



# PROSES KIMIA DALAM INDUSTRI

# PROSES KIMIA DALAM INDUSTRI

Penulis:

Arif Hidayat

Penerbit:



**UNIVERSITAS  
ISLAM  
INDONESIA**

2019

## KATALOG DALAM TERBITAN (KDT)

Hidayat, Arif

Proses Kimia dalam Industri/ Arif Hidayat  
--Yogyakarta: Universitas Islam Indonesia,  
2019.

x + 132 hlm. ; 16 x 23 cm

ISBN 978-602-450-350-5

e-ISBN 978-602-450-351-2

©2019 Penulis

Hak cipta dilindungi Undang-Undang.

Dilarang memperbanyak atau memindahkan seluruh atau sebagian isi buku ini dalam bentuk apapun, baik secara elektronik ataupun mekanik termasuk memfotokopi, tanpa izin dari Penulis.

## PROSES KIMIA DALAM INDUSTRI

Penulis:

Arif Hidayat

Cetakan I

Januari 2019 M / Jumadil Ula 1440 H

Penerbit:



**UNIVERSITAS  
ISLAM  
INDONESIA**

Kampus Terpadu UII

Jl. Kaliurang Km 14,5 Yogyakarta 55584

Tel. (0274) 898 444 Ext. 2301; Fax. (0274) 898 444 psw 2091

<http://library.uii.ac.id>; e-mail: [perpustakaan@uui.ac.id](mailto:perpustakaan@uui.ac.id)

## Kata Pengantar

Alhamdulillahirobbil'alamiin... Segala puji kami panjatkan ke hadirat Allah SWT karena atas rahmat, taufik dan karunia-Nya kami bisa menyelesaikan buku referensi dengan judul "Proses Kimia dalam Industri".

Buku ini berisi tentang hal-hal yang terkait proses-proses yang dijalankan pada industri kimi dan contoh-contoh proses pada beberapa industri strategis. Buku ini dapat digunakan untuk beberapa matakuliah antara lain: Pengantar Teknik Kimia, Proses Industri Kimia, dan Perancangan Pabrik Kimia.

Ucapan terima kasih dan penghargaan kami sampaikan kepada: Rektor Universitas Islam Indonesia (UII); Kepala Badan Pengembangan Akademik UII; Dekan Fakultas Teknologi Industri (FTI) UII; Ketua Program Studi Teknik Kimia FTI UII dan semua pihak yang telah membantu menyusun dalam menyelesaikan bahan ajar ini.

Mudah-mudahan bahan referensi ini akan memberikan manfaat bagi para mahasiswa dan pengembangan keilmuan. Kritik dan saran sangat kami harapkan untuk perbaikan buku ini di masa yang akan datang.

Yogyakarta, 30 Oktober 2018

Penulis.



# Daftar Isi

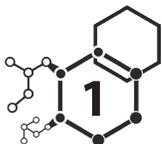
<b>1</b>	<b>Industri Kimia.....</b>	<b>1</b>
1.1	Pendahuluan.....	1
1.2	Industri Proses Kimia .....	3
1.3	Pohon Industri Kimia .....	8
1.4	Cara-cara Memperoleh Produk yang Optimal.....	12
<b>2</b>	<b>Industri Proses Kimia.....</b>	<b>19</b>
2.1	Unit dalam Industri Proses Kimia .....	19
2.2	Metode Operasi Pada Industri Proses Kimia .....	23
2.3	Instrumentasi Dan Pengendalian .....	25
2.4	Unit Proses dan Unit Operasi.....	27
2.5	Kereaktifan Senyawa.....	31
2.6	Sifat Gugus Fungsional .....	33
2.7	Nitrasi .....	38
2.8	Halogenasi.....	42
2.9	Sulfonasi.....	47
2.10	Zat pengolah .....	48
2.11	Sulfonasi Parafin .....	48
2.12	Aminasi .....	51
2.13	Esterifikasi .....	55
2.14	Hidrolisis.....	57
<b>3</b>	<b>Industri Asam Sulfat .....</b>	<b>59</b>
3.1	Pendahuluan.....	59
3.2	Cara Memperoleh Belerang .....	60
3.3	Teori Proses .....	61
<b>4</b>	<b>Industri Amoniak .....</b>	<b>69</b>
4.1	Pendahuluan.....	69

4.2	Produk Turunan Senyawa Nitrogen .....	70
4.3	Proses Pembuatan Amoniak (NH <sub>3</sub> ) .....	72
<b>5</b>	<b>Industri Pupuk .....</b>	<b>85</b>
5.1	Industri Pupuk Urea .....	85
5.2	Industri Pupuk ZA .....	93
<b>6</b>	<b>Industri Semen .....</b>	<b>101</b>
6.1	Komposisi Kimia Semen .....	101
6.2	Hidrasi Semen .....	103
6.3	Setting dan Hardening.....	104
6.4	Hubungan antara Kuat Tekan dan Komposisi Semen .....	105
6.5	Sifat Kimia Semen .....	108
6.6	Senyawa Minor .....	111
6.7	Spesifikasi Semen .....	113
<b>7</b>	<b>Industri Soda Abu .....</b>	<b>117</b>
7.1	Pendahuluan.....	117
7.2	Proses Solvay .....	117
7.3	Proses Le Blanc.....	120
	<b>Referensi .....</b>	<b>123</b>
	<b>Glosari .....</b>	<b>124</b>
	<b>Indeks .....</b>	<b>127</b>

## Daftar Gambar

Gambar 1.1. Gambaran Industri Proses Kimia	3
Gambar 1.2. Diagram Alir Perubahan Sumber Daya Alam Menjadi Produk Kebutuhan Manusia.	7
Gambar 1.3. Pohon Produk Industri Kimia.	11
Gambar 1.4. Pohon Produk Industri Kimia dari Senyawa Belerang.	11
Gambar 1.5. Pohon Produk Industri Kimia dari Mete.	11
Gambar 2.1. Kelompok Pengolahan dalam Industri Proses Kimia	23
Gambar 2.2. Contoh Instrumen yang Dipakai pada Alat Proses di Industri Proses Kimia	27
Gambar 3.1. Induksi positif.	34
Gambar 3.2. Induksi positif.	34
Gambar 3.3. Mesomeri dari: (a) Natrium Benzoat; (b) Natrium Fenolat; (c) Metil Benzoat; dan (d) Khlora benzene (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl).	35
Gambar 3.4. Faktor Ruang adalah Toluena	36
Gambar 3.4. Isoheptil Benzene.	36
Gambar 6.1. Gambar Tahapan Proses Hidrasi Semen	104
Gambar 6.2. Kurva Karakteristik Pengaruh Mineral-mineral terhadap Kuat Tekan Selama Selang Waktu Tertentu	105





# 1 Industri Kimia

## 1.1 Pendahuluan

Secara umum industri didefinisikan sebagai semua kegiatan ekonomi manusia yang mengolah barang mentah (*raw material*) atau bahan baku menjadi barang setengah jadi atau barang jadi atau produk yang dapat dimanfaatkan oleh manusia. Lingkup industri sangat luas, terutama yang menyangkut semua kegiatan manusia dalam bidang ekonomi yang sifatnya produktif dan komersial. Industri dapat menghasilkan suatu barang atau jasa. Jumlah dan macam industri berbeda-beda untuk tiap negara atau daerah karena merupakan kegiatan ekonomi yang luas maka.

Semakin maju tingkat perkembangan perindustrian di suatu negara atau daerah, maka jumlah dan macam industri semakin banyak. Sifat kegiatan dan usaha industri juga akan semakin beragam dan kompleks. Perkembangan dan pertumbuhan ekonomi suatu negara juga menentukan keanekaragaman industri yang dimiliki oleh negara tersebut. Jumlah kebutuhan masyarakat yang semakin besar dan kompleks maka jenis industri akan semakin beragam.

Cara penggolongan atau pengklasifikasian industri dapat bermacam-macam. Yang merupakan kelompok utama dari industri adalah:

- Industri budidaya  
Merupakan industri yang mengolah sumber daya alam yang dapat terbarukan, antara lain meliputi pertanian, perkebunan, kehutanan, peternakan, perikanan
- Industri ekstraktif  
Merupakan industri yang mengolah sumber daya alam yang tak terbarukan, antara lain meliputi pertambangan mineral logam, non logam, batu bara, minyak bumi dan gas.
- Industri fabrikasi  
Merupakan industri yang menghasilkan produk dengan mengolah dan memprosesnya dalam suatu sarana fisik atau bengkel. Yang termasuk dengan industri fabrikasi adalah industri manufaktur dan industri proses kimia.

- **Industri konstruksi**  
Merupakan industri yang berhubungan dengan penyediaan bangunan-bangunan fisik yang dimanfaatkan untuk kepentingan publik maupun sosial, antara lain: pengecoran beton, konstruksi, arsitek.
- **Industri jasa**  
Merupakan industri yang menyediakan pelayanan jasa yang dapat mempermudah dan meringankan kepada yang membutuhkan, antara lain meliputi perbankan, asuransi, bursa efek, perdagangan, transportasi, pemerintahan, pariwisata, pendidikan, hiburan, kesehatan.

Berdasarkan proses produksi, industri dapat dibedakan menjadi:

- **Industri hulu**  
yaitu industri yang hanya mengolah bahan mentah menjadi barang setengah jadi. Industri ini sifatnya hanya menyediakan bahan baku untuk kegiatan industri yang lain. Misalnya: industri kayu lapis, industri alumunium, industri pemintalan, dan industri baja.
- **Industri hilir**  
yaitu industri yang mengolah barang setengah jadi menjadi barang jadi sehingga barang yang dihasilkan dapat langsung dipakai atau dinikmati oleh konsumen. Misalnya: industri pesawat terbang, industri konveksi, industri otomotif, dan industri meubeler.

Berdasarkan produksi yang dihasilkan, industri dapat dibedakan menjadi:

- **Industri primer**  
yaitu industri yang menghasilkan barang atau benda yang tidak perlu pengolahan lebih lanjut. Barang atau benda yang dihasilkan tersebut dapat dinikmati atau digunakan secara langsung. Misalnya: industri anyaman, industri konveksi, industri makanan dan minuman.
- **Industri sekunder**  
yaitu industri yang menghasilkan barang atau benda yang membutuhkan pengolahan lebih lanjut sebelum dinikmati atau digunakan. Misalnya: industri pemintalan benang, industri ban, industri baja, dan industri tekstil.
- **Industri tersier**  
yaitu industri yang hasilnya tidak berupa barang atau benda yang

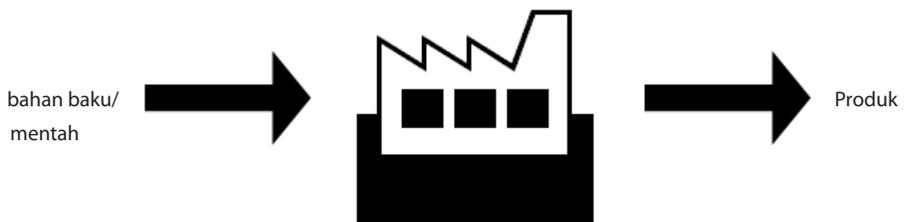
dapat dinikmati atau digunakan baik secara langsung maupun tidak langsung, melainkan berupa jasa layanan yang dapat mempermudah atau membantu kebutuhan masyarakat. Misalnya: industri angkutan, industri perbankan, industri perdagangan, dan industri pariwisata.

## 1.2 Industri Proses Kimia

Industri proses kimia adalah industri yang mengolah bahan baku/bahan mentah menjadi suatu hasil / produk dengan memanfaatkan proses-proses kimia. Proses-proses kimia yang dilakukan dalam industri proses kimia adalah reaksi kimia dan peristiwa kimia fisik.

Peristiwa kimia fisik dalam industri proses kimia antara lain:

- Pencampuran molekuler bahan-bahan dengan rumus dan struktur molekul yang berlainan.
- Pengubahan fase, antara lain: penguapan, pengembunan, pengkristalan
- Pemisahan campuran menjadi zat-zat penyusunnya yang lebih murni.



Gambar 1.1. Gambaran Industri Proses Kimia

Berdasarkan teknologi yang digunakan, industri proses kimia dapat dibedakan menjadi dua golongan:

- Industri proses kimia yang menggunakan sintesis produk  
Industri proses kimia yang menggunakan sintesis produk seringkali berintikan pada reaksi kimia sintesis. Pada industri ini memiliki bermacam-macam peralatan untuk melakukan penyiapan bahan baku, penyelenggaraan reaksi kimia, dan pemisahan atau penyempurnaan produk. Industri ini dirancang untuk dapat

memproduksi satu atau lebih jenis bahan kimia komoditas.

- Industri proses kimia yang menggunakan teknologi peramuhan atau formulasi

Pada industri ini terjadi pencampuran bahan-bahan kimia yang sesuai dengan resep atau perbandingan tertentu untuk mendapatkan produk formulasi atau ramuan yang spesifikasinya dikehendaki. Metode yang digunakan antara lain: pencampuran, emulsifikasi, pelarutan dan perlakuan fisik lain. Peralatan yang digunakan umumnya hanya terdiri atas peralatan pencampur dan pendispersian bahan.

Yang termasuk ke dalam industri proses kimia adalah:

- Industri kimia dasar  
yaitu industri proses kimia yang menghasilkan produk zat kimia dasar, seperti Asam Sulfat ( $H_2SO_4$ ) dan Amoniak ( $NH_3$ )
- Industri pengolahan minyak bumi atau *petroleum refinery*.  
Pada industri ini biasanya dihasilkan komponen-komponen bahan bakar minyak (BBM), seperti: bensin, kerosene, bahan bakar penerbangan, solar, minyak diesel. Di samping itu dihasilkan juga produk-produk selain komponen bahan bakar minyak (non BBM), seperti, pelumas, wax, aspal, solvent maupun produk petrokimia.
- Industri petrokimia,  
yaitu industri yang mengolah zat atau bahan yang berasal dari fraksi minyak bumi, seperti: Etilen ( $C_2H_4$ ) dan Propilen ( $C_3H_6$ ).
- Industri pengolahan logam  
Logam dalam keadaan murni jarang sekali terdapat di dalam bumi, kebanyakan merupakan senyawa-senyawa oksida, sulfida, karbonat, dan sulfat yang merupakan bijih logam yang perlu diproses menjadi bahan logam yang bermanfaat bagi manusia.  
Industri pengolahan logam merupakan industri yang melakukan proses pengolahan bahan logam menjadi produk jadi atau setengah jadi.
- Industri oleokimia  
Oleokimia merupakan bahan kimia yang berasal dari minyak/lemak alami, baik tumbuhan maupun hewani. Industri oleokimia yaitu industri yang mengolah zat atau bahan kimia yang berasal dari fraksi minyak atau lemak nabati atau hewani menjadi barang jadi.



Contoh produk industri oleokimia antara lain mentega, sabun, dan minyak goreng.

- Industri agrokimia  
yaitu industri yang memproduksi aneka pupuk dan bahan kimia untuk budidaya pertanian, seperti pestisida, urea, amonium sulfat.
- Industri makanan dan minuman  
Industri makanan dan minuman adalah industri yang mengolah bahan mentah atau barang menjadi barang jadi yang berupa makanan dan minuman yang bisa dikonsumsi. Pada industri ini biasanya memproduksi bahan baku dari bahan pangan yang diolah menjadi bahan pangan lainnya. Bahan yang diolah pada industri ini antara lain: susu, tepung terigu, gula, garam.
- Industri bahan pewarna dan pencelup  
Bahan pewarna secara sederhana dapat didefinisikan sebagai suatu benda berwarna yang memiliki afinitas kimia terhadap benda yang diwarnainya. Sedangkan pencelupan adalah suatu proses pemberian warna pada bahan secara merata dan baik, sesuai dengan warna yang diinginkan. Contoh industri yang menggunakan bahan pewarna dan melakukan proses pencelupan adalah industri tekstil.
- Industri bahan peledak  
Bahan peledak industri adalah bahan peledak yang dirancang dan dibuat khusus untuk keperluan industri, misalnya industri pertambangan, sipil, dan industri lainnya, di luar keperluan militer. Jenis-jenis bahan peledak antara lain: PETN (Penta Erythritol Tetra Nitrat), TNT (Tri Nitro Toluena), *black powder*, ANFO (*Ammonium Nitrate Fuel Oil*).
- Industri pulp dan kertas  
Industri pulp, dan kertas adalah industri yang mengolah kayu sebagai bahan dasar untuk memproduksi pulp, kertas, papan, dan produk berbasis selulosa lainnya.
- Industri semen dan keramik  
Industri semen dan keramik adalah industri yang mengolah mineral alam menjadi semen atau keramik industri. Beberapa contoh keramik industri adalah pipa selokan, insulator listrik, bata tahan panas dan lainnya.
- Industri karet, kulit dan plastik  
Industri ini melakukan pengolahan karet alam, kulit maupun bahan

plastik menjadi produk yang dapat dimanfaatkan untuk kebutuhan sehari-hari.

Produk-produk industri proses kimia digunakan dan dibutuhkan dalam semua bidang kehidupan sehari-hari. Pembudidayaan hewan dan tumbuhan memerlukan pupuk kimia, pakan ternak, insektisida untuk membasmi serangga, pestisida, herbisida dan desinfektan. Beraneka ragam bahan bangunan dan bahan konstruksi peralatan merupakan hasil pengolahan kimia, misalnya: pengolahan logam, semen, kapur, bahan keramik, plastik dan cat. Bahan-bahan untuk keperluan sandang juga menggunakan produk dari industri proses kimia, seperti: serat sintetik, zat warna. Untuk keperluan transportasi, baik di darat, perairan maupun udara mutlak diperlukan bahan bakar untuk menyediakan energi bagi mesin. Untuk itu diperlukan ketersediaan bahan bakar minyak, seperti: bensin, solar, avtur dan bahan bakar lainnya. Untuk memperoleh sumber bahan bakar yang sesuai dengan yang dibutuhkan tersebut diperlukan serangkaian pengolahan yang memanfaatkan proses-proses kimia.

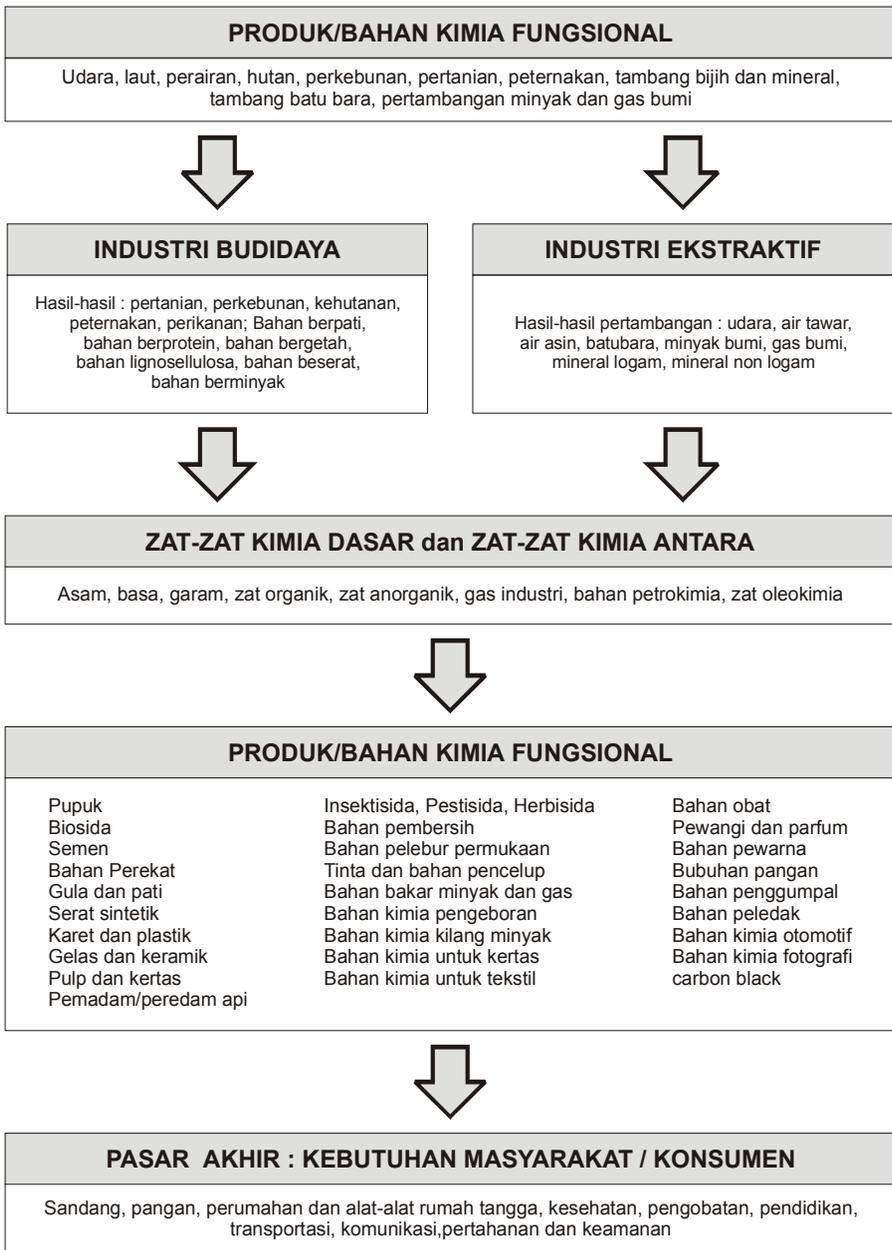
Bahan baku atau bahan mentah yang dipakai dalam industri proses kimia berasal dari:

- Sumber daya alam yang dibudidayakan atau terbarukan, misalnya: hasil hutan, perkebunan dan pertanian.
- Sumber daya alam yang ditambang atau tidak terbarukan, misalnya: minyak dan gas bumi, batubara, mineral dan logam.

Bahan-bahan mentah dari industri proses kimia sumber daya alam baik yang ditambang maupun yang dibudidayakan. Sumber daya alam yang ditambang dapat berupa bijih logam maupun non logam. Sumber daya alam yang ditambang ini merupakan sumber daya alam yang tidak dapat terbarukan (*non renewable*), apabila dilakukan penambangan terus menerus maka ketersediaannya di alam akan habis dan perlu waktu yang sangat lama untuk memperolehnya kembali. Yang merupakan bijih logam antara lain tembaga (Cu), emas (Au), perak (Ag), nikel (Ni), pasir besi (Fe), mangan (Mn). Sedangkan sumber daya alam yang ditambang non logam antara lain: batubara, minyak bumi, gas bumi, belerang (S), batuan fosfat (P). Sedangkan sumber daya alam yang dibudidayakan merupakan sumber daya alam yang apabila telah habis digunakan dapat untuk diperbarui lagi (*renewable*). Yang termasuk pada sumber daya ini antara lain: pertanian, kehutanan, perkebunan, peternakan.



Kedudukan dan sumbangsih industri kimia dalam rangkaian perubahan sumber daya alam menjadi barang-barang kebutuhan peradaban manusia dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1.2. Diagram Alir Perubahan Sumber Daya Alam Menjadi Produk Kebutuhan Manusia.

### 1.3 Pohon Industri Kimia

Di samping itu sejumlah besar bahan kimia tidak pernah dimanfaatkan secara langsung oleh masyarakat, melainkan hanya dimanfaatkan di dalam lingkup industri proses kimia itu sendiri untuk dilakukan pengolahan lebih lanjut atau untuk digunakan dalam produksi bahan kimia lain yang dibutuhkan oleh masyarakat.

Komponen-komponen zat kimia yang terlibat dalam industri proses kimia dapat dibedakan menjadi:

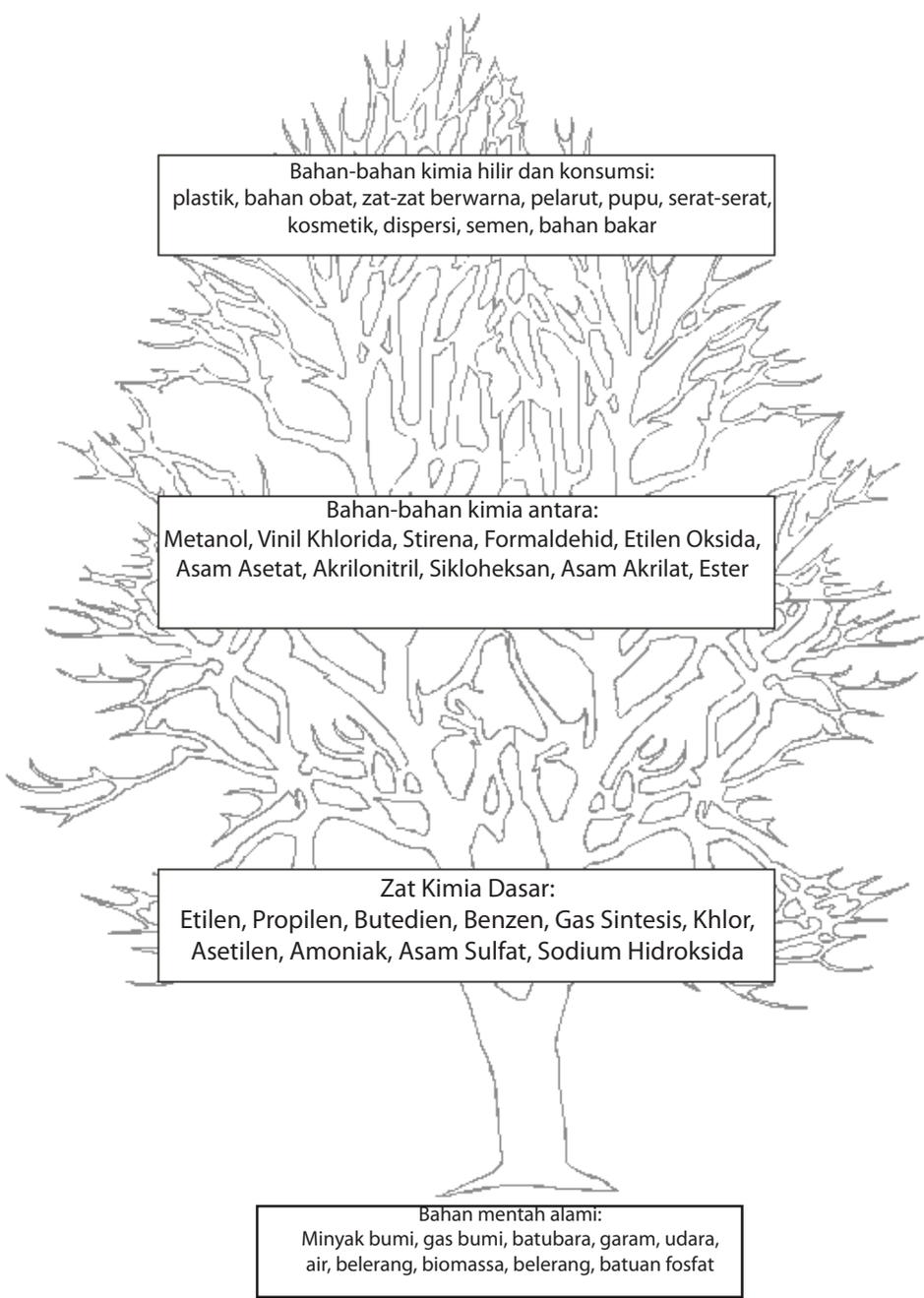
- Zat kimia dasar  
Yaitu zat kimia yang diperoleh pada tahap-tahap awal atau hulu atau diperoleh dari pengolahan langsung dari sumber daya alam. Sebagai contoh antara lain: Asam Sulfat ( $H_2SO_4$ ), Natrium Hidroksida ( $NaOH$ ), Amoniak ( $NH_3$ ), Gas sintesis.
- Zat kimia antara atau zat kimia intermediate  
Yaitu zat kimia yang dibuat dari zat kimia dasar dan dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan produk kimia fungsional. Sebagai contoh antara lain: Metanol ( $CH_3OH$ ), Formaldehide ( $CH_2O$ ), Asam Akrilat ( $C_4H_7O_2$ ), Etilen Oksida ( $C_2H_4O$ ), Sikloheksan ( $C_6H_{12}$ ).
- Produk kimia fungsional  
Yaitu produk dari industri proses kimia yang dapat langsung digunakan oleh konsumen tanpa mereaksikan atau memformulasikan menjadi produk akhir. Sebagai contoh antara lain: kertas, zat warna, tinta, bensin, pupuk, semen.

Suatu zat kimia dapat memenuhi persyaratan untuk termasuk ke dalam lebih dari satu kategori, sebagai zat kimia dasar, zat kimia antara maupun produk kimia fungsional, tergantung dari penggunaan dari penggunaan zat kimia tersebut, contohnya antara lain adalah ethanol. Penggolongan zat kimia yang terlibat dalam suatu industri proses kimia dapat dilihat pada Gambar 1.3.

Pohon industri merupakan informasi berbasis pengetahuan hasil penelusuran informasi yang disusun untuk memberikan gambaran jenis-jenis produk yang dapat di buat dari suatu komoditas. Dapat juga di artikan sebagai hasil produk dari suatu komoditas yang di sajikan dalam bentuk bagan, gambar dan diagram.

Pohon industri adalah diagram mengenai alternatif produk yang dapat

dikembangkan dari suatu komoditas. Pohon industri mengilustrasikan potensi ekonomis suatu komoditas. Semakin banyak produk yang bernilai ekonomis dapat dikembangkan menjadi produk hilirnya, maka semakin besar peluang peningkatan nilai tambah komoditas tersebut untuk penciptaan lapangan kerja dan peningkatan kesejahteraan masyarakat suatu bangsa. Diagram Pohon atau *Tree Diagram* adalah satu alat yang digunakan untuk membagikan kategori-kategori besar ke dalam tingkat yang lebih kecil atau terperinci. Seperti namanya, Diagram Pohon berbentuk seperti pohon yang memiliki satu batang dahan yang mencabang dua atau lebih. Pohon produk industri kimia dari senyawa Belerang dapat dilihat pada Gambar 1.4. Sedangkan Gambar 1.5 Pohon produk industri kimia dari mete.



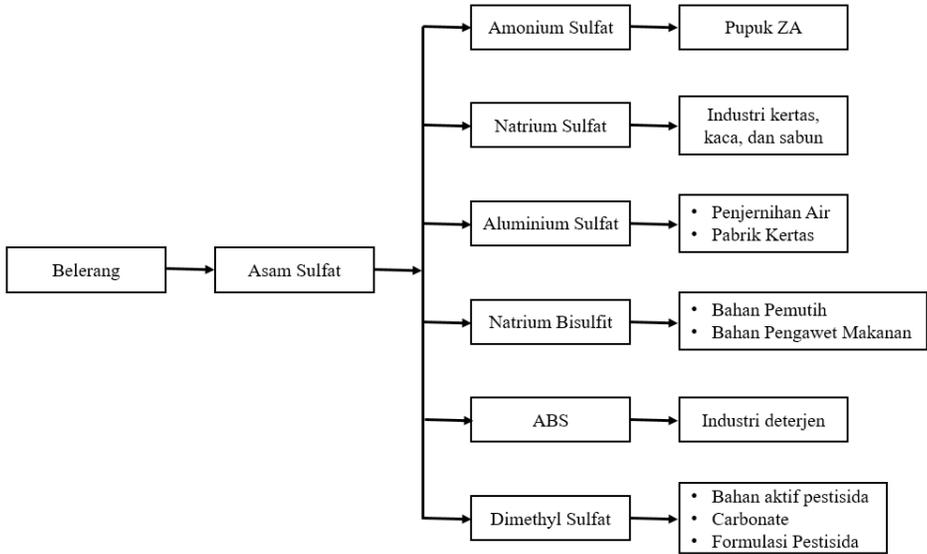
Bahan-bahan kimia hilir dan konsumsi:  
plastik, bahan obat, zat-zat berwarna, pelarut, pupu, serat-serat,  
kosmetik, dispersi, semen, bahan bakar

Bahan-bahan kimia antara:  
Metanol, Vinil Klorida, Stirena, Formaldehid, Etilen Oksida,  
Asam Asetat, Akrilonitril, Sikloheksan, Asam Akriolat, Ester

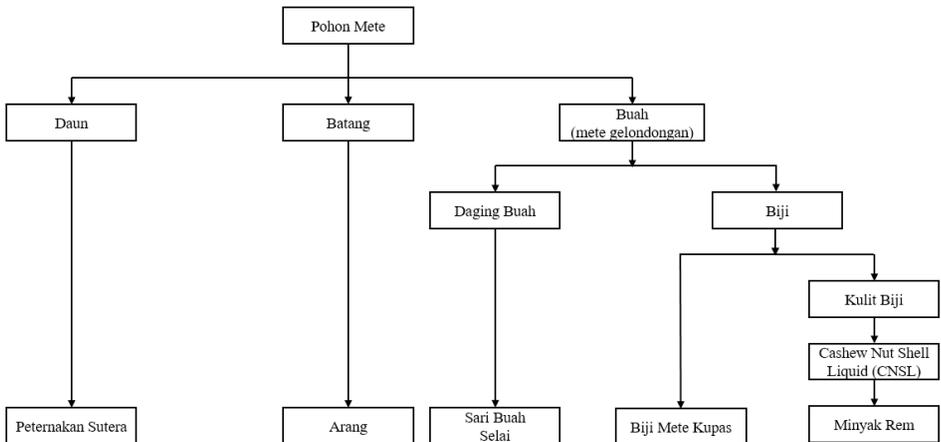
Zat Kimia Dasar:  
Etilen, Propilen, Butedien, Benzen, Gas Sintesis, Klor,  
Asetilen, Amoniak, Asam Sulfat, Sodium Hidroksida

Bahan mentah alami:  
Minyak bumi, gas bumi, batubara, garam, udara,  
air, belerang, biomassa, belerang, batuan fosfat

Gambar 1.3. Pohon Produk Industri Kimia.



Gambar 1.4. Pohon Produk Industri Kimia dari Senyawa Belerang.



Gambar 1.5. Pohon Produk Industri Kimia dari Mete.

## 1.4 Cara-cara Memperoleh Produk yang Optimal

Kondisi reaksi yang tepat sangat penting untuk berlangsungnya suatu reaksi kimia. Suatu reaksi kimia seringkali dapat berlangsung cepat pada suatu kondisi tertentu dan tidak dapat berlangsung sama sekali pada kondisi yang lain. Ada reaksi yang menghasilkan panas atau eksotermis dan ada reaksi yang memerlukan panas atau endotermis. Juga ada reaksi yang tidak memerlukan dan tidak menghasilkan panas. Bila reaksi eksotermis dan panas reaksi tidak dikeluarkan dari Reaktor dengan pendinginan, maka suhu reaktor makin lama makin tinggi. Suhu yang terus meningkat dari Reaktor tidak diinginkan, disamping akan merubah kondisi reaksi (suhu akan semakin naik) yang kemungkinan dapat memberikan hasil yang tidak diinginkan. Apabila reaksi endotermis tidak dilengkapi dengan pemanasan, suhu akan menjadi turun terus, sehingga reaksi yang diinginkan mungkin menjadi akan terhenti sama sekali. Mengingat hal-hal tersebut di atas, maka sangatlah penting untuk mempelajari atau mengetahui termodinamika dan kinetika dari reaksi kimia yang terjadi dalam sintesis tersebut.

