# BAB II
# TINJAUAN PUSTAKA

## II.1 Macam-Macam Proses Pembuatan Klorindioksida

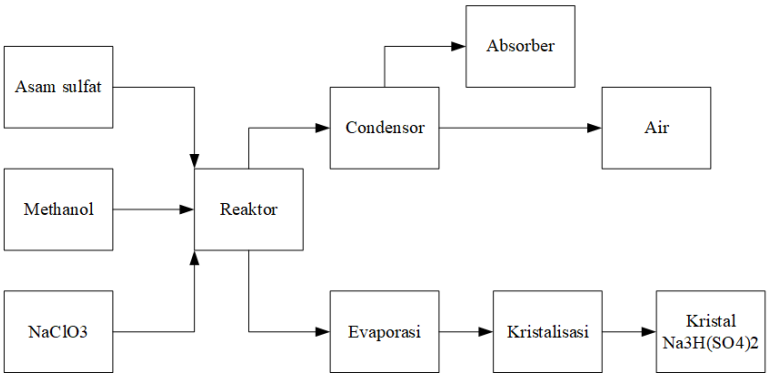
Menurut Kirk Othmer (2001), klorin dioksida merupakan gas berwarna kuning kehijauan, memiliki bau menyengat yang khas. Secara umum klorin dioksida banyak digunakan sebagai bahan bleaching dalam industri pulp dan kertas. Klorin dioksida memiliki wujud gas, larut dalam air dan memiliki berat molekul 67,452 g/mol. Dalam industri kimia, dikenal tig acara pembuatan klorin dioksida, yaitu:

1. Proses Solvay

   Proses Solvay menggunakan methanol sebagai pereduksi. Reaksi proses yakni: (US Patent 4,770,868)

   $6NaClO_3 + CH_3OH + 4H_2SO_4 \rightarrow 6ClO_2 + CO_2 + 5H_2O + 2Na_3H(SO_4)_2$

   Proses reaksi terjadi pada reaktor dengan suhu antara 60 – $75^0$C dalam tekanan di bawah atmosfer atau sebesar 90 – 200 mmHg dimana air dievaporasi dan ditarik bersamaan dengan klorin dioksida yang terbentuk dan garam logam alkali dari asam mineral dikristalisasi. Asam sulfat yang ditambahkan memiliki konsentrasi tinggi dengan tujuan untuk mendapatkan "acid salt cake". Methanol yang digunakan memiliki konsentrasi sebesar 40% dengan pertimbangan sifatnya yang sangat volatil dan kecepatan reaksi yang lambat antara methanol dan klorat. Produk atas berupa klorin dioksida dan uap air yang terbentuk kemudian dikondensasi untuk memperoleh klorin dioksida yang kemudian dilakukan proses absorbsi untuk memisahkannya dengan karbon dioksida.

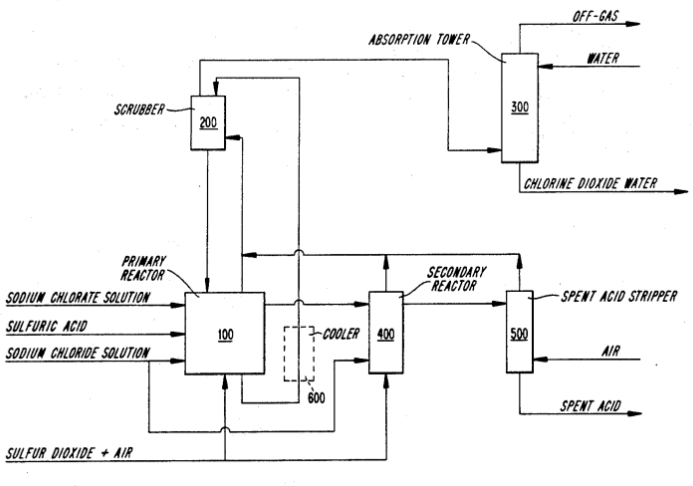


2. Mathiesson Process atau $SO_2$

   Proses ini menggunakan SO2 sebagai pereduksi. Reaksi dalam proses ini sebagai berikut : (US Patent, No. 5.145.660):

