

ABSORBSI H₂S MENGGUNAKAN LARUTAN Fe-EDTA DALAM PACKED COLUMN

Endang Kwartiningsih*, Arif Jumari, Anisya D., Sugihartati, Eka P.W., Sumarni

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret

Jl. Ir. Sutami No. 36 A, Surakarta 57126 Telp/fax: 0271-632112

*Email: end_kwart@yahoo.com

Abstract: Gas purification from the content of H₂S using Fe-EDTA (Iron Chelated Solution) gave several advantages. The advantages were the absorbent solution can be regenerated that means a cheap operation cost, the separated sulfur was a solid that is easy to handle and is save to be disposal to environment. This research was done by simulation and experimental. The simulation step was done by mathematical model arrangement representing the absorption process in packed column through mass transfer arrangement such as mass transfer equations and chemical reaction. The experimental step was done with the making of Fe-EDTA solution from FeCl₂ and EDTA. Then Fe-EDTA solution was flown in counter current packed column that was contacted with H₂S in the methane gas. By comparing gas composition result of experiment and simulation, the value of mass transfer coefficient in gas phase ($k_{Ag}a$), mass transfer coefficient in liquid phase ($k_{Al}a$) and the reaction rate constant (k) were found. The values of mass transfer coefficient in liquid phase ($k_{Al}a$) were lower than values of mass transfer coefficient in gas phase ($k_{Ag}a$) and the reaction rate constant (k). It meant that H₂S absorption process using Fe-EDTA absorbent solution was determined by mass transfer process in liquid phase. The higher flow rate of absorbent, the higher value of mass transfer coefficient in liquid phase. The smaller packing diameter, the higher value of mass transfer coefficient in liquid phase. From analysis of dimension, the relation of dimensionless number between Sherwood number and flow rate of absorbent, packing diameter was

$$\left(\frac{k_{Al}a \cdot D_p^2}{D_{AB}} \right) = 15.78 \left(\frac{\rho \cdot v \cdot D_p}{\mu} \right)^{0.0744} \left(\frac{D_p}{D_k} \right)^{1.71}$$

Keywords: chemical reaction, Fe-EDTA, H₂S absorption, mass transfer

PENDAHUILUAN

Gas alam maupun biogas sangat potensial sebagai sumber energi / bahan bakar. Komponen utama gas alam dan biogas adalah metana(CH₄), sedangkan kandungan yang lain diantaranya CO₂ dan H₂S. Kandungan metana yang tinggi menjadikan gas alam dan biogas sangat potensial sebagai bahan bakar, sedangkan kandungan H₂S dalam biogas berpotensi sebagai polutan baik saat dibakar atau saat terbuang ke udara (Jensen, 2000).

Masalah dalam penggunaan gas alam ataupun biogas adalah kandungan H₂S yang masih tinggi yang berdampak pada pencemaran, sehingga sebelum digunakan perlu dimurnikan terlebih dahulu. Kandungan H₂S dalam biogas sekitar 1-3 % bahkan kandungan H₂S dalam gas alam bisa mencapai 5 %. Hal itu mengakibatkan hasil pembakaran gas alam maupun biogas banyak mengandung SO₂ dan SO₃ yang korosif yang bereaksi membentuk asam sulfat saat bertemu air hasil pembakaran atau air dari

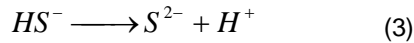
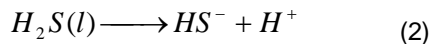
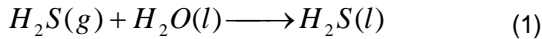
udara. Asam sulfat inilah yang menimbulkan korosi pada cerobong dan menimbulkan hujan asam (Chiang, 1987).

