

BAB II

URAIAN PROSES

2.1. Jenis-Jenis Proses

A. Pada pembuatan *precipitated silica* dikenal beberapa macam proses yaitu:

1. Proses Basah
2. Proses Kering

2.1.1 Proses Kering

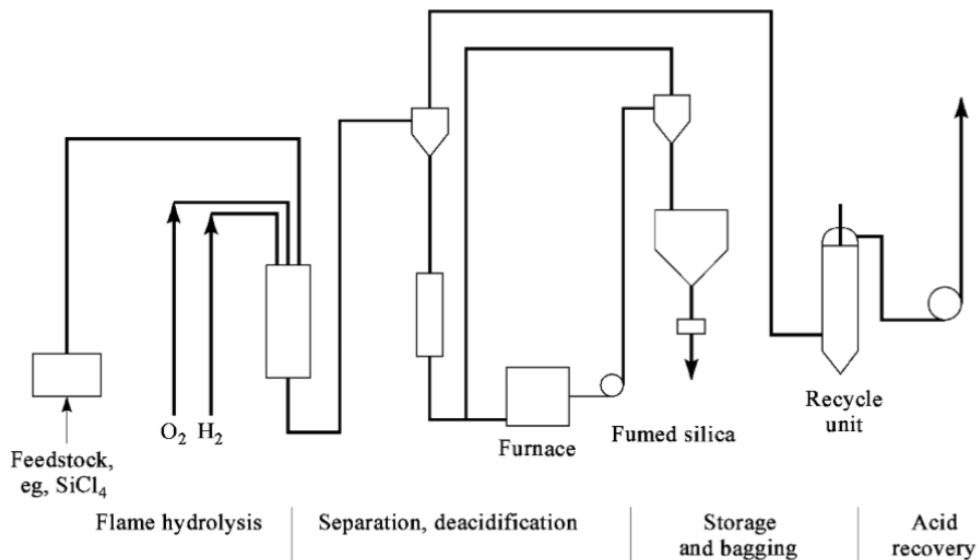
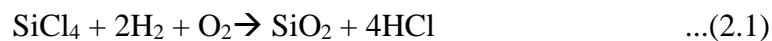


Fig. 15. Schematic of pyrogenic silica production (54). See Figure 13 for definitions.

Pembuatan *precipitated silica* dengan proses ini berdasarkan pada reaksi berikut :

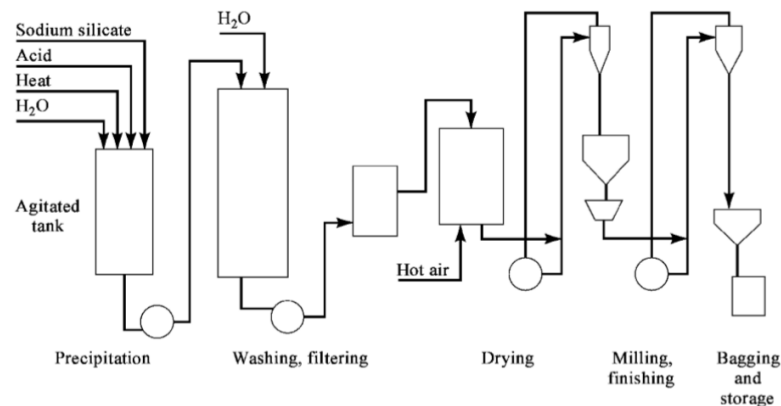


Proses ini dilakukan dengan cara menguapkan *silicon tetrachloride* (SiCl₄) dan mencampur uap tersebut dengan udara sebagai sumber oksigen (O₂). Kemudian nyala hidrogen (H₂) di dalam *burner* (ruang bakar) pada suhu 1.800 – 2.000 °C

digunakan untuk penguraian SiCl_4 menjadi SiO_2 . Proses ini jarang dipakai karena penggunaan suhu yang sangat tinggi (Kirk Orthmer, 1982). Adapun konversi reaksi dari proses ini sebesar 90% atau lebih, hal ini tergantung pada suhu reaksinya. Semakin tinggi suhu reaksi, maka konversi akan semakin tinggi (Patent genius No. 3661519).

