

## Penyingkiran Merkuri Dari Minyak Mentah Berat: Konversi Merkuri Ion ke Merkuri Metalik *Mercury Removal from Heavy Crude Oil: Conversion of Ionic Mercury to Metallic Mercury*

Tri Partono Adhi<sup>1\*</sup>, Harris Prabowo<sup>2</sup>, Antonius Indarto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha 10, Bandung

<sup>2</sup>Downstream Research Technology Center, PT. Pertamina, Sopo Del Tower, Jl. KH. Guru Mughni 21, Jakarta

\*Corresponding Author: [tpadhi@che.itb.ac.id](mailto:tpadhi@che.itb.ac.id)

Received: 2020-8-20

Received in revised: 2020-8-23

Accepted: 2020-9-26

Available online: 2020-9-30

### Abstract

*The presence of mercury in crude oil creates problems in the oil processing in refineries, both in terms of operations and health. The previous removal process of mercury has not yet optimally removed mercury in the product, due to ionic and metallic mercury species. In this study, to obtain optimum results, the process of removal of mercury begins with the process of converting ionic (non-metallic) mercury into metallic mercury thermally in the liquid phase, followed by the transfer of metallic mercury to the gas phase by instant evaporation (flashing) and reinforced by gas stripping using internal gas cone from the evaporation of an instant. The results of the optimization of the process carried out can eliminate mercury with an efficiency of more than 95%.*

*Keywords: Mercury removal, ionic mercury, metallic mercury, crude oil, refinery.*

### Abstrak (Indonesian)

Keberadaan merkuri dalam minyak mentah memberikan permasalahan dalam proses pengolahan minyak di kilang, baik dari sisi operasional maupun kesehatan. Proses penyingkiran merkuri terdahulu masih belum secara optimum menghilangkan merkuri pada produk, dikarenakan spesies merkuri ionik dan metalik. Dalam studi ini, untuk mendapatkan hasil yang optimum, proses penyingkiran merkuri diawali dengan proses konversi merkuri ionik (non-metalik) menjadi merkuri metalik secara termal di fasa cair, dilanjutkan dengan pemindahan merkuri metalik ke fasa gas dengan penguapan sekejap (flashing) dan diperkuat dengan pelucutan gas (stripping) menggunakan gas pelucut internal hasil penguapan sekejap. Hasil optimasi proses yang dilakukan dapat menghilangkan merkuri dengan efisiensi 93,8 - 99,6% pada waktu tinggal 10-20 menit dengan rentang temperatur operasi berkisar 200 - 225 °C.

*Kata Kunci: Penyingkiran merkuri, merkuri ionik, merkuri metalik, minyak mentah, kilang.*

### PENDAHULUAN

Merkuri (Hg) merupakan salah satu logam berat beracun, yang dapat terserap melalui permukaan kulit, mulut, atau pernapasan serta merugikan kesehatan manusia (Virtanen dkk., 2007; Bernhoft, 2011; Park dan Zheng, 2012). Keberadaan merkuri dalam peralatan industri itu juga dapat menyebabkan kerusakan, bahaya operasional, dan permasalahan kesehatan bagi operator pabrik. Salah satu industri yang erat kaitannya dengan keberadaan merkuri adalah industri pengolahan minyak bumi. Kandungan merkuri dalam minyak mentah dapat mencapai nilai 30.000 ppb (Wilhelm, 2007). Merujuk pada rekomendasi US EPA (Environmental Protection

Agency), nilai batas tertinggi untuk konsentrasi merkuri dalam air minum adalah 2 ppb. Untuk konsentrasi uap merkuri pada udara lingkungan kerja hanya diperbolehkan mengandung 50 µg/m<sup>3</sup> menurut Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Oleh karena itu, kandungan merkuri dalam minyak misalnya minyak bakar untuk kebutuhan alat transportasi, harus diturunkan nilainya serendah mungkin (trace).

Dalam beberapa tahun terakhir, berbagai teknologi untuk menyingkirkan merkuri dari fluida cair (air) telah diteliti dan dievaluasi (Jan dkk., 2009; Chiarle dkk., 2000; Wang dkk., 2011; Oh dkk., 2012; Tavares dkk., 2016; Ahmed dkk., 2017; Tunsu dan Wickman, 2018; Indarto dkk., 2019; Indarto dan

Handoyo, 2020). Namun, penyingkiran merkuri dari minyak mentah berat bertitik tuang tinggi memiliki kendala dan kerumitan yang belum tuntas terselesaikan oleh banyak teknik penyingkiran yang sudah ada. Kondisi minyak yang berwarna gelap dan kental menyebabkan kesulitan teknik penyingkiran yang berdasarkan reaksi merkuri membentuk padatan. Kondisi minyak mentah berat yang keruh juga tidak memungkinkan penerapan teknik penyingkiran menggunakan adsorben yang sudah dikembangkan khusus untuk fasa cair karena terlalu cepat terjadinya blokade permukaan aktifnya (Sui dkk., 2014).

