aktif kation dan gugus aktif anion. Molekul-molekul yang kaya akan elektron (basa lewis) akan bereaksi dengan Mg^{2+} , sedangkan molekul-molekul dengan sedikit elektron (asam lewis) akan bereaksi dengan O^{2-} (Calatayud dkk., 2003). Namun MgO belum pernah digunakan dalam proses disosiasi H_2S menjadi H_2 dan S_8 . Dengan pertimbangan di atas maka untuk pertama kalinya dalam penelitian ini katalis komersial MgO akan digunakan dan diteliti kemampuannya dalam mendisosiasi H_2S menjadi hidrogen (H_2) dan sulfur padat (S_8) dibandingkan dengan adsorben ZnO , katalis CoS dan Pt pada temperatur rendah $28^\circ C$ yang berlangsung di reaktor *fixed bed*. Pada penelitian ini juga akan dipelajari pengaruh laju alir umpan dan massa katalis MgO terhadap konversi H_2S yang terbentuk.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan Penelitian

Pada penelitian ini digunakan katalis komersial MgO (98%, Merck, Jerman) yang divariasikan sebanyak 40–90 gram. Sedangkan bahan baku H_2S diperoleh dari gas alam PT. Pusri dengan komposisi seperti terangkum pada Tabel 1.

2.2 Cara Penelitian

Penelitian berlangsung pada reaktor *fixed bed* terbuat dari *stainless steel* dengan diameter dalam

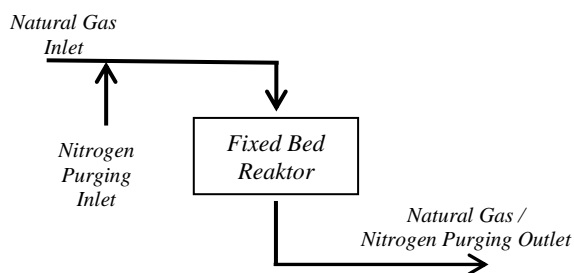
2 inci dan panjang 23 inci. *Bed* reaktor diisi dengan katalis komersial MgO (98%, Merck, Jerman) yang divariasikan sebanyak 40–90 gram.

Tabel 1 Komposisi gas alam PT. Pusri Palembang

Komposisi	Konsentrasi (%)
H ₂ S	0,0007
Hidrogen	0,0003
C ₆₊	0,19
Propana	1,14
i-butana	0,22
n-butana	0,25
i-pentana	0,11
n-pentana	0,07
Karbon	5,80
Dioksida	
Etana	4,34
Metana	87,88
Total	100,00

(data analisis tanggal 2 November 2018)

Pada awal penelitian, untuk memastikan tidak ada oksigen yang terperangkap di dalam sistem, sistem perpipaan dan reaktor di-*purging* dengan N₂ yang bersumber dari N₂ *pipeline*. Setelah proses *purging* dinyatakan selesai, aliran N₂ ke sistem diganti dengan gas alam yang mengandung H₂S sebesar 7,0 ppmv. Laju alir gas alam diatur sebesar 5-80 L/menit dengan menggunakan *needle valve* dan diukur dengan *flowmeter portable* Dwyer 471. Gas keluaran reaktor diambil sampelnya dengan cara diserap menggunakan larutan Cd asetat 1,0% dan NaOH 10%. Larutan tersebut kemudian ditambahkan 5 ml FeCl₃ 0,54% dan 25 ml PADAS 0,1% dan dianalisis kandungan H₂S sisa/tidak bereaksi menggunakan Spektro-fotometer jenis BGC pada panjang gelombang 600 μm. Skema proses penelitian ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema proses penelitian

Konversi H₂S diperoleh dengan cara perhitungan data hasil analisis konsentrasi inlet dan outlet H₂S ke dalam Persamaan (3).

Konversi H₂S (%) =

$$\frac{\text{Konsentrasi H}_2\text{S inlet} - \text{Konsentrasi H}_2\text{S outlet}}{\text{Konsentrasi H}_2\text{S inlet}} \times 100\% \quad (3)$$

Sampel *inlet* dan *outlet* gas H₂S diambil pada berbagai kondisi variabel berat katalis (katalis baru) ketika kondisi operasi mencapai kondisi tunak.