Pemurnian gas dari kandungan H₂S menggunakan *Iron Chelated Solution* memberikan banyak kelebihan. Kelebihan tersebut diantaranya adalah efektifitas penyerapan H₂S tinggi, larutan absorbent bisa diregenerasi sehingga biaya operasi murah. Kelebihan lain yang tidak ada pada proses lain adalah sulfur yang terpisahkan dari gas berupa sulfur padat (komoditas bernilai ekonomi) atau paling tidak berupa residu yang mudah dan aman dalam pembuangannya sehingga tidak mencemari lingkungan. Istilah *chelated* pada absorbent ini adalah senyawa kimia dalam bentuk cincin heterosiklis yang mengandung ion logam yang terikat secara koordinatif oleh minimal dua ion non metal. *Chelated agent* yang biasa digunakan adalah EDTA (Ethylene Diamine Tetra Acetate). *Iron Chelated Solution* dibuat dengan melarutkan senyawa

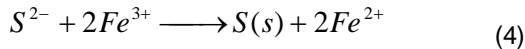
garam besi ke dalam larutan EDTA (Horikawa, 2004).

Penelitian ini bertujuan untuk menyusun model matematis pada absorpsi H₂S menggunakan larutan Fe-EDTA sehingga diperoleh data – data koefisien transfer massa dan konstanta kecepatan reaksi pada absorpsi H₂S menggunakan larutan absorben Fe-EDTA. Data-data kinetika tersebut nantinya merupakan data yang bersifat fundamental yang sangat diperlukan pada perancangan alat absorpsi H₂S menggunakan larutan absorben Fe-EDTA dalam skala *pilot plant* maupun dalam skala yang lebih besar di industri.

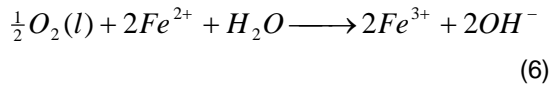
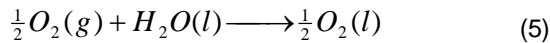
Pada penyerapan H₂S dalam gas menggunakan larutan absorben *Iron Chelated Solution*, proses diawali dengan absorpsi H₂S oleh air dan reaksi disosiasi dalam air. Proses tersebut dapat dituliskan sebagai berikut (O'Brien, 1991)



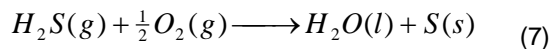
Selanjutnya ion sulfur (S²⁻) bereaksi dengan ion feri (Fe³⁺) yang ada di dalam larutan



Sulfur hasil reaksi (4) adalah sulfur padat yang berada didalam sistem larutan absorben. Selanjutnya sulfur padat tersebut dipisahkan secara filtrasi. Filtrat dari dari hasil filtrasi digenerasi menggunakan udara. Pada saat regenerasi terjadi reaksi-reaksi sebagai berikut :



Larutan yang telah diregenerasi kembali mengandung ion feri selanjutnya digunakan kembali untuk menyerap H₂S. Secara keseluruhan proses absorpsi dan regenerasi dapat dituliskan sebagai berikut



Ditinjau dari aspek kinetika reaksi, reaksi penyerapan H₂S oleh larutan absorben dapat dikategorikan sebagai reaksi heterogen yaitu gas dan cair. Mula-mula H₂S (ion S²⁻) mendifusi dari badan gas ke lapisan film gas (*interface*), selanjutnya mendifusi lagi dari lapisan film cair

(*interface*) ke badan cair. Ion S²⁻ yang telah berada dalam badan cair selanjutnya bereaksi dengan larutan absorben Fe-EDTA (ion Fe³⁺) membentuk sulfur (S) dan ion feri (Fe²⁺).

Kecepatan perpindahan massa komponen A (ion S²⁻) dari badan gas ke *interface* mengikuti persamaan 8 dan 9. Sedangkan kecepatan perpindahan massa komponen A (ion S²⁻) dari *interface* ke badan cair mengikuti persamaan 10 dan 11. Persamaan kesetimbangan di interfase mengikuti persamaan 12 (Levenspiel, O., 1999).

$$N_A = k_{Ag} (P_A - P_{Ai}) \quad (8)$$

$$N_A = k_{Ag} a (P_A - P_{Ai}) \quad (9)$$

$$N_A = k_{Ai} (C_{Ai} - C_A) \quad (10)$$

$$N_A = k_{Ai} a (C_{Ai} - C_A) \quad (11)$$

$$P_{Ai} = H \cdot C_{Ai} \quad (12)$$

Persamaan 11 dapat ditulis menjadi persamaan berikut :

$$C_{Ai} = C_A + N_A' / k_{Ai} a \quad (13)$$

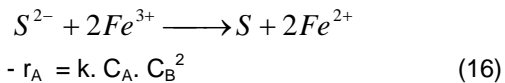
Dengan substitusi persamaan 11 dan 12 ke persamaan 9 diperoleh :

$$N_A' = k_{Ag} a (P_A - H \cdot C_A - H \cdot N_A' / k_{Ai} a) \quad (14)$$

Akhirnya persamaan 14 menjadi persamaan 15.