Termodinamika

Fungsinya adalah untuk:

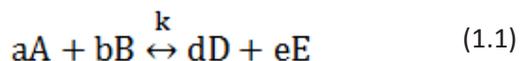
- Memperkirakan tenaga atau panas yang diperlukan atau yang dikeluarkan dari reaksi kimia
- Memperkirakan konversi maksimum yang bisa dicapai pada kesetimbangan
- Memperkirakan usaha-usaha yang dapat ditempuh untuk memperbesar konversi kesetimbangan.

Kinetika

Fungsinya adalah untuk:

- Memahami mekanisme reaksi
- Menghitung ukuran Reaktor
- Memperkirakan usaha-usaha yang dapat ditempuh untuk memperbesar konversi kesetimbangan.

Reaksi pembentukan produk D:



Bahan dasar : A dan B

Hasil : D dan E

$$(1.2) \quad \text{Konversi} = \frac{A \rightarrow D}{A \text{ mula} - \text{mula}}$$

Secara Kinetis

Kecepatan reaksi pembentukan D:

$$(1.3) \quad (-r_A) = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Untuk memperbesar kecepatan reaksi (-rA) ditempuh jalan:

- Memperbesar harga k (tetapan kecepatan reaksi)  
Jika k1 (tetapan kecepatan reaksi) dapat dirumuskan:

$$k = A \cdot \exp(-E/RT)$$

(1.4)

maka untuk memperbesar harga k diusahakan:

- A diperbesar  
A adalah faktor frekuensi, yaitu jumlah tumbukan tiap satuan waktu tiap satuan volume. Cara yang ditempuh adalah:
  - Pengadukan dan pencampuran yang baik, sehingga harga A akan naik.
  - Luas permukaan kontak antar pereaksi diperbesar.  
Fase gas mempunyai luas permukaan lebih besar dibandingkan fase cair, fase cair mempunyai luas permukaan lebih besar dibandingkan dengan fase padat. Bahan pada fase padat agar dapat bereaksi dengan baik maka ukurannya harus diperkecil untuk memperoleh luas permukaan yang lebih besar
  - E diperkecil  
E adalah tenaga aktivasi yaitu tenaga awal yang diperlukan agar reaksi bisa berjalan. Harga E pada umumnya adalah negatif. Cara yang ditempuh adalah dengan menggunakan bantuan katalis. Ada dua jenis katalis:
    - Katalis positif: akan memperkecil tenaga aktivasi sehingga akan mempercepat reaksi.

- Katalis negatif: akan memperlambat reaksi dengan jalan memperbesar tenaga aktivasi. Katalis jenis ini digunakan untuk reaksi yang sudah berjalan dengan cepat sehingga dapat dikendalikan. Contoh reaksi yang berjalan sangat cepat: reaksi polimerisasi, reaksi inti/nuklir, reaksi rantai. Fungsi katalis negatif
  - » Penghalang bertemunya pereaksi
  - » Bereaksi dengan salah satu pereaksi membentuk senyawa yang lebih stabil.
  - » Menurunkan keaktifan.
  - » Mempengaruhi kestabilan susunan elektron
- Suhu diperbesar  
Makin tinggi suhu maka nilai k akan semakin besar sehingga kecepatan reaksi akan semakin besar.
- Konsentrasi  $C_A$  dan  $C_B$  diperbesar  
Diusahakan digunakan bahan baku yang semurni-murninya yang sedikit mengandung inert.

Secara Termodinamika

Reaksi pembentukan produk:



Kecepatan reaksi pembentukan D:

$$-r_A = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b - k_2 \cdot C_D^d \cdot C_E^e \quad (1.6)$$

pada kondisi setimbang:  $-r_A = 0$

sehingga,

$$K_P = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (1.7)$$

Untuk fase gas, konsentrasi dinyatakan dalam tekanan parsial maka:

$$C_A = P_A ; C_B = P_B ; C_D = P_D ; C_E = P_E$$

untuk gas ideal berlaku:

$$\frac{n_i}{n_T} = \frac{n_i}{n} \quad (1.8)$$

dimana:  $n_i$  = jumlah mol komponen i

$n_T$  = jumlah mol total

$P_i$  = tekanan parsial komponen i

$P$  = tekanan total

dapat diperoleh:

$$C_A = P_A = \frac{n_A}{n_T} P \quad (1.9)$$

$$C_B = P_B = \frac{n_B}{n_T} P \quad (1.10)$$

$$C_D = P_D = \frac{n_D}{n_T} P \quad (1.11)$$

$$C_E = P_E = \frac{n_E}{n_T} P \quad (1.12)$$

dari persamaan di atas:

$$K_P = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (1.13)$$

substitusi persamaan (5), (6), (7) dan (8)

$$K_P = \frac{\left(\frac{n_D}{n_T} P\right)^d \cdot \left(\frac{n_E}{n_T} P\right)^e}{\left(\frac{n_A}{n_T} P\right)^a \cdot \left(\frac{n_B}{n_T} P\right)^b} \quad (1.14)$$

$$K_P = \frac{n_D^d \cdot n_E^e}{n_A^a \cdot n_B^b} \left( \frac{P}{n_T} \right)^{d+e-a-b} \quad (1.15)$$

$$n_D^d = K_P \frac{n_A^a \cdot n_B^b}{n_E^e} \left( \frac{n_T}{P} \right)^{d+e-a-b} \quad (1.16)$$

$$n_D^d = K_P \frac{n_A^a \cdot n_B^b}{n_E^e} \left( \frac{P}{n_T} \right)^{a+b-d-e} \quad (1.17)$$

Untuk memperbesar perolehan ditempuh jalan:

- Harga diperbesar

$$K_P = f(T) \quad (1.18)$$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_P$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.19)$$

$$T \cdot \Delta S \approx 0$$

sehingga,

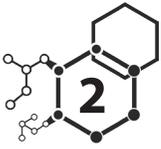
$$\Delta H = -RT \cdot \ln K_P \quad (1.20)$$

$$\ln K_P = \frac{\Delta H}{RT} \quad (1.21)$$

- Jika reaksi berlangsung secara eksotermis (menghasilkan panas), maka:  $\Delta H < 0$  atau harga  $\Delta H$  negatif. Agar harga  $K_P$  besar maka suhu harus diperkecil.
- Jika reaksi berlangsung secara eksotermis (menghasilkan panas), maka:  $\Delta H > 0$  atau harga  $\Delta H$  positif. Agar harga  $K_P$  besar maka suhu harus diperbesar.
- Harga  $n_A$  (jumlah mol A) dan  $n_B$  (jumlah mol B) diperbesar
- Hasil E diusir sehingga  $n_E$  kecil, maka  $n_D$  besar
- Tekanan (P):
  - Bila  $(a + b - d - e) =$  positif, tekanan tinggi menguntungkan
  - Bila  $(a + b - d - e) =$  negatif, tekanan tinggi tidak menguntungkan
  - Bila  $(a + b - d - e) =$  nol, tekanan tidak berpengaruh

- Jumlah mol total:
  - Bila  $(a + b - d - e) = \text{positif}$ , inert tidak menguntungkan
  - Bila  $(a + b - d - e) = \text{negatif}$ , inert menguntungkan





# 2 Industri Proses Kimia

## 2.1 Unit dalam Industri Proses Kimia

Berdasarkan pengolahan yang dilakukan unit yang ada dalam industri proses kimia dibedakan:

- Unit Persiapan bahan baku  
Yaitu unit yang bertugas untuk mempersiapkan bahan baku atau bahan mentah agar sesuai dengan kondisi yang dipersyaratkan. Persiapan yang dilakukan dapat berupa:
  - Penyesuaian bentuk  
Penyesuaian bentuk dimaksudkan untuk menyesuaikan ukuran bahan sesuai dengan spesifikasi pengolahan yang dipersyaratkan, misalnya pada pengolahan biji logam. Biji-biji logam yang diperoleh dari penambangan mempunyai ukuran 1200 - 1500 mm. Dalam pengolahan logam dibutuhkan ukuran padatan yang halus (sampai 0,1 mm), sehingga diperlukan proses pengurangan ukuran atau pemecahan padatan.
  - Penyesuaian wujud atau fase  
Suatu zat dapat dibedakan menurut fasenya, yaitu padat, cair dan gas. Perbedaan antara wujud zat saat ini didasarkan pada perbedaan dalam hubungan antarmolekul. Zat dapat berubah dari suatu fase ke fase yang lain. Beberapa zat yang memiliki fase yang sama akan mudah mengalami interaksi dibandingkan kalau berbeda fase. Dalam suatu industri proses kimia suatu bahan seringkali diubah fasenya supaya bahan dapat bereaksi menjadi produk yang diinginkan.
  - Penyesuaian kondisi  
Penyesuaian kondisi yang dimaksudkan di sini adalah pengaturan suhu dan tekanan. Suhu menunjukkan derajat panas atau kandungan energi dari suatu zat, semakin tinggi suhu suatu benda, semakin panas benda tersebut atau mempunyai kandungan energi yang besar. Suhu dari bahan

baku seringkali perlu dinaikkan untuk mencapai kondisi operasi yang dipersyaratkan. Sedangkan tekanan dapat dihubungkan dengan satuan volume (isi) dan suhu. Semakin tinggi tekanan suatu zat dengan isi yang sama, maka suhu akan semakin tinggi. Beberapa proses kimia memerlukan kondisi pada tekanan yang sangat tinggi, misalnya pada pengolahan gas pembuatan amonia.

- Penyesuaian konsentrasi atau komposisi  
Istilah konsentrasi biasanya diterapkan pada suatu campuran yang terdiri atas beberapa komponen penyusun. Konsentrasi adalah ukuran yang menggambarkan jumlah zat di dalam suatu campuran dibagi dengan volume total campuran tersebut. Ada beberapa cara untuk menyatakan konsentrasi, yaitu konsentrasi massa, konsentrasi molar, konsentrasi jumlah, dan konsentrasi volume. Konsentrasi yang semakin murni akan lebih memudahkan berlangsungnya suatu reaksi kimia.
- Transportasi bahan dan penampungan  
Transportasi diperlukan untuk memindahkan bahan dari suatu alat ke alat yang lain. Sedangkan penampungan bahan terkait dengan penyimpanan bahan baku sebelum diproses ke dalam alat pada industri proses kimia. Jenis alat transportasi dan penampungan bahan disesuaikan dengan fase atau wujud bahan tersebut. Bahan yang mempunyai fase berbeda tentu saja memiliki jenis alat yang berbeda karena karakteristik bahan yang tidak sama pada tiap fasenya.
- Unit Pengolahan / Sintesa  
Yaitu unit yang bertugas untuk melakukan pengolahan bahan dasar atau bahan mentah dan mengubahnya menjadi senyawa hasil atau produk yang diinginkan. Pada unit ini terjadi konversi suatu zat menjadi zat yang lain. Sifat-sifat bahan baku dan produk di dalam unit ini bisa jadi sangat berbeda. Untuk keperluan pada unit ini digunakan alat Reaktor. Jenis reaktor yang digunakan juga disesuaikan dengan sifat-sifat bahan dan reaksi yang dijalankan. Sebagai contoh, reaktor yang digunakan untuk reaksi pada fase cair biasanya memerlukan proses pengadukan untuk membuat campuran yang homogen sehingga reaksi bisa berjalan dengan



baik.

- Unit Finishing atau penyempurnaan hasil

Yaitu unit yang bertugas untuk melakukan pemurnian atau pengolahan lebih lanjut produk yang keluar dari unit pengolahan/sintesa untuk memperoleh spesifikasi produk yang diinginkan. Finishing atau penyempurnaan hasil yang dilakukan dapat berupa:

- Penyesuaian bentuk

Seperti halnya pada unit persiapan bahan baku, pada unit finishing penyesuaian bentuk diperlukan supaya produk dapat langsung didistribusikan ke konsumen. Sebagai contoh pada industri pengolahan tepung terigu atau gandum, ukuran tepung harus dibuat seragam atau homogen pada kisaran ukuran tertentu.

- Penyesuaian fase

Penyesuaian fase diperlukan untuk memudahkan penyimpanan produk dalam jumlah yang besar. Di samping itu penyesuaian fase juga didasarkan pada spesifikasi produk yang dipersyaratkan. Pada industri gula, produk yang dihasilkan harus dalam bentuk kristal, maka cairan nila perlu dipekatkan dan selanjutnya dilakukan proses pembentukan kristal untuk memperoleh fase padat.

- Penyesuai kondisi

Produk yang akan dipasarkan perlu diatur kondisinya terutama terkait dengan suhu dan tekanan. Suhu dan tekanan dari produk diusahakan pada kondisi yang mudah untuk ditangani dan diproses.

- Penyesuaian konsentrasi atau komposisi

Konsentrasi atau komposisi produk disesuaikan dengan standar yang telah ditetapkan. Pengaturan dilakukan dengan melakukan proses pemisahan atau pemurnian produk sehingga dicapai konsentrasi atau komposisi yang dipersyaratkan.

- Penyimpanan

Penyimpanan diperlukan untuk menampung produk sebelum didistribusikan. Pada penyimpanan perlu diperhatikan kondisi-kondisi yang dapat mempengaruhi kualitas dari produk. Penyimpanan harus dapat menjaga

produk dari kerusakan karena pengaruh lingkungan.

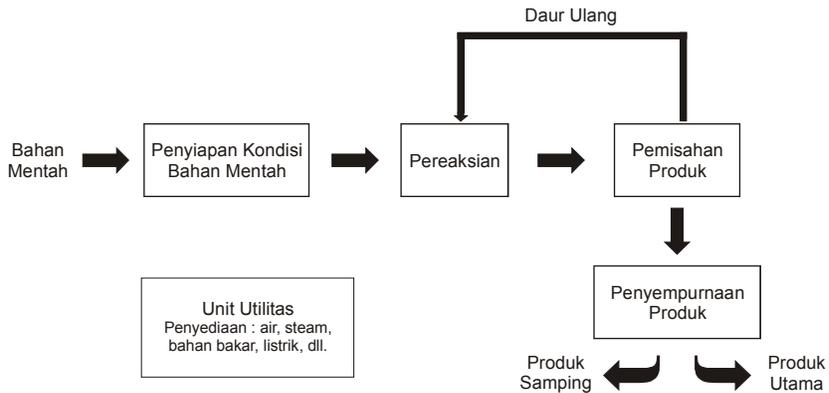
Disamping ketiga kelompok pengolahan di atas maka diperlukan pula Unit Utilitas. Unit Utilitas merupakan bagian penting yang menunjang berlangsungnya suatu proses dalam suatu pabrik. Unit pendukung proses antara lain:

- Unit penyediaan air  
Unit ini merupakan salah satu unit utilitas yang bertugas menyediakan air untuk kebutuhan industri maupun rumah tangga. Penyediaan air sangat berpengaruh dalam kelancaran produksi dari awal hingga akhir proses. Dalam memenuhi kebutuhan air di dalam pabrik, dapat diambil dari air permukaan. Pada umumnya air permukaan dapat diambil dari air sumur, air sungai, dan air laut sebagai sumber untuk mendapatkan air unit penyediaan air (air proses, air pendingin, air sanitasi, air umpan boiler dan air untuk perkantoran dan perumahan), steam, listrik dan pengadaan bahan bakar.
- Unit penyediaan listrik  
Tenaga listrik dipergunakan untuk menjalankan peralatan proses pabrik seperti pompa dan kompresor, menjalankan infrastruktur dan perlengkapan kantor seperti penerangan kantor bangunan, jalan, air conditioner, peralatan dan perlengkapan kantor, ruangan pengendali, dan lain-lain.
- Unit penyediaan steam  
Steam dalam industri kimia digunakan untuk beberapa keperluan, diantaranya sebagai pemanas pada alat penukar panas. Steam dihasilkan oleh Boiler menggunakan bahan baku air.
- Unit penyediaan udara  
Unit penyediaan udara yang dibutuhkan yaitu unit penyediaan udara tekan. Unit penyediaan udara tekan digunakan untuk menjalankan instrumentasi seperti untuk menggerakkan control valve serta untuk pembersihan peralatan pabrik. Udara instrumen bersumber dari udara di lingkungan pabrik, hanya saja udara tersebut harus dinaikkan tekanannya dengan menggunakan compressor. Untuk memenuhi kebutuhan digunakan compressor dan didistribusikan melalui pipa-pipa.
- Unit penyediaan bahan bakar



Unit pengadaan bahan bakar bertujuan untuk memenuhi kebutuhan bahan bakar pada generator dan boiler.

Kelompok pengolahan dalam industri proses kimia dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 2.1. Kelompok Pengolahan dalam Industri Proses Kimia

## 2.2 Metode Operasi Pada Industri Proses Kimia

Proses-proses yang dijalankan pada suatu industri proses kimia dapat diselenggarakan menurut dua cara, yaitu operasi secara batch maupun operasi secara continuous atau sinambung. Pada proses secara batch, pengumpanan bahan mentah dan pengambilan produk dilakukan secara bergantian atau berselang-seling. Mula-mula bahan mentah diumpankan ke dalam proses, biasanya ke dalam Reaktor, kemudian dilakukan pengolahan sehingga terjadi reaksi. Setelah pengolahan atau reaksi dianggap telah selesai atau sempurna, kemudian produk atau hasil yang diperoleh kemudian diambil atau dikeluarkan. Setelah semua produk diambil, lalu Reaktor dibersihkan dan selanjutnya diumpankan kembali bahan mentah untuk dilakukan pengolahan kembali. Dalam sistem peralatan yang bekerja secara batch, pemasukan umpan, pelaksanaan proses dan pengeluaran produk berjalan secara berurutan. Temperatur, tekanan dan variabel proses yang lain berubah secara periodik (berkala) sesuai dengan tahap proses yang berlangsung.

Cara kerja proses secara batch mempunyai beberapa keuntungan, yaitu reaksi

kimia yang berjalan secara lambat dapat juga dijalankan pada skala pabrik. Kondisi reaksi dari proses dapat diatur dengan akurat sehingga tidak diperlukan sistem kontrol yang kompleks. Di samping itu pada proses yang berlangsung secara batch kelakuan dan sifat fisis campuran dapat selalui dikontrol. Untuk bahan kimia dalam jumlah yang kecil biasanya dijalankan secara batch. Sistem peralatan pada proses secara batch biasanya dapat dipergunakan untuk beraneka macam reaksi yang berlainan.

Pada industri proses kimia yang modern dan berskala besar umumnya beroperasi secara sinambung atau kontinu. Pada proses yang bekerja secara sinambung bahan-bahan mentah dialirkan pada tangki-tangki pemroses secara terus menerus dan produk yang dihasilkan juga dialirkan keluar secara terus menerus tanpa adanya penghentian operasi. Pada keadaan normal temperatur, tekanan dan variabel proses yang lain di setiap tempat pada proses itu tidak mengalami perubahan selama proses produksi berlangsung. Pada industri yang bekerja secara sinambung dibutuhkan alat pengukur dan pengendali yang rumit, untuk dapat menjaga temperatur, tekanan dan variabel proses yang lain tidak berubah-ubah.

Alasan-alasan mengapa proses secara sinambung selalu diterapkan pada hampir semua industri proses kimia berskala besar antara lain:

- Proses sinambung memerlukan alat yang lebih kecil dan lebih murah.
- Kondisi-kondisi proses, seperti temperatur, tekanan, maupun konsentrasi umumnya lebih konstan, sehingga kualitas produk dapat dijaga.
- Pengendalian otomatis dapat diterapkan secara relatif mudah.
- Biaya untuk buruh menjadi lebih kecil karena tidak adanya operasi-operasi seperti pengisian dan pengosongan tangki secara berulang-ulang.

Namun pada proses yang dijalankan secara sinambung diperlukan pengendalian aliran dan keadaan operasi yang lebih rapi, proses ini tidak dapat dijalankan tanpa instrumentasi yang baik. Biasanya untuk mempermudah pengendalian proses digunakan bantuan komputer.

Di dalam praktek ada kalanya proses dalam industri proses kimia dijalankan secara semi batch atau semi sinambung (berkarakter batch untuk sebagian bahan yang diolah dan sinambung bagi sebagian bahan yang lain). Sebagai

contoh adalah pada proses pembuatan penisilin (zat kimia antibiotik). Mula-mula penisilin diinokulasi (disemai) dalam tangki fermentasi dari mikrobial penghasil penisilin. Setelah proses fermentasi dianggap telah selesai (dapat memakan waktu berjam-jam), isi tangki fermentasi dikeluarkan dan penisilin dikeluarkan dan kemudian penisilin yang dikandungnya dipisahkan dan dimurnikan. Selama proses fermentasi proses tidak berlangsung secara batch, namun selama proses udara dan bahan nutrisi ditambahkan secara sinambung ke dalam tangki fermentasi dan gas produk buangan fermentasi juga secara sinambung dikeluarkan dari tangki fermentasi.

### **2.3 Instrumentasi Dan Pengendalian**

Instrumentasi dan pengendalian adalah pengukuran dan pengendalian variabel-variabel operasi, seperti: temperatur, tekanan, laju aliran, komposisi, yang menentukan perolehan dan kualitas produk pengolahan dan atau tingkat keamanan pabrik terhadap pekerja maupun lingkungan. Pengendalian proses dengan instrumen secara otomatis sangat penting dalam industri proses kimia. Sistem pengolahan pada industri proses kimia yang kompleks dijalankan dengan instrumen pengolahan data dan komputasi. Instrumen yang dipasang dapat melakukan optimasi kondisi operasi dari proses yang dijalankan dan mengatur kondisi operasi untuk menanggapi masukan (input) yang berubah-ubah.

Instrumen yang dipilih tidak hanya untuk merekam variabel-variabel proses, tetapi juga berfungsi untuk menjamin konsistensi kualitas produk, biasanya dapat dilakukan dengan pengendalian, perekaman, dan menjaga kondisi operasi sesuai dengan yang dikehendaki. Pada operasi secara sinambung pada skala besar, tugas tenaga kerja dan insinyur kimia tinggal hanya menjaga agar pabrik berada dalam keadaan baik. Sedangkan pada pengolahan secara batch biasa tidak mempunyai instrumen terlalu banyak dan kompleks, sehingga pengawasan dari tenaga kerja dan insinyur kimia masih banyak diperlukan, karena kondisi atau prosedur dari awal sampai akhir proses selalu berubah.

Instrumen yang digunakan antara lain:

- Instrumen penunjuk (indicator)  
Instrumen ini menyajikan data, nilai atau penyimpangan yang ada.
- Instrumen perekam (recorder)

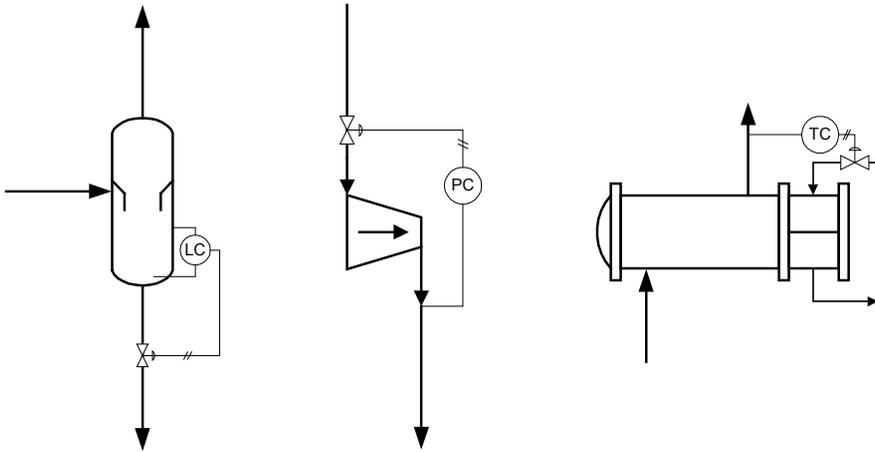
Instrumen ini memungkinkan analisis dan penelaahan terhadap data.

- Instrumen penunjuk (indicator/recorder - controller)  
Instrumen ini melakukan ketiga fungsi penunjuk, perekam dan pengontrol dengan menggunakan berbagai ragan respons (tanggapan) terhadap penyimpangan dari titik yang ditentukan, dengan demikian dapat mengendalikan operasi.

Ada dua jenis instrumen yang lazim dipakai, yaitu instrumen analog dan instrumen digital. Instrumen analog, seperti misalnya termometer pegas dan pengukur tekanan Bourdon, menunjukkan hasil pengukurannya dengan gerak mekanik sesuatu piranti, gerakan itu harus sebanding dengan besaran yang diukur. Instrumen digital biasanya menggunakan transduser, yaitu suatu alat yang mengubah besaran yang diukur menjadi sesuatu sinyal (isyarat) listrik atau pneumatik. Terdapat pula rangkaian alat elektronik yang mengubah sinyal itu menjadi angka-angka (digit) numerik yang dapat dibaca dan ditampilkan serta direkam. Komputer biasanya dipakai untuk memonitor dan mengatur keluaran dari kedua macam instrumen tersebut dengan bantuan program yang sudah disiapkan.

Untuk menganalisis bahan baku yang masuk maupun produk yang keluar, biasanya digunakan pengendalian kimia analitik. Tetapi prosedur kimia analitik yang konvensional biasanya terlalu lambat, mahal dan sangat tergantung pada prosedur pengambilan contoh yang sebenarnya diragukan. Dengan pemakaian prosedur otomatis yang cepat, andal dan peka, pengendalian melalui analisis yang melekat pada proses merupakan cara yang ekonomis untuk dilaksanakan. Kualitas produk yang dihasilkan dapat dibuat lebih baik dari hasil yang didapatkan melalui analisis oleh manusia. Sistem kromatografi, sensor pH, analisis konduktivitas dan spektroskopi massa saat ini sudah diotomasasikan dalam industri proses kimia.





Gambar 2.2. Contoh Instrumen yang Dipakai pada Alat Proses di Industri Proses Kimia

## 2.4 Unit Proses dan Unit Operasi

Berdasarkan bidang kerjanya unit yang ada dalam industri proses kimia dibedakan:

- Unit Proses  
Yaitu unit yang berkaitan dengan konversi suatu bahan menjadi bahan lain dengan cara reaksi kimia. Meliputi antara lain reaksi: Nitration, Amination, Halogenation, Sulfonation, Alkylation and others.
- Unit Operasi  
Yaitu unit yang berkaitan dengan perpindahan massa dan perpindahan panas secara fisis, jadi berkaitan dengan perkiraan atau perhitungan ukuran atau jenis alat yang digunakan. Meliputi antara lain reaksi: aliran fluida, perpindahan panas, perubahan fase, pemisahan, dan lain-lain.

### 2.4.1 Unit Operasi

Seperti telah diungkapkan di muka, satuan-satuan proses yang disebut operasi-operasi teknik kimia meliputi pengangkutan (pemindahan) bahan, perubahan bentuk/ukuran bahan, perubahan keadaan bahan, serta perubahan komposisi zat kimia bahan dengan cara pemisahan dan pemurnian. Berdasarkan wujud fasanya, bahan dibedakan menjadi tiga macam: padat, cair, dan gas. Benda-benda cair dan gas secara kolektif disebut

fluida, karena berlainan dengan benda padat, benda-benda cair dan gas selalu mengambil bentuk ruang atau rongga yang ditempatinya. Bertolak dari sudut pandang yang lain, yakni bahwa volume per satuan berat benda-benda padat dan cair biasanya jauh lebih kecil daripada gas, orang juga kadang-kadang menyatakan benda-benda padat dan cair dengan sebutan kolektif, bahan ringkas (*condensed matter*).

Pemindahan fluida dari suatu lokasi/alat ke lokasi/alat lain dilakukan dengan operasi pemompaan serta penyaluran lewat sistem pipa-pipa. Energi yang memaksa fluida mengalir di dalam sistem perpipaan di pasok oleh pompa, kompresor, peniup (*blower*), atau kipas angin (*fan*); pasokan energi tersebut membuat fluida yang ditangani mengalami perubahan tekanan. Pemindahan bahan padat dilaksanakan dengan operasi pengangkutan (*conveying*); alat pengangkutnya disebut konveyor. Pengubahan bentuk / ukuran bahan padat dilakukan dengan operasi-operasi seperti penggilingan, penggerusan, pelumatan, aglomerasi, dan peletisasi.

Pengubahan temperatur bahan ditempuh lewat operasi-operasi perpindahan kalor; nama umum dari satuan pemrosesnya adalah penukar kalor (*heat exchanger*). Tindakan-tindakan pengubahan wujud fasa bahan seperti pelelehan, penguapan, pengembunan, pembekuan dan penyubliman, pada dasarnya adalah juga operasi perpindahan kalor. Salah satu contoh populer penukar kalor adalah radiator mobil. Silinder-silinder pembakaran bensin didinginkan oleh aliran air yang beredar melalui radiator; kalor yang diserap oleh air dari silinder pembakaran dilepaskan/dipindahkan ke udara yang dihembuskan kipas angin menerobosi radiator.

Sebagian besar satuan-satuan proses pemisahan dan pemurnian bahan yang dipraktekkan di dalam industri proses kimia dapat dikategorikan ke dalam dua kelompok utama, yaitu operasi-operasi pemisahan mekanik dan operasi-operasi pemisahan difusional. Operasi-operasi pemisahan mekanik dilakukan pada campuran heterogen dan memanfaatkan perbedaan sifat fisik, misalnya rapat massa (*density*), atau sifat mekanik (misalnya ukuran atau kekerasan). Mekanisme terjadinya pemisahan adalah peristiwa makroskopik, yaitu perbedaan arah, kecepatan, atau kemerdekaan gerak berbagai agregat bahan yang memiliki perbedaan sifat-fisik atau sifat mekanik di dalam suatu medan gaya mekanik. Contoh-contohnya adalah:

- Penyaringan (filtrasi) partikel padat dari medium fluida atau tetes

- cairan dari medium gas;
- Pengendapan atau sedimentasi partikel padat dari medium fluida atau tetes-tetes cairan dari medium fluida lain yang hampir tak melarutkannya;
- Pengapungan partikel padat dari medium cair atau tetes-tetes cairan dari medium cairan lain, atau gelembung-gelembung gas dari medium cair.
- Pengayakan padatan bubuk atau partikel-partikel padat;
- Elutriasi, yaitu pemisahan campuran partikel-partikel padat dengan penyeretan partikel yang lebih ringan oleh suatu fluida.

Operasi-operasi pemisahan difusional dilakukan terhadap campuran homogen bahan-bahan (yaitu larutan) dan mengeksploitasi perbedaan sifat kimia-fisik zat-zat kimia komponen larutan yang hendak dipisahkan. Sifat termaksud adalah salah satu atau lebih dari yang berikut ini:

- Struktur dan/atau ukuran molekul zat kimia;
- Daya larut zat-zat kimia di dalam cairan pelarut;
- Kemudahan menguap (*volatility*) atau titik didih zat-zat kimia;
- Titik leleh, titik beku, atau titik sublim zat-zat kimia;
- Kohesifitas (daya lekat) molekul zat-zat kimia yang berada di fasa fluida ke permukaan benda padat.

Mekanisme terjadinya pemisahan adalah peristiwa molekuler, yaitu perbedaan arah, kecepatan, atau kemerdekaan difusi (gerak penyusupan mandiri) molekul-molekul zat kimia (yang berbeda sifat kimia-fisiknya) di dalam suatu medan gaya kimiawi atau kimia-fisik. Contoh-contohnya adalah:

- Distilasi: pemisahan komponen-komponen suatu campuran homogen fluida dengan cara penguapan-pengembunan parsial (yang dilakukan berulang-ulang).
- Absorpsi: pemisahan suatu komponen dari campuran fasa gas dengan cara melarutkannya ke dalam suatu cairan pelarut.
- Adsorpsi: pemisahan suatu komponen dari campuran homogen fluida dengan cara pemekatan/pengkonsentrasian di permukaan bahan padat.
- Desorpsi: pemisahan suatu zat dari larutan cair dengan memindah-larutkan zat tersebut ke dalam pelarut lain.
- Penyeduhan (*leaching*): pelarutan suatu komponen bahan padat ke dalam cairan pelarut (ekstraksi padat-cair).

- Evaporasi: pemekatan suatu larutan dengan menguapkan pelarutnya.
- Pengeringan: penguapan air yang membasahi bahan padat.
- Kristalisasi: pemisahan padatan terlarut dari suatu larutan cair lewat-jenuh (karena evaporasi atau pendinginan larutan).

Selain dari dua kelompok utama di atas, terdapat pula operasi pemisahan yang memanfaatkan perbedaan sifat elektromagnetik bahan-bahan. Contohnya adalah penyisihan debu yang terseret aliran gas di dalam sebuah pengendap (presipitator) elektrostatis dan pemisahan partikel-partikel yang bersifat magnetik (dari yang tidak demikian) di dalam sebuah pemisah/separator magnetik.

### **2.4.2 Unit Proses**

Unit proses merupakan unit yang berhubungan dengan transformasi dan perubahan kimia dimana zat-zat yang bereaksi (reaktan) berubah menjadi zat-zat hasil reaksi (produk). Pada unit proses terjadi reaksi kimia yang menghasilkan zat baru (hasil reaksi/produk) dengan komposisi dan sifat-sifat yang baru, sehingga sifat yang dimiliki reaktan berbeda dengan sifat yang dimiliki produk.

Reaksi kimia dijalankan di dalam suatu reaktor kimia adalah sebuah alat industri kimia, dimana terjadi reaksi bahan mentah menjadi produk yang lebih berharga. Reaktor dipilih karena mendapat keuntungan yang besar, biaya produksi rendah, modal kecil/volume reaktor minimum, operasinya sederhana dan murah, keselamatan kerja terjamin, dan polusi terhadap sekelilingnya (lingkungan) dijaga sekecil-kecilnya.

Terdapat berbagai jenis reaktor, namun ada beberapa pertimbangan dalam pemilihan jenis reaktor yang digunakan, antara lain: fase zat pereaksi dan hasil reaksi; tipe reaksi dan persamaan kecepatan reaksi, serta ada tidaknya reaksi samping; kapasitas produksi; harga alat (reaktor) dan biaya instalasinya; atau kemampuan reaktor untuk menyediakan luas permukaan yang cukup untuk perpindahan panas

## 2.5 Kereaktifan Senyawa

### 2.5.1 Pengaruh unsur senyawa

Setiap unsur ingin mempunyai struktur gas mulia agar tercapai keadaan yang stabil. Untuk mencapai struktur gas mulia dapat melalui beberapa jalan:

1. Saling menyumbang elektron untuk dipakai bersama. Jika jalan ini yang ditempuh, akan didapat senyawa kovalen.
2. Saling melepas atau menangkap elektron, sehingga bersifat polar. Bila jalan ini yang ditempuh, akan diperoleh senyawa dengan ikatan ionik atau elektrovalen.
3. Apabila unsur bersama-sama memberi electron sehingga membentuk awan elektron akan diperoleh senyawa ikatan logam.
4. Dalam memenuhi hasrat mencari struktur gas mulia yang stabil, unsure-unsur dapat pula melakukan resonansi, isomeri maupun mesameri.

