BAB II

PEMILIHAN PROSES DAN URAIAN PROSES

II.1. Jenis – Jenis Proses

Potassium karbonat memiliki beberapa nama lain yaitu : kalium karbonat, *carbonate of potash, dipotassium carbonate, pearl ash, potash, salt of tartar*. Senyawa ini memiliki rumus kimia yaitu K_2CO_3, yang berbentuk serbuk putih dan dapat larut di dalam air.

a. Formate Process

Adapun reaksi yang digunakan untuk mensintesis potassium karbonat (K_2CO_3) dengan menggunakan proses *formate* adalah, sebagai berikut :

$$K_2SO_4 + BaCO_3 \longrightarrow K_2CO_3 + BaSO_4$$

Potassium Sulfate *Barium Carbonate* *Potassium Carbonate* *Barium Sulfate*

Proses ini dipatenkan di Amerika Serikat dengan nomor 1,992,324 oleh Friedrich Rusberg et.al., pada tanggal 26 Februari 1935, dengan menggunakan bahan baku butiran barium karbonat ($BaCO_3$) yang direaksikan dengan larutan potassium sulfat (K_2SO_4) pada temperatur 90^oC dan tekanan 1 atm. Reaksi ini akan menghasilkan

larutan barium sulfat ($BaSO_4$) dan potassium bikarbonat ($KHCO_3$) yang kemudian dipisahkan. Larutan potassium bikarbonat ($KHCO_3$) yang telah dipisahkan, kemudian di kalsinasi dan menghasilkan potassium karbonat (K_2CO_3). Besarnya konversi reaksi tersebut secara keseluruhan adalah sebesar 91% terhadap potassium sulfat (K_2SO_4) dan dengan rasio mol bahan baku yaitu potassium sulfat (K_2SO_4) dan barium karbonat ($BaCO_3$) adalah 1 : 1,1 (U.S. Patent : 1,992,324).

b. *Continuous Countercurrent Cation Exchange Process*

Adapun reaksi yang digunakan untuk mensintesis potassium karbonat (K_2CO_3) dengan menggunakan proses ini adalah, sebagai berikut :

$$2KCl + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2NH_4Cl + K_2CO_3$$

Potassium Chloride *Ammonium Carbonate* *Ammonium Chloride* *Potassium Carbonate*

Proses ini dipatenkan di Amerika Serikat dengan nomor 5,449,506 oleh William B Berry, et.al., pada tanggal 12 September 1995, dengan menggunakan bahan baku potassium klorida (KCl) yang direaksikan dengan ammonium karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) pada sebuah reaktor yang menggunakan resin kation pada temperatur yang berkisar 75°C. Reaktor yang mengandung resin kation akan menangkap ion ammonium $(NH_4)^+$ yang berasal dari ammonium karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) dari dasar reaktor. Kemudian berkontak secara *countercurrent* dengan potassium klorida (KCl) yang masuk dari bagian atas kolom dan ion ammonium $(NH_4)^+$ akan bertukar dengan ion potassium (K^+) yang menghasilkan ammonium klorida (NH_4Cl). Sedangkan resin yang mengandung ion potassium (K^+) akan mengalir secara *hydraulic* ke bawah

kolom dan bereaksi dengan ion karbonat (CO_3^{2-}) yang tidak bereaksi dengan resin. Produk potassium karbonat (K_2CO_3) hasil reaksi tadi masuk ke kolom *Stripper* untuk menghilangkan kandungan ammonium sisa proses. Produk yang dihasilkan dari proses ini adalah berupa butiran padat potassium karbonat (K_2CO_3) dengan kemurnian yang hampir mencapai 99% dan juga larutan potassium karbonat (K_2CO_3) dengan kemurnian mencapai 47%. Besarnya konversi reaksi pada proses ini adalah sebesar 90% terhadap potassium klorida (KCl), dengan perbandingan rasio mol bahan baku potassium klorida (KCl) dan ammonium karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) adalah 2 : 1 (U.S.Patent: 5,449,506).