$$N_A' = \frac{(P_A - H \cdot C_A)}{\frac{1}{k_{Ag} a} + \frac{H}{k_{Ai} a}} \quad (15)$$

Ion S²⁻ yang telah berada dalam badan cair selanjutnya bereaksi dengan larutan absorben Fe-EDTA (ion Fe³⁺) membentuk sulfur (S) dan ion ferro (Fe²⁺) dengan asumsi reaksi adalah reaksi elementer maka kecepatan reaksi mengikuti persamaan 16.



dengan

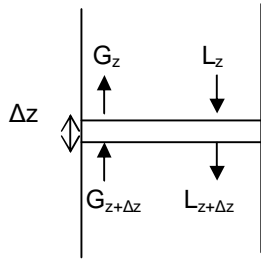
A = ion sulfide (S²⁻)

B = ion feri (Fe³⁺)

C = sulfur (S)

D = ion ferro (Fe²⁺)

Dengan asumsi proses absorpsi adalah adiabatik dan isothermal (suhu operasi tetap), panas pelarutan kecil sehingga diabaikan, proses berlangsung dalam keadaan *steady state* dan reaksi antara ion sulfide, S²⁻ dan ion ion ferro (Fe²⁺) terjadi di fase cair, maka model matematis proses absorpsi disusun dalam elemen volum setebal Δz sebagai berikut :



Gambar 1. Elemen volum setebal Δz

Neraca massa komponen A (ion sulfide, S^{2-}) dalam fase gas dalam elemen volum setebal Δz :

$$\left. (G.P/R.T) \right|_z y_{Az+\Delta z} - \left. (G.P/R.T) \right|_z y_{Az} - \frac{(Y_A.P - H.C_A)}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H}{k_{Al}a}} A.\Delta z - 0 = 0 \quad (17)$$

$$\frac{dy_A}{dz} = \frac{(Y_A.P - H.C_A) A.R.T}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H}{k_{Al}a} G.P} \quad (18)$$

Neraca massa komponen A (ion sulfide, S^{2-}) dalam fase cair dalam elemen volum setebal Δz :

$$L.C_A \Big|_z + \frac{(Y_A.P - H.C_A)}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H}{k_{Al}a}} A.\Delta z - L.C_A \Big|_{z+\Delta z} - k.C_A.C_B^2.A.\Delta z.\varepsilon = 0 \quad (19)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = \frac{(Y_A.P - H.C_A) A}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H}{k_{Al}a} L} - k.C_A.C_B^2.\frac{A.\varepsilon}{L} \quad (20)$$

Neraca massa komponen B (ion ferri, Fe^{3+}) dalam fase cair dalam elemen volum setebal Δz :

$$L.C_B \Big|_z - L.C_B \Big|_{z+\Delta z} - 2.k.C_A.C_B^2.A.\Delta z.\varepsilon = 0 \quad (21)$$

$$\frac{dC_B}{dz} = \frac{-2.k.C_A.C_B^2.A.\varepsilon}{L} \quad (22)$$

Neraca massa komponen C (sulfur, S) dalam fase cair dalam elemen volum setebal Δz :

$$L.C_C \Big|_z - L.C_C \Big|_{z+\Delta z} + k.C_A.C_B^2.A.\Delta z.\varepsilon = 0 \quad (23)$$

$$\frac{dC_C}{dz} = \frac{k.C_A.C_B^2.A.\varepsilon}{L} \quad (24)$$

Neraca massa komponen D (ion ferro (Fe^{2+}) dalam fase cair dalam elemen volum setebal Δz :

$$L.C_D \Big|_z - L.C_D \Big|_{z+\Delta z} + 2.k.C_A.C_B^2.A.\Delta z.\varepsilon = 0 \quad (25)$$