Struktur unsure-unsur dalam senyawa yang masih jauh dari keadaan gas mulia yang stabil akan mengakibatkan senyawa tersebut menjadi reaktif.

### 2.5.2 Pengaruh gugus fungsional yang ada dalam senyawa

Gugus fungsional yang ada dalam senyawa akan mempengaruhi sifat dari senyawa induknya. Bahkan sifat dari senyawa kadang-kadang diwakili oleh sifat gugus fungsional yang ada. Senyawa yang mempunyai gugus fungsional reaktif akan merupakan senyawa yang reaktif. Sebaliknya senyawa yang hanya mempunyai gugus fungsional yang tidak reaktif, akan juga tidak reaktif.

Gugus fungsional yang ada dalam senyawa dapat berupa:

1. Alkil:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $(-\text{CH}_3)_n$
2. Aril/fenil:  $-\text{C}_6\text{H}_5$
3. Hidroksil:  $-\text{OH}$

Dapat berupa senyawa:

Alkohol primer, alkohol sekunder, alkohol tersier, glikol, gliserol

Fenol

Karbohidrat, selulosa

4.  $-\text{OR}$

Dapat berupa senyawa: eter, siklis, etoksi etana  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}$  –

5. Karboksil: – O –  
Dapat berupa senyawa:
  - Aldehid: RCOH
  - Keton: RCOR<sub>1</sub>
  - Asam: RCOOH
  - Ester: RCOOR<sub>1</sub>
  - Garam: RCOONa
  - Amid: RCONH<sub>2</sub>
  - Imid: RCONHR<sub>1</sub>
  - Anhidrid: RCOOCOR<sub>1</sub>
  - Halogenid: RCOX
  
6. – N  
Dapat berupa senyawa:
  - Nitro: RNO<sub>2</sub>
  - Nitroso: RNO
  - Nitrat: RNO<sub>3</sub>
  
7. Amine: RNH<sub>2</sub>  
Dapat berupa senyawa:
  - Amine primer: RNH<sub>2</sub>
  - Amine sekunder: RNHR
  - Amine tersier: NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>
  
8. Belerang: – S  
Dapat berupa senyawa:
  - Sulfonat: RSO<sub>3</sub>H
  - Sulfit: RSO<sub>3</sub>H
  - Merkaptan: RSH
  - Sulfit: RSR
  
9. Halogen: – X  
Dapat berupa senyawa:
  - Klorid: RCl
  - Bromid: RBr
  - Iodid: RI
  - Fluorid: RF
  
10. Ikatan rangkap  
Ikatan rangkap dapat berupa:
  - Rangkap dua: – C = C –
  - Rangkap tiga: – C ≡ C –

Pada suatu senyawa, umumnya terdapat lebih dari satu gugus fungsional. Sifat dari senyawa yang mempunyai lebih dari satu gugus fungsional, sifatnya ditentukan oleh gabungan sifat gugus fungsional yang ada. Ada gugus fungsional yang menentang gugus fungsional yang lain, tetapi ada pula yang sebaliknya. Makin tidak stabil suatu senyawa, makin reaktif senyawa tersebut, demikian pula sebaliknya.

### 2.5.3 Pengaruh Media

Media atau pada umumnya berupa pelarut, mempunyai pengaruh terhadap sifat senyawa. Pelarut polar akan membantu terjadinya dwi kutub, yang membantu terbentuknya ion, mempermudah terjadinya ionisasi. Pelarut pada umumnya membantu mempermudah gerakan molekul-molekul. Pelarut asam dan basa akan mempunyai pengaruh yang berlainan.

Misalnya:

- Asam Asetat, kalau medianya berupa air mempunyai konstanta ionisasi,  $k_{250C} = 1,75 \cdot 10^{-5}$
- Asam Asetat, kalau medianya terdiri atas 80% air dan 20% dioksan mempunyai konstanta ionisasi,  $k_{250C} = 5,11 \cdot 10^{-6}$
- Asam Asetat, kalau medianya terdiri atas 30% air dan 70% dioksan mempunyai konstanta ionisasi,  $k_{250C} = 4,78 \cdot 10^{-9}$
- Asam Asetat, kalau medianya berupa Benzene, mempunyai konstanta ionisasi,  $k_{250C} = 0$

## 2.6 Sifat Gugus Fungsional

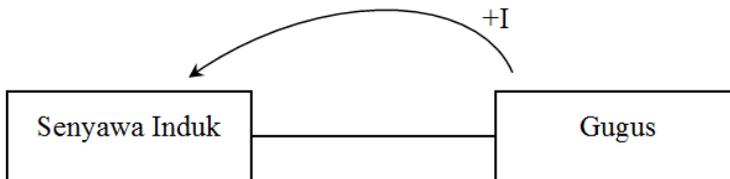
Sifat gugus fungsional yang mempengaruhi sifat dari senyawa induknya dapat berupa:

- Induksi = I  
Sifat ini mempunyai pengaruh langsung pada yang diikat. Sifat ini dapat positif dan dapat negatif.
- Mesomeri = M  
Mesomeri terjadi karena elektron pindah dari suatu posisi ke posisi lain. Sifat ini dapat positif dan dapat pula negatif.
- Faktor Ruang  
Kadang-kadang suatu gugus akan menempati suatu posisi yang tidak tepat jika ditinjau sifat induksi dan mesomerinya, Hal tersebut

terjadi untuk gugus yang besar, yang akan mengambil posisi di mana akan terbentuk suatu senyawa yang seimbang dari struktur ruangya. Inilah yang disebut faktor ruang tersebut.

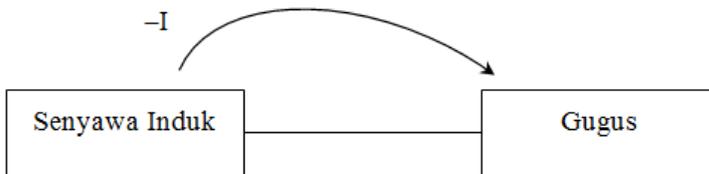
### 2.6.1 Induksi

Untuk melihat adanya induksi perlu dilihat: apakah gugus bermuatan atau tidak dan bagaimana sifat atau jenis unsur yang ada di dalam gugus. Sifat induksi positif (+I), apabila unsur-unsur dalam gugus cenderung memberi elektron kepada induknya. Contoh induksi positif adalah  $C_6H_5COONa$ . Gambar 3.1. menunjukkan induksi positif.



Gambar 3.1. Induksi positif.

Sifat induksi negatif (-I), apabila unsur-unsur dalam gugus cenderung menarik elektron dari induknya. Contoh induksi negatif adalah  $C_6H_5Cl$ . Gambar 3.2 menunjukkan induksi negatif.

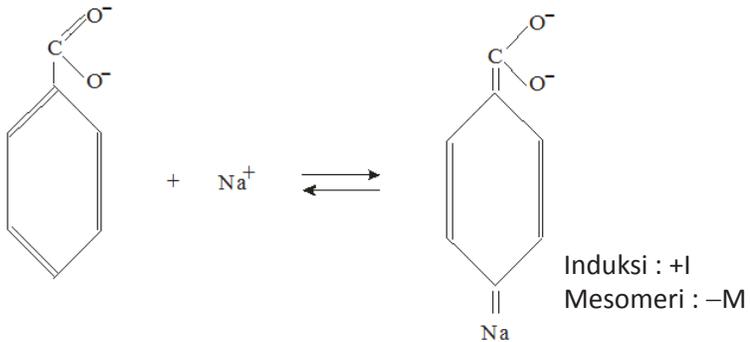


Gambar 3.2. Induksi positif.

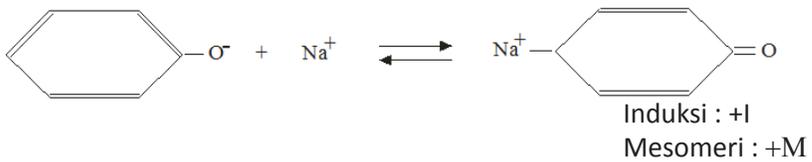
### 2.6.2 Mesomeri

Untuk melihat mesomeri perlu ditinjau apakah ada ikatan rangkap dalam gugus atau apakah ada elektron bebas dalam gugus. Apabila dalam gugus ada ikatan rangkap, di mana ikatan rangkap itu akan cenderung ke induk, maka mesomerinya +M. Apabila dalam gugus ada electron bebas, sehingga ikatan rangkap dalam senyawa induk akan cenderung ke gugus, maka mesomerinya

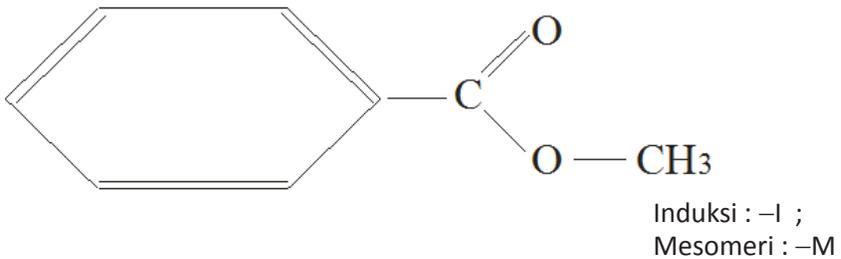
–M. Biasanya adanya mesomeri bersamaan dengan adanya induksi, tetapi adanya induksi tidak selalu bersama mesomeri. Contoh dari mesomeri adalah garam Natrium Benzoat ( $C_6H_5COONa$ ), Natrium Fenolat ( $C_6H_5Na$ ), Metil Benzoat ( $C_6H_5COOCH_3$ ), Kloro benzene ( $C_6H_5Cl$ ).



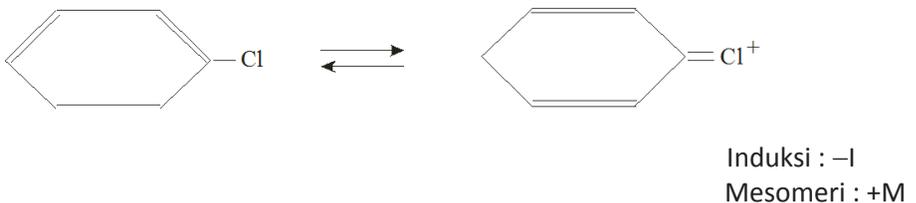
(a)



(b)



(c)

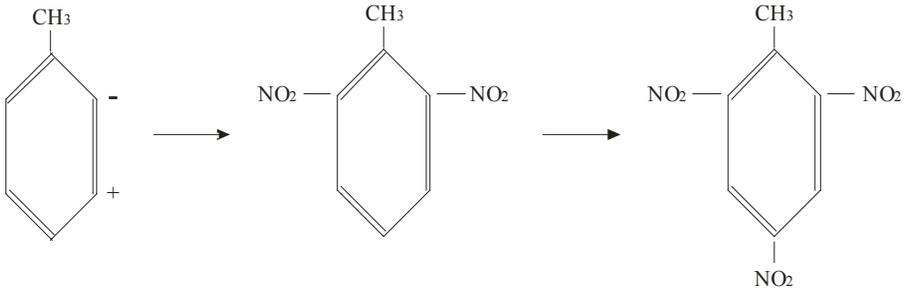


(d)

Gambar 3.3. Mesomeri dari: (a) Natrium Benzoat; (b) Natrium Fenolat; (c) Metil Benzoat; dan (d) Kloro benzene ( $C_6H_5Cl$ ).

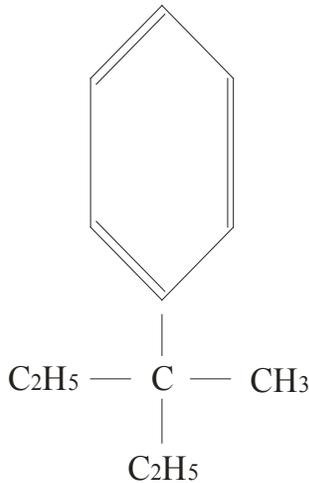
### 2.6.3 Faktor Ruang

Besar kecilnya gugus mempunyai pengaruh terhadap kestabilan senyawa senyawa keseluruhan. Pengaruh ini disebut faktor ruang. Contoh dari faktor ruang adalah Toluena ( $C_6H_5CH_3$ ), apabila dikenai proses nitrasi, hasil yang diperoleh terutama orto, kemudian para.



Gambar 3.4. Faktor Ruang adalah Toluena

Tetapi kalau yang dikenakan proses nitrasi itu adalah isoheptil benzene ( $C_6H_5CCH_3C_2H_5C_3H_7$ ) akan didapatkan hasil para saja.



Gambar 3.4. Isoheptil Benzene.

### 2.6.4 Jenis-Jenis Reaksi Kimia

Menurut mekanismenya, reaksi kimia dapat di kelompokkan menjadi beberapa golongan, yaitu:

- Reaksi penggantian/substitusi  
Gugus satu diganti dengan gugus lain.

- Reaksi Adisi  
Senyawa satu masuk ke senyawa lainnya. Dapat pula yang masuk berupa gugus.
- Reaksi pemecahan  
Suatu senyawa yang besar pecah menjadi senyawa yang lebih kecil. Ada bermacam-macam tergantung pada tenaga apa yang menyebabkan pemecahan itu. Karenanya dikenal bermacam reaksi pemecahan, seperti: pirolisa, elektrolisa, hidrolisa, hidrogenolisis.
- Reaksi pengusiran  
Mirip reaksi pengusiran, tetapi tidak mengalami perubahan panjang rantai pada senyawa aslinya.  
Misalnya: Alkohol menjadi Aldehid + H<sub>2</sub>.
- Reaksi Polimerisasi  
Penggabungan dari molekul kecil menjadi molekul yang lebih besar, yang berlangsung secara substitusi maupun adisi.

Di samping pembagian jenis reaksi menurut mekanismenya seperti tersebut di atas, dikenal pula pembagian atau pengelompokkan reaksi berdasar pada pereaksi dan hasil yang diperoleh dari reaksi yang terjadi. Pengelompokkan reaksi dengan dasar yang terakhir ini akan memberikan kelompok-kelompok sebagai berikut: Nitrasasi, Aminasi, Halogenasi, Sulfonasi, Alkilasi, Hidrolisa, dan lain-lain.

Menurut mekanismenya, reaksi kimia dapat dikelompokkan menjadi beberapa golongan, yaitu:

- Reaksi penggantian/substitusi  
Gugus satu diganti dengan gugus lain.
- Reaksi Adisi  
Senyawa satu masuk ke senyawa lainnya. Dapat pula yang masuk berupa gugus.
- Reaksi pemecahan  
Suatu senyawa yang besar pecah menjadi senyawa yang lebih kecil. Ada bermacam-macam tergantung pada tenaga apa yang menyebabkan pemecahan itu. Karenanya dikenal bermacam reaksi pemecahan, seperti: pirolisa, elektrolisa, hidrolisa, hidrogenolisis.
- Reaksi pengusiran  
Mirip reaksi pengusiran, tetapi tidak mengalami perubahan panjang rantai pada senyawa aslinya.

Misalnya: Alkohol menjadi Aldehid + H<sub>2</sub>.

- Reaksi Polimerisasi

Penggabungan dari molekul kecil menjadi molekul yang lebih besar, yang berlangsung secara substitusi maupun adisi.

Di samping pembagian jenis reaksi menurut mekanismenya seperti tersebut di atas, dikenal pula pembagian atau pengelompokkan reaksi berdasar pada pereaksi dan hasil yang diperoleh dari reaksi yang terjadi. Pengelompokkan reaksi dengan dasar yang terakhir ini akan memberikan kelompok-kelompok sebagai berikut: Nitration, Aminasi, Halogenasi, Sulfonasi, Alkilasi, Hidrolisa, dan lain-lain.

## 2.7 Nitration

Nitration diartikan sebagai reaksi terbentuknya senyawa nitro. Dapat pula diartikan sebagai reaksi masuknya gugus NO<sub>2</sub> ke dalam suatu senyawa.

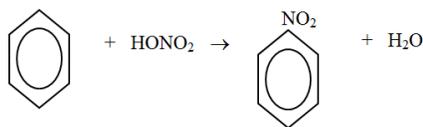
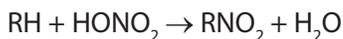
Ikatan gugus NO<sub>2</sub> dalam senyawa dapat berupa:

- - C - NO<sub>2</sub>: Nitro
- - O - NO<sub>2</sub>: Nitrat
- - N - NO<sub>2</sub>: Nitro amin ; Nitramin

Terbentuknya ikatan dapat karena:

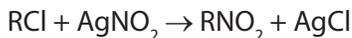
◇ Reaksi penggantian gugus:

- H: Hidrogen

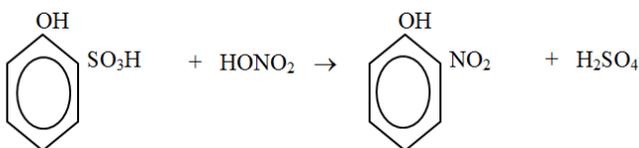


(3.1)

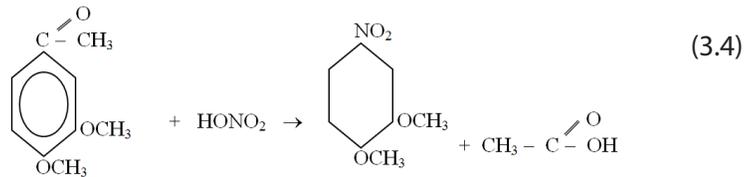
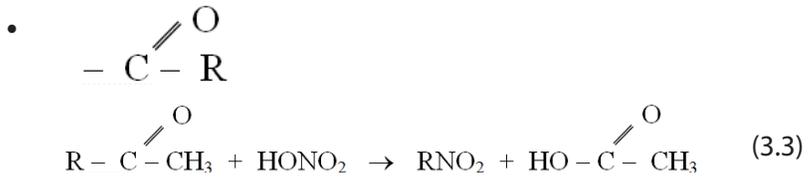
- Cl: Klor



- SO<sub>3</sub>H: Sulfonat



(3.2)



- ◇ Reaksi adisi pada ikatan rangkap
- ◇ Reaksi pengusiran

Pemakaian proses nitration di Industri antara lain dalam Industri:

- Zat pelarut, zat pewarna, bahan peledak senyawa nitro.
- Bahan peledak senyawa nitrat: Gliseril nitrat, selulose nitrat.
- Vernis, Coating film dan lain-lain.
- Bahan peledak yang merupakan senyawa nitramin.

Senyawa nitrogen sebagai bahan peledak karena dalam reaksi peruraianya memberikan perubahan volume yang sangat besar dalam waktu yang sangat singkat/mendadak.

Contoh bahan peledak senyawa nitro: Nitro Gliserin, Tri-Nitro-toluen (TNT).

### 2.7.1 Zat pengolah dalam nitration

Sebagai zat pengolah dalam nitration dapat berupa:

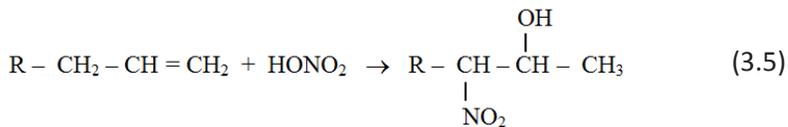
1. Asam nitrat:  $\text{HNO}_3$   
Pemakaiannya dapat dalam bentuk cair berasap (konsentrasi tinggi, ada  $\text{NO}_2$  bebas), cair pekat maupun larutan asam nitrat dalam air. Dapat pula dalam bentuk gas/uap.
2. Campuran asam nitrat dengan zat penyerap air.  
Zat pengolah ini dipakai apabila reaksi nitration dilakukan dalam fase cair. Zat penyerap air yang digunakan dapat berupa asam sulfat pekat, anhidrid asam asetat maupun asam fosfat. Zat pengolah yang berupa campuran asam nitrat dan asam sulfat disebut: asam campuran.

3. Oksid nitrogen:  $\text{NO}_2$  atau  $\text{N}_2\text{O}_4$   
 Zat pengolah ini dipakai untuk nitrasi dalam fase gas.

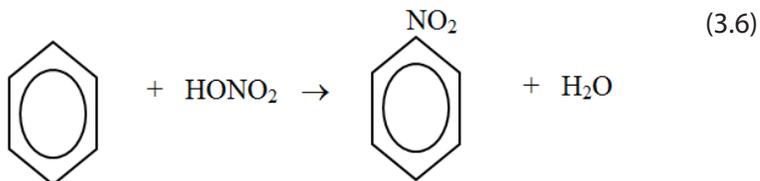
### 2.7.2 Zat yang diolah dalam nitrasi

Zat-zat yang dapat diolah dalam nitrasi dapat berupa:

- Parafin:  $\text{RH}$   
 Nitrasi parafin menghasilkan senyawa nitro-parafin. Pada umumnya hasil yang diperoleh berupa campuran. Reaksi nitrasi parafin pada umumnya dilaksanakan dalam fase gas.
- Olefin:  $\text{RCH} = \text{CH}_2$   
 Nitrasi olefin mengikuti reaksi adisi. Reaksi umumnya dilakukan dalam fase gas. Hasil nitrasi olefin akan berupa senyawa nitro alkohol. Apabila nitrasi dilanjutkan, akan diperoleh hasil nitrasi yang bermacam-macam karena dalam senyawa nitro-alkohol itu terdapat gugus fungsional  $-\text{OH}$  dan gugus fungsional  $-\text{NO}_2$ .



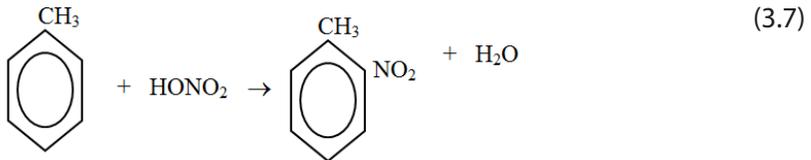
- Aromatik dan Turunannya  
 Senyawa aromatik yang bisa di nitrasi antara lain: benzena, turunan benzena, naftalen dan turunannya. Reaksi nitrasi umumnya dilakukan dalam fase cair. Hasil yang terkenal dalam kelompok ini: Tri Nitro Toluen.
- Nitrasi Benzen  
 Nitrasi benzene dilakukan dengan zat pengolah asam campuran. Hasil yang diperoleh: Nitrobenzen, mudah meledak, walaupun tidak sekuat Gliseril Tri Nitrat.



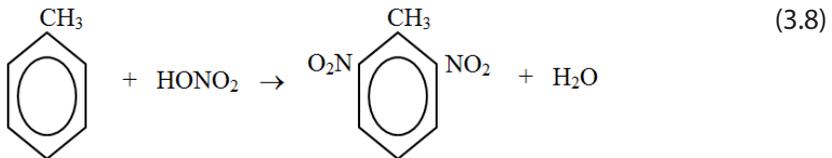
### 2.7.3 Nitirasi Toluen

Proses nitirasi Toluen dilakukan dalam fase cair, dengan zat pengolah berupa asam campuran. Proses nitirasi berlangsung 3 tahap, masing-masing tahap memerlukan kondisi operasi yang berbeda.

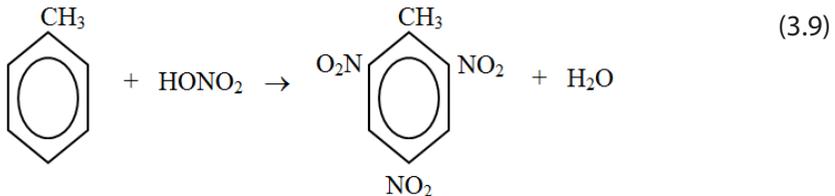
Tahap 1:



Tahap 2:



Tahap 3:



Tahap 1 merupakan langkah yang termudah, karena Toluen mempunyai gugus  $\text{CH}_3$  yang mempunyai sifat induksi +I sedang gugus fungsional yang masuk  $\text{NO}_2$ , mempunyai sifat induksi -I. Tahap 2 lebih sulit dari langkah pertama, karena sudah ada gugus  $\text{NO}_2$  yang mempunyai sifat induksi -I, dan yang akan masuk juga gugus  $\text{NO}_2$ , yang bersifat -I pula. Tahap 3 lebih sulit lagi daripada langkah kedua. Langkah yang ketiga ini merupakan langkah yang paling sulit, sehingga memerlukan zat penitirasi yang lebih kuat dari zat penitirasi langkah I dan II.

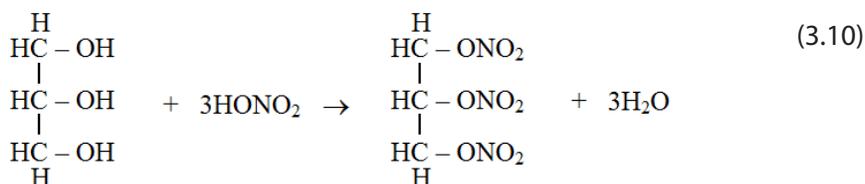
Cara yang ditempuh adalah asam campuran yang baru (*fresh*), dipakai untuk zat penitirasi tahap 3. Asam campuran bekas dari langkah 3 tersebut dipakai untuk zat penitirasi langkah 2 setelah ditambah dengan sedikit asam campuran baru

(fresh). Asam campuran bekas dari langkah 2 ini dipakai untuk reaksi langkah 3. Suhu operasi tahap 1 paling rendah, tahap 2 suhu paling tinggi, sedang langkah 3 tidak boleh terlalu tinggi (antara tahap 1 dan tahap 2), karena hasil TNT sangat mudah meledak.

- Alkohol: ROH  
Termasuk dalam kelompok ini dapat berupa alkohol (terutama gliserol), maupun dapat berupa karbohidrat (terutama selulose)

### 2.7.4 Nitration Gliserol

Gliserol merupakan senyawa yang mempunyai 3 gugus hidroksil. Apabila Gliserol dinitrasi sempurna, ketiga gugus fungsional hidroksil akan tergantikan menjadi gugus nitrat.



Reaksi dijalankan dalam fase cair, Sebagai zat pengolah dipakai asam campuran: Asam Nitrat dan Asam Sulfat. Reaksi nitration Gliserol tidak dilakukan pada suhu tinggi, karena senyawa hasil (gliserol trinitrat) mudah terurai dan mudah meledak bila suhu yang rendah. Karena reaksi dijalankan pada suhu rendah, pereaksi yang dipakai harus kuat.

### 2.7.5 Nitration Selulose

Proses nitration dilakukan dalam fase cair. Hasilnya berupa Selulose nitrat, yang merupakan bahan peledak. Penggunaan Selulose nitrat sebagai bahan peledak berupa serbuk/zat padat. Reaksi dalam suhu rendah, karena hasil mudah meledak.

## 2.8 Halogenasi

Halogenasi dimaksudkan sebagai reaksi pemasukan halogen ke dalam suatu senyawa. Halogenasi merupakan salah satu jenis reaksi yang penting dalam industri. Hasil suatu halogenasi, yang berupa senyawa halogen, mungkin berupa suatu hasil akhir, tetapi dapat pula hanya merupakan suatu hasil antara, untuk dikenakan proses lebih lanjut menjadi hasil yang lain.

Freon merupakan salah satu contoh hasil akhir. Zat ini dapat dipakai sebagai media pendingin dalam refrigerator. Contoh senyawa halogen yang merupakan hasil antara, yang kemudian diolah menjadi hasil selanjutnya, adalah Klorobenzen. Klorobenzen merupakan bahan dasar pembuatan senyawa lain, salah satu di antaranya adalah DDT, yang dahulu banyak digunakan sebagai insektisida.

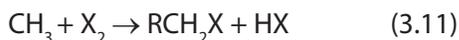
### 2.8.1 Zat pengolah

Sebagai zat pengolah dalam halogenasi dapat berupa:

1. Halogen:  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$
  2. Asam halogenasi: HF, HCl, HBr, HJ
  3. Senyawaan halogen yang lain yang dapat berupa: NaCl, NaOBr,  $SOCl_2$  (thionil khlorid),  $SO_2Cl_2$  (Sulfuril khlorid),  $PCl_3$ ,  $PCl_5$
- Dari banyak macam zat pengolah tersebut di atas, yang paling banyak digunakan adalah:  $Cl_2$ , HF, dan HCl.

### 2.8.2 Halogenasi Alkana

Dalam halogenasi alkana, terjadi reaksi rantai dengan mengikuti mekanisme radikal bebas. Hal ini disebabkan alkana stabil, sehingga untuk memecah diperlukan suhu tinggi. Pada suhu tinggi sulit terjadi ion. Mekanisme ion, biasanya terjadi pada fase cair. Maka terjadi reaksi secara radikal bebas. Reaksi radikal bebas ini berjalan terus menerus, karenanya disebut reaksi rantai. Mekanisme reaksi halogenasi alkana adalah



Mekanisme radikal bebas sebagai berikut:



Radikal bebas  $X\cdot$  tidak stabil, karena bukan merupakan struktur gas mulia. Radikal ini sangat reaktif, segera menyerang alkana, dan terbentuk radikal bebas baru menurut reaksi berikut:



Radikal bebas yang baru ini akan menyerang senyawa-senyawa yang ada di sekitarnya sebagai berikut:



radikal bebas ini melanjutkan reaksi berantai.

Reaksi-reaksi tersebut berjalan sangat cepat dengan mengeluarkan panas (eksotermis). Kalau suhu tidak dikontrol, bisa naik tak terkendali, dapat mengakibatkan peledakan.

Tenaga awal diperlukan untuk memecah  $X_2$  menjadi radikal bebas. Reaksi selanjutnya berjalan dengan cepat dan eksotermis. Reaksi rantai tersebut terus saja terjadi sampai pereaksi habis. Pada tahap akhir akan terjadi kemungkinan reaksi-reaksi berikut:



Terjadi alkana yang rantainya lebih panjang. Tetapi ini tidak stabil pada suhu tinggi. Karena alkana tersebut (rantai panjang) tidak stabil, maka reaksi yang berikut ini lebih mungkin.

### 2.8.3 Halogenasi Olefin

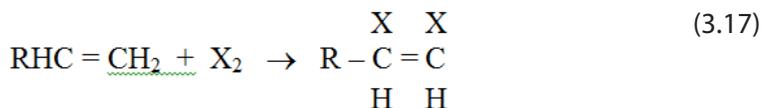
Ada dua kemungkinan reaksi yang terjadi, tergantung kepada kondisi reaksinya.

1. Jika masing-masing pereaksi dipanaskan sampai suhu tinggi, lalu direaksikan, maka akan terjadi reaksi substitusi. Sebab pada suhu tinggi, lebih mudah memecah ikatan C – H daripada memecah ikatan rangkap C = C.

Reaksi halogenasi olefin pada suhu tinggi:

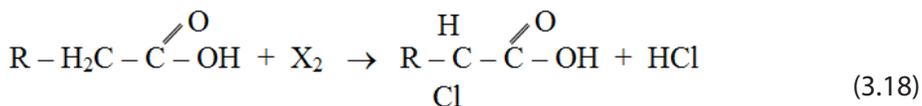


2. Halogenasi dilaksanakan pada suhu rendah, akan terjadi reaksi adisi dan eksotermis. Untuk halogenasi pada suhu rendah, dijalankan dengan bantuan katalisator yang berupa sinar.



### 2.8.4 Halogenasi Asam Karboksilat

Reaksi halogenasi asam karboksilat mengikuti mekanisme radikal bebas.



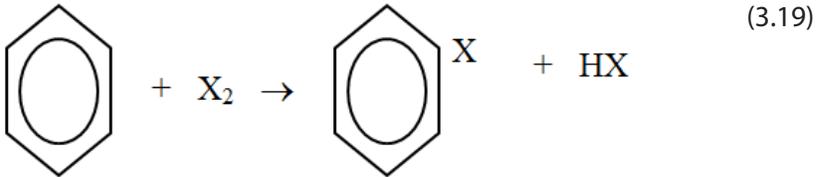
## 2.8.5 Halogenasi Aromatik

Termasuk dalam kelompok aromatik ini adalah Benzen dan turunannya.

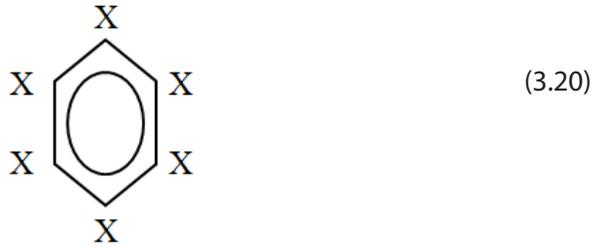
### Halogenasi Benzen

Atom H terikat oleh C cukup kuat. Klorinasi Benzen dapat mengikuti mekanisme ion, maupun mekanisme radikal bebas tergantung kondisi reaksinya. (suhu, fase).

Mekanisme ion, berlangsung secara substitusi. Diperlukan katalisator  $\text{FeX}_3$ .

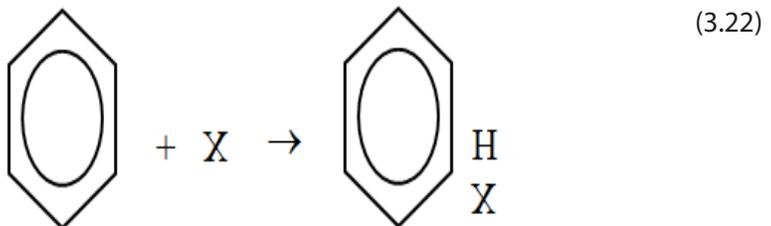


Bila terus dihalogenasi akan terbentuk:

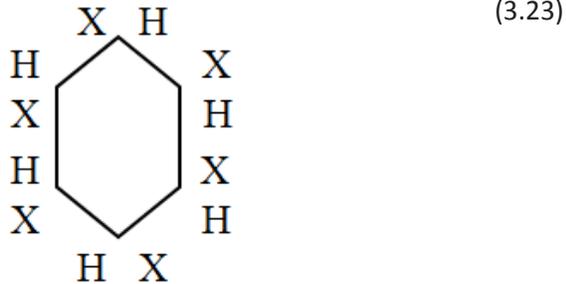


Makin banyak X yang telah ada dalam ikatan benzen, makin sulit reaksi pemasukan berikutnya.