Teknik penyingkiran yang berdasarkan pelucutan gas secara langsung telah dapat mengurangi kandungan merkuri dalam minyak mentah tetapi dirasa kurang optimum. Spesies merkuri dalam minyak mentah berat lebih banyak berupa merkuri ionik (Wilhelm dan Bloom, 2000) yang sangat larut dalam minyak sehingga tidak mudah dilucuti untuk dipindahkan ke fasa gas. Untuk mengatasi permasalahan di atas, proses konversi termal untuk mengubah merkuri non-metallik menjadi merkuri metallik perlu dilakukan sehingga merkuri yang terkandung dalam fasa cair akan lebih mudah diuapkan (Lord dkk., 2014). Namun proses terdahulu menggunakan gas pelucut tersirkulasi yang memerlukan tambahan peralatan kompresor, tambahan kebutuhan energi untuk kompresor, serta kehilangan fraksi minyak yang terbawa gas pelucut eksternal meskipun menghasilkan efisiensi hingga mencapai 95%. Selain itu, teknik penyingkiran ini juga belum menerapkan teknik untuk meminimalkan kebutuhan utilitas pemanas untuk proses konversi termal dan utilitas pendingin untuk mengembalikan temperatur minyak ke kondisi penyimpanan, sehingga optimalisasi mutlak diperlukan.

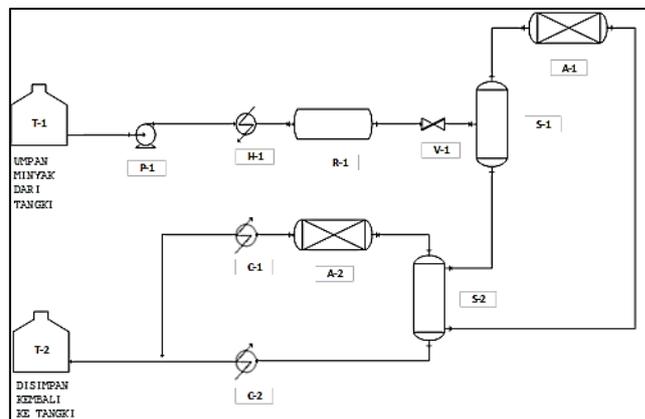
Pada studi ini, metode penyingkiran merkuri dari minyak mentah berat bertitik tuang tinggi dilakukan dengan mengoptimasi teknik dan kondisi operasi konversi termal, pembentukan gas pelucut internal sekali jalan, serta pelucutan merkuri dari minyak ke fasa gas dan pembersihannya. Metode penyingkiran merkuri yang meminimalkan kebutuhan energi dan kehilangan produk akan memberikan dampak positif terhadap efisiensi proses dan meningkatkan margin keuntungan perusahaan.

## METODOLOGI

### Desain instrumentasi

Gambar skematik unit proses penyingkiran merkuri ditampilkan pada Gambar 1. Rangkaian unit penyingkiran merkuri terdiri dari rektor konversi

termal (R-1), unit penguapan sekejap (V-1), unit pemisahan gas/cair (S-1), penyingkiran merkuri fasa gas (A-1 dan A-2), dan unit pelucutan gas (S-2). Umpam yang digunakan merupakan minyak mentah dari salah satu lapangan produksi minyak milik salah satu perusahaan nasional yang siap untuk dikirim ke kilang minyak dengan kadar air maksimum 0,3% -vol.



Gambar 1. Skematik diagram rangkaian unit pemisahan merkuri.