$$\frac{dC_D}{dz} = \frac{2.k.C_A.C_B^2.A.\varepsilon}{L} \quad (26)$$

Persamaan (18), (20), (22), (24) dan (26) merupakan persamaan diferensial ordiner yang dapat diselesaikan secara simultan dengan minimasi SSE menggunakan program Matlab sehingga diperoleh nilai $k_{Ag}a$, $k_{Al}a$ dan k . Keadaan batas yang digunakan:

$$z=0; y_A=y_A; C_A=0; C_B=C_{B0}; C_C=0; C_D=0$$

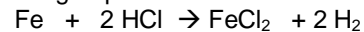
$$z=z; y_A=y_{A0}; C_A=C_A; C_B=C_B; C_C=C_C; C_D=C_D$$

Variabel – variabel yang mempengaruhi koefisien perpindahan massa dalam kolom bahan isian adalah difusivitas (D_{AB}), viscositas (μ), laju alir fluida (v), densitas fluida (ρ), diameter kolom (D_k), diameter packing (D_p) dan tinggi packing (H). Jika variabel yang divariasikan adalah laju alir fluida dan diameter packing maka setelah dilakukan analisis dimensi, hubungan antara koefisien perpindahan massa dan laju alir serta diameter packing adalah sebagai berikut:

$$\left(\frac{k_A.D_p^2}{D_{AB}} \right) = c \left(\frac{\rho.v.D_p}{\mu} \right)^a \left(\frac{D_p}{D_k} \right)^b \quad (27)$$

METODE PENELITIAN

Penelitian dilakukan secara simulasi dan eksperimental. Penelitian secara eksperimental dilakukan untuk validasi hasil simulasi. Tahap eksperimental dilakukan dengan pembuatan larutan Fe-EDTA dari $FeCl_2$ dan larutan EDTA. Limbah besi dari industri mesin bubut yang telah berukuran kecil dilarutkan dalam larutan HCl dengan persamaan reaksi sbb :



Dalam pembuatan garam $FeCl_2$ ini larutan HCl yang digunakan dibuat berlebihan (perbandingan mol Fe dan HCl = 1 : 3), karena setelah dicoba pada perbandingan Fe dan HCl secara stoikiometri ternyata Fe masih banyak yang belum larut. Selanjutnya Fe yang telah larut dalam HCl itu sebagai $FeCl_2$, dibiarkan sampai terjadi kristalisasi dan terbentuk endapan garam $FeCl_2$. Endapan tersebut kemudian disaring dan dimasukkan dalam oven untuk menguapkan kandungan air, sehingga terbentuk

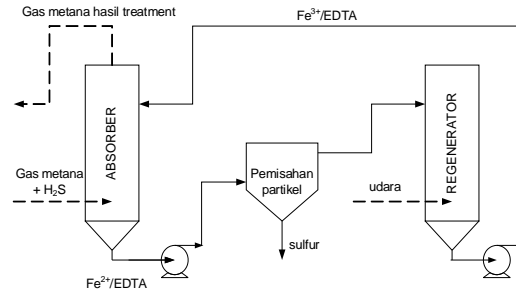
garam FeCl_2 . Pembuatan larutan *Iron Chelated Solution* (Fe-EDTA) dilakukan dengan cara melarutkan garam FeCl_2 dengan larutan EDTA dengan perbandingan 1:1. Dalam penelitian ini dibuat konsentrasi EDTA sebesar 0,2 M. Selanjutnya larutan Fe-EDTA dilewatkan dalam kolom berpacking yang dikontakkan dengan gas metana dengan kandungan H_2S di dalamnya secara *counter current* seperti pada gambar 2. Gas metana yang kaya H_2S digelembungkan dari bagian bawah kolom absorber dan absorben *Iron Chelated Solution* (Fe-EDTA) dipompa ke bagian atas kolom absorber. Di dalam absorber absorben bereaksi dengan H_2S dari gas metana sehingga kandungan H_2S dalam gas berkurang. Gas metana miskin H_2S keluar dari puncak kolom dan larutan yang mengandung padatan sulfur dipompa ke kolom filtrasi (*particle separation*). Sulfur padat dipisahkan pada *particle separation* (kolom filtrasi) dan larutan bebas partikel dialirkan ke kolom regenerator untuk diregenerasi dengan udara. Larutan absorben yang sudah diregenerasi dipompa kembali ke kolom absorber. Sulfur padat dipisahkan pada *particle separation* (kolom filtrasi) dan larutan bebas partikel dialirkan ke kolom regenerator untuk diregenerasi dengan udara. Larutan absorben yang sudah diregenerasi dipompa kembali ke kolom absorber. Sulfur padat yang terbentuk selama waktu tertentu selanjutnya dikeringkan dalam oven dan ditimbang beratnya.