Mekanisme radikal bebas berlangsung secara adisi. Pada reaksi adisi ini, terjadi penghilangan ikatan rangkap. Halogenasi ini dapat dilakukan pada suhu rendah dengan bantuan cahaya. Lebih dikenal dengan Foto halogenasi. Reaksi yang terjadi sebagai berikut:



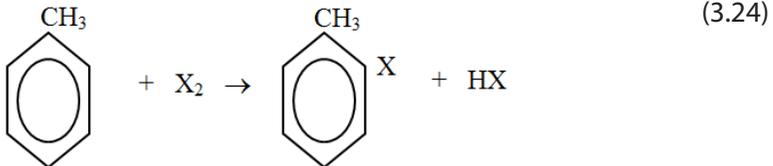
Karena terdapat radikal bebas yang lain, reaksi berjalan terus bersifat reaksi rantai yang berlangsung cepat, sehingga akan terbentuk senyawa yang tidak lagi mempunyai sifat aromatik.



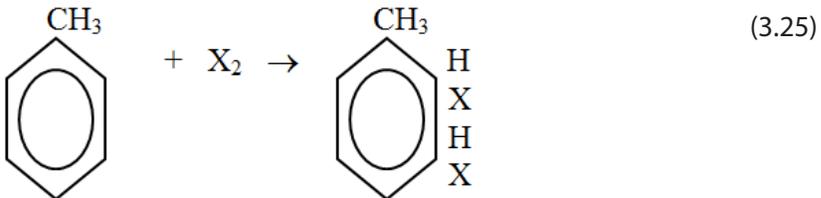
### 2.8.6 Halogenasi Toluen

Ada 3 kemungkinan:

- a. reaksi pada suhu rendah, dengan bantuan katalis, terjadi reaksi substitusi:



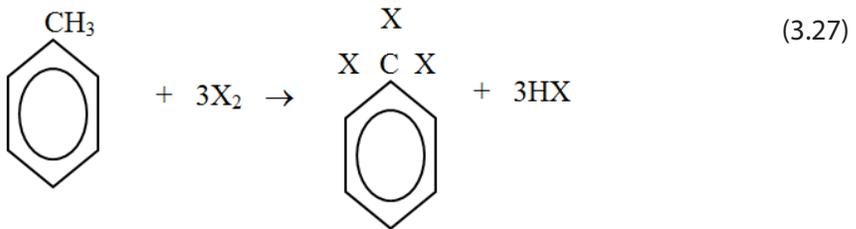
- b. reaksi dengan bantuan cahaya, terjadi reaksi adisi



akan terjadi reaksi rantai, sehingga terbentuk:



- c. reaksi pada suhu tinggi, tanpa bantuan katalis, terjadi reaksi substitusi yang diserang rantai cabang:



## 2.9 Sulfonasi

Sulfonasi dimaksudkan sebagai reaksi pemasukan gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  (sulfonat) ke dalam suatu senyawa. Hasil reaksi sulfonasi:

- Senyawa sulfonat
- Senyawa sulfat
- Senyawa sulfanat

Ikatan gugus  $\text{NO}_2$  dalam senyawa dapat berupa:

- $-\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ : senyawa sulfonat
- $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ : senyawa sulfat
- $-\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$ : senyawa sulfanat

Yang termasuk dalam sulfonasi:

- Sulfoklorinasi: memasukkan gugus  $-\text{SO}_2\text{Cl}$  ke dalam senyawa memakai  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$
- Sulfoalkilasi: memasukkan gugus  $-\text{SO}_2\text{R}$  ke dalam senyawa memakai  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$

Pemakaian senyawa sulfonat/sulfat:

- Senyawa sulfonat/sulfat yang dipasarkan dalam bentuk asam, biasanya digunakan sebagai katalis atau *electroplating additive*.
- Senyawa sulfonat/sulfat yang dipasarkan dalam bentuk garam, tapi dipakai dalam media asam, biasanya digunakan pada industri tekstil untuk melekatkan asam dan pada industri kulit untuk melembakan kulit.
- Senyawa sulfonat/sulfat yang dipasarkan dalam bentuk garam, dipakai untuk detergen, zat pengemulsi, dan *lubricant additive*.

## 2.10 Zat pengolah

Zat pengolah yang dapat digunakan untuk sulfonasi antara lain:

1.  $\text{SO}_2$  dan turunannya.  
Zat pengolah kelompok itu dapat berupa:
  - a.  $\text{SO}_3$
  - b.  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (oleum,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  encer,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat)
  - c.  $\text{SO}_3 + \text{HCl}$
  - d.  $\text{SO}_3 +$  senyawa organik
2.  $\text{SO}_2$  dengan bantuan zat lain.  
Zat pengolah kelompok ini dapat berupa:
  - a.  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ : sulfo oksidasi
  - b.  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ : sulfo klorinasi
  - c.  $\text{SO}_2 + \text{H}_2$
  - d. Sulfit

Untuk sulfoalkilasi, dipergunakan zat pengolah berupa senyawa sulfonat. Antara lain:

- Hydroximetan sulfonat:  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$
- Amino metan sulfonat:  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$

Zat pengolah sulfonasi yang berupa  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , merupakan zat pengolah yang paling banyak dipakai. Ini disebabkan oleh karena zat pengolah ini mempunyai variasi yang cukup banyak, yaitu:

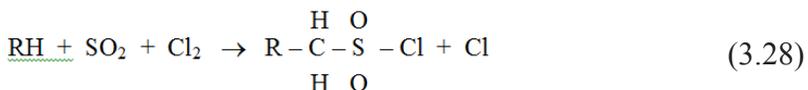
- $\text{SO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dengan perbandingan 1:1, diperoleh asam sulfat.
- $\text{SO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dengan perbandingan  $>1$ , diperoleh oleum.
- $\text{SO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dengan perbandingan  $<1$ , diperoleh larutan asam sulfat.

## 2.11 Sulfonasi Parafin

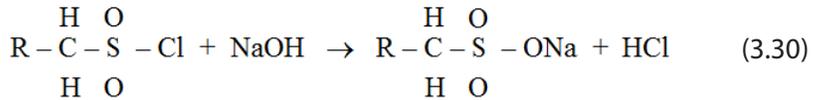
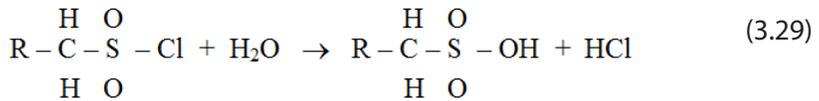
Zat pengolah yang banyak dipakai:  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  dan  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ . Ini disebabkan oleh karena sulfonasi parafin hanya bisa dengan mekanisme radikal bebas dan suhu tinggi.

Mekanisme sulfonasi parafin sebagai berikut:

- Sulfo klorinasi: zat pengolah  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$



Untuk mendapatkan senyawa sulfonat perlu ditambah H<sub>2</sub>O atau NaOH

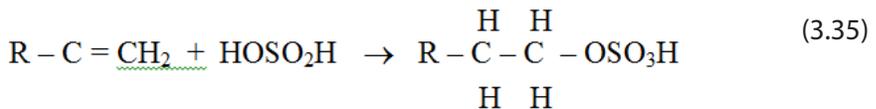


- Sulfo oksidasi: zat pengolah SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>  
Untuk sulfo oksidasi, diperlukan bantuan zat pembentuk radikal bebas atau pemecah O<sub>2</sub>. Sebagai zat pembantu ini dapat dipergunakan asam asetat anhidrid. Memecah O<sub>2</sub> menjadi radikal bebas, lebih sulit dari memecah Cl<sub>2</sub> menjadi radikal bebas.



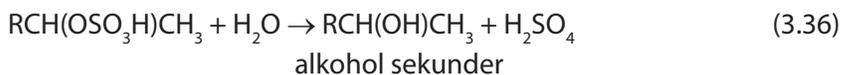
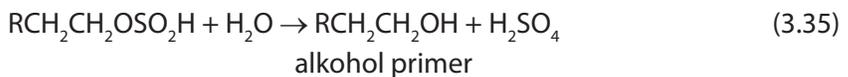
### 2.11.1 Sulfonasi Olefin

Umumnya zat pengolah yang dipakai berupa: H<sub>2</sub>O + SO<sub>3</sub>. Namun sebenarnya semua zat pengolah dapat dipakai.



Alkil Sulfat

Reaksi tersebut menghasilkan alkil sulfat, di mana gugus sulfat terikat di ujung rantai. Reaksi seperti itu terjadi untuk R merupakan rantai yang panjang. Apabila hasil sulfonasi/sulfatasi tersebut dihidrolisa, akan diperoleh alkohol.

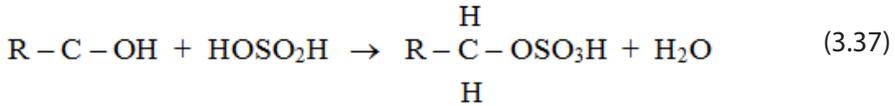


Reaksi hidrolisa ini juga disebut reaksi desulfatasi. Reaksi desulfatasi maupun desulfonasi digunakan antara lain: pada pembuatan alkohol dari olefin, pada

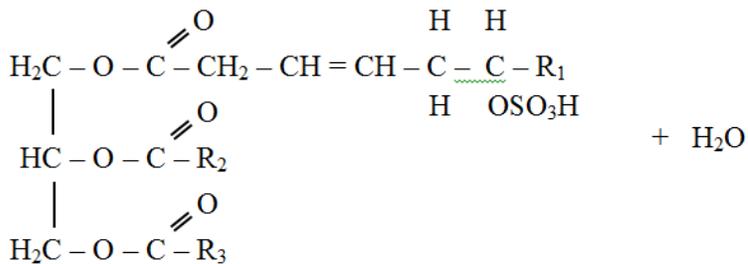
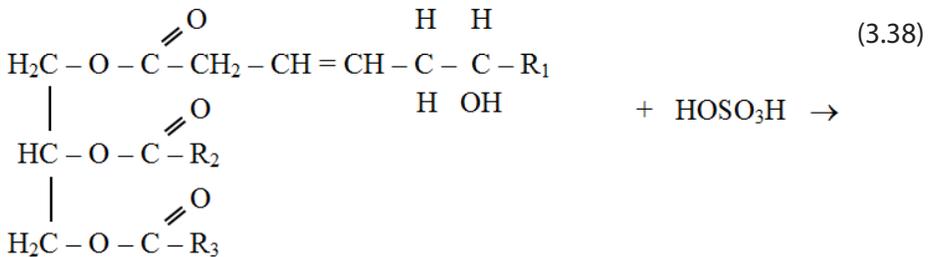
penghilangan olefin dalam hidrokarbon (bahan bakar) agar bahan bakar stabil.

### 2.11.2 Sulfonasi Alkohol

Zat pengolah yang dapat dipakai adalah zat pengolah  $\text{SO}_2$  dan turunannya, terutama  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Reaksi yang terjadi merupakan reaksi kebalikan dari hidrolisa alkil sulfat.



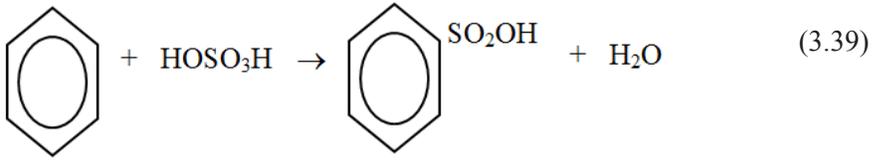
Zat yang diolah dengan cara ini terutama: alkohol-alkohol yang mempunyai rantai panjang, seperti selulose, minyak, dan sebagainya. Misalnya: Sulfonasi minyak jarak menjadi Turkey red oil (TRO) yang digunakan sebagai zat penyamak kulit.



### 2.11.3 Sulfonasi Aromatik

Pada umumnya zat pengolah yang dipakai adalah  $\text{SO}_3$  atau  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

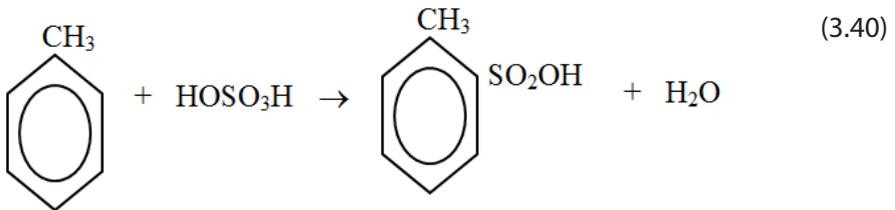
## Sulfonasi Benzene



benzene sulfonat

## Sulfonasi Toluene

Adanya gugus  $-\text{CH}_3$  memudahkan gugus sulfat masuk ke dalam toluene. Mula-mula sulfonasi masuk ke orto (bila suhunya rendah), baru kemudian ke para (kalau waktu lama dan suhu tinggi).



## 2.12 Aminasi

Aminasi dimaksudkan sebagai reaksi pembentukan Amina. Reaksi pembentukan amina dapat mengikuti dua cara, yaitu:

- Reduksi
- Aminolisis

### 2.12.1 Aminolisis

Dalam zat yang diaminasi dengan cara aminolisis ini tidak diperlukan adanya unsur N, karena gugus  $-\text{NH}_2$  yang akan dibentuk justru dimasukkan berupa  $\text{NH}_2$ . Pada umumnya aminolisis mengikuti reaksi substitusi. Yang diganti oleh gugus  $-\text{NH}_2$  dapat berupa:

- Hidrogen:  $-\text{H}$
- Gugus halogen:  $-\text{X}$
- Gugus sulfonat/sulfat:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$
- Gugus hidroksil:  $-\text{OH}$
- Gugus karboksil:  $-\text{CO}-$

Di samping dengan cara substitusi, sebagian aminolisis dapat dilakukan

dengan reaksi adisi. Reaksi adisi dalam aminolisis ini biasanya terjadi untuk zat-zat yang diolah merupakan senyawa sederhana, misalnya karbondioksida ( $\text{CO}_2$ ),  $\text{CS}_2$ , dan oksid ( $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ )O.

Zat pengolah

Zat pengolah yang dapat dipakai dalam aminolisis ini antara lain:

- Gas: amoniak ( $\text{NH}_3$ )
- Cair: amoniak ( $\text{NH}_3$ )
- Padat: urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), amonium sulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), amina misalnya metil amin ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )

### Aminolisis Alkana

Sebagai zat pengolah dipakai gas amoniak, sebab aminolisis alkana berlangsung pada fase gas dan pada suhu reaksi yang tinggi. Pada reaksi aminolisis ini rantai alkana akan menjadi lebih pendek (pecah). Sebagai contoh reaksi aminolisis metana ( $\text{CH}_4$ ):



Reaksi aminolisis metana berlangsung secara endotermis, adanya oksigen dalam campuran pereaksi akan mengoksidasi hidrogen menjadi  $\text{H}_2\text{O}$ :



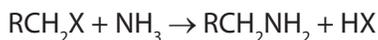
oksidasi hidrogen berlangsung secara eksotermis, dan panas yang dihasilkan dipakai sebagai kebutuhan reaksi aminolisis. Keperluan panasjuga dapat dicukupi dengan jalan oksidasi sebagian metana:



Untuk mengaminolisis alkana dengan rantai yang lebih panjang reaksi lebih sulit karena dibutuhkan panas yang banyak.

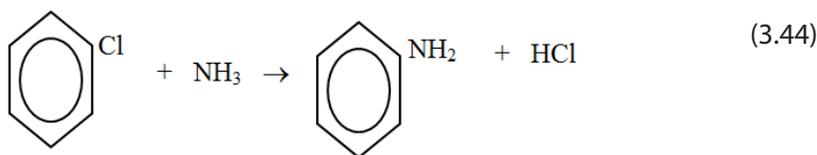
### Aminolisis Alkil Halogenida ( $\text{RCH}_2\text{X}$ )

X dapat berupa Cl, Br, atau F. Yang paling banyak diolah berupa Cl, karena paling murah.



R dapat berupa gugus aromatik maupun alifatik.

Contoh:



khlorobenzene

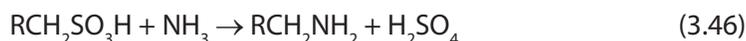
anilin

Untuk menghindari reaksi bergeser ke kiri, hasil HCl diikat dengan amoniak. Jadi di sini dipakai amoniak berlebihan untuk mengikat asam khlorida yang terjadi.



### Aminolisis Alkil Sulfonat ( $\text{RCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ )

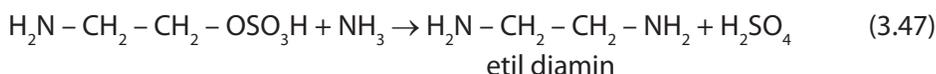
Reaksi penggantian gugus  $\text{SO}_3\text{H}$  ini sebetulnya lebih mudah dari reaksi penggantian halogen. Sebab  $\text{SO}_3\text{H}$  lebih besar molekulnya dan lebih besar ruangnya dari pada halogen. Tetapi biasanya harga  $\text{RCH}_2\text{SO}_3\text{H}$  justru lebih mahal dari pada harga  $\text{RCH}_2\text{NH}_2$ , sehingga jarang sekali dibuat  $\text{RCH}_2\text{NH}_2$  dari alkil sulfonat.



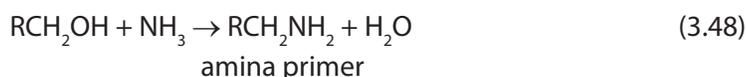
### Aminolisis Alkil Sulfat ( $\text{RCH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ )

Reaksi penggantian gugus  $\text{OSO}_3\text{H}$  ini mahal, sehingga jarang dipakai apabila tidak sangat terpaksa. Meskipun reaksinya sendiri tidak sulit.

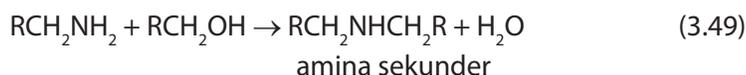
Contoh:



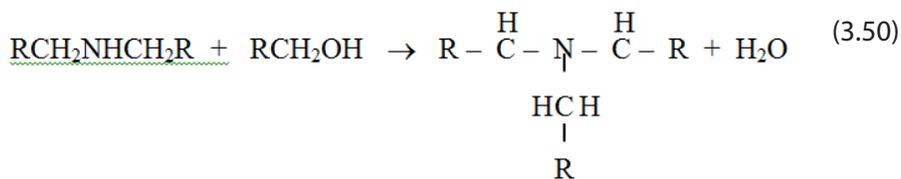
### Aminolisis Alkohol



Reaksi berjalan mudah, tetapi hasil yang didapat (amina) juga reaktif, bahkan lebih reaktif, bahkan dari pada amoniaknya sendiri. Akibatnya kalau amina yang terbentuk bertemu dengan alkohol yang akan diolah, akan terjadi reaksi berikut:



Amina sekunder ini lebih reaktif lagi, sehingga kalau masih ada alkohol akan terjadi reaksi lebih lanjut.



amina teriser

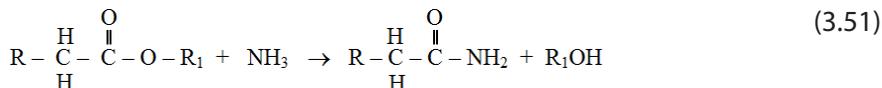
Reaksi terjadi terus menerus apabila masih ada alkohol. Reaksi tersebut di atas terjadi apabila amoniak yang tersedia sedikit, sedang alkoholnya banyak. Untuk menghindarkan reaksi lanjutan, apabila yang diinginkan sebagai hasil adalah amina primer, maka jumlah amoniak harus banyak (berlebihan sekali), atau sengan kata lain perbandingan amonial dan alkohol harus besar. Selain itu karena pada reaksi tersebut terbentuk air, maka air ini harus diikat, supaya jangan terjadi  $\text{NH}_4\text{OH}$ , apabila terbentuk  $\text{NH}_4\text{OH}$ , berarti ada sebagian amoniak pengolah yang berkurang karena diikat oleh air.

### 2.12.2 Aminolisis Karboksil

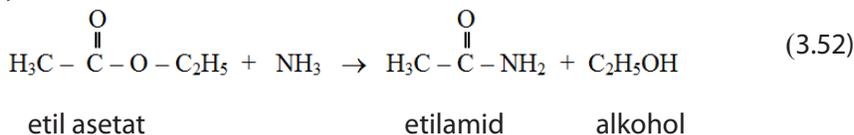
Termasuk dalam kelompok ini:

- Aldehid:  $\text{RCH}_2\text{COH}$
- Ester:  $\text{RCH}_2\text{COOR}_1$
- Asam:  $\text{RCH}_2\text{COOH}$
- Keton:  $\text{RCH}_2\text{COR}_1$

Yang paling sering diaminolisis adalah kelompok ester. Dari aminolisis ester akan diperoleh amid.

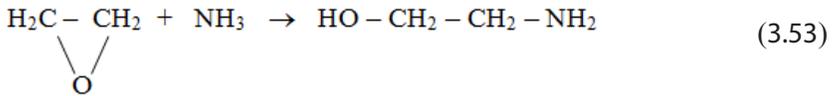


Misalnya aminolisis etil asetat:



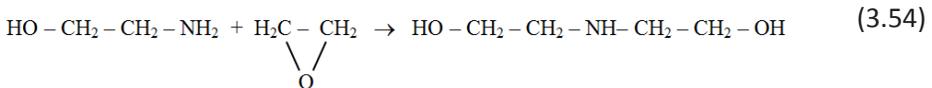
### 2.12.3 Aminolisis dengan cara adisi

Reaksi adisi dapat dijumpai pada pembuatan mono etanoamin (MEA) dari oksid:



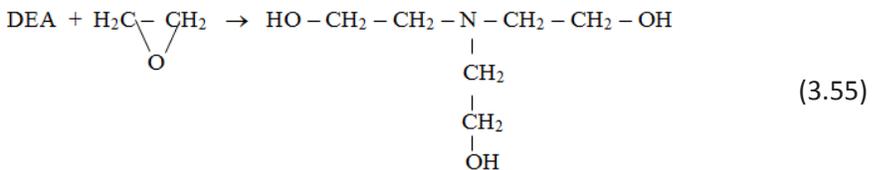
mono etanoamin

Hasil mono etanoamin lebih reaktif dari amoniaknya. Sehingga apabila NH<sub>3</sub> kurang, tetapi etilen oksidnya masih ada banyak, akan terjadi reaksi lanjutan:



di etanoamin

Jika etilen oksid masih ada, di etanoamin akan melanjutkan reaksi membentuk tri etanoamin:



tri etanoamin

Maka dari itu, apabila diinginkan MEA sebagai hasil atau DEA sebagai hasil atau TEA sebagai hasil utama, perbandingan pereaksi harus diatur yang sebaik-baiknya (setepat-tepatnya) Perbandingan amoniak dan etilen oksid menentukan hasil yang akan diperoleh.

### 2.13 Esterifikasi

Esterifikasi merupakan reaksi untuk menghasilkan ester dengan mereaksikan asam organik dengan alkohol. Ester adalah senyawa yang dibentuk oleh substitusi suatu radikal asam dengan hidrogen terionisasi dalam suatu asam. Reaksi esterifikasi berkesetimbangan, reaksi yang sebaliknya adalah hidrolisis. Reaksi:



Contoh reaksi esterifikasi adalah reaksi antara Asam Asetat (CH<sub>3</sub>COOH) dan Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) dan hasil yang terjadi adalah Etil Asetat (CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) dan

air. Persamaan reaksinya adalah:



Reaksi esterifikasi terjadi pada fase cair, jika suhu naik maka fase reaksi gas. Untuk mempercepat reaksi digunakan asam-asam kuat.

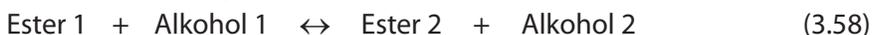
Reaksi esterifikasi merupakan reaksi dapat balik, untuk dapat meningkatkan hasil maka reaksi harus digeser ke arah kanan. Cara menggeser reaksi ke arah kanan:

- Penggunaan perbandingan zat pereaksi alkohol dan asam lebih dari 1.  
Salah satu jumlah pereaksi dlebihkan. Tetapi secara ekonomi (komersial) alcohol yang dlebihkan, karena alcohol lebih murah.
- Menghilangkan salah satu hasil  
Disesuaikan pada ester yang terbentuk (tergantung dari titik didih ester), jika titik didih ester lebih kecil dari titik didih air, ester lebih dulu dihilangkan.
- Tekanan dibuat lebih dari satu  
Untuk mempertahankan reaksi pada fase cair

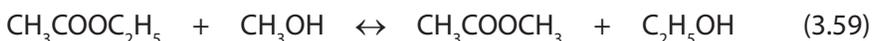
Kelompok-kelompok ester

- Esterifikasi yang menghasilkan ester dengan titik didih rendah  
Ester dipisahkan lebih dahulu  
Contoh: etil asetat, metil asetat
- Esterifikasi yang menghasilkan ester dengan titik didih hampir sama dengan titik didih air  
Ester yang dipisahkan mengandung sejumlah air  
Contoh: butil asetat, amil asetat ( $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ )
- Esterifikasi yang menghasilkan ester dengan titik didih tinggi  
Yang dipisahkan dulu airnya  
Contoh: etil pthalat, butil pthalat

Alkoholisis merupakan jenis khusus reaksi esterifikasi.



Contoh:



Ester yang diperoleh dari alkoholisis lebih bermanfaat dari ester sebelum alkoholisis.

## 2.14 Hidrolisis

Hidrolisis adalah reaksi pemecahan suatu senyawa dengan menggunakan air.

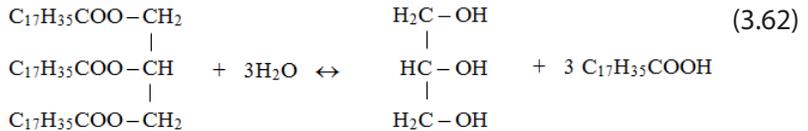


Senyawa yang dihidrolisis:

- Olefin

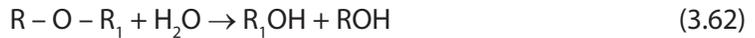


- Ester



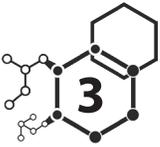
gliserol                  asam stearat

- Eter



Reaksi diatas tidak pernah dilakukan karena secara ekonomi tidak menguntungkan, karena harga eter jauh lebih mahal dibandingkan alkohol.





# 3 Industri Asam Sulfat

## 3.1 Pendahuluan

Asam sulfat merupakan bahan kimia yang banyak digunakan sebagai bahan baku dan bahan penolong dalam berbagai industri, sehingga perkembangan pemakaiannya dapat merupakan indikator bagi perkembangan perindustrian di suatu negara. Industri yang menggunakan Asam sulfat antara lain pada industri pupuk pupuk asam posfat dan alumunium sulfat, bahan kimia, bahan pewarna, pulp dan kertas, besi dan baja, serat sintetis dan rayon, minyak bumi, industri baterai, obat obatan, dan lain lain.

Asam sulfat diperoleh dari pembakaran sulfur dan absorpsi gas yang dihasilkannya ( $\text{SO}_3$ ) dalam air.



Dua macam proses dapat digunakan, yaitu

- Proses kontak, menghasilkan asam dengan konsentrasi 98%
- Proses kamar timbal, menghasilkan asam dengan konsentrasi 80%

Sejak tahun 1947, hampir semua pabrik asam sulfat yang dibangun menggunakan proses kontak, dengan kapasitas minimum 50 ton/hari. Keunggulan proses ini, karena:

- adanya perbaikan perbaikan pada proses itu sendiri, terutama dalam katalis yang digunakan.
- dengan asam sulfat pekat yang dihasilkan, memungkinkan pengurangan ongkos transportasi dan penyimpanan, serta meningkatkan kemampuan menjangkau pasaran yang lebih luas.
- dengan kadar  $\text{SO}_3$  yang tinggi, membuka kemungkinan pemakaian dalam proses baru seperti sulfonasi/sulfatasi.

Asam sulfat dibuat yang dibuat dengan proses kontak menggunakan katalisator Vanadium Pentaoksida ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Pada umumnya asam sulfat diproduksi dengan kadar 98 – 98,5% berat. Dengan kadar ini asam sulfat nampak terang dan mempunyai berat jenis 1,8 – 1,84 gr/ml. Mula-mula Belerang dipanaskan

dengan *steam* hingga meleleh. Belerang cair tersebut kemudian dibakar dengan oksigen (dari udara kering) di dalam Burner. Panas yang dihasilkan oleh reaksi ini dimanfaatkan untuk membangkitkan uap air. Gas dari Burner dilewatkan ke filter dan dimasukkan ke Converter untuk mengoksidasi  $\text{SO}_2$  menjadi  $\text{SO}_3$ . Gas hasil oksidasi diserap dengan menggunakan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 – 99,5 % di menara penyerap. Hasil asam sulfat yang mempunyai kadar 98 – 98,5% kemudian disimpan di dalam tangki untuk dipasarkan.

### 3.2 Cara Memperoleh Belerang

Sebagai bahan baku digunakan sulfur, yang dapat diperoleh dari sulfur alam (penambangan) 50%, dari senyawa-senyawa sulfur seperti pyrite atau batuan sulfida/sulfat lainnya 19%, dan dari gas buangan industri minyak bumi/batu bara ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) 25%. 70 – 85% dari produksi sulfur di atas digunakan untuk pembuatan asam sulfat.

Proses pengambilan Sulfur dilakukan dengan:

- Pengambilan sulfur, alamiah dari deposit di dalam tanah (proses Frasch).

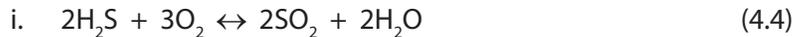
Dasar pengambilan sulfur menurut proses ini adalah pencairan S di bawah tanah/laut dengan air panas, lalu memompanya ke atas permukaan bumi. Untuk maksud ini digunakan 3 pipa konsentris. Air panas dipompakan ke dalam batuan S melalui bagian pipa paling luar, sehingga S akan meleleh. Lelehan S akan membenuk suspensi dengan air dan masuk ke bagian pipa antara pipa paling luar dan pipa bagian dalam. Sedangkan pada pipa bagian dalam diinjeksikan udara tekan untuk mendorong suspensi belerang dan air. Suspensi belerang dan air yang bercampur akan naik ke atas, untuk kemudian diolah lebih lanjut untuk dimurnikan.

- Pengambilan Sulfur Alamiah dari deposit gunung berapi  
Deposit S di gunung berapi dapat berupa batuan, lumpur sedimen atau lumpur sublimasi, Kadarnya tidak begitu tinggi (30-60%) dan jumlahnya tidak begitu banyak. Pengambilan Sulfur alamiah dari deposit gunung berapi didapat dalam bentuk lumpur. Untuk pemanfaatan sumber alam ini diperlukan peningkatan kadar S terlebih dahulu, antara lain dengan cara flotasi dan cara pemanasan. Dalam flotasi dilakukan penambahan air sehingga Belerang akan terapung dan dapat dipisahkan. Sedangkan dalam cara pemanasan

Belerang setelah ditambahkan air dan reagen reagen dipanaskan dalam autoklaf selama 1/2 3/4 jam pada tekanan 3 atm, sehingga partikel kecil Belerang terkumpul kemudian dilakukan pencucian dengan air untuk menghilangkan tanah, lalu dipanaskan kembali dalam autoklaf sehingga Belerang terpisah sebagai lapisan Belerang dengan kadar 80-90%.

- Pengambilan S dari gas buang

Belerang diperoleh dari flue gas dari pembakaran batubara atau pengilangan minyak bumi, yang tidak boleh dibuang ke udara karena dapat menimbulkan pencemaran. Gas-gas tersebut terlebih dahulu diabsorpsi dengan menggunakan etanolamin atau penyerap lain, kemudian dipanaskan kembali untuk mendapat mendapatkan gasnya kembali untuk diproses lebih lanjut. Reaksi utama yang digunakan:



- Pengambilan S dari batuan sulfida/sulfat

S dapat pula diambil sari batuan sulfida atau sulfat, seperti pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), calcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), covelite ( $\text{CuS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), Zn blende ( $\text{ZnS}$ ), gips ( $\text{CaSO}_4$ ), barire ( $\text{BaSO}_4$ ), anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ) dan lain lain.

Reaksi utama untuk pengolahan pyrite:



### 3.3 Teori Proses

Di dalam industri, dikenal 2 cara pembuatan asam sulfat yaitu proses kamar timbal dan proses kontak. Pembuatan asam sulfat dengan proses kamar timbal menggunakan katalisator gas  $\text{NO}_2$ . Reaksi yang terjadi dijalankan dalam reaktor yang dindingnya terbuat dari timbal. Proses ini merupakan cara lama dan sekarang jarang digunakan.

Dewasa ini pembuatan asam sulfat umumnya menggunakan proses kontak dengan katalisator Pt atau  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Secara garis besar proses pembuatan asam sulfat secara kontak dengan katalisator  $\text{V}_2\text{O}_5$  dan bahan baku belerang terdiri dari beberapa tahap yaitu:

- Pencairan belerang padat dan pemurnian belerang cair
- Pengeringan udara proses

- Pembakaran belerang cair dengan oksigen dari udara kering untuk menghasilkan gas  $\text{SO}_2$
- Pengubahan  $\text{SO}_2$  menjadi  $\text{SO}_3$  dengan bantuan katalisator
- Mereaksikan  $\text{SO}_3$  dengan  $\text{H}_2\text{O}$  menjadi asam sulfat dengan cara mengabsorpsi gas  $\text{SO}_3$  dengan menggunakan pengabsorpsi  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Reaksi (ii) merupakan reaksi bolak balik (reversibel) dan bersifat eksotermis (melepas panas). Konstanta kesetimbangan untuk reaksi tersebut dapat dihitung berdasarkan tekanan parsial masing masing gas yang dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{SO}_2}^{1/2}} \quad (4.11)$$

Dari harga  $K_p$  pada berbagai suhu dan terlihat bahwa konversi menurun dengan naiknya suhu sehingga diinginkan untuk melakukan reaksi pada suhu rendah. Pada suhu  $440^\circ\text{C}$  kondisi kesetimbangan sangat baik tetapi kecepatan reaksi pada kesetimbangan ini rendah. Kecepatan reaksi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  40 kali lebih cepat dibandingkan pada suhu  $400^\circ\text{C}$  dan pada suhu  $550^\circ\text{C}$  akan lebih cepat lagi. Karena reaksi balik (ke arah kiri) harus dihindari maka suhu yang dapat ditoleransi adalah  $550^\circ\text{C}$ . Prosedur yang digunakan pada pembuatan asam sulfat dengan proses kontak berusaha untuk mengambil kedua keuntungan tersebut (konversi reaksi yang tinggi dan laju reaksi yang cepat).