### Prosedur kerja dan Analisis Hasil

Aliran umpan minyak segar dari tangki umpan T-101 akan ditingkatkan tekanannya menggunakan pompa P-1 hingga 5 – 40 bar, bergantung pada jenis umpan. Selanjutnya, dilakukan pemanasan menggunakan pemanas H-1 untuk meningkatkan temperatur umpan ( $>125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) yang menjamin tercapainya tingkat konversi yang diinginkan di reaktor konversi termal R-1. Nilai ini sesuai dengan percobaan Lord, dkk. (2014) bahwa pada temperatur  $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , keseimbangan redoks merkuri bergeser ke pembentukan merkuri elemental ( $\text{Hg}^0$ ). Waktu tinggal minyak di dalam reaktor R-1 berkisar 5-30 menit dengan temperatur operasi berkisar antara 175-250  $^{\circ}\text{C}$ . Aliran efluen reaktor akan diturunkan tekanannya secara cepat melalui kerangan V-1 yang selanjutnya masuk ke bejana pemisahan gas/cair S-1. Efisiensi penyingkiran merkuri dinyatakan sebagai persentase jumlah merkuri yang terpindahkan dari fasa minyak yang bernilai antara 0 - 100% yang diambil pada keluaran pendingin C-2 (Gambar 1).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Evaluasi Spesies Merkuri

Untuk mengevaluasi spesies merkuri yang terkandung dalam umpan, percobaan sederhana dilakukan dengan memanaskan umpan sebesar 650 mL pada temperatur 145 $^{\circ}\text{C}$  selama 3 jam. Hal ini dilakukan untuk melihat pengaruh perubahan spesies

merkuri pada temperatur tinggi. Hasil analisis kandungan merkuri disajikan pada Tabel 1 menunjukkan bahwa hampir 90% merkuri yang terkandung dalam minyak umpan berupa merkuri non-metalik yang tidak mudah menguap. Komposisi ini berkesesuaian dengan data review oleh Wilhelm dan Bloom (2000) bahwa kandungan merkuri ionik memiliki konsentrasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan merkuri metalik/elemental. Meskipun relatif kecil, pemanasan pada temperatur tersebut menunjukkan terjadinya konversi termal merkuri ionik menjadi metalik/elemental ( $Hg^0$ ) yang tampak dari penurunan kandungan merkuri ionik dan diikuti penambahan kandungan merkuri metalik. Hal ini berkesesuaian dengan percobaan Lord dkk. (2014) pada temperatur  $>100$  °C, reaksi keseimbangan redoks metalurgi akan mengikuti persamaan reaksi berikut:



Sedikit penguapan (total penurunan volume sample sebesar 50 mL) terjadi selama proses pemanasan 145 °C dalam waktu 3 jam. Kecilnya pengurangan volume minyak yang hanya berkisar 7,6% menunjukkan bahwa umpan minyak yang digunakan tergolong minyak berat. Bersamaan dengan terjadinya penguapan, kandungan merkuri total juga berkurang yang menunjukkan adanya perpindahan merkuri terbawa oleh 50 mL minyak yang teruapkan sebagai fasa gas.

Berdasarkan perhitungan neraca massa secara seksama menunjukkan bahwa komponen merkuri yang teruapkan tersebut adalah merkuri metalik. Perhitungan simulasi dari Sanchez (2013) menunjukkan bahwa jumlah merkuri yang berpindah ke fasa gas akan meningkat pada tekanan rendah dan temperatur tinggi. Dengan demikian, studi ini membuktikan keabsahan prinsip dasar proses penyingkiran merkuri bahwa merkuri ionik dapat disingkirkan dari fasa minyak setelah dikonversi secara termal menjadi merkuri metalik untuk selanjutnya diuapkan.

Tabel 1. Komposisi spesies merkuri dalam minyak sebelum dan setelah pemanasan pada 145 °C.

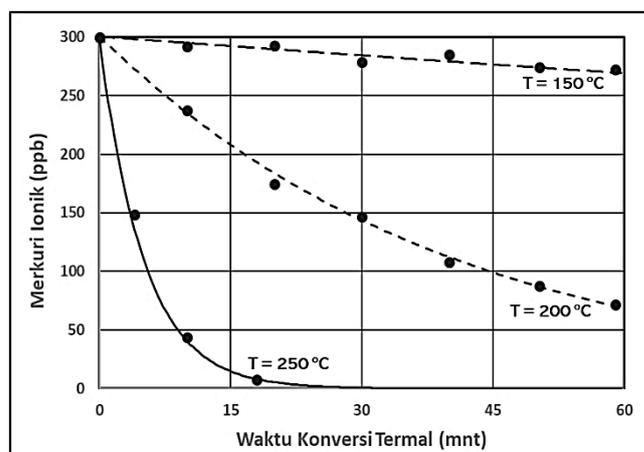
Spesies Merkuri	Awal Pemanasan (ppb)	Akhir Pemanasan (ppb)
$Hg^{2+}$ , merkuri ionik	293,0	275,6
$Hg^0$ , merkuri metalik	33,06	43,27
Merkuri total	326,1	318,9