c. *Hydroxide Process*

Adapun reaksi yang digunakan untuk mensintesis potassium karbonat (K_2CO_3) dengan menggunakan proses ini adalah, sebagai berikut :

$$2\,KOH + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

Potassium Hydroxide *Carbondioxide* *Potassium Carbonate* *Water*

Proses ini dipatenkan di Amerika Serikat dengan nomor 7,514,060 oleh Hirano, et.al., pada tanggal 7 April 2009, yang menggunakan bahan baku potassium hidroksida (KOH) dan direaksikan dengan karbondioksida (CO_2) pada temperatur yang berkisar antara 40 - 80°C pada tekanan 1 atmosfer. Produk potassium karbonat (K_2CO_3) yang dihasilkan memiliki kemurnian yaitu 99% dengan diameter yang berkisar antara 100 - 1000 µm. Besarnya konversi reaksi pada proses ini adalah sebesar 96% terhadap potassium hidroksida (KOH), serta dengan perbandingan rasio mol bahan baku

potassium hidroksida (KOH) terhadap karbondioksida (CO_2) adalah 1 : 1 (U.S.Patent : 7,514,060).

II.2. Pemilihan Proses

Dalam pemilihan proses yang akan digunakan, maka harus mempertimbangkan beberapa faktor seperti faktor ekonomis yang meliputi biaya bahan baku dan harga produksi serta harga jual produk, dan juga kelayakan teknis yang meliputi suhu operasi, tekanan operasi, energi bebas gibbs pembentukan (ΔG^o_f) dan panas pembentukan standar (ΔH^o_f).

Energi bebas gibbs (ΔG^o) merupakan tingkat spontanitas dari suatu reaksi kimia. ΔG^o yang bernilai positif (+), maka menunjukkan bahwa reaksi tersebut tidak dapat berlangsung secara spontan. Sedangkan ΔG^o yang bernilai negatif (-) menunujukkan bahwa reaksi tersebut dapat berlangsung secara spontan dan hanya sedikit membutuhkan energi. Oleh karena itu, apabila ΔG^o dari suatu reaksi semakin kecil atau negatif maka reaksi tersebut akan semakin baik karena reaksi itu berlangsung secara spontan serta membutuhkan energi yang sedikit juga, begitupun sebaliknya.

Panas pembentukan standar (ΔH^o) merupakan besarnya panas reaksi yang mampu dihasilkan atau dibutuhkan untuk berlangsungnya suatu reaksi kimia. ΔH^o dapat bernilai positif (+), yang menunjukkan bahwa reaksi tersebut membutuhkan panas untuk melangsungkan reaksi kimia tersebut (*endoterm*). Sedangkan untuk ΔH^o yang

bernilai negatif (-), menunujukkan bahwa reaksi tersebut menghasilkan panas selama proses berlangsungnya reaksi (*eksoterm*).

a. Proses *Formate*

- Perhitungan Ekonomi Kasar

Perhitungan ekonomi kasar ini, didasarkan pada kebutuhan bahan baku, harga bahan baku dan penjualan produk sebagai berikut :

Tabel 2.1. Harga Bahan Baku dan Produk Proses *Formate*

No.	Bahan Kimia	Per kg (US $)	Per Kg (Rp)
1.	K_2SO_4**	0,2	2.518
2.	$BaCO_3$*	0,2	2.518
3.	K_2CO_3**	0,665	8.374
4.	$BaSO_4$*	0,4	5.037

Kurs 1 US $ 16 Januari 2015 = Rp 12.593,00-
Sumber : * alibaba, 2015 ** icisprice, 2015

Konversi reaksi pembentukan potassium karbonat (K_2CO_3) dari potassium sulfat (K_2SO_4) dan barium karbonat ($BaCO_3$) adalah sebesar 91% terhadap potassium sulfat (K_2SO_4). Waktu operasinya adalah 24 jam dan 330 hari dalam satu tahun. Perbandingan rasio mol antara potassium sulfat (K_2SO_4) dan barium karbonat ($BaCO_3$) adalah 1 : 1,1.