Hubungan antara konstanta kesetimbangan  $K_p$  dengan fraksi mol dan tekanan total untuk persamaan reaksi berikut:



adalah:

$$n_{\text{SO}_3}^2 = \frac{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}}{n_{\text{total}}} P \quad (4.13)$$

dimana:

$n$	=	jumlah mol tiap komponen
$n_{\text{total}}$	=	jumlah mol total
$P$	=	tekanan total

Dari rumus di atas terlihat bahwa kenaikan konsentrasi  $\text{SO}_2$  atau  $\text{O}_2$  akan meningkatkan pembentukan  $\text{SO}_3$  (hukum aksi massa). Kenaikan tekanan dapat menaikkan hasil  $\text{SO}_3$  tetapi pengaruh ini sangat kecil dan tidak ekonomis. Jumlah mol  $\text{SO}_3$  yang terbentuk pada kesetimbangan berbanding terbalik dengan jumlah mol total ( $n_{\text{total}}$ ). Hal ini berakibat jika campuran gas yang melalui Converter bertambah gas inertnya seperti gas  $\text{N}_2$  maka hasil  $\text{SO}_3$  akan menurun.

Pabrik asam sulfat menggunakan bahan baku belerang padat dengan kemurnian 99,0% berat dan kandungan karbon sekitar 0,2% berat, udara atmosfer, air, dan asam sulfat pekat. Proses yang digunakan adalah proses kontak dengan sistem single contact single absorber, Uraian secara lengkap adalah sebagai berikut:

### 3.3.1 Pencairan Belerang dan Pemurniannya

Belerang padat dicairkan dalam bak beton. Di dalam bak ini belerang padat dicairkan dengan *steam* yang mengalir di dalam koil pemanas. Suhu pencairan sekitar 135 °C.

Tujuan dari pencairan belerang ini adalah:

- Untuk memudahkan reaksi belerang dengan udara kering ke dalam Sulfur Burner.
- Untuk memurnikan belerang padat.
- Agar pemasukan belerang dalam Sulfur Burner lebih teratur.

Belerang cair kemudian dialirkan ke bak pengendapan awal sehingga terjadi pengendapan awal dari kotoran kotoran yang terikut dalam belerang padat. Dari sini Belerang cair dialirkan ke bak pengendapan yang dilengkapi *steam* untuk menjaga Belerang tetap dalam keadaan cair. Aliran Belerang dibiarkan tertahan selama beberapa waktu di bak pengendapan dengan tujuan agar kotoran belerang dapat mengendap seluruhnya sehingga didapat belerang cair

murni. Belerang cair yang telah dimurnikan di bak pengendapan dipompakan dengan ke Burner untuk proses pembakaran. Belerang cair tersebut dialirkan melalui pipa yang berjaket uap dan diisolasi untuk mempertahankan kondisi belerang agar tetap cair.

### 3.3.2 Pengeringan Udara Proses

Pengeringan udara proses ini berfungsi untuk menyerap air dalam udara dengan menggunakan  $H_2SO_4$  sehingga dihasilkan udara kering yang digunakan untuk pembakaran belerang. Udara dari atmosfer yang dikompresikan dengan kompresor masuk melalui Air Filter untuk menyaring kotoran yang terbawa udara. Udara masuk ke *Drying Tower* dari bagian bawah. Dari atas *Drying Tower* disemprotkan  $H_2SO_4$  dengan kadar 98,5% sehingga terjadi kontak antara udara dengan  $H_2SO_4$ . Asam sulfat yang digunakan sebagai penyerap diperoleh dari hasil pemekatan yang suhunya sudah diturunkan, sehingga proses penyerapan dapat berjalan dengan baik. *Drying Tower* terbuat dari plat baja yang dilapisi batu tahan asam dan diisi dengan packing, pada bagian atas yang terbuat dari bahan keramik. Bagian atas menara dilengkapi dengan *Demister* yang berfungsi untuk menangkap butir-butir larutan asam sulfat yang terikut dalam aliran udara.

Udara yang keluar dari *Drying Tower* tersebut sebagian dialirkan ke *Sulfur Burner* dan sebagian lagi dialirkan ke *Converter*, untuk direaksikan dengan gas  $SO_2$ . Udara kering yang mengalir ke *Sulfur Burner* sebagian dipanaskan dengan gas yang keluar dari *Converter*. Kemudian udara kering dan panas tersebut diatur temperaturnya dengan menambah atau mengurangi udara kering *by pass*. Di dalam *Sulfur Burner* udara kering dan panas tersebut akan membakar belerang cair.

### 3.3.3 Pembakaran Belerang Cair dengan Udara Kering.

Reaksi belerang menjadi  $SO_2$  oleh  $O_2$  adalah reaksi yang sangat mudah terjadi dan konversinya mencapai 100 %. Jumlah oksigen yang dipakai adalah 8-10 % berlebihan.

Persamaan reaksinya:



Karena reaksinya eksotermis, maka diperlukan adanya pendinginan. Dalam pembakaran ini tidak digunakan  $O_2$  murni. Tetapi dengan udara kering. Karena

udara kering mengandung  $N_2$  yang diharapkan dapat berfungsi sebagai penyerap panas gas  $SO_2$  tersebut. Selain itu pemakaian udara kering karena titik leleh belerang di atas titik didih air.

Gas hasil pembakaran yaitu  $SO_2$ ,  $O_2$ , dan  $N_2$  dari *Sulfur Burner* sebagian dimanfaatkan panasnya untuk menghasilkan *steam* dan sebagian lagi di *by pass* untuk mengatur temperatur gas sebelum masuk *Converter*. Sebelum masuk *Converter* campuran gas masuk *Gas Filter* yang berfungsi sebagai penyaring debu dan kotoran lain yang terbawa gas  $SO_2$  agar katalis dalam *Converter* tidak cepat jenuh dengan kotoran. *Gas Filter* tersebut juga diisi dengan katalis  $V_2O_5$ , sehingga pada *Gas Filter* telah terjadi reaksi pembentukan  $SO_3$ .

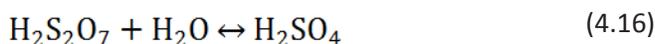
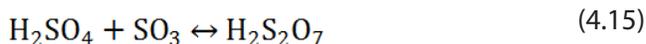
Gas yang keluar dari *Gas Filter* yang bersuhu sekitar didinginkan di dalam *Cooler*. Sebagai media pendingin digunakan udara atmosfer yang ditekan dengan kompresor. Gas yang keluar dari *Cooler* dialirkan ke *Converter* untuk menyempurnakan reaksi  $SO_2$  menjadi  $SO_3$ .

### **3.3.4 Perubahan $SO_2$ menjadi $SO_3$ dengan bantuan Katalis di dalam Converter**

Katalis yang digunakan untuk mengkonversi  $SO_2$  menjadi  $SO_3$  adalah Vanadium Pentaoksida ( $V_2O_5$ ). Komponen lainnya adalah  $Na_2SO_4$  digunakan untuk mengurangi titik leleh silica gel atau zeolit digunakan untuk memperluas permukaan kontak. Katalis ini berbentuk silinder ring. Katalis ini dapat beroperasi secara aktif pada temperatur 420-600 °C. Tekanan operasi di *Converter* adalah 1820 mmH<sub>2</sub>O. Reaktor yang digunakan untuk mengkonversi  $SO_2$  menjadi  $SO_3$  adalah *Converter*. *Converter* terdiri dari 4 *bed* dan di setiap *bed* terdapat katalis dengan berat tertentu. Karena katalis ini memiliki ketahanan pada suhu tertentu dan reaksi yang terjadi bersifat eksotermis, maka setiap keluar dari sesuatu *bed* gas harus didinginkan dahulu sebelum masuk *bed* berikutnya. Pengaturan suhu dilakukan dengan cara memperbesar aliran udara masuk ke *Cooler* dan memperkecil aliran gas masuk ke *Cooler* jika gas keluar *Cooler* terlalu tinggi dan dengan cara sebaliknya jika suhu gas keluar *Cooler* terlalu rendah. Di samping itu pendinginan dilakukan dengan cara menambahkan udara kering ke dalam aliran gas. Kemudian gas tersebut didinginkan menggunakan pendingin air yang merupakan bahan baku pembuatan *steam*. Gas keluar dari pendingin kemudian dimasukkan ke menara penyerap (Absorber).

### 3.3.5 Penyerapan Gas SO<sub>3</sub> dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat

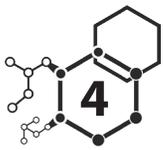
Asam sulfat yang digunakan untuk penyerapan dipilih asam sulfat yang berkadar 98,5 – 99,5%. Dalam hal ini tidak digunakan H<sub>2</sub>O sebagai penyerap karena panas pelarutan SO<sub>3</sub> dalam H<sub>2</sub>O lebih tinggi sehingga sebagian akan H<sub>2</sub>O teruapkan dan membawa molekul H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> serta menimbulkan kabut yang sulit dipisahkan. Sehingga dengan demikian tidak dapat sempurna diabsorpsi. Reaksi yang terjadi:



Gas masuk menara penyerap (*Absorber*) dari dasar dan dikontakkan dengan asam sulfat yang dialirkan dari atas menara. Gas SO<sub>3</sub> yang terdapat dalam campuran gas akan diserap oleh asam sulfat pekat dan gas yang tidak terserap dialirkan ke *mist eliminator* untuk menangkap gas SO<sub>3</sub> yang tersisa sebelum dibuang ke udara melalui *stack*. Hal ini dilakukan agar jumlah gas SO<sub>3</sub> yang terdapat dalam gas buang sekecil mungkin. Untuk memperbesar efisiensi penyerapan operasi dilakukan pada temperatur rendah. Pada bagian atas menara penyerap diberi demister yang berfungsi untuk menangkap butir-butir larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yang terikut dalam aliran gas.

Hasil penyerapan gas SO<sub>3</sub> oleh asam sulfat di dalam menara penyerap (*Absorber*) berupa asam sulfat pekat dengan kadar 98,5 – 99,5 % yang merupakan hasil bawah dari *Absorber* dan mempunyai konsentrasi yang tinggi (hampir murni). Hasil penyerapan ditampung di tangki. Untuk mempertahankan konsentrasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> di tangki pada konsentrasi 98,5 – 99,5% ditambahkan air *make up* yang berasal dari tangki dan dialirkan dengan menggunakan pompa. Asam sulfat pekat dalam tangki ini sebagian dialirkan ke *Drying Tower*, menara penyerap (*Absorber*) dan tangki penyimpan produk dengan pompa. Tetapi suhu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tersebut perlu diturunkan terlebih dahulu dengan pendingin.

Asam sulfat yang telah digunakan untuk mengeringkan udara di *drying tower* akan mengalami sedikit pengenceran dan dimasukkan ke tangki. Kadar asam sulfat di tangki dimonitor dengan *conductivity recorder*. Sedangkan jumlah air yang ditambahkan diatur dengan menggunakan alat kontrol. Pendinginan asam sulfat ini dibuat terpisah supaya suhu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yang masuk menara *Drying Tower* dan menara penyerap (*Absorber*) masing-masing dapat diatur. Sebagai pendingin digunakan air pendingin dari utilitas.



# 4 Industri Amoniak

## 4.1 Pendahuluan

Nitrogen yang berasal dari udara merupakan komponen utama dalam pembuatan pupuk dan telah banyak membantu intensifikasi produksi bahan makanan di seluruh dunia. Sebelum adanya proses fiksasi nitrogen secara sintetik, sumber utama nitrogen untuk keperluan pertanian hanyalah bahan limbah dan kotoran hewan, hasil hasil dekomposisi bahan bahan tersebut serta amonium sulfat yang didapatkan dari hasil samping pembuatan kokas dari batu bara. Bahan bahan ini tidak mudah ditangani dan jumlahnya pun tidak cukup banyak untuk dapat memenuhi semua kebutuhan yang diperlukan.

Perkembangan pengikatan (fiksasi) Nitrogen dari udara:

- Priestley dan Cavendish melewati percikan bunga api listrik di dalam udara dan mendapatkan nitrat setelah melarutkan oksida yang terbentuk dari reaksi itu di dalam alkali. Tetapi pengembangan proses ini secara komersial ternyata tidak mudah karena memakan energi listrik banyak sekali dan efisiensinya sangat rendah.
- Nitrogen pernah difiksasi (diikatkan dari udara) sebagai kalsium sianida, tetapi proses ini ternyata terlalu mahal, kecuali untuk menghasilkan bahan kimia yang mengandung konfigurasi sianamida. Proses proses lain, seperti pengolahan termal atas campuran oksida nitrogen (NO<sub>x</sub>), pembentukan sianida, pembentukan aluminium nitrida, dan dekomposisi menjadi amonia, dan sebagainya, ternyata tidak menunjukkan harapan untuk dapat dikembangkan secara positif walaupun proses ini secara teknis telah terbukti dapat dilaksanakan.
- Haber dan Nernst melakukan pengkajian yang teliti mengenai keseimbangan antara nitrogen dan hidrogen di bawah tekanan sehingga membentuk amonia. Dari pengkajian itu, mereka berhasil menemukan beberapa katalis yang cocok. Tetapi, pada masa tersebut peralatan tekanan tinggi belum ada, sehingga mereka harus menciptakannya sendiri untuk dapat melakukan penelitian itu.

- Haber dan Bosch juga mengusahakan proses yang dapat diterapkan untuk menghasilkan hidrogen dan nitrogen murni. Cara yang nyata yaitu elektrolisis air untuk membuat hidrogen dan distilasi udara cair untuk membuat nitrogen ternyata terlalu mahal, sehingga mereka terpaksa menciptakan proses lain yang lebih murah. Usaha bersama mereka telah berhasil menciptakan proses sintesis amonia pada tekanan tinggi di tahun 1913. Proses ini sangat banyak menggunakan energi, sehingga banyak mengalami modifikasi akhir akhir ini. Dengan demikian, tingkat kenaikan harganya tidak sampai setinggi tingkat kenaikan harga energi pada umumnya. Perbaikan perbaikan besar masih terus berlangsung dengan amat cepatnya.

## 4.2 Produk Turunan Senyawa Nitrogen

### 4.2.1 Amoniak ( $\text{NH}_3$ )

Amonia adalah yang terpenting di antara bahan yang mengandung nitrogen. Sebagian besar amonia dibuat secara sintetis, tetapi ada juga yang masih diperoleh sebagai hasil sampingan pembuatan bahan lain.  $\text{NaNO}_3$  masih saja ditambang dan merupakan salah satu sumber utama nitrogen terikat. Amonia adalah suatu bahan baku utama yang digunakan dalam industri dan pertanian. Amonia merupakan bahan dasar bagi pembuatan hampir semua jenis produk yang mengandung nitrogen. Untuk pembuatan asam nitrat digunakan 20 persen, pembuatan urea 20 persen, dan amonium fosfat 15 persen. Penggunaannya meliputi 80 persen untuk pupuk, 20 persen dalam plastik, dan 5 persen dalam bahan eksplosif militer dan komersial. Amonia kualitas komersial meliputi  $\text{NH}_3$  cair murni dan larutan dalam air, yang biasanya menggunakan konsentrasi standar 28%  $\text{NH}_3$ . Gas amonia ada yang digunakan langsung sebagai pupuk, juga dalam perlakuan panas, pembuatan pulp kertas, pembuatan asam nitrat dan garam nitrat, pembuatan ester asam nitrat dan senyawa nitro, berbagai jenis bahan peledak, dan sebagai bahan refrigeran. Dari gas itu dapat dibuat urea, hidrosilamina dan hidrazina.

### 4.2.2 Amonium Nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )

Amonium nitrat merupakan suatu pupuk nitrogen yang sangat penting karena kandungan nitrogennya tinggi (33%), Amonium nitrat masih banyak dipakai sebagai komponen penting dalam bahan peledak komersial dan militer.

Amonium nitrat termasuk bahan peledak yang diizinkan (*permissible*), artinya, boleh dipakai di dalam tambang batu bara, di mana terdapat banyak gas yang mudah terbakar. Salah satu bahan peledak konvensional yang banyak dipakai untuk keperluan militer adalah Amatol, yang merupakan campuran antara TNT dan amonium nitrat butiran. Pada waktu bahan peledak itu terdekomposisi, amonium nitrat terurai dengan hebatnya menjadi nitrogen dalam bentuk unsur.

Reaksi pembuatan:



### 4.2.3 Amonium Sulfat [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ]

Digunakan untuk pupuk nitrogen.

Reaksi pembuatan:



### 4.2.4 Urea

Urea merupakan pupuk nitrogen yang paling mudah dipakai. Zat ini mengandung nitrogen paling tinggi (46%) di antara semua pupuk padat. Urea mudah dibuat menjadi pril atau granul (butiran) dan mudah diangkut dalam bentuk curah maupun dalam kantong dan tidak mengandung bahaya ledakan. Zat ini mudah larut di dalam air dan tidak mempunyai residu garam sesudah dipakai untuk tanaman. Di samping penggunaannya sebagai pupuk, urea juga digunakan sebagai tambahan makanan protein untuk hewan pemamah biak dalam produksi melamin, sebagai perawis dalam pembuatan resin, plastik, adhesif, bahan pelapis, bahan anti ciut untuk tekstil, dan resin perpindahan ion. Bahan ini merupakan bahan antara dalam pembuatan amonium sulfamat, asam sulfanat dan ftalosianina.

Pembuatan Urea melibatkan dua reaksi.

- Pembentukan amonium karbamat melalui reaksi karbon dioksida dan amonia:



- Dekomposisi amonium karbamat:

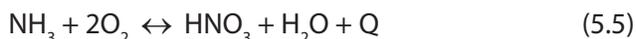


### 4.2.5 Asam Nitrat ( $\text{HNO}_3$ )

Asam nitrat terutama digunakan untuk pembuatan amonium nitrat. Banyak

pula yang digunakan untuk membuat nitrat organik dan nitrat anorganik lain, serta berbagai senyawa nitro organik. Penggunaan secara langsung antara lain, untuk ukir foto, cuci asam dan pasivasi logam, dan pemisahan antara emas dan perak. Nitrat organik (nitrogliserin, glikol nitrat, selulosa nitrat) dan senyawa senyawa nitro (TNT, RDX, asam pikrat), semuanya membutuhkan asam nitrat untuk sintesisnya.

Reaksi pembuatan:



#### 4.2.6 Natrium Nitrat ( $\text{NaNO}_3$ )

Natrium nitrat digunakan sebagai pupuk dan juga di industri sebagai fluks, kembang api, cuci asam, campuran untuk perlakuan panas dan aditif hambatan. Endapan alamiah terdapat di dataran tinggi di Chile

#### 4.2.7 Kalium Nitrat ( $\text{KNO}_3$ )

Kalium nitrat dibuat dengan dua cara:

- melalui reaksi antara asam nitrat dan kalium klorida dengan menghasilkan klor sebagai hasil sampingan, dan
- melalui reaksi antara natrium nitrat dengan kalium klorida, lalu mengkristalisasikan garam hasilnya.

Zat ini sangat baik untuk pupuk, dan mengandung dua komponen pupuk yang berguna: 13% N dan 44%  $\text{K}_2\text{O}$ . Penggunaan lainnya meliputi bahan peledak, keramik, dan garam untuk perlakuan panas.

### 4.3 Proses Pembuatan Amoniak ( $\text{NH}_3$ )

Proses sintesa amoniak menggunakan proses Kellogg dengan hasil samping  $\text{CO}_2$  untuk proses pembuatan urea. Proses ini mempunyai ciri khas yaitu unit proses integral dan memiliki unit pembangkit *steam* sendiri. Bahan baku yang dipergunakan pada bagian ini adalah gas alam, udara dan uap air. Pada dasarnya proses ini dibagi menjadi beberapa tahapan tahapan yaitu:

- Pengolahan Bahan Baku (*Feed Treating*)
- Pembuatan Gas Sintesa (*Reforming*)
- Pemurnian Gas Sintesa (*Purification*)
- Sintesa Amoniak

### 4.3.1 Pengolahan Bahan Baku (Feed Treating)

Gas alam merupakan bahan baku pembuatan amoniak masih mengandung kotoran-kotoran yang berbentuk debu, senyawa sulfur, uap air, hidrokarbon berat dan senyawa oksid seperti CO dan CO<sub>2</sub>. Adapun komposisi gas alam yang digunakan adalah: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, i - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, i - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n - C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, hidrokarbon dengan rantai lebih panjang, senyawa belerang, senyawa oksigen, senyawa nitrogen, dan komponen pengotor. Komponen pengotor antara lain: logam, debu, dan butir-butiran air. Selain gas alam bahan baku yang digunakan pada pabrik amoniak adalah udara yang mempunyai komposisi 79 % N<sub>2</sub>, dan 21 % O<sub>2</sub> dan air yang berupa *steam* (uap air, H<sub>2</sub>O).

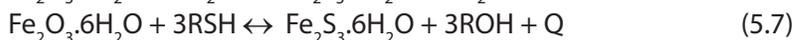
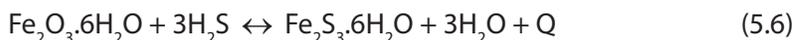
Komponen-komponen dari gas alam yang dipakai untuk sintesis amoniak adalah senyawa hidrokarbon ringan, sedangkan hidrokarbon berat, senyawa yang lain dan komponen pengotor harus dihilangkan agar tidak mengganggu proses Penghilangan komponen-komponen yang tidak diinginkan tersebut dilakukan pada unit pengolahan bahan baku (*feed treating*). Unit pengolahan bahan baku ini terdiri atas:

- Filtrasi dan Desulfurisasi
- Dehidrasi Gas
- Pemisahan Hidrokarbon Berat
- Pemisahan CO<sub>2</sub>
- Desulfurisasi

#### Filtrasi dan Desulfurisasi

Gas alam yang dikirim dari lapangan gas alam mula-mula dipisahkan dari butiran-butiran air dan padatan yang tersuspensi di dalam Separator yang dilengkapi dengan filter yang menggunakan kawat atau kasa untuk menyaring kotoran padatan. Alat ini dipasang alat penunjuk *pressure drop* untuk mengetahui kapan filter dibersihkan. Gas alam ini kemudian dipisah menjadi dua bagian: yaitu ke sistem bahan bakar pabrik (*fuel gas*) dan ke sistem untuk proses sebagai bahan baku pembuatan gas sintesis (*feed gas*). *Feed gas* ini harus dihilangkan dari butiran-butiran air dan padatan karena jika masih mengandung butiran-butiran air dan padatan akan dapat menyumbat pori-pori katalis sponge iron pada Desulfurisasi. Kemudian *feed gas* dilewatkan melalui Desulfurizer Sponge Iron yang terdiri dari butir-butir halus oksida yang beralkali total/serbuk kayu. Unit ini dimaksudkan untuk pembersihan

awal feed gas dari senyawa belerang yang dapat merusak katalis di reformer dan menyebabkan terjadinya korosifitas pada reaktor dan kompresor. Reaksi dalam Desulfurizer *Sponge Iron* ini harus dalam suasana basa dan lembab oleh karenanya diinjeksikan sedikit air dan larutan soda api (NaOH) untuk mengatur pH dan kelembaban agar reaksi berlangsung lebih sempurna. Reaksi yang terjadi pada adalah:



### Dehidrasi Gas

Gas yang keluar dari Desulfurizer *Sponge Iron* jenuh oleh uap air hasil reaksi . Uap air harus dihilangkan terlebih dahulu karena pada proses selanjutnya yaitu pada saat pemisahan senyawa hidrokarbon berat (*heavy hydrocarbon*) feed gas akan didinginkan sampai temperatur di bawah 0 °C. Sehingga uap air yang terkondensasi akan membentuk hidrat padat dan akan menyebabkan penyumbatan pada chiller, pipa dan valve. Dehidrasi gas dilakukan pada Menara penyerap (absorber) dengan menggunakan larutan Tri Etilene Glikol (TEG) sebagai penyerap. Gas diumpankan pada bagian bawah absorber dan umpan segar TEG dialirkan berlawanan arah masuk melalui tray teratas. Uap air yang ada pada feed gas kemudian akan terserap ke dalam cairan TEG, sedangkan komponen lain dari feed gas tetap dalam keadaan gas tidak terserap larutan TEG. Larutan TEG yang mengandung uap air kemudian kemudian diregenerasi untuk melepaskan uap air dari larutan TEG, yaitu dengan melakukan pemanasan, yang akan menguapkan air yang terdapat pada larutan TEG. Lautan TEG yang telah dilakukan pemanasan tadi kemudian diturunkan dew pointnya untuk mendapatkan TEG dengan konsentrasi tinggi. Larutan TEG tersebut kemudian dapat kembali digunakan sebagai penyerap dalam Absorber. Sedangkan *feed gas* yang telah berkurang kadar uap airnya keluar dari bagian atas Absorber, yang kemudian dilakukan perlakuan lain.

### Pemisahan Hidrokarbon Berat

Hidrokarbon berat (*heavy hydrocarbon*) dipisahkan dari feed gas karena pada suhu tinggi dapat menimbulkan pengarang (scale) pada peralatan proses dan menutup pori pori katalis pada unit sintesa. Pemisahan dilakukan dengan melakukan pengembunan (pengubahan fase dai gas menjadi cair) komponen hidrokarbon berat dengan menggunakan alat penukar panas. Hidrokarbon berat akan mengembun terlebih dahulu karena mempunyai titik didih yang lebih tinggi dibandingkan dengan komponen hidrokarbon ringan (*light*

*hydrocarbon*). Untuk memisahkan campuran gas – cairan yang terbentuk, maka aliran campuran feed gas dimasukkan ke dalam Separator untuk pemisahan fase gas dan cairan. Cairan yang terpisah kemudian dikirim ke *fuel gas system* sedangkan gas dialirkan untuk dilakukan pemisahan CO<sub>2</sub>.

### **Pemisahan CO<sub>2</sub>**

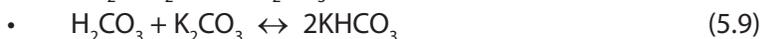
Karbondioksida (CO<sub>2</sub>) dalam feed gas dapat meracuni katalisator Cobalt Molybdenum dan membentuk metana (CH<sub>4</sub>) pada suhu tinggi. Oleh karenanya kadar CO<sub>2</sub> maksimal yang keluar dari unit pemisahan CO<sub>2</sub> adalah 0,5 % (dry basis). Senyawa tersebut dipisahkan dengan cara mengontakkan gas dengan larutan Benfield secara *counter current* dalam Menara penyerap (absorber) yang dilengkapi dengan bahan isian (*packing*).

Larutan Benfield merupakan larutan Potassium Karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 28,5% ditambah dengan zat zat aditif sebagai berikut:

- DEA (Diethanol Amine) 3 % yang berfungsi untuk mempercepat penyerapan
- V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Vanadium Pentoksida ) 5 % untuk mencegah korosi
- Anti foam agent untuk mencegah terjadi pembusaan

Feed gas yang bebas air dan bebas hidrokarbon berat dipanaskan terlebih dahulu pada alat penukar panas dan masuk dari bawah Absorber. Feed gas secara berlawanan arah kontak dengan larutan Benfield yang mengalir dari bagian atas. Gas CO<sub>2</sub> yang ada di feed gas yang terserap oleh larutan Benfield terkumpul di bawah absorber sebagai rich benfield.

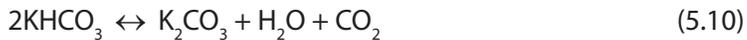
Reaksi yang terjadi dalam proses absorpsi adalah



Prinsip pada kondisi operasi absorpsi adalah tekanan tinggi dan temperatur rendah.

Feed gas yang bebas CO<sub>2</sub> keluar dari bagian atas absorber. Larutan benfield yang menyerap CO<sub>2</sub> dipisahkan dan dialirkan ke regenerator untuk dimurnikan larutan Benfieldnya. Rich benfield selanjutnya dialirkan ke bagian atas Regenerator untuk diuraikan lagi menjadi Lean Benfield, air dan CO<sub>2</sub>. Penurunan tekanan di dalam Regenerator bagian atas menyebabkan sebagian CO<sub>2</sub> terlepas. Larutan Benfield yang telah dimurnikan kemudian dipompa kembali dari bagian bawah Regenerator ke puncak absorber.

Reaksi yang terjadi di Regenerator adalah:

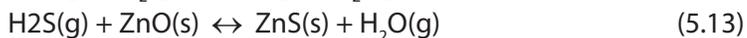
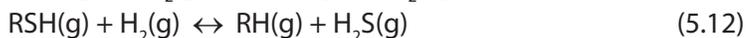
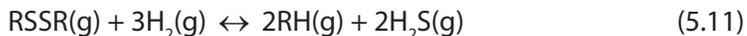


Uap air dan  $\text{CO}_2$  dari hasil pemanasan larutan benfield keluar dari bagian atas Regenerator. Sebagian  $\text{CO}_2$  didinginkan untuk kemudian dikirim ke pabrik urea, sisanya dibuang ke atmosfer.

### Desulfurisasi

Feed gas dari absorber masih mengandung persenyawaan belerang organik, maka senyawa ini harus dihilangkan dengan jalan mengubahnya menjadi ( $\text{H}_2\text{S}$ ) di Desulfurizer. Aliran feed gas diinjeksi dengan hydrogen rich gas dan masuk ke alat penukar panas untuk dinaikkan suhunya. Campuran gas yang sudah dinaikkan suhunya dimasukkan ke Desulfurizer, dan mengalir ke bawah melalui lapisan katalis yang berisi CoMo (Cobalt Molybdenum) dibagian atas dan Zinc Oxide ( $\text{ZnO}$ ) di bagian bawah, dimana sulfur diubah dan dipisahkan dan campuran gas.

Reaksi yang terjadi adalah



Gas yang keluar sedikit sekali mengandung senyawa belerang dan akan jenuh dengan uap air. Batas maksimal kandungan belerang adalah 0,5 bpj. Kandungan belerang keluar desulfurizer akan semakin tinggi jika katalis telah sebagian besar menjadi  $\text{ZnS}$  dan temperatur masuk Desulfurizer terlalu rendah. Kemudian gas masuk ke unit reforming.

### 4.3.2 Pembuatan Gas Sintesa (Reforming)

Tujuan dari tahap *reforming* adalah untuk menghasilkan gas sintesa ( $\text{N}_2$  dan  $\text{H}_2$ ) sebagai bahan baku pembuatan amoniak dan  $\text{CO}_2$  sebagai produk samping. Unit *reforming* terdiri dari:

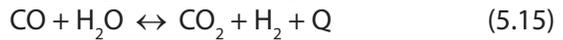
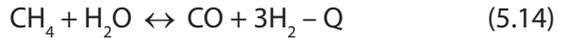
- *Primary Reformer*
- *Secondary Reformer*
- *Shift Converter*

#### **Primary Reformer**

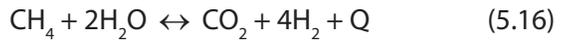
*Feed gas* yang berupa gas alam dan unit pengolahan bahan baku (*feed treating*) masuk ke *primary reformer*. *Feed gas* mula mula masuk ke *Convection section* pada *Primary Reformer*, selanjutnya masuk ke bagian atas *Radiant Section*.

Reaksi pembentukan gas H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, dan CO<sub>2</sub> dilakukan dengan mengontakkan *steam* (uap air) dengan *feed gas* di dalam *tube-tube* yang berisi katalis nikel (Ni) dengan penyangga Alumina. Karena reaksi ini membutuhkan panas atau endotermis, *tube tube* diberi panas dari luar *tube* oleh *burner burner*.

Reaksi yang terjadi adalah:



Reaksi totalnya adalah:



Akan tetapi gas karbon monoksida (CO) yang terjadi pada reaksi pertama masih terdapat dalam jumlah yang cukup banyak dalam gas yang keluar dari *Primary Reformer*. Reaksi disempurnakan lebih lanjut pada *Secondary Reformer*.

Dalam operasi ini, temperatur dijaga cukup tinggi sekitar agar reaksi endotermis tersebut akan selalu bergeser ke kanan. Reaksi kurang baik pada suhu tinggi karena akan bergeser ke kiri. Agar reaksi bergeser ke kanan rasio steam terhadap karbon dinaikkan tetapi pemakaian steam dan bahan bakar akan naik. Rasio operasi yang cukup ekonomis adalah 3,2: 1. Rasio steam terhadap karbon ini dibatasi agar dapat diperoleh hasil yang diinginkan dan menghindari kerusakan katalis yang terlalu cepat.

Gas hasil pembakaran (*flue gas*) pada *Primary Reformer* digunakan untuk:

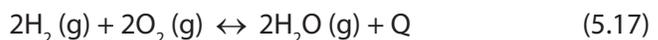
- Memanaskan campuran umpan *feed gas* masuk *Primary Reformer*.
- Memanaskan udara yang masuk ke *Secondary Reformer*.
- Menghasilkan *steam*.

### **Secondary Reformer**

Gas dari *Primary Reformer* masuk ke *Secondary Reformer* dan dicampur dengan *steam* dan udara. Tugas dari *Secondary Reformer* adalah:

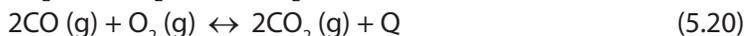
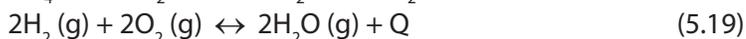
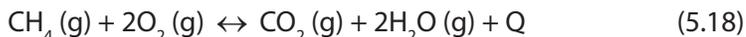
- menyempurnakan reaksi yang terjadi di *Primary Reformer*.
- untuk mendapatkan nitrogen bebas dari penambahan udara yang diperlukan dalam pembuatan gas sintesis.

Oksidasi gas hidrogen melalui reaksi:



Memperkecil CH<sub>4</sub> keluar *Secondary Reformer* dengan jalan merekasikan CH<sub>4</sub> dengan *steam* yang terbentuk.

Gas hasil reforming pada *Primary Reformer* memasuki *Secondary Reformer* dengan aliran ke bawah melewati *diffusering* yang berfungsi untuk mencampur gas dengan udara dan masuk zona pembakaran. Di dalam zona pembakaran reaksi pembakaran dapat berlangsung cepat dan distribusi panas merata di seluruh permukaan katalis (Chrom dan Nickel). Pada zona pembakaran, udara akan mengoksidasi H<sub>2</sub> dari *feed gas* menjadi H<sub>2</sub>O. Reaksi yang terjadi pada daerah pembakaran adalah:



Panas yang dihasilkan dipakai untuk menyempurnakan reaksi *reforming*. Temperatur gas sintesa yang keluar dari *Secondary Reformer* masih tinggi maka dimanfaatkan untuk memanaskan air untuk menghasilkan *steam*. Hampir seluruh *feed gas* bereaksi dan kadar metan dalam gas sintesis diharapkan kurang dari 0,5% (*dry basis*).

Jumlah udara yang masuk ke *Secondary Reformer* diatur agar dihasilkan gas sintesa yang mengandung H<sub>2</sub> dan N<sub>2</sub> dengan perbandingan 3: 1 yang diperlukan untuk pembuatan amoniak di *Ammonia Converter*.