### Konversi Merkuri Ionik

Studi selanjutnya dilakukan dengan mengalirkan umpan minyak pada rangkaian unit penyingkiran merkuri (Skema unit dapat disajikan pada Gambar 1). Dalam percobaan ini, waktu tinggal minyak di dalam reaktor konversi termal divariasikan antara 5 – 30 menit dengan temperatur operasi berkisar antara 150 – 250 °C. Kurva kandungan merkuri ionik pada produk keluaran reaktor konversi termal (R-1) sebagai fungsi temperatur dan waktu konversi disajikan dalam Gambar 2. Sebaran data dalam bentuk titik (dot) merupakan data eksperimen sedangkan garis kurva menyatakan hasil perhitungan kinetika menggunakan persamaan Arrhenius.

Seperti ditunjukkan pada Gambar 2, kandungan merkuri ionik akan berkurang secara cepat saat reaksi dilangsungkan pada temperatur yang lebih tinggi dari 125 °C. Hal ini sejalan dengan percobaan Lord dkk. (2014). Tetapi, penentuan temperatur reaksi harus tetap dijaga agar tidak melebihi temperatur yang dapat menyebabkan banyaknya minyak yang teruapkan. Dari hasil eksperimen, temperatur proses konversi merkuri ionik menjadi merkuri metalik terbaik diperoleh dalam rentang antara 175 dan 250 °C. Pada temperatur 250 °C, nilai konversi merkuri ionik menjadi metalik/elemental mencapai 50% dengan waktu tinggal reaktan 5 menit dan mencapai nilai mendekati 100% untuk waktu tinggal 30 menit.

Laju reaksi konversi termal fasa cair dari merkuri ionik menjadi merkuri metalik,  $Hg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Hg^0$ , dapat diprediksi mengikuti karakteristik reaksi elementer orde satu dengan konstanta laju reaksi yang bergantung pada temperatur sesuai dengan persamaan Arrhenius (Lord dkk., 2014).

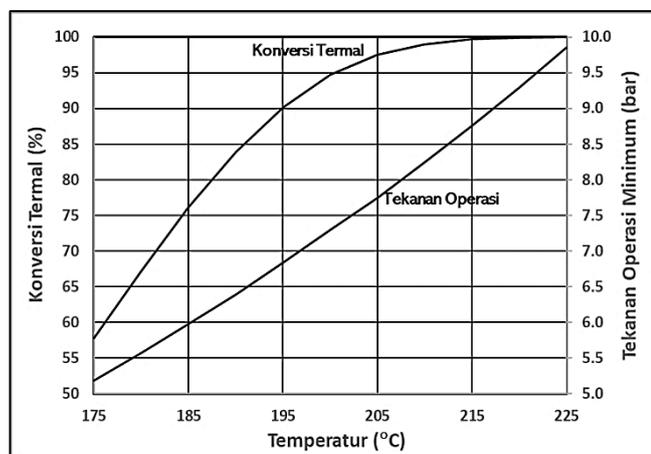


Gambar 2. Kandungan merkuri produk sebagai fungsi temperatur dan waktu konversi.

Gambar 3 memperlihatkan pengaruh temperatur operasi terhadap tekanan operasi minimum dan

pencapaian tingkat konversi di reaktor R-1. Makin tinggi temperatur operasi akan memberikan tingkat konversi yang makin tinggi, tetapi juga memerlukan tekanan operasi yang makin tinggi untuk mempertahankan kondisi minyak tetap sebagai fasa cair di dalam reaktor. Oleh karena tekanan operasi unit pelucutan gas S-2 dijaga tetap 2,5 bar, maka kenaikan temperatur operasi unit R-1 juga berarti meningkatkan beda tekanan yang tercipta di kerangan V-1 (antara 1,5-6,5 bar), sehingga memberikan nisbah gas/cair di unit S-1 yang juga makin meningkat (antara 6-26 L/L), yang akhirnya memberikan efisiensi penyingkiran merkuri di unit S-1 dan S-2 yang juga makin meningkat.

Hasil studi ini mengarahkan pemilihan rentang temperatur yang disukai adalah berkisar antara 200 – 215 °C untuk menghasilkan konversi termal lebih dari 95% hingga mendekati 100% dan nisbah gas/cair antara 15 - 21 L/L sehingga memberikan efisiensi penyingkiran merkuri total di unit S-2 antara 93,8 - 99,6%. Merujuk pada hasil di atas, waktu tinggal minyak dalam reaktor optimum antara 10 – 20 menit dengan temperatur operasi berkisar antara 200 – 225 °C agar diperoleh tingkat konversi merkuri ionik menjadi merkuri metalik/elemental diatas 95%.