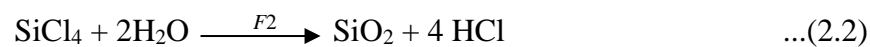
2.1.2 Proses Basah

a. Hidrolisis SiCl_4 dengan Adanya Fluorida



Schematic of precipitated silica production (54), where \square =, eg, reactor, washer, filter, and dryer; \circ = pump or transfer device, eg, bucket elevator and air conveyor; ∇ = storage bin; ∇ = optional size modifier, eg, mill and granulator.

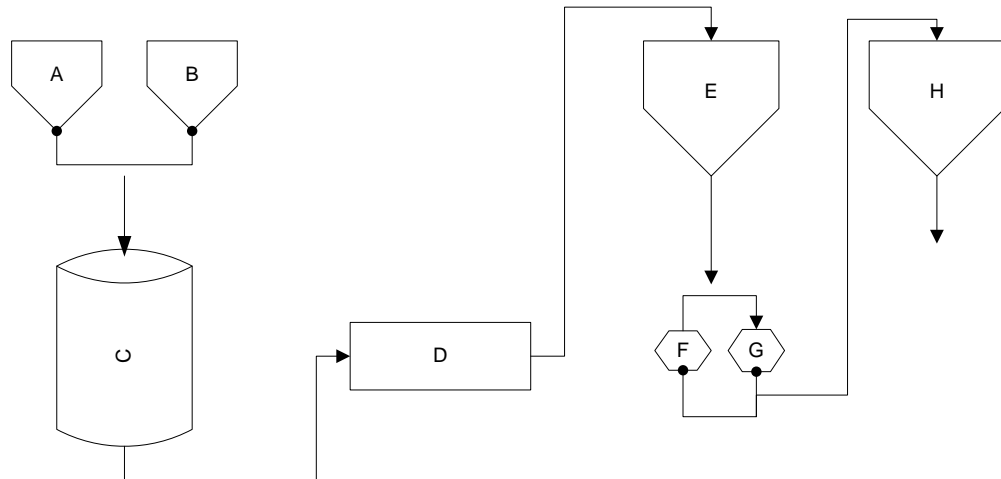
Pembuatan *precipitated silica* dengan proses ini berdasarkan pada reaksi berikut:



Proses hidrolisis SiCl_4 berlangsung pada temperatur 60°C . Apabila proses hidrolisis selesai maka akan dihasilkan produk dalam bentuk kristal yang harus dipisahkan dari campuran hasil reaksi, biasanya dengan cara sentrifugasi atau filtrasi. Jika sesuai, produk hidrolisis kemudian dicuci dengan air. Silika kristalin yang diperoleh dengan hidrolisis akhirnya dikeringkan. Pada hidrolisis secara langsung, selalu mengarah pada terbentuknya gel sehingga menyulitkan waktu pemisahan hasil tanpa

perlakuan khusus. SiCl_4 ini memiliki kemurnian yang tinggi yaitu sebesar 99% sehingga akan menghasilkan *precipitated silica* yang mempunyai kadar kemurnian yang tinggi pula. (Patent genius No. 4738839).

b. Asidifikasi Larutan Alkali Silikat



Flow diagram of manufacturing silica A = sulfuric acid; B = sodium silicate solution; C = precipitation tank; D = filtration; E = drying; F = optional milling; G = optional granulation; and H = silo.