### **Shift Converter**

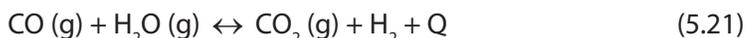
Gas sintesa yang keluar dari *Secondary Reformer* mengandung sejumlah karbon monoksida (CO). Pada *Shift Converter* akan terjadi konversi CO menjadi CO<sub>2</sub> dan pembentukan H<sub>2</sub>. CO diubah agar dapat terjadi penyerapan CO<sub>2</sub> oleh larutan Benfield dan dapat meringankan beban metanator. Reaksi *shift* bersifat eksotermis dan kondisi operasinya disesuaikan dengan katalis yang digunakan.

*Shift Converter* terdiri dari dua bagian:

- *High Temperatur Shift Converter*
- *Low Temperatur Shift Converter*

### **High Temperatur Shift Converter**

Gas sintesa dan *steam* mengalir melalui *Shift Converter* yang menggunakan katalis dalam *promoted iron oxide*. CO yang masuk dioksidasi sebagian oleh *steam* menurut reaksi:

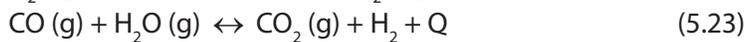
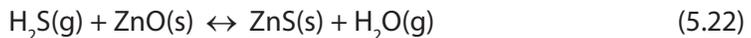


Pada temperatur tinggi di *High Temperatur Shift Converter*, reaksi akan

berlangsung cepat namun konversi akan rendah. Variabel operasi yang menentukan adalah temperatur dan perbandingan *steam* terhadap gas. Perbandingan *steam* terhadap gas 3,2 : 1 cukup optimal. Jika reaksi mendekati setimbang, penurunan suhu akan menaikkan konversi.

### Low Temperatur Shift Converter

Gas keluar dari *High Temperatur Shift Converter* kemudian didinginkan sebelum masuk *Low Temperatur Shift Converter*. *Low Temperatur Shift Converter* temperatur dijaga agar tidak beroperasi pada suhu mendekati *dew point* dari campuran *steam* dan gas. Bagian atas alat ini terdiri dari lapisan ZnO. Maksudnya agar belerang yang keluar dari *High Temperatur Shift Converter* dalam bentuk Hidrogen Sulfida ( $H_2S$ ) yang dapat meracuni katalis *Low Temperatur Shift Converter* dapat terserap. Pada bagian bawah *Low Temperatur Shift Converter* katalis yang dipakai adalah CuO. Reaksi di *Low Temperatur Shift Converter* berjalan lambat dengan konversi yang tinggi. Reaksi yang terjadi di *Low Temperatur Shift Converter* adalah:



### 4.3.3 Pemurnian Gas Sintesa (Purification)

Gas  $CO_2$  yang masih terdapat dalam gas hasil dari unit reforming merupakan racun katalis pada *Ammonia Converter*. Pemurnian gas sintesa meliputi penyerapan  $CO_2$  ( $CO_2$  removal) dan proses metanasi yang bertujuan mengubah CO dan  $CO_2$  menjadi metana ( $CH_4$ ) yang akan bersifat *inert*.

#### Penyerapan $CO_2$

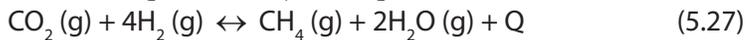
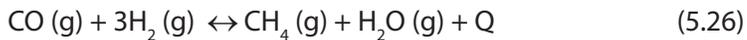
Gas  $CO_2$  dipisahkan dengan cara penyerapan (absorpsi) menggunakan larutan Benfield (larutan Kalium Karbonat) sebagai absorben yang dialirkan secara *counter current* pada menara penyerap (*absorber*). Gas yang keluar dan *Shift Converter* masuk pada bagian bawah absorber mengalir ke atas melalui empat buah tumpukan bahan isian (*packed bed*) yang merupakan wadah kontak antara larutan Benfield dan gas. Larutan benfield dimasukkan ke dalam absorber pada bagian atas absorber dan bagian tengah absorber. Pada bagian atas absorber Larutan Benfield yang sempurna diregenerasi dan dipakai untuk memisahkan sebagian besar  $CO_2$ . Pada bagian tengah absorber dimasukkan larutan semi lean Benfield. Larutan *lean* dan *semi lean* Benfield mengalir dari atas ke bawah berkontak dengan gas dan menyerap  $CO_2$ . Reaksi yang terjadi adalah



Larutan yang kaya dengan  $\text{CO}_2$  keluar dari dasar absorber disebut *rich* benfield. Larutan ini dimasukkan ke *Stripper*. Dengan penurunan tekanan pada suhu tinggi di *Stripper* gas  $\text{CO}_2$  yang terikat dalam larutan akan terlepas dan keluar melalui bagian atas *Stripper*. Gas tersebut selanjutnya didinginkan dialat penukar panas dan dipisahkan di Separator untuk dikirim ke *Urea Plant*. Di bagian tengah *Stripper* larutan diambil sebagai semi lean benfield dan dikirim ke bed kedua pada absorber. Di bagian bawah *lean* benfield didinginkan dan dipompakan ke absorber pada bed paling atas. Gas yang bebas  $\text{CO}_2$  keluar dari bagian atas absorber dan kemudian diteruskan ke *Methanator*.

### Methanasi

Methanator bertugas mengubah CO dan  $\text{CO}_2$  menjadi  $\text{CH}_4$  yang bertindak sebagai inert dalam proses sintesis. Gas dari Unit penyerapan  $\text{CO}_2$  mula-mula dipanaskan masuk ke Methanator. Aliran gas ini melewati katalis Nickel dalam methanator dan terjadi reaksi:



Adanya  $\text{CO}_2$  di samping dapat meracuni katalis dan degradasi juga dapat menimbulkan kesulitan pada performance kompresor gas sintesis. Bila sisa  $\text{CO}_2$  dari *Methanator* cukup besar, maka akan menyebabkan deposit ammonium karbamat dan Ammonium Karbonat dalam kompresor sebagai hasil kontak dengan amoniak. Keadaan ini dapat menyebabkan korosi pada bagian dalam kompresor.

Aliran gas yang keluar dari *Methanator* kemudian didinginkan dalam alat penukar panas, di mana panas yang dilepaskan digunakan untuk memanaskan air untuk bahan baku pembuatan *steam*. Gas tersebut kemudian dikirim ke sistem produksi amoniak.

### 4.3.4 Sintesa Amoniak

Pembuatan amoniak dari gas sintesis dilakukan dalam beberapa tahap yaitu:

- Kompresi *synthesis feed gas* dan pemisahan air
- Sintesis feed gas menjadi amoniak
- Pemisahan amoniak cair dan pemurnian amoniak dengan sistem refrigerasi

### **Kompresi *Synthesis Feed Gas* dan Pemisahan Air**

*Synthesis Feed Gas* dinaikkan tekanannya dengan kompresor. Karena penekanan, maka *steam* yang terikut akan mengembun menjadi air. Air yang terembunkan tersebut kemudian dipisahkan dalam Separator.

### ***Sintesis Feed Gas* Menjadi Amonia**

Gas dari kompresor sudah mengandung amoniak . Hal ini akan mengganggu kesetimbangan di *Ammonia Converter*. Untuk itu amoniak dipisahkan dari campuran gas dengan jalan mendinginkan gas tersebut sampai amoniak mencair dan dipisahkan dalam *flash drum*. Gas yang masih tercampur dengan amoniak didinginkan dalam alat penukar panas. Amoniak yang mencair dipisahkan dari gas, amoniak cair mengalir ke tangki penampung sedangkan gas masuk ke *Ammonia Converter*.

Sebelum masuk ke *Ammonia Converter* gas dipanaskan dahulu, gas sintesa yang keluar menuju *Ammonia Converter* melalui bagian bawah. Katalis yang digunakan adalah *promoted iron*. *Ammonia Converter* terdiri atas empat tumpukan *bed* katalis. Tumpukan *bed* paling atas mempunyai volume yang paling kecil dari ketiga tumpukan *bed* yang lain, kemudian *bed* yang lain mempunyai volume yang lebih besar. Hal ini adalah untuk membatasi panas reaksi yang eksotermis di bagian atas, di mana reaksi akan berlangsung sangat cepat. *Ammonia Converter* juga dilengkapi dengan *intercooler* untuk menjaga suhu *Ammonia Converter* akibat panas reaksi tidak terlalu tinggi.

Reaksi sintesa yang dibantu oleh katalis dapat digambarkan oleh persamaan reaksi sebagai berikut:



Dibawah ini kondisi kondisi yang mempengaruhi reaksi:

- Tekanan  
Kenaikan tekanan akan menggeser kesetimbangan ke arah pembentukan amoniak. Tekanan operasi sintesis pada kenyataannya tidak secara langsung dapat dikontrol tapi tergantung pada kondisi operasi yang lain. Hal hal yang dapat menaikkan tekanan operasi adalah:
- menambah jumlah gas umpan
  - bertambahnya gas *inert*
  - naiknya kandungan amoniak pada inlet konverter

- perbandingan  $H_2$  dan  $N_2$  di atas 3 dan dibawah 2,5
  - adanya keracunan katalis
- Suhu
 

Karena reaksi eksotermis maka kenaikan suhu akan mengurangi persen kesetimbangan dan pada saat yang sama akan mempercepat reaksi. Pada kondisi yang jauh dari kesetimbangan kenaikan suhu akan menambah konversi dan untuk kondisi yang dekat kesetimbangan kenaikan suhu akan mengurangi kesetimbangan. Suhu ditumpukan katalis umumnya antara 360 – 520 °C dan suhu masuk minimum tiap tiap tumpukan adalah 360 – 380 °C. Temperatur masuk tumpukan katalis di bawah 360 °C akan menyebabkan reaksi sangat lambat dan kemungkinan berhenti bila ada kegagalan operasi.
- Perbandingan  $H_2$  dan  $N_2$ 

Secara stoikiometris 3 mol hidrogen ( $H_2$ ) akan bereaksi dengan 1 mol nitrogen ( $N_2$ ) membentuk 2 mol amoniak ( $NH_3$ ). Dengan keadaan ini maka perbandingan  $H_2$  dan  $N_2$  sebaiknya 3 : 1. Perbandingan yang jauh di atas maupun di bawah 3 : 1 menyebabkan kecepatan reaksi turun, suhu katalis cenderung turun dan tekanan akan naik.
- Rate sirkulasi
 

Dengan menambah rate sirkulasi berarti menaikkan produksi amoniak tetapi mempunyai efek terhadap variabel lain seperti tekanan akan bertambah, suhu katalis akan naik dan perbandingan  $H_2$  dan  $N_2$  kemungkinan berubah.
- Konsentrasi masuk *Ammonia Converter*

Kandungan amoniak di gas sintesis inlet *Ammonia Converter* penting diketahui untuk menjaga agar konversi di *Ammonia Converter* tetap stabil. Konsentrasi amonia yang rendah akan menghasilkan laju reaksi yang tinggi serta produksi yang besar. Konsentrasi tergantung pada saat pendinginan di sistem refrigerasi dan tekanan operasi.
- Gas *inert*

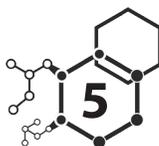
Gas *inert* di dalam gas sintesis berakibat berkurangnya kesetimbangan amonia karena berkurangnya tekanan parsial di dalam campuran atau sejumlah amonia yang sama berada pada volum gas yang lebih besar. Untuk menjaga agar kesetimbangan amonia tetap baik maka gas inert harus senantiasa dijaga serendah mungkin.



### **Pemisahan amonia cair dan pemurnian amonia dengan sistem refrigerasi**

Sistem refrigerasi amonia dimaksudkan untuk mengkondensasikan amonia hasil reaksi sintesa dan pemanfaatan kembali amonia dari gas yang dibuang. Sistem ini terdiri atas kompresor, kondenser, *chiller* untuk evaporasi dan *flash drum*. Sistem refrigerasi ini dilakukan dalam 4 (empat) tingkat untuk memperoleh hasil pemisahan yang optimal.





# 5 Industri Pupuk

## 5.1 Industri Pupuk Urea

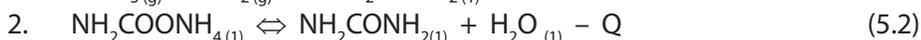
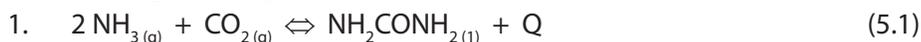
Proses sintesa urea mengalami sejarah yang cukup panjang. Urea disintesa pertama kali oleh Woehler pada tahun 1828 dengan mereaksikan ammonia dengan asam sianida. Setelah itu dikembangkan beberapa proses pembuatan urea dan zat lainnya. Secara komersial proses pembuatan urea ini dipelopori oleh Bassaraw yang mensintesa urea dengan cara mendehidrasikan ammonium karbamat.

Orang awam biasanya hanya mengetahui fungsi urea sebagai pupuk, namun di dalam industri kimia urea juga banyak digunakan sebagai bahan baku untuk urea formaldehyde, sedangkan resin sintesanya banyak dipakai dipabrik-pabrik perekat, busa, pernis dan moulding powders. Lebih dari 95 % produksi melamin dunia menggunakan urea sebagai bahan baku. Disamping itu, urea juga digunakan sebagai campuran makanan sapi dan hewan pemamah biak lainnya, dan juga sebagai bahan dasar pada industri farmasi, fermentasi serta bir. Dalam industri tekstil, urea dapat digunakan bersama dengan beberapa jenis resin untuk proses finishing.

Rumus molekul Urea adalah  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , dengan berat jenis  $1,335 \text{ kg/m}^3$  pada suhu  $20^\circ\text{C}$ , titik leleh  $132,6^\circ\text{C}$ , panas jenis  $126 \text{ J/mol}^\circ\text{C}$ , berat molekul  $60,056 \text{ gr/mol}$  dan bentuk fisiknya berupa prill, granular.

Proses sintesa urea yang berkembang dewasa ini berdasarkan reaksi antara Ammonia dengan  $\text{CO}_2$  pada suhu dan tekanan tinggi dalam reaktor kontinyu. Ammonia dan  $\text{CO}_2$  bereaksi membentuk ammonium karbamat yang kemudian didehidrasi menjadi urea dan  $\text{H}_2\text{O}$ .

Pembuatan urea secara komersial dari  $\text{NH}_3$  dan  $\text{CO}_2$  melalui 2 tahap reaksi kesetimbangan sebagai berikut :

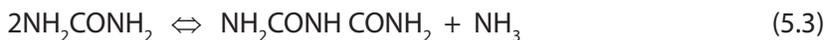


Reaksi tahap 1 sangat eksotermis dan berlangsung dengan cepat sehingga panas reaksi yang dihasilkan harus segera dihilangkan agar temperatur

campuran reaktan tidak naik, sedangkan panas yang diserap reaksi 2 masih lebih kecil. Secara praktis reaksi pembentukan urea hanya berlangsung dalam fasa cair (153 °C titik leleh ammonium karbamat) sedangkan fasa cair tersebut mengandung ammonium karbamat, amoniak, dan CO<sub>2</sub> terlarut yang mudah menguap, sehingga pada temperatur tinggi diperlukan tekanan tinggi agar fasa cair tetap dapat dijaga. Konversi karbamat menjadi urea berkisar antara 50 – 80%, yang tidak terkonversi kemudian dipisahkan dari urea.

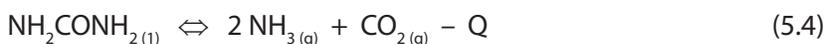
Larutan Karbamat adalah sangat korosif sehingga dibutuhkan bahan konstruksi reaktor yang khusus, misalnya stainless steel dengan pasifasi injeksi oksigen atau paduan khusus dengan Ti dan Cr. Sifat korosi ini bertambah bila temperatur lebih tinggi, sehingga pada proses komersil kondisi sintesa ini berlangsung pada 170 – 210 °C, tekanan 150 250 atm dan perbandingan NH<sub>3</sub> / CO<sub>2</sub> = 0,15 sampai 0,65, yang pada dasarnya merupakan kompromi antara tekanan yang wajar dan laju korosi yang dapat diterima dengan kecepatan reaksi dan derajat konversi yang memadai.

Selama sintesa urea terjadi pula reaksi samping pembentukan senyawa biuret yang tidak diinginkan karena merupakan racun bagi tanaman. Pembentukan senyawa ini menurut persamaan :

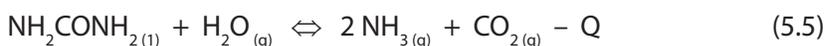


Konsentrasi senyawa ini harus dibawah 1% dalam hasil. Dalam persamaan diatas terlihat bahwa biuret dapat terbentuk bila kadar NH<sub>3</sub> rendah serta kontak dengan temperatur tinggi terjadi cukup lama.

Produksi sintesa terdiri atas urea, biuret, amonium. karbamat, air dan kelebihan amoniak. Untuk pemisahan urea dari produk lain dilakukan dengan pemanasan pada tekanan rendah, sehingga terjadi reaksi kesetimbangan sebagai berikut :



Akan tetapi bersamaan dengan itu terjadi pula hidrolisa urea yang akan mengurangi produksi urea :



Reaksi di atas terjadi pada temperatur tinggi, tekanan rendah, dan waktu tinggal yang lama, sejalan dengan kondisi terbentuknya biuret. Sehingga dekomposisi dilakukan dalam 3 tahap dengan masing-masing tahap berupa ekspansi hingga tekanan 17, 2.5, dan 1 atmosfer.

Pada umumnya kita dapat menggolongkan proses pembuatan urea secara komersil menjadi tiga macam proses utama, yaitu :

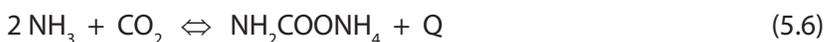
- Proses sekali lewat (*once through process*)  
Dalam proses ini, karbamat yang keluar dari reaktor (yang tidak terkonversi menjadi urea) diuraikan menjadi gas ammonia dan karbondioksida. Penguraian terjadi dengan pemanasan pada karbamat pada tekanan rendah. Kemudian gas-gas tersebut dipisahkan dari larutannya dan dipakai untuk menghasilkan garam-garam ammonium di dalam unit yang terpisah. Ammonium karbamat yang tidak bereaksi lagi ke dalam reaktor, tetapi dimanfaatkan untuk menghasilkan senyawa lain.
- Proses resirkulasi (*recycle process*)  
Ammonium karbamat sisa reaksi yang keluar dari reaktor didekomposisi menjadi gas ammonia dan karbondioksida. Kemudian gas-gas tersebut diabsorpsi dengan menggunakan air dan dikembalikan lagi ke dalam reaktor dalam bentuk larutan.
- Proses resirkulasi internal karbamat (*internal carbamate recycle process*)  
Ammonium karbamat yang tidak terurai menjadi urea dilucuti dengan menggunakan gas umpan (amoniak dan karbondioksida) pada tekanan yang sama dengan tekanan reaktor sintesa urea. Selanjutnya gas-gas yang terambil dikembalikan lagi ke dalam reaktor sintesa urea. Proses ini dikenal sebagai proses urea yang hemat energi.

Proses pembuatan urea meliputi empat seksi utama yaitu :

1. Seksi sintesa
2. Seksi pemurnian (dekomposisi)
3. Seksi *recovery*
4. Seksi kristalisasi dan pemptiran

### **5.1.1 Seksi Sintesa**

Pembuatan urea dari amonia ( $\text{NH}_3$ ) dan karbondioksida ( $\text{CO}_2$ ) dalam seksi sintesa melalui dua tahap reaksi bolak-balik berikut :



Reaksi pertama eksotermis dan menghasilkan amonium karbamat ( $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ ), sedangkan reaksi kedua adalah dehidrasi amonium karbamat menjadi urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) secara endotermis.

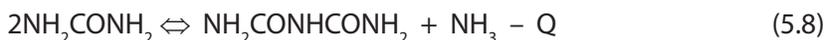
Konversi amonium karbamat menjadi urea hanya berlangsung pada fase cair sehingga diperlukan tekanan tinggi yaitu 250 kg/cm<sup>2</sup> dan temperatur 200 °C. Jumlah air dibatasi dan umpan amonia dibuat berlebih supaya reaksi lebih cenderung ke arah kanan yang berarti meningkatkan hasil. Waktu tinggal dalam reaktor diusahakan tidak terlalu lama untuk mencegah adanya reaksi samping.

Mula-mula gas karbondioksida dari Unit Amonia dinaikkan tekanannya dmenggunakan Kompresor. Setelah dicampur dengan udara anti korosi yang telah dikompresi oleh Kompresor, gas CO<sub>2</sub> dinaikkan tekanannya kembali menjadi 250 kg/cm<sup>2</sup> dan dialirkan menuju ke bagian bawah reaktor sintesa urea.

Amonia cair yang juga diperoleh dari Unit Amonia ditampung pada tangki penampung dan dicampur dengan cairan amonia yang hasil *recycle*. Amonia kemudian dipompa menuju alat penukar panas untuk dinaikkan suhunya di dalam *Preheater*. Di alat ini amonia dipanaskan oleh *hot water*, kemudian dipanaskan lagi dengan *steam condensate* dalam Ammonia Preheater berikutnya, dan selanjutnya diumpankan ke bagian bawah reaktor sintesa urea. Amonia masuk ke reaktor pada temperatur 81,4 °C dan tekanan 250 kg/cm<sup>2</sup>. Sedangkan larutan karbamat *recycle* dipompa untuk dialirkan menuju ke bagian bawah reaktor sintesa urea.

Karena pereaksi dan hasil reaksi sangat korosif, maka bagian dalam reaktor dilapisi dengan logam titanium yang anti korosi. Penambahan udara sebagai gas inert dalam aliran proses dimaksudkan untuk sebagai gas inert dalam aliran proses dimaksudkan untuk menghambat laju korosi. Hasil reaksi yang terdiri dari urea, amonium karbamat, air dan kelebihan amonia dikeluarkan dari bagian atas reaktor dan diturunkan tekanannya menjadi 17 kg/cm<sup>2</sup> di dalam *Expansion Valve*. Karena penurunan tekanan ini, kelebihan amonia berubah menjadi gas dan amonium karbamat yang tidak menjadi urea terurai menjadi amonia dan karbondioksida. Campuran hasil reaksi kemudian masuk ke *High Pressure Decomposer*.

Dalam reaktor juga terjadi reaksi samping urea menjadi biuret (NH<sub>2</sub>CONHCONH<sub>2</sub>) berikut ini :



Reaksi diatas merupakan reaksi yang tidak dikehendaki yang bersifat

endotermis. Oleh karena itu temperatur dijaga agar tidak lebih dari 90 °C. Pembentukan biuret juga dipengaruhi oleh waktu tinggal dalam reaktor.

### 5.1.2 Seksi Pemurnian

Seksi ini bertugas memisahkan urea dari campuran hasil lain yang keluar dari reaktor yaitu amonium karbamat, kelebihan amonia, dan biuret. Pada seksi ini terjadi dekomposisi amonium karbamat menjadi amonia dan karbondioksida. Urutan prosesnya adalah dekomposisi pada tekanan tinggi, dekomposisi pada tekanan rendah, dan pemisahan gas. Reaksi-reaksi yang perlu diperhatikan :

- Reaksi dekomposisi amonium karbamat  
Reaksi ini berlangsung pada temperatur antara 120 – 165°C. Pada tekanan tinggi dekomposisi berlangsung cepat tetapi hasilnya kecil, sehingga perlu dilanjutkan dengan dekomposisi pada tekanan rendah untuk memperbesar hasil.
- Reaksi hidrolisa urea  
Reaksi yang terjadi :  
$$\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \quad (5.9)$$
  
Reaksi ini berlangsung pada temperatur tinggi, tekanan rendah, dan memerlukan waktu tinggal yang lama.
- Reaksi pembentukan Biuret  
Reaksi ini berlangsung pada temperatur di atas 90°C dan pada tekanan parsial amonia yang rendah. Kadar maksimum biuret yang diijinkan adalah 0,5 % berat. Kadar yang lebih dari ini akan merusak tanaman.

### 5.1.3 High Pressure Decomposer

Campuran hasil reaksi yang keluar dari reaktor sintesa urea dialirkan ke dalam *High Pressure Decomposer*. Reaktor *High Pressure Decomposer* ini terdiri dari dua bagian, yaitu bagian atas memiliki empat *sieve tray* dan bagian bawah berupa *Falling Film Heater*. Campuran hasil reaksi masuk melalui bagian atas *High Pressure Decomposer*, fraksi cairnya turun melalui *sieve tray* dan kontak dengan gas panas dari Reboiler (dengan menggunakan pemanas steam) dan dari *Falling Film Heater*. Panas sensibel gas dan panas kondensasi air digunakan untuk menguapkan kelebihan amonia dan untuk mendekomposisi amonium karbamat. Adanya *Falling Film Heater* dimaksudkan untuk mengurangi waktu tinggal larutan dalam pemanas sehingga mengurangi pembentukan biuret dan hidrolisa urea. Temperatur bagian tengah *High Pressure Decomposer* sekitar

151 °C dan temperatur cairan yang meninggalkan *High Pressure Decomposer* sekitar 165 °C. Cairan ini setelah didinginkan oleh alat penukar panas lalu masuk ke bagian atas *Low Pressure Decomposer*. Gas yang keluar dari puncak *High Pressure Decomposer* dengan tekanan 17 kg/cm<sup>2</sup> dan temperatur 123 °C masuk ke alat pendingin sebelum dialirkan ke *High Pressure Absorber*.

#### **5.1.4 Low Pressure Decomposer**

*Low Pressure Decomposer* memiliki empty *sieve tray* pada bagian atas dan *packing* pada bagian bawah. Larutan dari *High Pressure Decomposer* yang masuk *Low Pressure Decomposer* mengalami penurunan tekanan dari 17 kg/cm<sup>2</sup> menjadi 2,5 kg/cm<sup>2</sup>. Proses yang terjadi pada *sieve tray Low Pressure Decomposer* sama dengan yang terjadi pada *sieve tray High Pressure Decomposer*. Gas CO<sub>2</sub> diinjeksikan ke bagian bawah *packing* untuk melepaskan amonia dari larutan dan membawanya ke puncak *Low Pressure Decomposer*. Larutan yang ada dalam *Low Pressure Decomposer* dipanaskan oleh *Heat Exchanger* dan oleh steam 7 kg/cm<sup>2</sup> pada *Reboiler*. Cairan meninggalkan *Low Pressure Decomposer* pada 115 °C dan 2,5 kg/cm<sup>2</sup> menuju *Gas Separator*. Gas yang mengandung amonia, karbondioksida, dan air keluar dari puncak *Low Pressure Decomposer* pada 117 °C dan 2,5 kg/cm<sup>2</sup> dan digelembungkan pada bagian bawah *Low Pressure Absorber*.

#### **5.1.5 Gas Separator**

Alat ini terdiri dari dua bagian yaitu bagian atas yang beroperasi pada 106 °C dan 0,3 kg/cm<sup>2</sup>, bagian bawah yang beroperasi pada 92 °C dan tekanan atmosferis. Larutan dari *Low Pressure Decomposer* sesudah mengalami penurunan tekanan dari 2,5 kg/cm<sup>2</sup> menjadi 0,3 kg/cm<sup>2</sup> masuk pada bagian atas *Gas Separator*. Panas sensibel hasil penurunan tekanan digunakan untuk melepaskan gas amonia dan CO<sub>2</sub> yang masih terlarut. Udara yang bercampur amonia dan air diinjeksikan ke bagian bawah *packing gas Separator* oleh *Blower*. Tujuannya untuk melepas amonia dan CO<sub>2</sub> yang terlarut dalam larutan. Gas yang keluar dari puncak dan tengah *Gas Separator* dialirkan ke *Condenser*. Larutan dari bagian bawah *Gas Separator* yang telah dipanaskan oleh steam dan telah mengandung 70 – 75 % urea dikirim ke seksi kristalisasi dengan menggunakan pompa.

### 5.1.6 Seksi Recovery

Pada seksi ini campuran gas amonia,  $\text{CO}_2$  dan air dari *High Pressure Decomposer*, *Low Pressure Decomposer*, dan *Gas Separator* diabsorpsi dengan air dan larutan urea, kemudian dikembalikan ke reaktor sintesa urea. Kelebihan amonia dimurnikan pada *High Pressure Absorber* kemudian dikembalikan ke reaktor sintesa urea sesudah diembunkan pada *Condenser*.

Gas dari *Gas Separator* didinginkan pada *Condensor* dan diumpangkan pada bagian bawah *Low Pressure Absorber*. Cairan yang terembunkan pada *Condensor* ditampung pada tanki dan dicampur dengan air, dan didinginkan di dalam *Cooler* dan selanjutnya diumpangkan pada bagian atas *Low Pressure Absorber*. Sedangkan Gas dari *Low Pressure Decomposer* digelembungkan pada bagian bawah *Low Pressure Absorber*.

*Low Pressure Absorber* terdiri dari dua bagian *packing*. Amonia ( $\text{NH}_3$ ) dan Karbondioksida ( $\text{CO}_2$ ) diserap pada *packing* bagian bawah oleh larutan daur ulang hasil pendinginan. Gas yang keluar dari puncak *Low Pressure Absorber* dicampur dengan udara dan dikirim ke *Gas Separator*. Larutan dari bawah *Low Pressure Absorber* dipompa menuju bagian atas *High Pressure Absorber*.

Larutan dari bawah *Low Pressure Absorber* dicampur dengan amonia dan diumpangkan ke bagian atas *packing High Pressure Absorber*. Seluruh gas  $\text{CO}_2$  dari *High Pressure Decomposer* diserap untuk direaksikan dengan amonia membentuk amonium karbamat. Penyerapan  $\text{CO}_2$  melalui dua tahapan, yaitu :

1. Gas dari *High Pressure Decomposer* digelembungkan melalui *sparger* pada *High Pressure Absorber* dan didinginkan oleh *Intercooler* dan gas  $\text{CO}_2$  yang belum terserap diabsorpsi di *packing High Pressure Absorber* bagian atas.
2. Gas amonia berkontak dengan amonia cair pada bagian *sieve tray*, diharapkan gas yang lolos dari *sieve tray* tidak mengandung  $\text{CO}_2$  lagi.

Temperatur puncak *High Pressure Absorber* 50 °C. Pada *High Pressure Absorber* panas pembentukan amonium karbamat diserap oleh larutan urea yang berasal dari *Crystallizer*, air panas yang akan digunakan di dalam *Heat Exchanger*, dan sisanya diserap dengan air pendingin. Gas amonia yang keluar dari puncak *High Pressure Absorber* diembunkan pada *Condenser*. Gas yang tidak terabsorpsi oleh empat tahap ini dibuang ke atmosfer.

### 5.1.7 Seksi Kristalisasi

Pada seksi ini dilakukan pengkristalan dan pembutiran larutan urea yang berasal dari *Gas Separator* dengan tahap-tahap:

- kristalisasi dengan sistem vakum
- pemekatan kristal
- pemurnian kristal
- pembutiran.

Larutan urea mengalami kristalisasi pada *Crystallizer* dengan sistem vakum (75,2 mm Hg) pada temperatur 60 °C. Pemvakuman bagian atas *Crystallizer* dikerjakan dengan *Vacuum Generator*. Bagian bawah dilengkapi dengan pengaduk agar larutan ureanya homogen dan pekat. Panas penguap air diperoleh dari *High Pressure Absorber*. Bagian bawah *Crystallizer* beroperasi pada tekanan atmosfer dan temperatur 60°C. *Slurry* urea yang keluar dari bagian bawah *Crystallizer* diharapkan mempunyai kandungan kristal (*crystal density*) urea 30 –35 % berat.

*Slurry urea* dipompa menuju ke lima buah *Centrifuge* untuk memisahkan urea dari larutan induk. Larutan induk ditampung di *Mother Liquor Tank* untuk didaur ulang, dengan dipanasi *steam* di dalam *jacket* untuk mencegah kristalisasi selama lelehan urea mengalir. Kristal urea dengan kandungan air 1,9 % berat diteruskan ke *Fluidizing Dryer* untuk dikurangi kandungan airnya sampai 0,1 – 0,3 % berat, dengan cara dikontakkan dengan udara panas dari *Dryer* yang dipanaskan dalam *Air Heater* dengan kondensat *steam* dan *Low Pressure Steam*.

Kemudian dilakukan pembentukan urea *prill* dari larutan urea pekat. Proses ini berlangsung di menara pembutiran (*Prilling Tower*). Temperatur harus selalu dikontrol karena apabila terjadi kenaikan temperatur maka akan ada kecenderungan terbentuknya biuret. Urea dari *Fluidizing Dryer* dimasukkan ke *Prilling Tower* dengan menyebarkan lelehan urea ke seluruh penampang bagian atas menara. Selama tetesan jatuh dari bagian atas dapat terjadi proses pembekuan, oleh karena karena dari bawah menara dihembuskan udara yang dihisap oleh fan agar tidak terjadi pembekuan. Butiran urea padat (*prill*) yang ada di bagian bawah diambil oleh *scraper* kemudian memasuki celah dan akhirnya jatuh ke *belt conveyor* yang selanjutnya akan menuju disimpan di dalam gudang penyimpanan setelah dilakukan pengantongan.



## 5.2 Industri Pupuk ZA

Indonesia merupakan negara agraris dimana sektor pertanian mempunyai peranan yang cukup penting. Oleh karena itu, industri pupuk menjadi salah satu industri yang sangat diperlukan di Indonesia. Salah satunya adalah pabrik pupuk ZA (Amonium Sulfat) yang sekarang sudah memproduksi pupuk ZA (Amonium Sulfat).

Proses yang digunakan pada pabrik ZA (Amonium Sulfat) adalah carbonation dengan beberapa tahapan pembuatan. Spesifikasi produk yang dihasilkan:

- Bentuk : kristal
- Ukuran : 70% tertahan tyler mesh 30
- Kadar : Nitrogen 21% berat (minimum), Asam bebas ( $H_2SO_4$ ) 0,1% berat (maksimum), Air 0,15% berat (maksimum) Fe 75 ppm

Utiitas yang digunakan di pabrik ZA adalah:

- Uap air (*steam*)
- Air
- Air pendingin/*cooling water*
  - Air pendingin biasa untuk alat penukar panas, berasal dari sistem menara pendingin
  - Air pendingin kotor untuk kondensor barometrik, berasal dari *condensate cooling water*
- Udara
  - Udara tekan (*service air*) tekanan 7,0 kg/cm<sup>2</sup>
  - Udara instrument (*instrumen air*) tekanan 7,0 kg/cm<sup>2</sup>

Sistem kedua macam udara tersebut berasal dari kompresor tersendiri di pabrik ZA (Amonium Sulfat)

- Minyak bakar  
LSFO (*Low Sulphur Fuel Oil*), digunakan untuk sistem pengeringan kristal
- Tenaga listrik  
Supply dari service unit didistribusikan:
  - untuk motormotor di atas 150 kW
  - untuk motormotor di bawah 150 kW
  - untuk instrument dari penerangan

## Tahap pembuatan ZA

- *Carbonation*

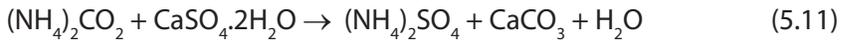
Reaksi utama pada tahap ini adalah



Produksi Amonium Carbonat yang dihasilkan berupa larutan.