   $2NaClO_3 + H_2SO_4 + SO_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaHSO_4$

   Dalam proses ini dioperasikan dua reaktor yang dihubungkan secara seri. Larutan natrium klorat dan asam sulfat dimasukkan dalam reaktor pertama secara kontinyu. $SO_2$ dialirkan melalui sparger pada bagian bawah reaktor. $ClO_2$ yang dihasilkan masih mengandung $SO_2$ yang kemudian di strip dengan udara lalu dicuci dengan scrubber packed. Temperatur operasi pada reaktor adalah sekitar antara 25 – $50^0$C. Yield dari klorin dioksida berkisar antara 82 – 88 %.



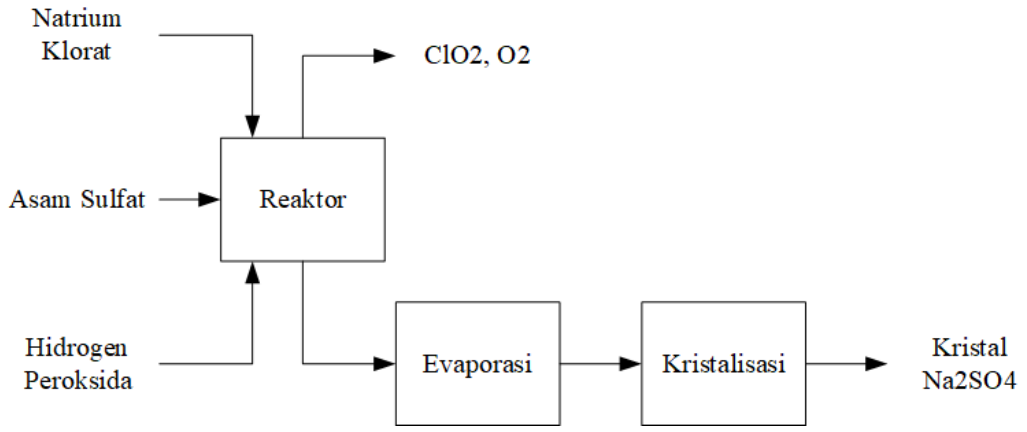

3. Proses Single Vessel Process (SVP) atau Proses $H_2O_2$

   Proses ini menggunakan $H_2O_2$ sebagai pereduksi. Reaksi proses ini yaitu: (US Patent No. 5,091,166)

   $2NaClO_3 + H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow 2ClO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O + O_2$

   Reaktan yang terdiri dari natrium klorat, asam sulfat dan hidrogen peroksida dialirkan menuju reaktor secara kontinyu. Lalu terjadi reduksi ion klorat dalam reaktor pada tekanan subatmosferik yang berkisar antara 40-600 mmHg, sehingga produk gas akan terhisap ke atas dan produk cair mengalir ke bawah. Kondisi operasi yang digunakan adalah pada temperature 50-75°C. Yield yang didapatkan dari proses ini bisa mencapai 99%. Pada proses ini hanya menghasilkan by product berupa gas oksigen yang ramah lingkungan sehingga

lebih aman. Produk atas berupa klorin dioksida keluar dari reaktor akibat adanya kondisi reaktor yang vakum. Sedangkan Natrium sulfat akan dilakukan pemurnian dengan proses kristalisasi.