Proses pembuatan *precipitated silica* didasarkan pada proses asidifikasi larutan alkali silikat yaitu dengan mereaksikan larutan sodium silikat dengan H_2SO_4 . Dengan penambahan H_2SO_4 akan terjadi peningkatan derajat keasaman dari larutan alkali silikat yang disusul dengan pembentukan kristal *precipitated silica*. Proses asidifikasi larutan alkali silikat dilakukan pada suhu 90 - 91 °C dan termasuk reaksi netralisasi dengan tanpa adanya reaksi samping (Patent genius No. 5851502). Konversi reaksi yang dihasilkan mencapai 99,4 %. Reaksi yang terjadi yaitu:



Presipitasi umumnya dilakukan dengan mencampur dua larutan reaktan dalam tangki berpengaduk secara cepat untuk mencapai kondisi yang

lewat jenuh (*highly supersaturated system*). Presipitasi terdiri dari tiga tahap utama yaitu tercapainya kondisi lewat jenuh, pembentukan inti kristal dan pertumbuhan kristal hingga ukuran tertentu. (Ullmans,1993).

Proses produksi *precipitated silica* terdiri dari beberapa langkah proses yaitu presipitasi, filtrasi, pencucian, pengeringan dan penggilingan. Faktor yang mempengaruhi proses presipitasi adalah pH, suhu, waktu pencampuran, dan pengadukan. Pada proses ini dilakukan pengaturan pengadukan untuk menghindari terjadinya pembentukan *gel* sehingga akan mempermudah proses pemisahan produk (Ullmans,1993).

2.2 Seleksi Proses

Berdasarkan uraian kedua proses di atas, maka kemudian dilakukan pemilihan proses mana yang terbaik untuk diaplikasikan. Pemilihan kedua proses tersebut dilakukan berdasarkan perbandingan berbagai parameter meliputi teknis, ekonomi dan lingkungan. Adapun perbandingannya dapat dilihat pada **Tabel 2.1**. **Tabel 2.4** Perbandingan Proses Kering, Proses Hidrolisis SiCl_4 dan Proses Asidifikasi Larutan Alkali Silikat

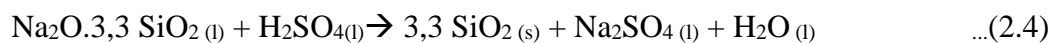
No	Parameter	Proses Kering (Kirk Orthmer, 1982)	Proses Hidrolisis SiCl ₄ (Patent genius No. 4738839)	Proses Asidifikasi Larutan Alkali Silikat (Ullman, 1993)
1.	Teknis			
	a. Bahan baku	SiCl ₄	SiCl ₄	Na ₂ O. 3,3 SiO ₂
	b. Temperatur	1.800 – 2.000 °C	60 °C	90 – 91 °C
	c. Konversi	>90 %	>90 %	99,4 %
2.	Ekonomi			
	Harga Bahan Baku	Rp. 7.855/kg	Rp. 7.855/kg	Rp. 3.852/kg
3.	Lingkungan (Limbah yang dihasilkan)	HCl	HCl	Na ₂ SO ₄ dan H ₂ O

Dari ketiga aspek tersebut, maka dipilih proses asidifikasi larutan alkali silikat dengan pertimbangan:

1. Dari segi teknis, kondisi operasi atmosferis yang berlangsung pada suhu 90 - 91 °C dengan tekanan 1 atm sehingga lebih mudah dalam pengontrolan dan bahan untuk mendesain peralatan menjadi lebih murah serta kemurnian yang dihasilkan lebih tinggi sehingga dapat meningkatkan harga jual produk.
2. Dari segi ekonomi, bahan baku yang digunakan lebih murah.
3. Dari segi lingkungan, limbah yang dihasilkan berbentuk garam, sehingga lebih mudah dalam penanggulangannya.