2.3 Pemodelan Matematis Konstanta Laju Reaksi Penguraian H₂S

Pada reaktor *fixed bed*, konstanta kecepatan laju reaksi disosiasi H₂S dapat diperoleh dari penjabaran persamaan laju reaksi dalam sistem aliran reaktor tubular (Fogler, 1992) dengan orde reaksi 1 (Karan dkk., 1999).

$$F_{(H_2S)_0} \frac{dX}{dW} = -r_{H_2S} \quad (4)$$

$$-r_{H_2S} = k C_{(H_2S)_0} (1 - X) \quad (5)$$

$$-\ln(1-X) = k C_{(H_2S)_0} \frac{W}{F_{(H_2S)_0}} \quad (6)$$

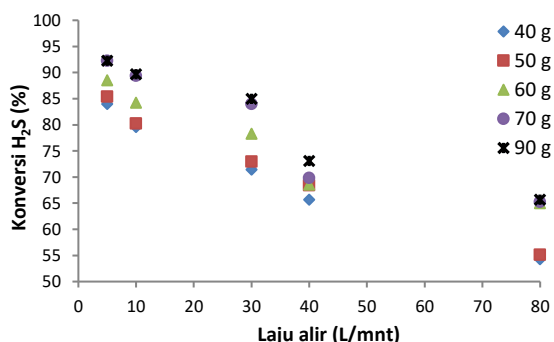
Dengan $C_{(H_2S)_0}$ adalah konsentrasi H₂S mula-mula (mol/cm³), $F_{(H_2S)_0}$ adalah laju aliran massa H₂S (mol/detik), k adalah konstanta laju kecepatan reaksi (1/detik), $-r_{H_2S}$ adalah laju reaksi pengurangan reaktan H₂S (mol/detik.g), W adalah massa katalis (g), dan X adalah konversi H₂S. Dengan memplot massa katalis (W) sebagai absis dan $-\ln(1-X)$ sebagai ordinat dalam suatu grafik maka akan diperoleh nilai $(k C_{(H_2S)_0}/F_{(H_2S)_0})$ sebagai nilai kemiringan grafik. Sehingga dari persamaan tersebut dapat dihitung nilai konstanta kecepatan reaksi.

3. Hasil dan Pembahasan

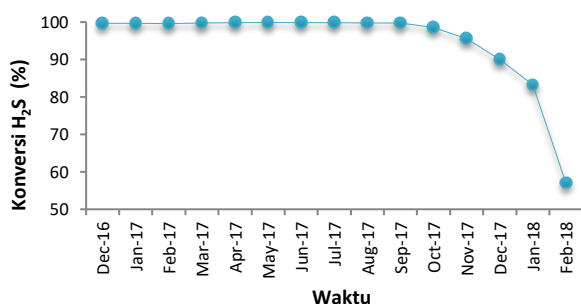
3.1 Perbandingan Kinerja Katalis MgO terhadap Adsorben ZnO

Pada penelitian ini, konversi H₂S tertinggi yang dapat dicapai katalis MgO adalah sebesar 92,29% pada kondisi massa katalis MgO 90 g dengan laju alir gas 5 L/menit (Gambar 1). Konversi H₂S aktual tertinggi yang dapat dicapai

adsorben ZnO di Unit *Desulfurizer (201-D)* adalah sebesar 99,70% (Gambar 2). Pada adsorben ZnO, sulfur (S) akan diserap di permukaan dan terikat dengan Zn membentuk ZnS sehingga dalam kurun waktu tertentu luas permukaan aktif adsorben akan berkurang dan adsorben akan jenuh oleh sulfur. Hal tersebut dibuktikan pada Gambar 2, bahwa meskipun pada *start of run* (Desember 2016) konversi H₂S yang dapat dicapai cukup tinggi (99,7%) namun ketika mendekati *end of run* (Februari 2019) konversi H₂S menurun drastis hingga 57,01%.