Tahap simulasi dilakukan dengan mengembangkan model matematis pada proses absorpsi dalam *packed column*, dengan menyusun neraca massa yang meliputi persamaan-persamaan transfer massa disertai reaksi kimia dengan asumsi proses berlangsung secara isothermal sehingga diperoleh persamaan (18), (20), (22), (24) dan (26). Dengan optimasi harga k_{IAA} , k_{QAA} dan k , penyelesaian model dilakukan secara numerik dengan program Matlab, akhirnya diperoleh komposisi H_2S dalam gas pada berbagai tinggi kolom. Selanjutnya dengan metode *Sum of Square of Error* dan dengan membandingkan kandungan H_2S dalam gas keluar kolom absorber dari hasil percobaan dan hasil simulasi diperoleh nilai koefisien transfer massa (k_{IAA} dan k_{QAA}) dan konstanta kecepatan reaksi (k). Variabel yang diamati adalah laju alir dan diameter packing.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dengan membandingkan komposisi gas hasil percobaan dan hasil simulasi maka diperoleh nilai koefisien transfer massa di fase gas (k_{AGa}), koefisien transfer massa di fase cair

(k_{AIa}) dan konstanta kecepatan reaksi (k). Dari penelitian sebelumnya (Kwartiningsih, E, dkk, 2010) diperoleh nilai-nilai koefisien transfer massa di fase cair (k_{AIa}) jauh lebih rendah dari pada nilai-nilai koefisien transfer massa di fase gas (k_{AGa}) dan konstanta kecepatan reaksi (k). Hal ini berarti bahwa pada proses absorpsi H_2S menggunakan larutan absorben Fe-EDTA ditentukan oleh proses transfer massa di fase cair.



Gambar 2. Diagram skematik peralatan penelitian

Transfer massa di fase cair jauh lebih lambat dibandingkan transfer massa di fase gas maupun reaksi kimia di fase cair. Dari analisis dimensi dan pengolahan data maka diperoleh hubungan antara bilangan Sherwood tak berdimensi yaitu bilangan Sherwood dan bilangan Reynolds sebagai berikut:

$$\left(\frac{k_{AI} a \cdot D_p^2}{D_{AB}} \right) = 1,2342 \left(\frac{\rho \cdot v \cdot D_p}{\mu} \right)^{0,0744}$$

Semakin besar laju alir absorben maka nilai koefisien transfer massa di fase cair (k_{AIa}) semakin besar pula. Hal ini terjadi karena semakin besar laju alir absorben maka semakin besar bilangan Reynolds yang menyebabkan peningkatan turbulensi sehingga transfer massa di fase cair juga semakin cepat.

Pada penelitian ini diamati variabel diameter packing. Nilai koefisien perpindahan massa di fase cair pada berbagai diameter packing dapat dilihat pada tabel 1. Semakin kecil diameter packing, nilai koefisien perpindahan massa semakin besar karena semakin kecil diameter packing maka semakin besar juga luas permukaan kontak antara gas dan absorben. Dari analisis dimensi dan pengolahan data maka diperoleh hubungan antara nilai koefisien perpindahan massa di fase cair dan diameter packing dalam kelompok tak berdimensi adalah sebagai berikut:

$$\left(\frac{k_{AI} a \cdot D_p^2}{D_{AB}} \right) = 26,17 \left(\frac{D_p}{D_k} \right)^{1,785}$$

Tabel 1. Nilai k_{Aa} pada laju alir absorben 5,6 L/menit dan laju alir gas 5 L/menit pada variasi diameter packing