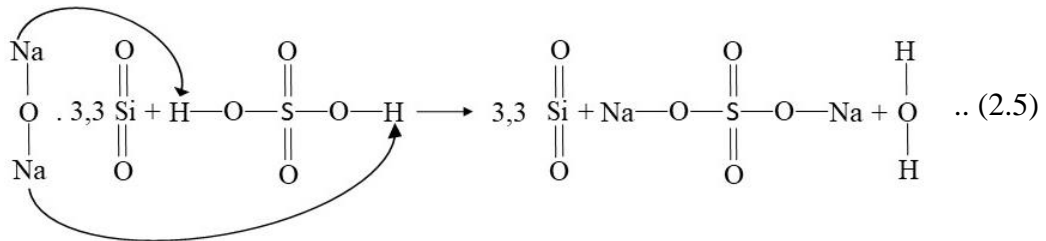
2.3 Konsep Reaksi

Reaksi yang terjadi pada proses pembuatan *precipitated silica* dengan asidifikasi larutan alkali silikat adalah :



Asidifikasi adalah peningkatan derajat keasaman dengan penambahan zat asam. Penambahan H₂SO₄ akan meningkatkan keasaman larutan sodium silikat yang kondisi awalnya dalam keadaan basa. Pada proses ini, silika akan mengendap pada pH 4 (Patent genius No. 5851502). Dengan pengaturan suhu dan pengadukan akan mengarahkan kepada terbentuknya kristal *precipitated silica* (SiO₂). Konversi reaksi mencapai 99,4 %.

2.3.1 Mekanisme Reaksi



Pada sodium silikat (Na₂O.SiO₂), Na₂O merupakan kation (ion positif) dan berfungsi sebagai oksida pengubah jaringan. Dua ion Na⁺ dan ion oksigen masing-masing dengan satu muatan negatif. Ion oksigen ini bukan ion penghubung dan terikat pada satu atom silikon.

Gugus SO₄ pada H₂SO₄ akan berikatan dengan 2 ion Na⁺ dan H₂⁺ dengan 1 ion oksigen sehingga akan terbentuk jaringan tiga dimensi oleh SiO₂ yang mempunyai struktur kristal. Atom-atom mempunyai tetangga terdekat yang sama yaitu setiap atom silikon dikelilingi oleh empat atom oksigen dan setiap atom oksigen merupakan bagian dari dua tetrahedral (SiO₄).

2.3.2 Kondisi Operasi

Reaksi antara sodium silikat dan H₂SO₄ membentuk *precipitated silica* terjadi pada fase cair. Kondisi reaksi yang memungkinkan terjadinya reaksi ini adalah pada suhu 90-91°C dan tekanan 1 atm. Reaksi pembentukan *precipitated silica* adalah reaksi *irreversible* sehingga tekanan berperan kecil dalam hal konversi reaksi. Di dalam perancangan dipilih kondisi operasi pada suhu 90°C yang merupakan suhu optimum dengan konversi reaksi yang paling besar.

2.3.3 Tinjauan Termodinamika

Reaksi :



Ditinjau dari ΔH_f (25 °C) :

Sodium silikat	= -383,91 kkal/mol.
Asam sulfat	= -175,583 kkal/mol.
<i>Precipitated silica</i>	= -217,517 kkal/mol
Sodium sulfat	= -331,303 kkal/mol
Air	= -68,317 kkal/mol

(Yaws, 1999)

$$\begin{aligned} \Delta H \text{ reaksi} &= \Delta H_f \text{ produk} - \Delta H_f \text{ reaktan} \\ &= - 57,644 \text{ kkal/mol.} \end{aligned}$$

Berdasarkan perhitungan di atas diperoleh ΔH_f reaksi bernilai negatif maka dapat disimpulkan reaksi tersebut adalah reaksi eksotermis. Hal ini akan mengakibatkan suhu reaktor mengalami kenaikan terus-menerus. Oleh karena itu diperlukan alat penukar panas yang dipakai untuk mempertahankan suhu agar tetap berada pada 80°C.