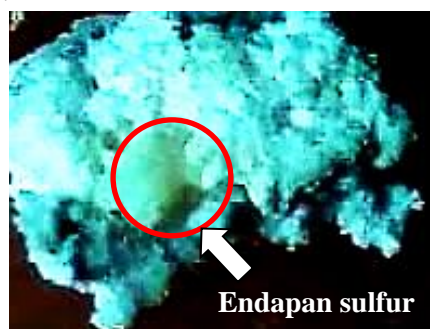
Gambar 2. Pengaruh massa katalis MgO terhadap konversi H₂S



Gambar 3. Konversi H₂S aktual pada adsorben ZnO

Berbeda halnya dengan ZnO, MgO tidak menyerap H₂S, namun mendisosiasinya menjadi hidrogen dan sulfur padat. Terjadinya proses disosiasi H₂S menjadi produk hidrogen dan sulfur dapat dibuktikan dengan adanya penambahan konsentrasi hidrogen pada outlet gas alam keluaran reaktor sebesar 0,0003% dan terdapatnya endapan sulfur pada dasar reaktor (Gambar 4). Dengan pencapaian konversi H₂S yang mendekati konversi H₂S adsorben ZnO, katalis MgO memiliki kelebihan dapat mencapai *life time* yang lebih lama karena sesuai dengan sifatnya bahwa katalis terlibat dalam suatu reaksi namun tidak mengalami perubahan atau

terkonsumsi oleh reaksi itu sendiri (Hagen, 2006).



Gambar 4. Endapan sulfur padat

3.1 Perbandingan Kinerja Katalis MgO terhadap Katalis CoS dan Pt

Melalui serangkaian mekanisme reaksi adsorpsi molekular H₂S pada permukaan katalis, disosiatif chemisorpsi, pelepasan dua molekul hidrogen dan rekombinasi sulfur, katalis kobalt sulfida dan katalis platina (Pt) terbukti dapat mendisosiasi H₂S pada temperatur rendah (Zhakharov dkk., 2004). Dibandingkan dengan dua katalis tersebut yang hanya menghasilkan konversi H₂S 10–15%, katalis MgO dapat memberikan konversi H₂S yang lebih baik yaitu 92,29%. Dalam hal ini, berdasarkan nilai keelektronegatifan, katalis MgO memiliki elektronegativitas sebesar 2,35 sedangkan kobalt sulfida dan platina masing–masing memiliki nilai elektronegatifitas sebesar 2,15 dan 2,28. Nilai elektronegativitas dari katalis MgO yang lebih tinggi menyebabkan MgO memiliki aktivitas katalitik yang lebih baik (Nwosu, 2012) dan lebih mudah untuk menarik molekul H₂S dibandingkan dengan CoS dan Pt sehingga konversi H₂S yang dihasilkan MgO juga lebih tinggi.

3.3 Pengaruh Massa Katalis terhadap Konversi

Pada Gambar 2 disajikan data bahwa pada laju alir gas konstan sebesar 5 L/menit, konversi H₂S yang diperoleh untuk masing–masing berat katalis 40, 50, 60, 70 dan 90g adalah 84,00%, 85,40%, 88,57%, 92,29% dan 92. Pada laju alir gas konstan sebesar 10 L/menit, konversi H₂S yang diperoleh untuk masing–masing berat katalis 40, 50, 60, 70 dan 90g adalah 79,60%, 80,30%, 84,29%, 89,43% dan 89,71%. Pada laju alir gas konstan sebesar 30 L/menit, konversi H₂S

yang diperoleh untuk masing-masing berat katalis 40, 50, 60, 70 dan 90g adalah 71,43%, 73,00%, 78,29%, 84,00% dan 85,00%. Pada laju alir gas konstan sebesar 50 L/menit, konversi H₂S yang diperoleh untuk masing-masing berat katalis 40, 50, 60, 70 dan 90 g adalah 65,71%, 68,43%, 68,57%, 69,86% dan 73,14%. Dan pada laju alir gas konstan sebesar 80 L/menit, konversi H₂S yang diperoleh untuk masing-masing berat katalis 40, 50, 60, 70 dan 90g adalah 54,30%, 55,14%, 65,00%, 65,29% dan 65,71%.