- *Reaction and Gas Scrubbing*

Reaksi utama di tahap ini adalah



Reaksi terjadi pada 5 reaktor yang disusun seri (dalam praktek selama ini hanya digunakan 4 reaktor). ZA + kapur + air disebut resaction magma berupa slurry. Gas scrubbing adalah untuk menyerap gas  $\text{NH}_3$  dan  $\text{CO}_2$  yang lolos dari tahap *carbonation, reaction, filtration, dan neutralization*.

- *Filtration*

Tidak ada reaksi di seksi ini. Fungsi seksi ini adalah untuk memisahkan larutan ZA dan padatan kapur. Kapur yang masih bisa lolos terikut larutan diendapkan di bejana pengendap kapur (*chalk settler*).

- *Neutralization*

Kelebihan  $\text{NH}_3$  dan Ammonium Carbonat dinetralkan dengan asam sulfat menjadi ZA tambahan, sedang  $\text{CO}_2$  nya terlepas.

- *Evaporation and Crystallization*

Tidak ada reaksi di seksi ini. Air yang ada pada larutan ZA diuapkan sehingga larutan menjadi pekat dan terbentuk kristal. Campuran kristal dan larutan dipisahkan dengan centrifuge.

- *Drying and Cooling*

Kristal ZA basah dari centrifuge dikeringkan, didinginkan, dan ditambah *anticaking*. Pengeringan dilakukan dengan panas dari pembakaran minyak bakar (LSFO).

- *Bagging*

Dikelola oleh bagian pengantongan.

### Unit-unit pendukung:

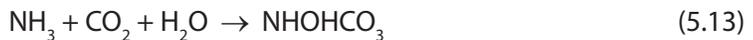
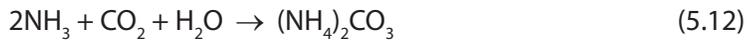
- Sistem cooling water
- Sistem udara tekan/instrument
- *Effluent treatment*
- Sistem konveyor *gypsum* dan *product*

## Bahan Baku Proses

- Ammonia dari unit Ammonia Plant
- CO<sub>2</sub> sebagai hasil samping dari pabrik Ammonia
- Phospho gypsum (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) merupakan hasil samping dari pabrik Asam Fosfat
- Asam sulfat dari pabrik asam sulfat
- Armoflo sebagai *anti caking agent*

### 5.2.1 Carbonation

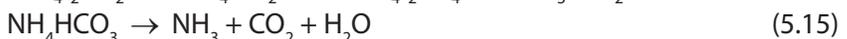
Produksi seksi ini adalah larutan (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yang biasa diistilahkan dengan carbonated liquor (CL). Reaksi yang terjadi:



Perbandingan CO<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub> = 1,3 - 1,35. Prosesnya sebagai berikut: gas CO<sub>2</sub> dari unit produksi I masuk ke *cooler* dan didinginkan sampai 87°C kemudian dimasukkan ke *tube side* dari *chiller*. Amoniak cair (suhu 30°C) dari tangki penyimpanan dipompa ke *shell side* pada *exchanger*. Panas dari CO<sub>2</sub> menyebabkan NH<sub>3</sub> menguap menjadi gas dengan suhu 4°C suhu CO<sub>2</sub> turun menjadi 27°C sehingga kandungan uap air mengembun dan dipisahkan di *cooler separator*. Kondensatnya dikirim ke seksi *reaction and gas scrubbing* dengan pompa. Dengan kompresor, CO<sub>2</sub> ditekan sampai 1,2 kg/cm<sup>2</sup> kemudian dimasukkan ke *carbonation tower*. Gas NH<sub>3</sub> dipanaskan lebih lanjut dengan *steam* di *superheater* sampai suhu 27°C kemudian dimasukkan ke *Carbonation Tower*. *Carbonated liquor* keluar dari dasar *carbonation tower* pada suhu 65°C, dipompa lalu didinginkan dengan *cooling water* di *carbonation cooler* sampai suhu 51°C kemudian disirkulasi kembali ke *carbonation tower*. Gas yang lolos ke bagian atas diserap oleh *scrubber liquor* dan sisasisa gas yang tidak terserap dialirkan ke seksi 2. Produksi *Carbonation Liquor* (CL) diambil dan ditampung di *CL storage tank* untuk kemudian dikirim ke seksi 2 dan direaksikan dengan gypsum.

### 5.2.2 Reaction and Gas Scrubbing

Reaksi yang terjadi:





Larutan hasil reaksi ini disebut magma dengan komposisi sebagai berikut:

- Larutan :
 

T = 70°C s.g.	=	1,44
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	=	40%
CO <sub>2</sub>	=	1,3%
NH <sub>3</sub>	=	1,0%
H <sub>2</sub> O	=	57,3%
- Padatan :
 

CaCO <sub>3</sub>	=	88,8%
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	=	4,8%
<i>Insoluble</i>	=	6,4%

*Feeding gypsum* ke reaktor bisa langsung dari pabrik asam fosfat maupun dari open storage. Gypsum dari PA diangkut dengan sistem *conveyor* sampai ke *damper*. Damper ini mengatur berapa bagian yang ke reaktor dan berapa bagian yang ke *open storage*. Bila *gypsum* diambil dari *open storage*, maka dengan *payloader* dimasukkan ke hopper yang terletak di atas *conveyor*. Pada *conveyor* terdapat pengukur *flow gypsum (weigher)*. Reaksi terjadi di dalam reaktor bersusun seri (5 reaktor tapi yang beroperasi hanya 4 reaktor). *Slurry* dari *bottom* reaktor mengalir secara *gravity* ke bagian atas reaktor berikutnya.

Temperatur reaktor pertama dibuat 65°C sedang reaktor kedua sampai keempat 70-73°C. Sedangkan kadar NH<sub>3</sub> di reaktor pertama = 10-20 gram NH<sub>3</sub>/liter dan pada reaktor terakhir < 10 gram NH<sub>3</sub>/liter. Kadar yang terlalu rendah akan menyebabkan masalah di filtrasi karena sisa *gypsum* yang tidak bereaksi akan mengotori kain filter sedangkan kadar yang terlalu tinggi akan menyebabkan *foaming* di netralisasi. Waktu tinggal yang terlalu lama (lebih dari 6 jam) menyebabkan *slurry* sulit difilter. Reaktor terakhir berfungsi sebagai *pump tank*. Dengan pompa, *slurry* dari reaktor terakhir dikirim ke filtrasi.

Gasgas yang berasal dari reaktor, filter, dan *netralizer* dikirim ke *scrubbing tower* melalui kompresor sedangkan gas dari *vacum pump* dan karbonasi langsung masuk *scrubbing tower*. Gasgas masuk dari *bottom* sedangkan CO<sub>2</sub> kondensat dan proses kondensat masuk dari bagian atas *scrubbing tower*. Produk *scrubbing tower* berupa *scrubbing liquor*, sedang sisa gas yang tidak terserap dibuang ke atmosfer. Dengan pompa sirkulasi, *scrubber liquor* dilewatkan melalui *cooler*.

### 5.2.3 Filtration

Terdiri dari 2 tingkat penyaringan:

- *Primary Filter (type belt filter)*  
Reaction magma dari reaktor terakhir dipompa ke distributor untuk dialirkan ke *bosh* dari filter. *Reaction magma* yang *overflow* dari distributor dan dari *bosh* mengalir kembali ke reaktor terakhir karena hisapan dari *vacum pump*, larutan dari reaction magma melewati kain filter dan ditampung di *primary filtrat receiver*. Padatan atau *cake* melekat pada kain filter. *Cake* yang telah lepas dilarutkan kembali dengan *weak liquor* untuk ditampung di *primary repulping tank*. *Weak liquor* adalah filtrat dari *secondary filter*. *Weak liquor* juga digunakan untuk pencucian *cake* sebelum fase pelepasan dan untuk pencucian kain filter setelah *cake* dilepas. Filtrat (*strong liquor*) sebagai produksi filtrasi dipompa ke *Chalk Settler*.
- *Secondary filter*  
Slurry hasil pelarutan *cake primary filter* dipisahkan antara padatan dan filtratnya. *Cake* dari hasil penyaringan dibuang ke pembuangan kapur sedangkan filtrat yang dihasilkan disebut *weak liquor*. *Strong liquor* dari *primary filter* masih mengandung solid  $\pm 2000$  ppm ( $< 20$  micron) dikirim ke *chalk settler*. *Sludge* (10 % solid) dikirim kembali ke reaktor 4 sedangkan *strong liquor* (solid  $< 200$  ppm) dikirim ke *Netralizer*.

### 5.2.4 Netralization

Reaksi yang terjadi:



Hasil dari reaksi-reaksi tersebut membentuk Amonium Sulfat tambahan, sedang gas  $\text{CO}_2$  yang lepas dimasukkan ke *Scrubber*. *Strong liquor* dinetralisasi dengan asam sulfat untuk menambah prosek amonium sulfat. Produk netralisasi disebut *neutralized liquor* yang berupa larutan amonium sulfat 40% dengan pH 34, suhu  $62^\circ\text{C}$ , s. g 1,21.

### 5.2.5 Evaporator dan Crystalization

Fungsinya adalah menguapkan H<sub>2</sub>O dari *neutralized liquor* supaya menjadi pekat hingga terbentuk kristal amonium sulfat. Kristal dan larutan dipisahkan memakai alat *centrifuge*. *Neutralized liquor* dipekatkan dengan menggunakan 3 tingkat evaporator. Prosesnya adalah sebagai berikut:

- Evaporator pertama berfungsi memekatkan *neutralized liquor* sampai mendekati jenuh. Pompa mensirkulasi larutan melalui *tube side* dari calandria I (*heat exchanger*) dengan media pemanas *steam* 2 kg/cm<sup>2</sup> yang masuk ke *shell side*. *Neutralized liquor* diumpankan ke line sirkulasi. Tekanan dibuat vacuum 707 torr dan suhu larutan keluar = 98°C. Uap dari evaporator pertama dipakai sebagai pemanas evaporator kedua. Kondensat yang terbentuk di calandria I ditampung dalam flash tank untuk kemudian dikirim ke *service unit*.
- Evaporator kedua berfungsi untuk memekatkan larutan dari evaporator pertama menjadi lewat jenuh sehingga terbentuk kristal. Suhu larutan keluar calandria II = 85,5°C dengan tekanan dibuat vacuum sebesar 327 torr. Campuran kristal dan larutan dikeluarkan dari *saltcatcher* di bagian bawah evaporator II dengan pompa menuju slurry tank. Larutan yang telah lepas dari kondisi lewat jenuh mengalir ke bagian atas dari *suspension container* untuk disirkulasikan kembali. *Overflow* dari larutan dikirim ke evaporator III.
- Evaporator ketiga berfungsi untuk memekatkan larutan yang telah lepas dari kondisi lewat jenuh dari evaporator II hingga lewat jenuh dan terbentuk kristal. Prosesnya seperti pada evaporator II. Suhu larutan keluar calandria III adalah ± 60°C dengan tekanan 100 torr. Uap hasil evaporator III dikirim ke sistem vakum. Slurry yang keluar dari evaporator II dan III dipisahkan kristal dan cairannya di *centrifuge*. Kondensat yang terbentuk dikirim ke *process condensate storage tank*. *Mother liquor* dari *centrifuge* didistribusikan ke:
  - Line sirkulasi evaporator II
  - *chalk settler*
  - Netralizer, untuk membantu pengaturan pH
  - *Salt catcher* evaporator II dan III, sebagai pengaduk

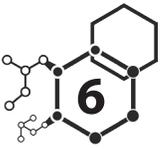


### 5.2.6 *Drying and Cooling*

Kristal basah dari *centrifuge* dikirim ke dryer untuk dikeringkan. Kadar airnya dari 1% menjadi 0,15% (maksimum). Agar tidak terjadi penggumpalan kristal ditambahkan Armofflo. Selanjutnya setelah kristal kering didinginkan dan dikirim ke bagian pengantongan. Alat utamanya adalah *rotary dryer*, *cooler* dan *furnace* sebagai pembangkit tenaga panas.

- *Furnace*  
LSFO dari *fuel oil tank* dipanasi dengan *electric heater* sampai 60 °C. Dengan *fuel oil pump* LSFO dipompa ke *furnace*. Tekanan *discharge* diatur 24 kg/cm<sup>2</sup> sedang suhu 100 °C dengan pemanasan oleh *electric heater*. Untuk *atomizing* digunakan udara service. Udara pembakaran didapat dari *furnace* combustion air fan. Suhu pembakaran dalam *furnace* diatur ± 1000 °C. Gas panas dari *furnace* didinginkan dengan udara dari *furnace* dilution air fan sampai suhu ±162 °C. Udara panas keluar *furnace* dimasukkan ke bagian *drying* dari *dryercooler*.
- *DryerCooler*  
Kristal basah dari *conveyor* dikeringkan dengan hembusan udara panas dari *furnace*. Di bagian *cooler*, kristal didinginkan dengan hembusan udara yang diperoleh dari *cooler air feed fan*. Udara keluar dari bagian *drying* and *cooling* masing-masing mempunyai jalan keluar sendirisendiri. Debu dan kristal halus terikut pada udara keluar tersebut. Produk kristal diangkut dengan *conveyor system* ke pengantongan atau ke *bulk storage*.





# 6 Industri Semen

Semen berasal dari kata lain “*Caementum*” yang berarti perekat. Semen merupakan senyawa/zat pengikat hidrolis yang bila bereaksi dengan air akan dapat mengikat material padat lainnya, membentuk satu kesatuan massa yang kompak, padat dan keras.

Proses pengerasan dapat terjadi di air atau di udara. Sifat hidrolis inilah yang menjadikan semen sebagai bahan utama dalam kerja konstruksi bangunan dan sarana fisik lainnya, seperti jalan, jembatan, bendungan atau landasan lapangan terbang. Sejarah penggunaan semen sebenarnya sudah dimulai sejak lama, terbukti dengan adanya peninggalan sejarah yang menggunakan semen masih berdiri sampai sekarang, misalnya piramid di Mesir. Penyusunan semen terdiri dari persenyawaan antara kalsium oksida dengan silika, alumina dan besi oksida. Sifat dan spesifikasi semen biasanya mengacu pada spesifikasi semen yang sudah ditetapkan tiap semen.

## 6.1 Komposisi Kimia Semen

Berdasarkan analisa kimia dapat diketahui bahwa semen portland tersusun atas Lime ( $\text{CaO}$ ), Silica ( $\text{SiO}_2$ ), Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Besi Oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dan Sulfur Trioksida ( $\text{SO}_3$ ) dan juga mengandung sedikit *impurities* dalam bentuk oksida magnesia ( $\text{MgO}$ ), *Free Lime*, *Insoluble Residue* dan Alkali ( $\text{Na}_2\text{O}$  dan  $\text{K}_2\text{O}$ ). Komponen tersebut di atas terdapat dalam semen sebagai mineral kristal *phase glass* atau dalam keadaan bebas dan juga sebagai larutan padat dalam fase mineral.

Mineral-mineral kristal yang paling banyak terdapat dalam semen adalah *Tricalcium Silicate* ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  atau  $\text{C}_3\text{S}$ ), *Dicalcium Silicate* ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  atau  $\text{C}_2\text{S}$ ), *Tricalcium Alumina* ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  atau  $\text{C}_3\text{A}$ ), dan *Tetracalcium Alumina Ferrite* ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  atau  $\text{C}_4\text{AF}$ ) serta gipsum ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

*Klinker* adalah penamaan untuk gabungan komponen produk semen yang belum diberikan tambahan bahan lain untuk memperbaiki sifat dari semen. Komponen *klinker* terdiri dari bahan seperti yang tertera pada Tabel 6.1.

Tabel 6.1. Kandungan Utama Semen

Rumus Kimia	Nama Senyawa	Simbol	Nama Mineral
$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	<i>Tricalcium Silicate</i>	$\text{C}_3\text{S}$	Alite
$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	<i>Dicalcium Silicate</i>	$\text{C}_2\text{S}$	Belite
$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>Tricalcium Aluminate</i>	$\text{C}_3\text{A}$	<i>Interstitial phase</i>
$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	<i>Tetracalcium Alumino Ferrite</i>	$\text{C}_4\text{AF}$	<i>Interstitial phase</i>
$\text{CaSO}_4 .2\text{H}_2\text{O}$			Gypsum

- Tri Calcium Silicate* =  $3\text{CaO}.\text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$   
 $\text{C}_3\text{S}$  normal 55-60%.  $\text{C}_3\text{S}$  berpengaruh terhadap pengerasan/setting awal, kekuatan awal tinggi, panas hidrasi yang tinggi 120 cal/g  $\text{C}_3\text{S}$ , kebutuhan air 0,4 g/g  $\text{C}_3\text{S}$ , tahan terhadap serangan sulfat.
- Di Calcium Silicate* =  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$   
 $\text{C}_2\text{S}$  normal 18-22%. Pengaruh  $\text{C}_2\text{S}$  dalam semen adalah memperlambat pengerasan, berkontribusi terhadap kekuatan sehingga naik setelah 1 minggu, panas hidrasi rendah 62 cal/g  $\text{C}_2\text{S}$ , kebutuhan air 0,36 g/g  $\text{C}_2\text{S}$ , kuat tekan akhir tinggi setelah 28 hari, tahan terhadap serangan sulfat.
- Tri Calcium Aluminate* =  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$   
 $\text{C}_3\text{A}$  normal 5-10%. Pengaruh  $\text{C}_3\text{A}$  dalam semen adalah panas hidrasi tinggi 200 cal/g  $\text{C}_3\text{A}$ , perkembangan kekuatan awal cepat tetapi tidak mempunyai kontribusi terhadap kekuatan akhir,  $\text{C}_3\text{A}$  rendah tahan terhadap oil dan tanah yang mengandung sulfat,  $\text{C}_3\text{A}$  bereaksi dengan sulfat yang menyebabkan ekspansi dan retak (*crack*).
- Tetra Calcium Alumino Ferrite* =  $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$   
 $\text{C}_4\text{AF}$  normal 6-10%. Pengaruh  $\text{C}_4\text{AF}$  dalam semen adalah panas hidrasi 70 cal/g  $\text{C}_4\text{AF}$ , tidak digunakan dalam semen putih, kebutuhan air 0,5 g/g  $\text{C}_4\text{AF}$ , tidak tahan terhadap sulfat. Rasio A/F 0,64 adalah kadar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang cukup untuk mengikat semua  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dalam campuran semen (mix) dari sisa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  menjadi  $\text{C}_2\text{F}$ .

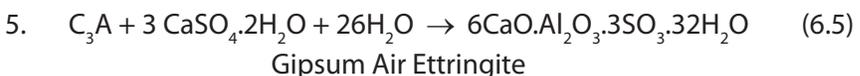
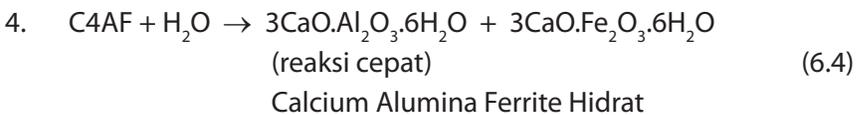
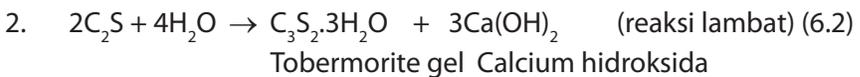
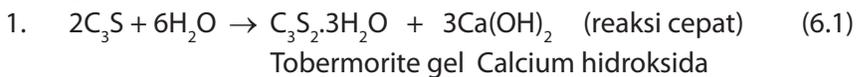
- *Calcium Sulfat* =  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  = Gypsum  
Gypsum ditambahkan pada proses penggilingan semen sebanyak 3-5% yang berfungsi untuk mengurangi pengerasan dini apabila air ditambahkan ke dalam semen (*retarder*). Pemakaian gipsium tergantung kepada kandungan  $\text{C}_3\text{A}$ , kehalusan semen dan kualitas gipsium, sehingga perlu dilakukan penelitian untuk menetapkan pemakaian gipsium yang optimal.

## 6.2 Hidrasi Semen

Reaksi hidrasi adalah reaksi antara komponen-komponen yang ada dalam semen dengan jika portland semen dicampur dengan air. Terjadinya reaksi dipengaruhi oleh tipe semen, komposisi semen, kehalusan semen, kadar air, temperatur dan additive. Hasilnya adalah senyawa hidrat. Sebagian besar terdiri dari:

- Calcium Silicate Hidrates dengan simbol CSH atau  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Calcium Hidrates dengan simbol  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Calcium Aluminate Hidrates dengan simbol  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Calcium Sulfuric Aluminate Hidrates dengan simbol  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Reaksi yang terjadi adalah:

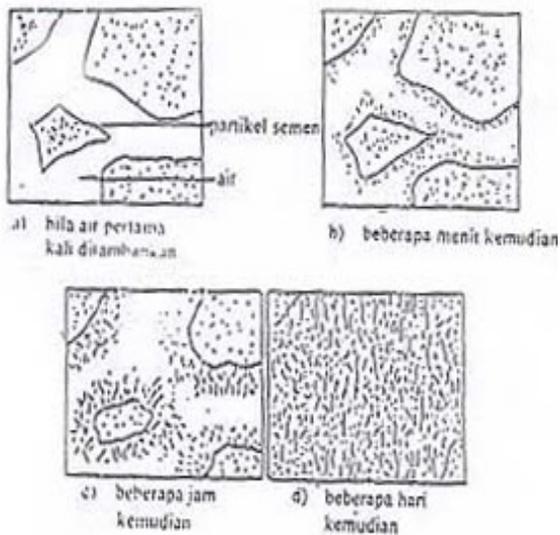


Kecepatan reaksi hidrasi harus diketahui karena akan menentukan waktu pengikatan awal dan pengerasan semen. Selama semen mengalami proses hidrasi akan terjadi panas yang besarnya tergantung tipe semen, komposisi semen, kehalusan dan rasio air semen. Urutan besarnya jumlah panas hidrasi:

1. *High Early Strength Cement*
2. *Ordinary Cement*
3. *Moderate Heat Cement*
4. *Sulfat Resistance Cement*
5. *Low Heat Cement*

### 6.3 Setting dan Hardening

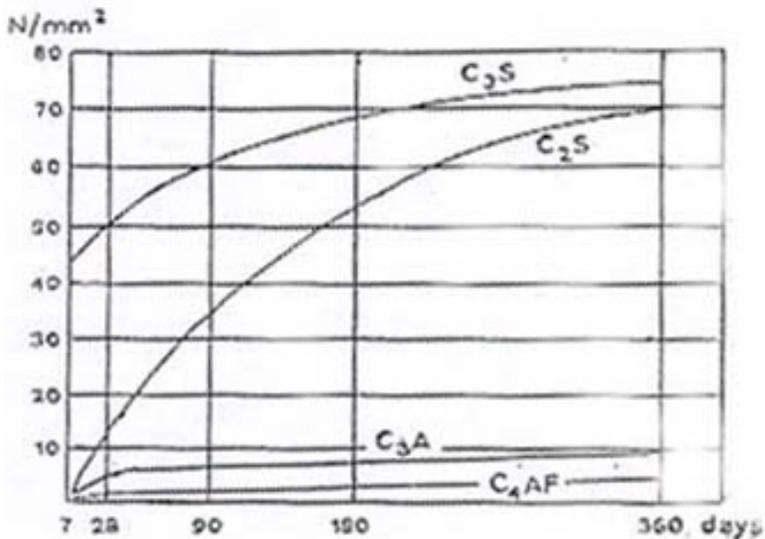
Komponen mineral  $C_3A$  yang bereaksi dengan air membentuk calcium alumina hidrat yang berbentuk gel dan cepat kaku. Jika gipsum ditambahkan, maka akan menghambat dan memperlambat reaksi dengan cara membungkus permukaan senyawa  $C_3A$ . Tetapi dengan adanya osmosis, lapisan tersebut akan pecah dan hidrasi berlangsung kembali. Gipsum berfungsi sebagai retarder atau memperlambat pengerasan semen yang berlangsung selama 1-2 jam. Ketika gipsum hampir habis, maka  $C_3A$  dan sulfat akan saling mempengaruhi sehingga kecepatan hidrasi bertambah, akibatnya terjadi pecahnya coating dan pada periode ini initial set mulai berlangsung. Ketika hidrasi dari  $C_3S$  menghasilkan  $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$  (C-S-H). C-S-H ini akan mengisi rongga dan membentuk titik-titik kontak yang menghasilkan kekuatan. Pada tahap berikutnya terjadi peningkatan konsentrasi dari C-S-H dan pengerasan mulai steady.



Gambar 6.1. Gambar Tahapan Proses Hidrasi Semen

## 6.4 Hubungan antara Kuat Tekan dan Komposisi Semen

Kekuatan tekan merupakan sifat yang paling penting dari semen. Sehingga pengaruh mineral-mineral terhadap kuat tekan (*compressive strength*) sangat perlu diperhatikan. Pada semen dengan kadar  $C_3S$  tinggi, maka semen akan mempunyai kuat tekan awal yang besar. Sedangkan  $C_2S$  akan menyebabkan semen mempunyai kuat tekan yang tinggi untuk waktu yang lama dan selanjutnya  $C_3A$  dan  $C_4AF$  tidak begitu berpengaruh. Hal ini dapat dilihat pada kurva karakteristik pengaruh mineral-mineral terhadap *compressive strength* selama selang waktu tertentu, seperti yang ditunjukkan pada gambar 6.2.



Gambar 6.2. Kurva Karakteristik Pengaruh Mineral-mineral terhadap Kuat Tekan Selama Selang Waktu Tertentu

### Kelembaban

Selama penyimpanan dan pengangkutan, semen mempunyai sifat mudah menyerap air dan karbon dioksida dari udara, terutama pada musim hujan atau pada daerah pantai. Kelembaban semen ini akan mengakibatkan menurunnya kualitas semen yang ditandai dengan:

- terbentuknya gumpalan-gumpalan
- menurunnya *specific gravity*
- penurunan kekuatan
- bertambahnya *loss of ignition*

- bertambahnya waktu setting dan hardening
- terjadinya *false set*

### **Pengkerutan (*Shrinkage*)**

Terdapat tiga jenis penyusutan atau pengkerutan yang terjadi pada pasta semen dalam campuran beton, yaitu:

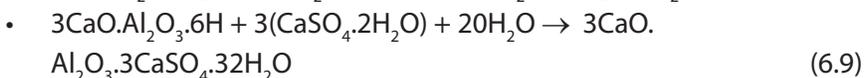
1. *Hydration Shrinkage*
2. *Carbonation Shrinkage*
3. *Drying Shrinkage*

Dari tiga jenis di atas, *drying shrinkage* adalah yang paling mudah menyebabkan peretakan pada beton. *Drying shrinkage* disebabkan oleh penguapan air bebas (*free water*) yaitu air yang terdapat diantara fase padat, cair dan pasta. Sedangkan faktor yang mempengaruhi *shrinkage* adalah komposisi semen, jumlah campuran air dan kandungan  $C_3A$  yang tinggi.

### **Daya Tahan terhadap Asam Sulfat**

Pada umumnya daya tahan beton terhadap asam sangat lemah, sehingga beton harus mempunyai ketahanan terhadap asam kuat, seperti HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  yang akan mudah menyebabkan mudah terdekomposisi atau terurai oleh asam-asam tersebut. Sulfat yang terkandung dalam air laut atau air tanah dapat menyerang beton. Mineral  $C_3A$  dalam semen dapat bereaksi dengan senyawa sulfat membentuk high calcium sulfoaluminate hydrate ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ). Hal ini menyebabkan jumlah air dalam  $C_3A$  bertambah sehingga menyebabkan ekspansi volume dan akhirnya menyebabkan keretakan pada beton. Oleh karena itu kadar  $C_3A$  pada semen yang digunakan pada pembangunan pelabuhan harus rendah.

Reaksi yang terjadi:



### ***Specific Gravity***

*Specific gravity* sangat penting untuk perancangan beton. Dalam menjaga kualitas semen, *specific gravity* digunakan sebagai ukuran untuk mengetahui seberapa jauh kesempurnaan pembakaran *klinker* serta untuk mengetahui apakah *klinker* tercampur dengan impuritas.

### **Kelenturan (*Soundness*)**

Supaya beton mempunyai daya tahan yang baik, maka semen juga harus mempunyai kelenturan yang baik. Selama proses hidrasi akan terjadi ekspansi abnormal yang dapat menyebabkan beton menjadi retak. Jika kandungan *free lime*, MgO, Na<sub>2</sub>O dan K<sub>2</sub>O sangat tinggi atau gypsum yang ditambahkan pada proses penggilingan terlalu banyak maka akan terjadi ekspansi yang sangat besar terhadap semen.

### **Kehalusan Semen (*Blaine*)**

Kehalusan semen erat sekali hubungannya dengan sifat-sifat fisis semen, terutama dengan kekuatannya. Semakin halus semen maka akan menyebabkan:

1. Kekuatan semen meningkat
2. Makin tinggi panas hidrasi dan kebutuhan air
3. Setting time makin singkat
4. Drying shrinkage lebih mudah terjadi sehingga menyebabkan keretakan beton

Semen yang mempunyai kehalusan yang terlalu tinggi akan mudah menyerap air dan CO<sub>2</sub> dari udara dan apabila kurang halus maka kekuatan, plastisitas dan kestabilannya akan berkurang. Maka disarankan kehalusan bahan sekitar 3400-3600 cm<sup>2</sup>/gr.

### ***False Set***

False Set adalah pengerasan semen yang terjadi pada waktu singkat. False set dapat dihindari dengan mencegah terjadinya proses weathering pada semen, sehingga alkali karbonat tidak terbentuk dari alkali yang ada dalam semen dan CO<sub>2</sub> dari udara. Selain itu jumlah gypsum yang ditambahkan harus cukup jumlahnya dan belum terhidrasi

### ***Time of Set***

Menurut spesifikasi ASTM yang menggunakan metode Gillmore, *initial time of set* dari semen adalah lebih dari 1 jam dan *final time of set* adalah kurang dari 10 jam. Jika nilai *setting* di luar *range* waktu tersebut maka akan menyebabkan kualitas semen menjadi tidak baik. Test untuk setting time sangat dipengaruhi oleh temperatur dan *relatif humidity*. Selama musim panas yang temperaturnya tinggi dapat menyebabkan *time of set*-nya menjadi lebih pendek. Juga hidrasi pada temperatur tinggi akan menyebabkan pembentukan kristal hidrat yang besar sehingga densitas semen menjadi kecil. Hal ini menyebabkan kekuatan

akhir menjadi rendah dan beton menjadi retak. Oleh karena itu bahan untuk membuat beton harus disimpan di tempat yang temperaturnya rendah agar penguapan air tidak terlalu berlebihan. Hal ini dimaksudkan untuk mempermudah gerakan ion selama reaksi hidrasi sehingga normal *setting time* dapat dicapai.

### **Kuat Tekan (*Compressive Strength*)**

Berdasarkan data statistik dan pengalaman bahwa kekuatan beton mencerminkan sifat umum semen. Atas dasar itu, kita tidak hanya dapat memperkirakan kualitas semen saja tetapi dapat juga dipakai para insinyur sipil sebagai dasar untuk merencanakan kekuatan beton. Kekuatan beton dipengaruhi oleh kandungan CaO bebas, MgO, Gypsum, kehalusan semen, suhu, perbandingan air-semen dan lain-lain.

## **6.5 Sifat Kimia Semen**

### **Hilang Pijar (*Loss on Ignition*)**

Besarnya hilang pijar tergantung dari banyaknya air kristal dalam gipsum, umumnya berkisar antara 0,5-0,8%. Hilang pijar pada semen terutama disebabkan oleh terjadinya penguapan air kristal yang berasal dari gipsum dan penguapan uap air serta CO<sub>2</sub> yang terserap dari udara. Dengan demikian selama proses penyimpanan dimungkinkan dapat diketahui atau diperkirakan seberapa jauh semen mengalami kelembaban.

### **Residu Tak Terlarut (*Insoluble Residue*)**

*Insoluble residue* (residu yang tidak larut) yaitu impuritas yang tetap tinggal setelah semen direaksikan dengan Asam Klorida (HCl) dan Natrium Karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Impuritas yang terdapat dalam jumlah kecil ini biasanya berasal dari bahan lempung dalam gipsum dan SiO<sub>2</sub> yang tidak terikat dalam *klinker*, tetapi jumlahnya cukup besar sehingga perlu diperiksa kemungkinan kemurnian gypsum yang dipakai, perubahan terhadap distribusi ukuran partikel dari tepung baku dan proses pembakaran *klinker*.

### **Modulus Semen**

Modulus semen adalah bilangan yang menyatakan perbandingan kuantitatif dari senyawa-senyawa seperti CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Modulus-modulus ini digunakan sebagai dasar untuk menghitung perbandingan bahan baku yang diperlukan untuk pembuatan terak dengan komposisi yang diinginkan,

sehingga menghasilkan jenis semen yang sesuai dengan standar produk yang berlaku.