Ditinjau dari perubahan energi Gibbs (25 °C):

Sodium silikat	= -768,52 kkal/mol.
Asam sulfat	= -156,079 kkal/mol.
<i>Precipitated silica</i>	= -204,524 kkal/mol
Sodium sulfat	= -303,382 kkal/mol
Air	= -54,6002 kkal/mol

(Yaws,1999)

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G^\circ \text{ produk} - \Delta G^\circ \text{ reaktan} \\ &= -108,312 \text{ kkal/mol.} \end{aligned}$$

Berdasarkan perhitungan di atas diperoleh ΔG° bernilai negatif maka reaksi tersebut merupakan reaksi spontan. Persamaan hubungan ΔG° dengan konstanta keseimbangan reaksi, sebagai berikut:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\ln K$$

$$R = 1,987 \text{ kal/mol } ^\circ\text{K}$$

$$T = 298 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$-\ln K = \frac{-108312 \text{ cal/mol}}{1,987 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K} \times 298 \text{ } ^\circ\text{K}}$$

$$K_{298} = 2,71 \cdot 10^{79}$$

Nilai konstanta keseimbangan reaksi pada suhu 90 °C (363 °K) :

$$\ln \frac{K}{K_{298}} = \frac{-\Delta Hr}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

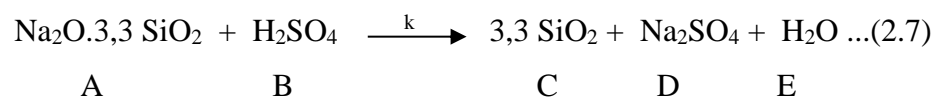
$$\ln \frac{K}{2,71 \cdot 10^{79}} = \frac{57644 \text{ kal/mol}}{1,987 \text{ kal/mol } ^\circ\text{K}} \left(\frac{1}{363} - \frac{1}{298} \right) \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$K = 7,4 \cdot 10^7$$

Diperoleh harga K sangat besar, sehingga dapat disimpulkan reaksi pembentukan *precipitated silica* merupakan reaksi *irreversibel*.

2.3.4 Tinjauan Kinetika

Reaksi pembentukan produk *precipitated silica* merupakan reaksi orde dua. Adapun persamaan reaksi dan persamaan kecepatan reaksi sebagai berikut:



Berdasarkan reaksi di atas, maka persamaan kecepatan reaksi adalah :

$$\begin{aligned} -r_A &= k \cdot C_A \cdot C_B \\ &= k \cdot C_{A0} (1-x) (C_{B0} - x \cdot C_{A0}) \\ &= k \cdot C_{A0}^2 (1-x) (M-x) \end{aligned}$$

Dengan nilai k sebesar $1,2 \times 10^{13} \times e^{-9087,8482/T}$ ($m^3/kmol.menit$) (Patent Genius No. 5851502) dengan konversi sebesar 99,4 % (Patent Genius No. 5034207).

Keterangan : $-r_A$ = kecepatan reaksi.
 k = konstanta kecepatan reaksi.
 C_{A0} = konsentrasi sodiun silikat mula – mula.
 C_{B0} = konsentrasi asam sulfat mula – mula.
 x = konversi.

2.3.5 Perbandingan Mol Reaktan

Perbandingan mol umpan masuk reaktor berupa sodium silikat dan H_2SO_4 adalah 1 : 1,1. Asam sulfat merupakan reaktan *excess*, sedangkan sodium silikat sebagai reaktan pembatas.

Dari uraian di atas, dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Reaksi bersifat eksotermis
2. Reaksi berjalan pada fase cair
3. Reaksi berjalan pada suhu $80^\circ C$ dan tekanan 1 atm
4. Reaksi yang bisa dipakai untuk keperluan produksi di atas adalah reaktor tangki berpengaduk.