Dari data tersebut dapat dilihat bahwa pada laju alir konstan, semakin tinggi massa katalis maka konversi H₂S yang dihasilkan semakin tinggi. Fenomena tersebut berkaitan dengan *space velocity* dan *residence time* dalam reaktor. *Space velocity* didefinisikan sebagai jumlah volumetrik laju alir reaktan dibandingkan dengan volume reaktor atau massa katalis. Dengan bertambahnya massa katalis maka *space velocity* akan turun dan *residence time* akan naik (Jalama, 2015). Naiknya *residence time* menyebabkan waktu kontak antara H₂S dengan katalis MgO lebih lama sehingga konversi H₂S akan semakin tinggi.

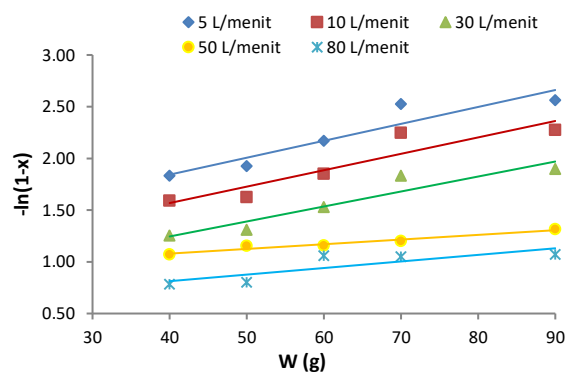
3.4 Pengaruh Laju Alir Umpam Terhadap Konstanta Laju Reaksi

Berdasarkan Gambar 5 konstanta laju reaksi adalah slope dari grafik fungsi tersebut dan nilainya semakin besar dengan bertambahnya laju alir umpam (Tabel 2). Pada laju alir umpam 5 L/menit, 10 L/menit, 30 L/menit, 50 L/menit dan 80 L/menit diperoleh harga konstanta laju reaksi masing-masing sebesar 0,188/detik, 0,355/detik, 1,244/detik, 1,568/detik, dan 2,563/detik. Pada kondisi laju alir umpam yang semakin tinggi konversi H₂S dihasilkan semakin menurun sehingga tekanan parsial dari reaktan H₂S akan

semakin tinggi sebagaimana dinyatakan pada Persamaan (7).

$$P_{H_2S} = P_{H_2S \text{ inlet}} \times (1 - X_{H_2S}) \quad (7)$$

Peningkatan tekanan reaktan H₂S dapat memperkecil volume ruang sehingga molekul H₂S akan semakin mudah bertumbukan sehingga laju reaksi akan semakin tinggi.



Gambar 5. Pengaruh massa katalis terhadap kecepatan reaksi

4. Kesimpulan

Konversi H₂S tertinggi yang dapat dicapai katalis MgO adalah sebesar 92,29% pada kondisi massa katalis MgO 90 g dengan laju alir gas 5 L/menit. Berbeda halnya dengan ZnO, MgO tidak menyerap H₂S, namun mendisosiasinya menjadi hidrogen dan sulfur padat yang dibuktikan dengan adanya penambahan konsentrasi hidrogen pada outlet gas alam keluaran reaktor sebesar 0,0003% dan terdapatnya endapan sulfur pada dasar reaktor.

Dengan pencapaian konversi H₂S yang mendekati konversi H₂S adsorben ZnO, katalis MgO memiliki kelebihan dapat mencapai *life time* yang lebih lama karena sesuai dengan sifatnya bahwa katalis terlibat dalam suatu reaksi namun tidak mengalami perubahan atau terkonsumsi oleh reaksi itu sendiri.