Modulus yang dipakai dalam semen adalah:

- *Hidroulic Modulus* (HM)

Umumnya harga HM berkisar antara 1,7-2,3. Untuk menghasilkan semen bermutu baik, harga HM harus mendekati 2.

$$HM = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (6.10)$$

Apabila harga  $HM > 2,3$  maka mengindikasikan adanya CaO yang relatif tinggi terhadap oksida lain sehingga akan menyebabkan:

- Kebutuhan panas untuk pembakaran terak semakin besar karena besarnya energi untuk memecah  $\text{CaCO}_3$  menjadi CaO
- Kuat tekan awal dan panas hidrasi tinggi
- Daya tahan terhadap senyawa kimia berkurang
- Panas hidrasi tinggi
- Daya ekspansi tinggi

Sedangkan apabila  $HM < 1,7$  akan mengakibatkan:

- Kadar CaO bebas cenderung rendah
  - Kebutuhan panas rendah
  - Kuat tekan semen rendah
- *Silica Modulus* (SM)  
Modulus ini mengidentifikasi perbandingan antara fase padat dan fase cair pada suhu klinkerisasi, karena pada suhu tersebut  $\text{SiO}_2$  masih dalam fase padat, sedangkan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sudah berada pada fase cair.

$$SM = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (6.11)$$

Perubahan SM dapat menyebabkan perubahan-perubahan pada bentuk *coating* di *burning zone* dan *burnability* dari terak. Pembentukan ring coating di dalam tanur biasanya dapat dipantau dari perubahan SM terak. Harga SM berkisar antara 1,9-3,2, tetapi dalam pembuatan semen disarankan antara 2,3-2,7. Harga  $SM > 3,0$  akan menyebabkan:

- Sulit dibakar dan memerlukan temperatur tinggi
- Fase cair rendah, *thermal load* tinggi, terak berdebu dan

- kadar CaO bebas cenderung tinggi
- Sifat *coating* tidak stabil, *coating* yang terbentuk tidak tahan terhadap thermal shock sehingga radiasi dari dinding tanur tinggi
- Merusak batu tahan api
- Memperlambat pengerasan semen
- Kuat tekan semen tinggi

Sedangkan bila  $SM < 2,0$

- Selalu membentuk *ring coating*
  - Terak berbentuk bola dan sulit digiling
  - Waktu pengikatan semen pendek dan panas hidrasi naik
  - Kuat tekan awal semen (3-7 hari) rendah
  - Mudah dibakar, fase cair tinggi, menyerang batu tahan api
  - Tanur tidak stabil, kebutuhan panas rendah
- *Iron Modulus* (IM)

Harga IM sangat mempengaruhi komposisi fase cair dalam proses pembakaran *klinker*. Harga IM berkisar antara 1,5-2,5 tetapi disarankan 1,5-1,6.

$$HM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (6.12)$$

Semen yang mempunyai harga IM tinggi mengakibatkan berkurangnya fase cair sebagai medium reaksi sehingga menyulitkan proses pembakaran atau waktu pengerasan yang cepat sehingga diperlukan gipsum dalam jumlah yang besar. Bila harga  $IM > 2,5$  maka akan:

- Sulit dibakar
- Viskositas fase cair turun, menyebabkan hasil tanur rendah
- Semen yang dihasilkan: kuat tekan awal tinggi, waktu pengikatan pendek, panas hidrasi tinggi, dan ketahanan terhadap sulfat rendah
- Kadar  $C_3A$  naik,  $C_4AF$  turun, sedangkan  $C_3S$  dan  $C_2S$  naik

Tetapi bila  $IM < 1,3$ :

- Fase cair mempunyai viskositas rendah
- Semen yang dihasilkan: ketahanan terhadap sulfat tinggi, kuat tekan awal rendah, panas hidrasi rendah
- IM yang rendah dan tidak adanya  $SiO_2$  bebas dalam tepung

baku menyebabkan terak menjadi lengket dan berbentuk bola-bola besar.

### **Faktor Penjenuhan Kapur (Lime Saturation Factor = LSF)**

LSF adalah nilai yang menunjukkan perbandingan CaO nyata dengan CaO teoritis paling tinggi yang dapat mengikat oksida-oksida  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Perhitungan LSF didasarkan pada anggapan kondisi pembakaran *klinker* sempurna, homogenitas bahan baku baik dan CaO bebas pada *klinker* sama dengan 0. Harga LSF antara 0,66-1,2 tetapi disarankan 0,92-0,96. *Free Lime* disebabkan oleh harga LSF yang lebih besar dari 1,0. Semakin tinggi harga LSF biasanya kekuatan semen semakin baik dan membutuhkan panas yang lebih tinggi pada proses pembakaran *klinker*.

Pengaruh pada terak bila  $\text{LSF} > 0,99$ :

- *Raw meal* sukar dibakar
- Sulit membentuk *coating*, sehingga panas radiasi yang hilang dari dinding tanur meningkat
- Kadar CaO bebas cenderung naik
- Kadar  $\text{C}_3\text{S}$  naik sehingga kuat tekan awal dan panas hidrasi semen meningkat
- Biasanya digunakan untuk mengantisipasi kadar abu dan komposisi kimia kadar abu batubara (*fly ash*) yang tinggi

Bila nilai  $\text{LSF} < 0,90$ :

- Tepung baku mudah dibakar, mengakibatkan kebutuhan panas rendah
- Fase cair di *burning zone* berlebih dan kadar  $\text{C}_2\text{S}$  naik secara proporsional
- Panas hidrasi semen cenderung rendah

## **6.6 Senyawa Minor**

- MgO  
Senyawa MgO dalam semen sebagian besar berasal dari batu kapur, setelah terjadi pembakaran *klinker* senyawa MgO terdapat dalam bentuk *glassy state* atau sebagai *crystalline periclase*. Harga MgO tidak boleh lebih dari 2%, bila jumlahnya terlalu banyak akan terbentuk MgO bebas. *Periclase* sangat merugikan karena akan bereaksi dengan air dan menghasilkan  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  yang mempunyai

volume lebih besar sehingga menyebabkan keretakan pada beton.

- $SO_3$

Gypsum memberikan sumbangan  $SO_3$  yang besar dalam semen selain IDO maupun batubara yang hanya mengandung sedikit  $SO_3$ . Fungsi utama  $SO_3$  adalah penghambat terjadinya proses hidrasi mineral  $C_3A$  dan sebagai pengatur setting time semen. Apabila penambahan gips mencapai titik optimumnya, maka selain sebagai pengatur setting juga dapat membantu terjadinya hidrasi  $C_3S$ . Kandungan  $SO_3$  yang optimal akan menyebabkan:

- Meningkatkan kekuatan tekan awal
- Mengurangi penyusutan
- Meningkatkan soundness

Kandungan  $SO_3$  dalam semen maksimum 3%. Kandungan  $SO_3$  yang terlalu tinggi di dalam *klinker* akan menyebabkan menurunnya kekuatan semen selama 28 hari, oleh karena itu untuk memperoleh hasil semen yang baik perlu diperhatikan jumlah  $SO_3$  dalam *klinker* dan jumlah gips yang ditambahkan pada proses penggilingan akhir.

- Alkali ( $Na_2O$  dan  $K_2O$ )

Senyawa ini terutama berasal dari bahan baku yang sifatnya *argillaceous* dan tetap berada di dalam *klinker* setelah proses pembakaran *klinker* selesai. Kandungan alkali maksimum 1 % ( $Na_2O + 0,656 K_2O < 0,6$ ) tetapi disarankan 0,2-0,3 %. Kandungan alkali biasanya terdapat dalam *sand* dan *clay*. Semakin tinggi kandungan alkali mengakibatkan kerusakan pada struktur beton.

- *Free Lime*

*Free Lime* adalah bagian dari kapur yang tidak bereaksi dengan komponen asam lain selama proses klinkerisasi, yang tertinggal dalam semen dalam keadaan bebas. Hal ini terjadi karena:

- Ukuran partikel tepung baku tidak cukup halus
- Pembakaran *klinker* kurang sempurna
- Kandungan alkali dalam tepung baku terlalu tinggi
- Dekomposisi mineral *klinker* selama proses pendinginan

Kualitas semen yang baik, *free lime* harus di bawah 1 %. Jika kandungan *free lime* terlalu tinggi beton akan memiliki kekuatan yang rendah.

## 6.7 Spesifikasi Semen

### Semen Portland

Menurut ASTM klasifikasi semen portland dibagi 5 tipe yaitu:

- a. *Ordinary Portland Cement* (Semen tipe I)  
Semen ini merupakan jenis umum yang paling banyak diproduksi. Semen ini sering digunakan untuk konstruksi umum dan pekerjaan beton.
- b. *Moderate Cement* (Semen tipe II)  
Semen ini sedikit mengandung  $C_3A$  dan banyak mengandung  $C_2S$ . Sifatnya mempunyai panas hidrasi rendah, kuat tekan tinggi, *drying shrinkage* (pengerutan) kecil dan tahan sulfat. Jenis ini paling umum digunakan untuk bangunan yang memerlukan ketahanan terhadap sulfat sedang seperti untuk pembuatan jalan, bendungan, pelabuhan, dan pondasi raksasa dan lain-lainnya.
- c. *High Early Strength Portland Cement* (Semen tipe III)  
Semen ini mengandung  $C_3S$  paling tinggi diantara tipe semen lainnya, sehingga mempunyai kuat tekan awal tinggi. Bangunan yang dibuat dengan semen ini sangat tahan lama karena mempunyai densitas tinggi. Semen ini banyak yang digunakan untuk pembuatan beton pada musim dingin, pembangunan gedung-gedung besar dan produksi beton tekan dalam pabrik.
- d. *Low Heat Portland Cement* (Semen tipe IV)  
Kandungan  $C_3S$  dan  $C_3A$  pada semen ini sangat rendah, sehingga pertambahan kekuatan pada semen lambat. Semen ini tahan terhadap sulfat yang tinggi dengan pengerutan yang rendah. Jenis ini banyak digunakan untuk konstruksi bangunan.
- e. *Sulfat Resistance Cement* (Semen tipe V)  
Kandungan  $C_3A$  yang dimiliki semen ini adalah paling rendah diantara semen tipe lain. Karakteristik lain dari semen ini adalah mempunyai ketahanan terhadap sulfat yang tinggi dan panas hidrasi yang rendah. Pemakaian semen ini biasanya untuk konstruksi dalam tanah yang banyak mengandung sulfat, konstruksi bangunan, terowongan, selokan bangunan tepi laut serta konstruksi bangunan pada musim panas.

### **Semen Putih (*White Cement*)**

Selama proses produksi berlangsung, untuk semen putih ini pengawasan tambahan agar tidak terkontaminasi dengan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  karena semen ini merupakan semen portland dengan kadar besi oksida yang rendah. Oleh karena itu untuk pembuatan semen putih, batu kapur yang digunakan harus dicuci lebih dulu, sehingga kadar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dibawah 0,3%. Penggunaan semen ini untuk beton cor, untuk estetika.

### **Semen sumur Minyak (*Oil Well Cement*)**

Penyemenan sumur minyak merupakan proses pencampuran dan pengisian adukan lumpur semen ke dalam selongsong pipa dan dibiarkan mengikat sehingga membentuk sumur. Semen sumur minyak mempunyai waktu pengikatan pada tekanan dan temperatur yang tinggi dan tahan terhadap sulfat. Semen ini merupakan jenis khusus yang digunakan dalam usaha pengeboran minyak bumi dan gas alam, baik di pantai maupun di lepas pantai.

### **Pozzoland Cement**

Sebenarnya bahan ini tidak mempunyai sifat semen, tetapi bila dicampur dengan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dalam air akan mempunyai sifat seperti semen. Bahan ini diperoleh dari tanah vulkanik atau dari kalsinasi clay dengan cara menggiling batu gamping hidrasi dengan 50-75 % pozzoland (abu gunung berapi). Keunggulan dari semen ini adalah tahan terhadap korosi garam lebih baik dari semen Portland.

### ***Fly Ash Cement***

Terbuat dari campuran semen Portland tipe I dengan bahan-bahan abu terbang berupa abu hasil pembakaran batubara. Semen jenis ini menambah ketahanan beton terhadap pengelupasan karena pembekuan dan pencairan yang silih berganti dan penggunaan pencair salju.

### ***Calcium Alumina Cement***

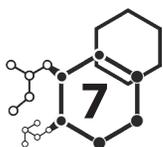
Dibuat dengan melebur batu gamping, bauksit. Kelebihannya yaitu kekuatan semen ini berkembang dengan cepat dan ketahanannya terhadap air laut lebih baik.

### ***Synthetic Cement***

Merupakan semen buatan yang sifatnya mirip dengan semen biasa. Disintesa dari reaksi kimia ataupun dari senyawa polimer. Contohnya semen sorel dari reaksi isothermik larutan  $\text{MgCl}_2$  20% terhadap ramuan magnesia dan bubuk

logam tembaga halus. Semen sintetis ini tahan terhadap air, adhesi, kekuatan kering dan basah serta dapat melekat dalam lapisan tipis. Kelebihan semen ini cepat matang, tahan korosi, kekuatan kompresi tinggi.





# Industri Soda Abu

## 7.1 Pendahuluan

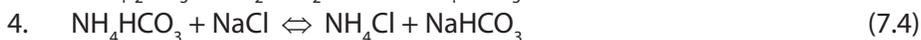
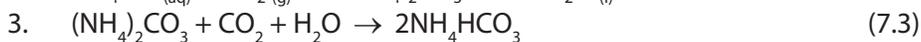
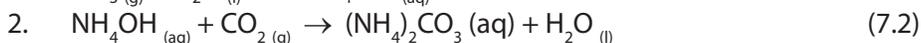
Soda abu merupakan suatu zat padat yang ringan, larut dalam air dan biasanya terdiri dari 92 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Soda abu alam dapat diperoleh dari danau-danau yang mengandung garam. Pembuatan soda abu merupakan salah satu industri kimia berat yang terpenting, karena soda ini sangat berguna pada industri-industri gelas, sabun, detergent, pulp dan kertas (paper), tekstil, dan sebagainya.

Mula-mula soda abu dibuat dengan proses Le Blanc yang pada dasarnya merupakan proses pembakaran "salt cake" dengan carbon dan limestone dalam 'rotary furnace'. Penemuan proses Solvay menyebabkan proses Le Blanc hampir tidak digunakan lagi. Proses solvay disebut juga sebagai proses ammonia soda. Keunggulan proses solvay adalah karena ammonia yang telah dipakai dapat direcovery kembali, naik lebih mahal dari pada harga soda abu itu sendiri. Bahan mentah yang digunakan dalam bentuk brine yang dibuat dari rock salt, lime stone dan ammoniak. Untuk lime stone impurities  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , diusahakan agar sekecil mungkin.

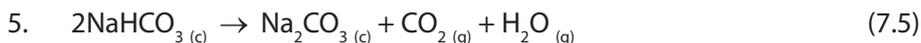
## 7.2 Proses Solvay

Proses-proses yang terjadi

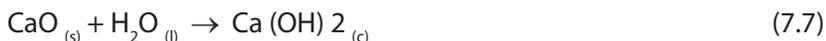
Reaksi-reaksi yang terjadi pada Proses Solvay :



Natrium bikarbonat (soda kue) yang dihasilkan disaring dan dipanaskan, maka akan dihasilkan Natrium karbonat (soda ash), dan juga karbon dioksida yang selanjutnya dapat digunakan sebagai pereaksi kembali.



Gas CO<sub>2</sub> dihasilkan dari limestone yang dipanaskan, hasil samping dari pembakaran lime stone adalah kalsium oksida (CaO) dapat diubah menjadi kalsium hidroksida (Ca(OH)<sub>2</sub>) yang dapat menghasilkan kalsium khlorida (CaCl<sub>2</sub>) dengan ammonium khlorida (NH<sub>4</sub>Cl) sebagai hasil samping dari proses Solvay. Reaksi yang terjadi :

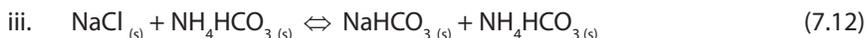
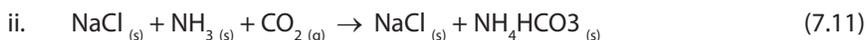


Dari reaksi-reaksi samping di atas, jelas bahwa penggunaan bahan baku adalah semaksimal mungkin sehingga dengan reaksi yang berputar ini senyawa yang sebelumnya belum bereaksi selanjutnya dapat direaksikan.

Reaksi utama dari proses Solvay adalah :



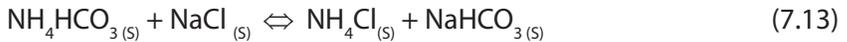
Diusahakan reaksi kesetimbangan lebih bergeser ke kanan hingga Natrium bikarbonat yang dihasilkan lebih banyak. Reaksi-reaksi yang penting dalam pembuatan soda abu ialah:



Reaksi (7.10) terjadi dan dilakukan di dalam Ammonia Absorption Tower, yaitu reaksi perubahan fasa gas NH<sub>3</sub> menjadi cairan karena terjadinya penyerapan gas NH<sub>3</sub> oleh larutan NaCl, jadi gas NH<sub>3</sub> yang dialirkan biasanya dalam tekanan dan temperatur yang terbaik dan biasanya tekanan agak tinggi dan temperatur cukup panas, tetapi sebelum masuk ke reaksi (7.11) temperatur harus cukup dingin yaitu sekitar 25 °C.

Reaksi (7.11) dilaksanakan pada Carbonating Tower. Pada menara, ini hasil dari absorber di atas dialirkan ke carbonating tower dari atas dan gas CO<sub>2</sub> dialirkan dari bawah. Kita dapat memperoleh NaHCO<sub>3</sub> cukup banyak ialah pada temperatur cukup rendah supaya NaHCO<sub>3</sub> banyak mengendap, biasanya diambil 25 °C di atas menara dan 22 °C di bawah menara. Tetapi karena kecepatan reaksi pada temperatur rendah adalah kecil maka ditengah-tengah menara dipakai temperatur cukup tinggi (45-55 °C).

Dari reaksi :



Di sini terlihat bahwa reaksi berupa kesetimbangan, jadi reaksi yang sangat diharapkan ialah terjadinya  $\text{NaHCO}_3$ , sebanyak mungkin, dan  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  yang ada tidak mengganggu proses selanjutnya misalnya dalam pencucian, atau mengganggu kemurnian soda ash sebagai hasil utama. Persaingan antara ion-ion ammonium dengan ion natrium dalam bereaksi dengan ion bicarbonate harus dihilangkan dengan menekan terjadinya ammonium bikarbonat, diusahakan sedikit mungkin  $\text{NH}_4\text{CO}_3$  yang dikandung oleh natrium bikarbonat dalam pemanasan ketika membentuk soda akan keluar berupa gas-gas  $\text{NH}_3\text{CO}_2$  karena terurai dengan gas-gas tersebut dapat ditampung untuk reaksi selanjutnya, tapi mungkin karena sangat sedikit biasanya dibuang. Natrium bikarbonat yang dihasilkan diharapkan berupa pasta, jadi dalam hal ini reaksi-reaksi sangat tergantung dari temperatur dan juga tekanan, dan berbentuknya kolom-kolom pada menara dalam Proses Solvay mempengaruhi.

Hasil dari *carbonating tower* yaitu natrium bikarbonat yang berupa pasta disaring dan kemudian dicuci dari garam kloridanya, lalu dipanaskan sehingga memberikan natrium karbonat normal atau disebut juga soda ash dan  $\text{CO}_2$  dan uap air. Hasil samping adalah garam ammonium klorida ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) dan ammonium hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Garam ammonium klorida ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) jika direaksikan dengan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hasil dari pemanasan limestone yang dibakar ditambah air, akan diperoleh  $\text{CaCl}_2$  sebagai hasil samping dari proses Solvay. Sedangkan ammonium hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) kemudian dipanaskan sehingga menjadi gas  $\text{NH}_3$  dan uap  $\text{H}_2\text{O}$  yang dipakai sebagai pereaksi kembali pada proses. Tetapi ada kalanya  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ditampung sebagai hasil samping dan digunakan untuk misalnya : pupuk bahan.

Proses pemisahan  $\text{NaHCO}_3$  dari  $\text{NH}_4\text{Cl}$  adalah cukup penting karena  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ini dapat terbentuk kalsium bicarbonate, yang terjadi karena tidak murninya garam yang dipakai, dan dengan adanya kalium bikarbonat ini mengganggu pemurnian natrium bicarbonat. Jadi untuk mencegah hal di atas sebaiknya di pakai larutan  $\text{NaCl}$  yang cukup murni. Dari soda ash kita dapat membuat beberapa variasi soda yang mempunyai rumus molekul sama tapi berbeda karena dalam bentuk kristalnya, misalnya:

- Washing soda, ialah  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , dibuat dengan cara pelarutan soda ash ke dalam air kemudian dikristalisasi.

- Monohydrate, ialah  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dibuat dengan cara di atas tapi dalam keadaan panas, senyawa ini berupa tepung putih.
- Sesqui, adalah  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dibuat dari kristalisasi larutan yang mengandung karbonat dan bi-karbonat.

### 7.3 Proses Le Blanc

Asam sulfat dan garam dimasukkan salt cake furnace, menghasilkan hidrogen klorida dan natrium sulfat :



Pada mulanya hidrogen klorida dibuang ke udara, tetapi dengan kemajuan industri ini, ternyata merupakan gangguan (polusi), maka gas tersebut diabsorpsi dan didapatkan sebagai asam klorida (berupa larutan HCl). Mula-mula Natrium sulfat, dengan coke dan limestone dimasukkan ke dalam reverberatory furnace, dikenal sebagai : black ash furnace. Dalam tungku (furnace) ini, secara pendekatan berlangsung reaksi di bawah ini :



Produk yang tidak mencair dan berbentuk sebagai padatan yang berpori. Produk kasar (black ash) ini *dileaching* dengan air pada temperatur rendah, agar tidak kemasukan udara. Larutan mengandung natrium karbonat, natrium sulfida, natrium hidroksida, dan banyak zat pengotor lain. Liquor kemudian dipancarkan ke menara dengan arah aliran *counter current* terhadap gas dari black ash furnace. Hal ini dilakukan untuk pemindahan beberapa hidrogen sulfida, dan juga pengubahan natrium hidroksida, aluminat, silicate, dan cyanate menjadi natrium karbonat. *Carbonate liquor* di pekatkan dalam *Open pan set* setelah pembakaran di *black ash furnace* sehingga larutan cukup pekat untuk mengendapkan kristal soda abu kasar atau pelarutan, pemurnian, kristalisasi dan kalsinasi menghasilkan produk tingkat tinggi. *Red liquor* yang tersisa sesudah kristalisasi pertama yang menghasilkan soda dimurnikan untuk memindahkan besi, senyawa-senyawa sianogen, dibakar dengan lime dan diuapkan untuk menghasilkan natrium hidroksida padat. Sisa atau lumpur dari *extraction tank* mengandung banyak kalsium sulfida. Lumpur yang dihasilkan diletakkan pada pembuangan, tetapi hidrogen sulfida dan kalsium polisulfida yang dibuang dapat mengkontaminasikan aliran, sehingga diperlukan penyingkiran kalsium sulfida dengan cara lain. Cara yang dilakukan

adalah lumpur disuspensikan dalam air dan dimasukkan dalam deretan tangki tertutup, yang mana ke dalam tangki pertama dilakukan gas karbon dioksida mengendapkan kalsium karbonat dan membebaskan hidrogen sulfida :



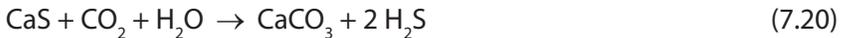
Endapan kalsium karbonat, karbon, dan endapan lain cukup bersih (tidak mengganggu) untuk dibuang. Gas hidrogen sulfida tidak begitu banyak yang dapat ditemui kembali, karena diproses dalam tangki lin yang mengandung suspensi lumpur dimana hidrogen diabsorpsi membentuk kalsium acid sulfida:



Larutan asam sulfida ini direaksikan dengan gas "fresh lime kiln" yang membebaskan gas hidrogen sulfida :



Sisa dari perlakuan ini dikembalikan ke "absorbes" semula untuk dilakukan kembali seperti :



Hidrogen sulfida terlalu banyak untuk dibuang, karena itu dibakar dalam "spesial kiln" dengan persediaan udara yang terbatas dan katalis hidrat oksida besi. Reaksi di kontrol agar hidrogen sulfida dibakar menurut reaksi :



Belerang ini disublimasi, dikumpulkan dan dikembalikan ke sulphuric acid plant.

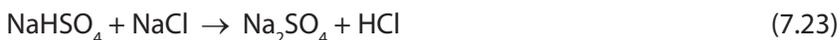
Terlihat dari rancangan di atas bahwa proses ini kaku, sangat sulit dan membutuhkan banyak pekerjaan dan bahan bakar. Baru kemudian percobaan-percobaan penting dilakukan untuk menyederhanakan proses ini, tapi percobaan ini datangnya terlambat untuk menjadi efektif, dalam persaingannya dengan Proses Solvay.

Sisa CaS di kenal sebagai *tank waste* terbukti sangat mengganggu. Setiap ton produk soda abu menghasilkan lebih dari 1,5 ton CaS ini. Baunya yang busuk dan polusinya ke permukaan air tidak dikehendaki. Dengan tingginya harga belerang maka pembuatan soda juga untuk mendapatkan belerang dengan harga murah, dan pemakaian pyrite tidak hanya untuk mendapatkan belerang, tetapi juga untuk mendapatkan besi dan tembaga.

Industri soda dengan proses Le Blanc ini menghasilkan kelompok produk-

produk penting, yaitu : Sulphuric acid, hidro khloric acid, salt cake untuk industri gelas, bleaching powder untuk industri tekstil dan kertas, belerang, besi dan tembaga.

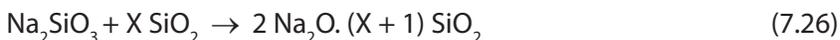
Proses Le Blanc saat ini merupakan proses pembuatan hydrochloric acid :



Dan yang lain, tanpa memakai lime stone, digunakan untuk pembuatan natrium sulfida :



Dengan sedikit mengubah bentuknya, dengan penambahan pasir quartz murni dalam lime stone, digunakan pada pembuatan "*water glass*":



Dalam kemurnian hasil, biaya pembuatan, peralatan produksi, dan kesederhanaan jalan yang ditempuh untuk mendapatkan produk, proses Le Blanc tak dapat bersaing dengan proses Solvay.

## Referensi

- Groggins, P.H., 1958, "Unit Process in Organic Synthetic", 5th ed., McGraw-Hill Book Company, New York.
- Austin, G. T., Industri Proses Kimia, alih bahasa E. Jasfji, Erlangga, 1996.
- Coughanour, D.R., Process System Analysis and Control, Edisi ke-2, McGraw Hill Book Co., Inc., New York, 1991
- Stephanopoulos, G., Chemical Process Control ; An Introduction to Theory and Practice, rentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1984.
- Shreve, R.N, and Brink, J, A, Jr, 1990, Chemical Process Industries, Mc Graw Hill International Book Co, Tokyo.
- Lewis.WK, Radasch. A. h and Lewis A.C (1994) Industrial Stoikhiometri, Tokyo: Mc GRawHill Book Co.
- Norris Shreve., Yoseph A. Brink Jr., 1977., Chemical Process Industries., Mc Graw Hill kogakhusa., Tokyo.
- Olaf A. Hougen., Kenneth M. Watson., roland ragatz.1976., Chemical Process Principle., John Wiley. New york.
- Robert H. Perry., 1984. Perry's Chemical Engineering Hand Book., Mc Graw Hill., Singapore

## Glosari

- Absorber** : suatu alat yang digunakan pada proses pemisahan bahan dari suatu campuran gas, dengan cara pengikatan bahan tersebut pada permukaan absorben cair yang diikuti dengan pelarutan. Kelarutan gas yang akan diserap dapat disebabkan hanya oleh gaya-gaya fisik (pada absorpsi fisik) atau selain gaya tersebut juga oleh ikatan kimia (pada absorpsi kimia).
- Absorpsi** : proses pemisahan bahan dari suatu campuran gas dengan cara pengikatan bahan tersebut pada permukaan absorben cair yang diikuti dengan pelarutan
- Adsorpsi** : penjerapan adalah suatu proses yang terjadi ketika suatu fluida, cairan maupun gas, terikat kepada suatu padatan atau cairan (zat penjerap, adsorben) dan akhirnya membentuk suatu lapisan tipis atau film (zat terjerap, adsorbat) pada permukaannya
- Alkilasi** : suatu reaksi penambahan gugus alkil pada suatu senyawa hidrokarbon.
- Aminolisis** : Reaksi dengan amina, menghasilkan penambahan (atau penggantian oleh) gugus imino,  $-NH-$ .
- Desulfurisasi** : reaksi kimia yang melibatkan pemisahan atau penghilangan belerang dari suatu senyawa.
- Distilasi** : proses pemisahan komponen campuran berdasarkan perbedaan titik didih komponen-komponennya atau dikenal sebagai penyulingan
- Drying tower** : menara yang berfungsi untuk melakukan proses pemisahan sejumlah kecil air atau zat cair lain dari suatu bahan, sehingga mengurangi kandungan zat cair.

Elutriasi	: metode pemisahan berdasarkan perbedaan kecepatan terminalnya
Evaporasi	: pemisahan pelarut dari suatu campuran yang bertujuan untuk memekatkan larutan.
Filtrasi	: pemisahan komponen dari suatu campuran dengan cara penyaringan untuk memisahkan campuran yang ukuran partikel zat-zat penyusunnya tidak sama.
Halogenasi	: pemasukan unsur halogen (fluorin, bromin, iodin, klorin, atau astatin) ke dalam senyawa organik, baik secara penambahan (adisi) maupun secara penggantian (substitusi).
Hidrolisa	: reaksi kimia yang memecah molekul air ( $H_2O$ ) menjadi kation hidrogen ( $H^+$ ) dan anion hidroksida ( $OH^-$ )
Kohesifitas	: sifat yang dimiliki oleh suatu zat terkait gaya tarik menarik antar molekul yang sama jenisnya
Kristalisasi	: suatu proses pembentukan kristal dari larutannya dan kristal yang dihasilkan dapat dipisahkan secara mekanik.
Leaching	: proses pemisahan zat yang dapat melarut (solut) dari suatu campurannya dengan padatan yang tidak dapat larut (innert) dengan menggunakan pelarut cair atau dikenal dengan ekstraksi padat – cair.
Nitrasi	: reaksi kimia untuk memasukkan gugus nitro ke dalam senyawa kimia organik
Oleokimia	: bahan kimia apapun yang berasal dari lemak.
Penukar kalor	: suatu alat pada industri kimia, yang digunakan memindahkan energi kalor dari medium satu ke medium yang lain.
Petrokimia	: produk kimia yang berasal dari minyak atau gas bumi.
Polimerisasi	: proses bereaksi molekul monomer bersama dalam

reaksi kimia untuk membentuk tiga dimensi jaringan atau rantai polimer.

- Raw material : atau bahan baku, adalah bahan yang digunakan dalam membuat produk
- Reaktor : suatu alat pada industri kimia, dimana terjadi reaksi bahan mentah menjadi hasil jadi yang lebih berharga
- Sedimentasi : pemisahan komponen dari suatu campuran padat-cair menggunakan gaya gravitasi
- Sulfonasi : reaksi kimia untuk untuk menggabungkan satu atau lebih gugus nitro (-NO<sub>2</sub>) ke dalam senyawa kimia organik
- Volatility : tingkat kemudahan suatu zat untuk menguap.

# Indeks

absorber, 43, 50, 51, 54  
Absorpsi, 19  
Adsorpsi, 19  
afinitas kimia, 3  
alkana, 30, 31, 37  
Alkilasi, 18, 26  
Alumina, 52, 57, 58, 66  
Aminolisis, iii, 36, 37, 38, 39  
amonia, 13, 47, 48  
Amonium nitrat, 48  
amonium sulfat, 37, 47  
antibiotik, 16  
asam nitrat, 27, 47, 48, 49  
asam sulfat, 27, 34, 41, 42, 43, 44, 45, 46  
aspal, 3  
ASTM, 61, 65  
avtur, 4  
batch, 15, 16, 17  
Belerang, iv, 8, 22, 41, 42, 44  
bensin, 3, 4, 6, 19  
Benzen, 28, 31

Besi Oksida, 57

Black powder, 4

condensed matter, 18

conductivity recorder, 46

Converter, 41, 43, 44, 45, 52, 53, 54, 55, 56

conveying, 18

Cooler, 45

Dehidrasi Gas, 49, 50

Desorpsi, 19

Desulfurisasi, 49, 50, 51

Distilasi, 19

Drying Tower, 44, 46

eksotermis, 9, 11, 30, 31, 37, 43, 44, 45, 53, 55

Elutriasi, 19

Etilen, 3, 6

Evaporasi, 20

False Set, 61

fase, 2, 10, 13, 14, 18, 27, 28, 29, 30, 31, 37, 39, 40, 50, 60, 63

feed gas, 50, 51, 52, 53, 55

Feed Treating, 49

fermentasi, 16

fiksasi, 47

filtrasi, 19

Filtrasi, 49, 50

Gas Filter, 45

gliserol trinitrat, 30

gugus fungsional, 22

gypsum, 57, 58, 59, 61, 62, 63, 64

Haber dan Bosch, 47

halogenasi, 30, 31, 32

heavy hydrocarbon, 50

hidrasi, 57, 58, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 66

hidrogen, 37, 39, 47, 52, 56

Hidrolisa, 26

Hidroulic Modulus, 62

High Early Strength Portland Cement, 65

hilang pijar, 62

indicator, 17

induksi, 23, 29

Industri budidaya, 1

Industri ekstraktif, 1

Industri fabrikasi, 1

Industri hilir, 1

Industri hulu, 1

Industri jasa, 1

Industri konstruksi, 1

industri proses kimia, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 13, 15, 16, 17, 18, 19

Industri tersier, 2

insektisida, 4, 30  
ionisasi, 22  
kalium klorida, 49  
karbonat, 3, 61, 62  
keramik, 4, 44, 49  
Klorinasi, 31  
Klorobenzen, 30  
klinker, 57, 61, 62, 63, 64, 65  
Kohesifitas, 19  
kompresor, 15, 18, 44, 45, 50, 54, 55, 56  
Kristalisasi, 20  
kromatografi, 17  
leaching, 20  
Lime, 57, 64, 65  
Low Heat Portland Cement, 65  
mesomeri, 23  
minyak bumi, 1, 3, 4, 41, 42, 66  
mist eliminator, 45  
Moderate Cement, 65  
natrium nitrat, 49  
nitrase, iii, 24, 25, 27, 28, 29, 30  
Nitrogen, 47  
oksida, 3, 47, 50, 57, 62, 64, 65  
oleokimia, 3

Ordinary Portland Cement, 65  
orto, 24, 36  
para, 24, 25, 36, 62  
pengembunan, 2, 19, 50  
Pengendalian proses, 17  
pengkristalan, 2  
penguapan, 2, 19, 20, 60, 61, 62  
penisilin, 16  
penukar kalor, 19  
petrokimia, 3  
pneumatik, 17  
Pohon Produk Industri Kimia, iv, 7, 8  
polar, 21, 22  
Polimerisasi, 25, 26  
pompa, 15, 18, 46  
pressure drop, 50  
Primary Reformer, 52, 53  
Propilen, 3  
pulp, 4, 41, 48  
raw material, 1  
Reaktor, 9, 14, 15, 45  
recorder, 17  
Reduksi, 36  
refrigerator, 30

renewable, 4

resonansi, 21

Secondary Reformer, 52, 53

sedimentasi, 19

semen, 4, 6, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66

shringkage, 60, 61, 65

Silica Modulus, 62

sinambung, 15, 16, 17

solar, 3, 4

solvent, 3

specific gravity, 60, 61

spektroskopi, 17

Sponge Iron, 50

stack, 45

steam, 15, 41, 44, 45, 49, 52, 53, 54, 55

sulfat, 3, 27, 33, 35, 36, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 57, 58, 59, 60, 63, 65, 66

Sulfat Resistance Cement, 58, 65

sulfida, 3, 41, 42

sulfoalkilasi, 34

Sulfonasi, iii, 18, 26, 33, 34, 35, 36

Sulfur Burner, 44

termometer, 17

Toluen, iii, 28, 29, 32, 36

Tree Diagram, 6

Tri Etilene Glikol, 50

Unit Operasi, iii, 18

Unit Proses, iii, 18, 20

urea, 3, 37, 47, 48, 49, 51

Urea, 48, 54

Utilitas, 14

variabel proses, 16, 17

volatility, 19

wax, 3

wujud, 13, 18, 19