Diameter Packing	k_{Aa} (1/menit)	Dp/Dk	Sh = $k_{Aa}.D_p^2/D_{AB}$
¼ in = 0,635 cm	0,0015903	0,0635	0,18773
½ in = 1,27 cm	0,0014578	0,1270	0,68836
¾ in = 1,905 cm	0,0012409	0,1905	1,31836

Jika hubungan antara nilai koefisien perpindahan massa di fase cair pada variasi laju alir dan variasi diameter packing digabung maka hubungan antara kelompok bilangan tak berdimensi menjadi :

$$\left(\frac{k_{Al} a . D_p^2}{D_{AB}} \right) = 15,78 \left(\frac{\rho . v . D_p}{\mu} \right)^{0,0744} \left(\frac{D_p}{D_k} \right)^{1,71}$$

Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh diameter packing lebih dominan dari pada pengaruh laju alir absorben.

KESIMPULAN

Nilai-nilai koefisien transfer massa di fase cair (k_{Aa}) jauh lebih rendah dari pada nilai-nilai koefisien transfer massa di fase gas (k_{Ag}) dan konstanta kecepatan reaksi (k). Hal ini berarti bahwa pada proses absorpsi H_2S menggunakan larutan absorben Fe-EDTA ditentukan oleh proses transfer massa di fase cair. Transfer massa di fase cair jauh lebih lambat dibandingkan transfer massa di fase gas maupun reaksi kimia di fase cair. Semakin besar laju alir absorben maka nilai koefisien transfer massa di fase cair (k_{Aa}) semakin besar pula. Semakin kecil diameter packing maka nilai koefisien transfer massa di fase cair (k_{Aa}) semakin besar. Dari analisis dimensi diperoleh hubungan antara koefisien perpindahan massa dan variabel laju alir absorben serta diameter packing dalam kelompok bilangan tak berdimensi adalah sebagai berikut:

$$\left(\frac{k_{Al} a . D_p^2}{D_{AB}} \right) = 15,78 \left(\frac{\rho . v . D_p}{\mu} \right)^{0,0744} \left(\frac{D_p}{D_k} \right)^{1,71}$$

DAFTAR PUSTAKA

- Chiang, A. S. T. and Y.-W. Chen, 1987, Selective Removal of Hydrogen Sulfide Pollutant with Zinc oxide, *Proc. of 4th Air Pollution Control Technical Conference*, National Taiwan University, Taipei: 199-206.
- Geankoplis, 1993, *Transport Processes and Unit Operation*, 3rd ed., Prentice Hall, New Jersey.

- Horikawa, M.S. et. Al., 2004, Chemical Absorption of H_2S for Biogas Purification, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 21 No. 03 pp 415-422.
- Jensen, J. K. and A. B. Jensen, 2000, Biogas and Natural Gas Fuel Mixture for the Future, written for the 1st World Conference and Exhibition on Biomass For Energy and Industry, Sevilla: 8 p. <http://uk.dgc.dk/pdf/Sevilla2000.pdf>.
- Kwartiningsih, E., dkk, 2010, *Transfer Massa Diserta Reaksi Kimia pada Absorpsi H_2S dalam Pemurnian Gas Alam maupun Biogas Menggunakan Larutan Absorben Fe-EDTA dalam Packed Column*, Laporan Penelitian Fundamental, DIKTI.
- Kwartiningsih, E., dkk, 2007, *Pemurnian Biogas dari Kandungan H_2S Menggunakan Larutan Absorben dari Besi Bekas*, Laporan Penelitian Hibah Bersaing, DIKTI.
- Levenspiel, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering*, 3th ed., John Wiley & Sons, Singapore.
- O'Brien, M., 1991, *Catalytic Oxidation of Sulfides in Biogas, Ventilation Air and Wastewater Streams from Anaerobic Digesters*, Proceedings 1991 Food Industry Environmental Conference, USA.
- Perry, R. H., 1997, *Perry's Chemical Engineers Handbook*, McGraw Hill, New York.
- Treybal, R.E., 1980, *Mass Transfer Operation*, 3rd ed., Mc Graw Hill Book Co., Canada.
- Welty, J.R., Wicks, C.E. and Wilson, R.E., 1984, *Fundamental of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 3rd ed., John Wiley & Son.Inc., Can.