2.4 Uraian Proses

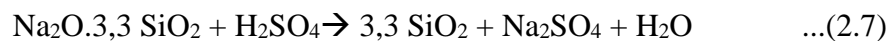
2.4.1 Tahap Persiapan Bahan Baku

Bahan baku asam sulfat 98 % dari tangki penyimpanan (F-110) dialirkan ke dalam tangki pengenceran (M-130) yang kemudian diencerkan dengan air hingga konsentrasinya mencapai 5%. Agar reaksi berlangsung secara sempurna, digunakan asam sulfat berlebih 10%. Selanjutnya larutan asam sulfat 5% setelah pengenceran dipompa menuju *heater* (E-131) dengan tujuan untuk memanaskan larutan asam sulfat 5% tersebut sampai $90^\circ C$ sesuai dengan kondisi operasi reaktor. Sodium silikat yang keluar dari tangki penyimpanan (F-120) juga dipanaskan dengan dialirkan menuju *heater* (E-122). Setelah keluar *heater* asam

sulfat kemudian menuju reaktor (R-210). Begitu juga larutan sodium silikat setelah keluar *heater* (E-122) kemudian menuju reaktor (R-210).

2.4.2 Tahap Pembentukan Produk

Pada tahap ini asam sulfat yang sudah diencerkan menjadi 5% akan direaksikan dengan sodium silikat di dalam reaktor (R-210). Reaktor bekerja pada tekanan 1 atm dan suhu 90 °C. Reaksi yang terjadi adalah reaksi eksotermis, maka perlu digunakan pendingin air yang berfungsi untuk menjaga suhu operasi tetap pada batas yang diinginkan. Air pendingin dialirkan melalui *coil* reaktor. Pada reaktor digunakan pengaduk untuk mempercepat terjadinya reaksi. Reaksi yang terjadi di dalam reaktor adalah sebagai berikut :



Larutan asam sulfat yang telah diencerkan kemudian dialirkan ke dalam reaktor yang dilengkapi dengan pengaduk. Reaksi berlangsung selama 30 menit, ditandai dengan perubahan warna larutan menjadi warna biru terang. Selanjutnya warna larutan akan berubah dari biru terang menjadi putih hingga terbentuk kristal untuk pertama kali. Waktu yang dibutuhkan untuk pembentukan kristal pertama sejak aliran asam sulfat dihentikan disebut waktu kristalisasi.