Gambar 3. Pengaruh temperatur operasi terhadap tekanan operasi minimum dan konversi termal.

## KESIMPULAN

Proses penyingkiran merkuri telah dilakukan dengan mempertimbangkan spesies merkuri yang terlarut dalam minyak mentah. Metode penyingkiran telah berhasil menghilangkan merkuri dapat produk hingga mencapai nilai >95%. Merujuk pada hasil diatas, waktu tinggal minyak dalam reaktor yang direkonendasikan adalah antara 10 – 20 menit dengan rentang temperatur operasi berkisar antara

200-225 °C. Nilai optimum akan bergantung pada tipe minyak berat yang nantinya akan diolah.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih atas bantuan dari Research and Technology Center, PT Pertamina (Persero).

## DAFTAR PUSTAKA

- Ahmed, S., Brockgreitens, J., Xu, K. and Abbas, A., 2017. A Nanoselenium Sponge For Instantaneous Mercury Removal To Undetectable Levels, *Adv. Funct. Mater.*, 27:1606572.
- Bernhoft, R.A., 2011. Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature, *J. Environ Public Health*, 2012, 1-10.
- Chiarle, S., Ratto, M. and Rovatti, M., 2000. Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption, *Water Res.*, 11, 2971-2978.
- Indarto, A., Hartanto, Y., Putranto, A. dan Bunaidi, R., 2019. Penentuan Model Adsorpsi Metil Merah pada Karbon Aktif berbasis Torefaksi Arang Batubara, *Indo. J. Chem. Res.*, 7(1),41-50.
- Indarto, A. dan Handojo, L., 2020. Mekanisme Teoritis Pembentukan Senyawa Siklik Hidrokarbon dari Reaksi  $C_4H_5$  dan  $C_4H_2$ , *Indo. J. Chem. Res.*, 7(2),101-106.
- Jan, A. T., Murtaza, I., Ali, A. and Haq, Q. M. R., 2009. Mercury pollution: an emerging problem and potential bacterial remediation strategies, *World J. Microbio. Biotech.*, 25, 1529-1537.
- Lord, C. J., Lambertsson, E. L., Bjorn, E. L., Frech, W. and Thomas, S. A., 2014. *Removing Mercury From Crude Oil*, European Patent, EP2969123A1.
- Oh, C. S., Kim, H., Rengaraj, S. and Kim, Y., 2012. In Situ Detection And Removal Of Metal Ion By Porous Gold Electrode, *Micro. Mesopor Mat.*, 147, 1-4.
- Park, J. D. and Zheng, W., 2012. Human Exposure And Health Effects Of Inorganic And Elemental Mercury, *J. Prev. Med. Public Health*, 45(6), 344-352.
- Sanchez, G. S., 2013. *Mercury In Extraction And Refining Process Of Crude Oil And Natural Gas*, Master Thesis, University of Aberdeen, Scotland.
- Sui, H., Zhang, M. H., Dong, Y. and Wang, P., 2014. Research Progress Of Adsorption And Oxidation Mechanism Of Elemental Mercury From Coal-Fired Flue Gas, *Chem. Ind. Eng. Prog.*, 33, 1582-1588.

- Tavares, D. S., C. B.Lopes, A.L.Daniel-da-Silva, C. Vale, T. Trindade and M. E.Pereira, 2016. Mercury In River, Estuarine and Seawaters. Is It Possible To Decrease Realist Environmental Concentrations In Order To Achieve Environmental Quality Standards? *Water Res.*, 106, 439-449.
- Tunsu, C. and Wickman, B., 2018. Effective Removal Of Mercury From Aqueous Streams Via Electrochemical Alloy Formation On Platinum, *Nat. Commun.*, 9, 4876.
- Virtanen, J. K., Rissanen, T.H., Voutilainen, S. and Tuomainen, T. P., 2007. Mercury as a risk factor for cardiovascular diseases, *J. Nutri. Biochem.*, 18(2), 75-85.
- Wang, Z., Lim, B. and Choi, C., 2011. Removal Of  $Hg^{2+}$  As An Electron Acceptor Coupled With Power Generation Using A Microbial Fuel Cell, *Bioresour. Technol.*, 102, 6304-6307.
- Wilhelm, S. M., 2007. Estimate Of Mercury Emissions To The Atmosphere From Petroleum, *Environ. Sci. Tech.*, 35(24), 4704-4710.
- Wilhelm, S. M. and Bloom, N., 2000. Mercury in Petroleum, *Fuel Process. Technol.*, 63,1-27.