## II.2 Seleksi Proses

Berdasarkan uraian kedua proses di atas, maka dipilih proses SVP sebagai proses terbaik untuk di aplikasikan. Pemilihan proses tersebut dilakukan berdasarkan perbandingan berbagai parameter dapat dilihat pada tabel II.1

Tabel II. 1 Seleksi Proses

| Pembanding | Proses Solvay | Proses Mathiesson | Proses SVP |
|---|---|---|---|
| Bahan | Natrium Klorat, Methanol, Asam Sulfat | Natrium Klorat, Asam Sulfat, Sulfur dioksida | Natrium Klorat, Hidrogen Peroksida, Asam Sulfat |
| Tekanan (mmHg) | 90 – 200 | 760 | 40 – 600 |
| Suhu operasi (C) | 60 – 75 | 25 – 50 | 50 – 75 |
| Yield | 95% | 82 – 88% | 95 – 99% |
| Reaktor | 1 reaktor | 2 reaktor | 1 reaktor |
| Hasil samping | $2Na_3H(SO_4)_2$, karbon | Sodium bisulfat | Natrium sulfat, air, dan oksigen |

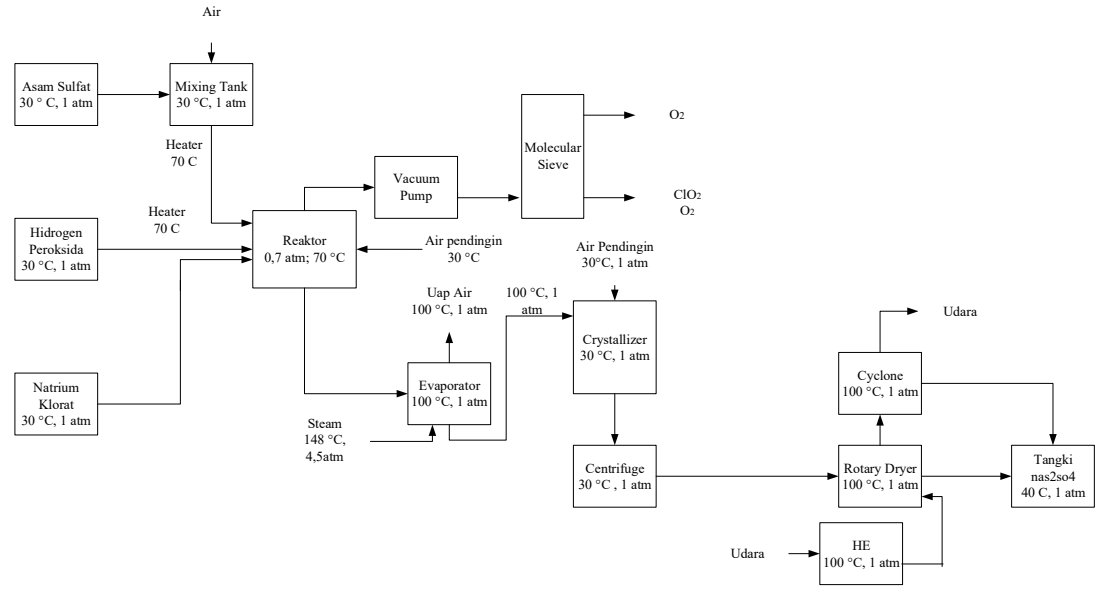
| | | | |
|---|---|---|---|
| | dioksida, dan air | | |

Dari tiga macam proses pembuatan tersebut, untuk pra rencana pabrik pembuatan klorin dioksida dipilih proses SVP dengan pertimbangan:

a. Konversi tinggi yaitu direntang 95-99%
b. Reaktor yang digunakan hanya satu buah sehingga lebih cost effisien
c. Kondisi operasi pada rentang yang normal
d. Pengondisian bahan yang berwujud liquid dan padat lebih mudah
e. Hasil samping produk bernilai jual yaitu natrium sulfat dan gas yang ramah lingkungan yaitu $O_2$

## II.3 Diagram Alir & Uraian Proses

### II.3.1 Diagram Alir




Gambar II. 1 Flow Diagram Proses SVP-HP

### II.3.2 Uraian Proses

Pada perancangan pabrik klorin dioksida dengan proses Single Vessel Process (SVP) memiliki tiga tahapan proses, yaitu