2.4.3 Tahap Filtrasi dan Pencucian

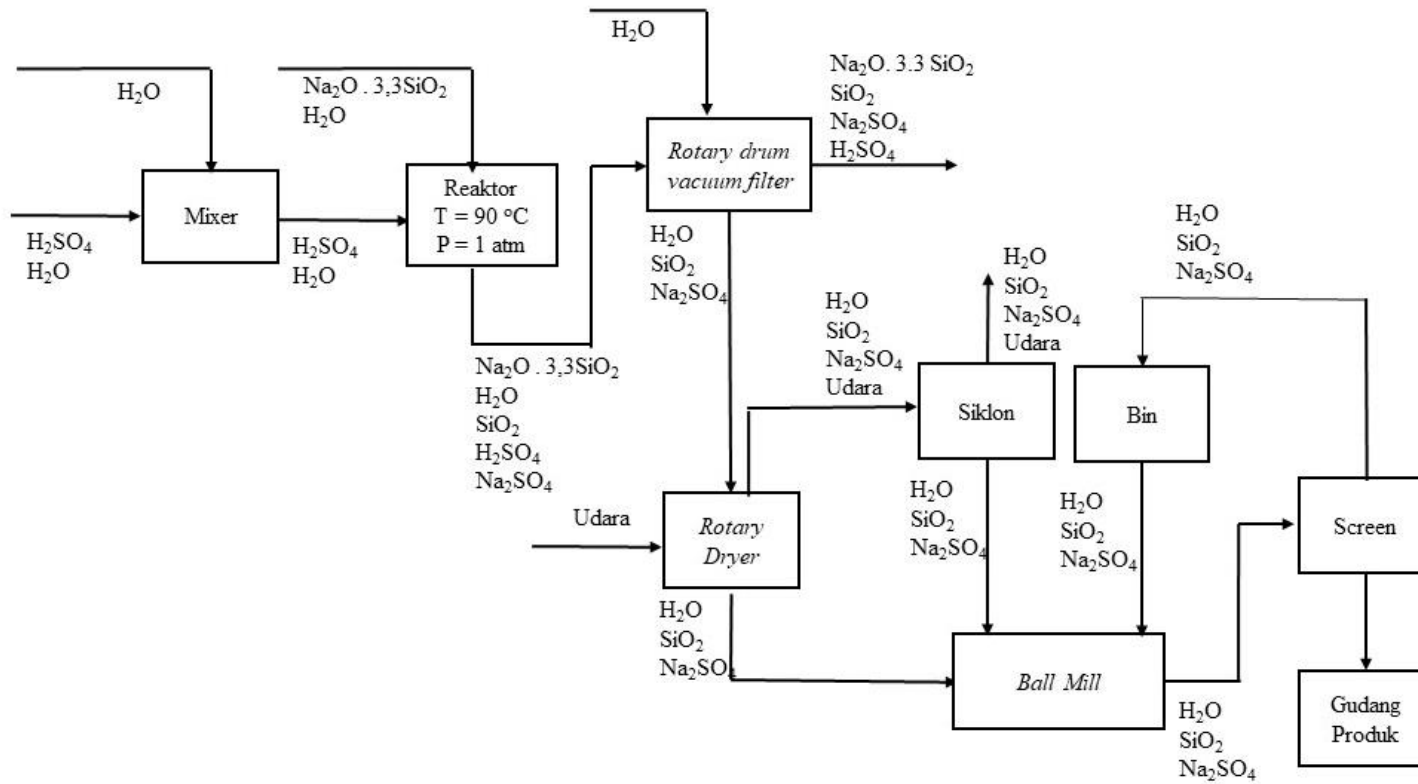
Pada tahap ini, produk yang dihasilkan dari reaktor (R-210) didinginkan terlebih dahulu dalam *cooler* (E-212) sebelum dialirkan ke *thickener* (H-310) untuk mengurangi jumlah *liquid* sebelum dialirkan ke *rotary vacuum filter* (H-320). *Slurry* yang dihasilkan akan dialirkan ke *rotary drum vacuum filter* (H-320), sedangkan *clear liquid* dialirkan ke WTP. *Precipitated silica* akan tertahan dalam *rotary vacuum filter* dalam bentuk *cake*, sedangkan filtratnya berupa larutan sodium sulfat akan dialirkan menuju *waste* dan diolah lebih lanjut. Waktu filtrasi ini tergantung pada kondisi *cake* yang dihasilkan. *Cake* yang dihasilkan kemudian dicuci dengan air untuk mengurangi kadar sodium sulfat.

2.4.4 Tahap Pengeringan

Cake yang keluar dari *rotary vacuum filter* (H-320) diangkut dengan *Screw conveyor* (J-311) ke unit pengeringan (B-330). Dalam unit ini kadar air dalam *cake* akan dikurangi dari 76 – 80 % menjadi maksimum 10 %. Media pemanas yang digunakan adalah udara panas yang diperoleh dari *heat exchanger* (E-331) dengan media pemanas *steam*. *Cake* yang sudah kering kemudian diangkut dengan *cooling conveyor* (J-335) menuju ke bin penampung (F-337).

2.4.5 Tahap Penggilingan

Dari bin (F-337), *precipitated silica* diangkut dengan *belt conveyor* (J-341) menuju *ball mill* (C-340) untuk menghancurkan produk sehingga didapatkan ukuran produk sesuai dengan yang diinginkan (325 mesh). Setelah itu dengan menggunakan *bucket elevator* (J-342), *precipitated silica* dibawa masuk ke dalam *vibrating screen* (H-343) untuk memisahkan produk yang ukurannya sudah memenuhi spesifikasi dengan yang belum. Produk yang belum memenuhi spesifikasi dikembalikan lagi ke *ball mill*. Sedangkan untuk produk yang ukurannya telah memenuhi spesifikasi masuk ke dalam *hopper* (F-344), *bagging machine* untuk dipacking dengan ukuran 50 kg/karung.



Gambar 2.1 Diagram Alir Kualitatif