Tabel 2. Harga konstanta kecepatan reaksi

Laju alir umpam (FA ₀) (L/menit)	Massa katalis (W)					Kontanta laju reaksi (k) (1/detik)
	40 g	50 g	60 g	70 g	90 g	
	Konversi (%)	Konversi (%)	Konversi (%)	Konversi (%)	Konversi (%)	
5	84,00	85,40	88,57	92,29	92,29	0,188
10	79,60	80,30	84,29	89,43	89,71	0,355
30	71,43	73,00	78,29	84,00	85,00	1,244
50	65,71	68,43	68,57	69,86	73,14	1,568
80	54,30	55,14	65,00	65,29	65,71	2,563

Konversi H₂S yang dihasilkan katalis MgO sebesar 92,29% lebih tinggi dibandingkan dengan konversi H₂S yang dihasilkan katalis CoS dan Pt (15–20%). Katalis MgO memiliki elektronegativitas sebesar 2,35 sedangkan kobalt sulfida dan platina masing–masing memiliki nilai elektronegatifitas sebesar 2,15 dan 2,28. Lebih tingginya nilai elektronegativitas katalis MgO menyebabkan MgO memiliki aktivitas katalitik yang lebih baik dibandingkan dengan cobalt sulfida dan platina.

Penambahan massa katalis MgO pada laju alir gas yang sama menyebabkan *space velocity* turun/*residence time* naik sehingga waktu kontak antara H₂S dengan katalis MgO lebih lama sehingga konversi H₂S akan semakin tinggi.

Semakin tinggi laju alir umpan maka konstanta laju reaksi akan semakin tinggi. Hal tersebut disebabkan semakin tinggi laju alir umpan maka konversi H₂S yang dihasilkan semakin rendah sehingga tekanan parsial dari reaktan H₂S akan semakin tinggi. Peningkatan tekanan reaktan H₂S dapat memperkecil volume ruang sehingga molekul H₂S akan semakin mudah bertumbukan menyebabkan laju reaksi akan semakin tinggi.

Ucapan Terima kasih

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada PT. Pusri Palembang yang telah memberikan beasiswa pendidikan pasca sarjana sehingga penelitian ini dapat terlaksana.

Daftar Pustaka

- Calatayud, M., Markovits, A., Menetrey, M., Mguig, B., and Minot, C., 2003, Adsorption on perfect and reduced surfaces of metal oxide, *Catal. Today*, 85, 125–143.
- Elkhalifa, E., and Frederich, H., 2014, Magnesium oxide as a catalyst for the dehydrogenation of n-octane, *Arabian J. Chem.*, 11, 1154-1159.
- Fogler, H.S., 1992, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Toronto Prentice-Hall International Inc., New Jersey, United States
- Guldal, N., Figen, H., and Baykara, S., 2015, New catalyst for hydrogen production from H₂S: preliminary results, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 7452 - 7458.
- Hagen, J., 2006, *Industrial Catalysis: A Practical Approach 2nd Ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Jalama, K., 2015, Effect of space velocity on Fischer-Tropsch reaction over Co/TiO₂ catalyst, *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2015*, Vol II, 21-23.
- Karan, K., Mehrotra, A., and Behie, L., 1999, On reaction kinetics of the thermal decomposition of hydrogen sulfide, *AIChE Journal*, 45 (2), 383-389.
- Laosiripojana, N., Rajesh, S., Singhto, W., Palikanon, T., and Pengyong, S., 2004, Effect of H₂S, CO₂, and O₂ on catalytic methane steam reforming over Ni catalyst on CeO₂ and Al₂O₃ support, *The Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE)”*
- Nwosu, C., 2012, An electronegativity approach to catalytic performance, *Journal of Technical Science and Technologies*, 1 (2), 25-28
- PT Pupuk Sriwidjaya, 1995, *Process Design Package for 1350 mtpd Ammonia Unit*, The M.W. Kellogg Company
- Starstev, A., Kruglyakova, O., Chesalov, Y., Ruzankin, S., Kravtsov, E., Larina, T., and Paukshtis, E., 2013, Low temperature catalytic decomposition of hydrogen sulfide into hydrogen and diatomic gaseous sulfur, *Top. Catal.*, 56, 969-980.
- Wentao, X., Luo, M., Peng, R., Xiang, M., Hu, X., Lan, L., and Zhou, J., 2017, Highly effective microwave catalytic direct decomposition of H₂S and S over MeS-based (Me = Ni, Co) microwave catalysts, *Energy Convers. Manage.*, 149, 219-227.
- Zaman, J., and Chakma, A., 1995, Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide, *Fuel Process. Technol.*, 41, 159-198.