1. Tahap persiapan bahan baku

Bahan baku yang digunakan untuk memproduksi klorindioksida adalah berupa natrium klorat, asam sulfat, dan hidrogen peroksida. Natrium klorat yang memiliki fase padatan disimpan dalam tangki dengan suhu $30^0$C pada 1 atm yang kemudian diangkut oleh belt conveyor dan bucket elevator untuk dimasukkan ke dalam reaktor. Hidrogen peroksida sebagai reducing agent yang memiliki konsentrasi sebesar 30% kemudian disimpan dalam fase cair pada suhu $30^0$C dan tekanan 1 atm dalam tangki penyimpanan. Asam sulfat disimpan di tangki penyimpanan dalam fase cair pada suhu 30°C dan tekanan 1 atm memiliki konsentrasi sebesar 50%. Tiap-tiap bahan keluaran dari mixer ditingkatkan suhunya menjadi 70°C dengan bantuan heater yang kemudian diumpankan ke dalam reaktor dengan bantuan pompa.

2. Tahap pembentukan produk

   Pada tahap pembuatan produk, ketiga bahan berupa natrium klorat, hidrogen peroksida, dan asam sulfat diumpankan ke dalam Reaktor Alir Tangki Berpengaduk (RATB) secara bersamaan dan bersifat kontinu. Ratio mol bahan masuk ke reactor secara beruruta dari Natrium klorat, hidrogen peroksida, dan asam sulfat sebesar 1:0,5:0,6. RATB beroperasi secara kontinyu pada suhu 70°C. Reaksi dijaga keadaannya dalam kondisi mendidih menggunakan tekanan 150 mmHg yang berada di bawah tekanan atmosfer menggunakan bantuan pompa vakum. Reaksi yang terjadi bersifat eksotermis sehingga reaktor perlu dilengkapi dengan jaket pendingin untuk menjaga kondisi operasi. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

   $$2NaClO_3 + H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow \ 2ClO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O + O_2$$

   Pada reactor terjadi reaksi pembentukan klorin dioksida dengan total konversi mencapai 99%. Produk atas reaktor terdiri dari klorin dioksida, oksikgen, dan $H_2O$. Produk atas memiliki fase gas sehingga pemurniannya dilakukan dalam molecular sieve. Sedangkan produk bawah reaktor adalah natrium sulfat dan reaktan sisa yang tidak bereaksi. Produk bawah memiliki fase cair yang proses pemurniannya dilanjutkan ke evaporator, crytallizer, centrifuge, dan rotary dryer.

3. Tahap pemurnian dan penyimpanan produk

Tahap pemurnian produk terdiri dari pemurnian produk atas dan produk bawah reaktor. Produk atas mengandung klorin dioksida dengan fase gas dimurnikan dengan menggunakan molecular sieve yang memakai absorben berupa air. Kondisi operasi pada molecular sieve adalah pada suhu 30°C dan tekanan 1 atm. Klorin dioksida hasil absorpsi kemudian ditampung dalam tangki penyimpanan. Sedangkan produk bawah yang mengandung natrium sulfat diumpankan kedalam evaporator untuk dipekatkan sehingga kadar airnya berkurang. Larutan $Na_2SO_4$ jenuh kemudian diumpankan ke dalam crystallizer agar terjadi proses kristalisasi $Na_2SO_4$. Pemisahan kristal $Na_2SO_4$ yang terbentuk dengan mother liquor dilakukan dalam centrifuge sehingga kristal $Na_2SO_4$ diangkut oleh screw conveyor menuju rotary dryer untuk dikeringkan menggunakan udara panas dengan suhu 100°C. Kristal $Na_2SO_4$ kering diangkut oleh cooling conveyor yang terjadi proses pendinginan tak langsung dengan bantuan air pendingin dengan suhu 30°C. Pengangkutan dilanjutkan dengan bucket elevator untuk menuju tangki penyimpanan kristal $Na_2SO_4$.