Kapasitas Produksi potassium karbonat (K_2CO_3) = 30.000 ton/tahun

= 3.787,879 kg/jam

Mol potassium karbonat (K_2CO_3) = 27,408 kmol/jam

	K_2SO_4	+ $BaCO_3$	$\rightarrow$ K_2CO_3	+ $BaSO_4$
M :	$\frac{1/1.c}{x}$	$\left(\frac{1/1.c}{x}\right).1{,}1$	-	-
R :	$\frac{1}{1}.c$	$\frac{1}{1}.c$	c	$\frac{1}{1}.c$
S :	$\left(\frac{1/1.c}{x}\right)-\left(\frac{1}{1}.c\right)$	$\left(\frac{1}{1}\left(\frac{1/1.c}{x}\right)\right)-\left(\frac{1}{1}.c\right)$	c	$\frac{1}{1}.c$

	K_2SO_4	+ $BaCO_3$	$\rightarrow$ K_2CO_3	+ $BaSO_4$
M :	30,118	33,130	-	-
R :	27,408	27,408	27,408	27,408
S :	2,711	5,722	27,408	27,408

- Potassium Sulfat (K_2SO_4)

Berat molekul relatif K_2SO_4 = 174,259 kg/kmol

Mol K_2SO_4 awal = 30,118 kmol/jam

Massa K_2SO_4 = mol K_2SO_4 x BM K_2SO_4

= 30,118 kmol/jam x 174,259 kg/kmol

= 5.248,391 kg/jam (41.567.252,978 kg/tahun)

Harga K_2SO_4/tahun = Massa K_2SO_4 x Harga K_2SO_4/kg

= 41.567.252,978 kg/tahun x 0,2 $/kg

= 8.313.450 $/tahun

- Barium Karbonat ($BaCO_3$)

Berat molekul relatif $BaCO_3$ = 197,34 kg/kmol

Mol $BaCO_3$ = 33,130 kmol/jam

Massa $BaCO_3$ = mol $BaCO_3$ x BM $BaCO_3$

= 33,130 kmol/jam x 197,34 kg/kmol

= 6.537,907 kg/jam (51.780.222,961 kg/tahun)

Harga $BaCO_3$ /tahun = Massa $BaCO_3$/tahun x Harga $BaCO_3$/kg

= 51.780.222,961 kg/tahun x 0,2 $/kg

= 10.356.592 $/tahun

Harga Bahan Baku Total = Harga K_2SO_4 /tahun + Harga $BaCO_3$/tahun

= 8.313.450 $/tahun + 10.356.592 $/tahun

= 18.669.495 $/tahun

- Potassium Karbonat (K_2CO_3)

Berat molekul relatif K_2CO_3 = 138,205 kg/kmol

Mol K_2CO_3 = 27,408 kmol/jam

Massa K_2CO_3 = mol K_2CO_3 x BM K_2CO_3

= 27,408 kmol/jam x 138,205 kg/kmol

= 3.787,879 kg/jam (30.000.000 kg/tahun)

Harga K_2CO_3/tahun = Massa K_2CO_3/tahun x Harga K_2CO_3/kg

= 30.000.000 kg/tahun x 0,665 $/kg

= 19.950.000 $/tahun

- EP / *Profit* = Harga Jual Produk – Harga Bahan Baku

= 19.950.000 $/tahun - 18.669.495 $/tahun

= 1.280.504 $/tahun

- Enthalpy Reaksi (ΔHr)

Adapun nilai konstanta A, B, C dan D panas spesifik (cp) untuk masing – masing komponen pada proses format adalah sebagai berikut :

Tabel 2.2. Konstanta *Specific Heat* (Cp) pada Proses *Formate*

Komponen	A	B	C	D
K_2SO_4	114,342	81,29554	-0,000942	-0,016197
$BaCO_3$	83,802	-406,186	915,066	-519,805
K_2CO_3	209,2	$-1,6 \times 10^{-7}$	$8,00985 \times 10^{-8}$	$-1,3364 \times 10^{-8}$
$BaSO_4$	59,39	0,1089	-0,0000335	0

Sumber : Carl L,Yaws., 1996

Dari tabel 2.2 diatas, maka dapat diperoleh besarnya ΔA, ΔB, ΔC dan ΔD untuk proses format, sesuai dengan reaksi berikut :

$$K_2SO_4 + BaCO_3 \longrightarrow K_2CO_3 + BaSO_4$$

$$\Delta A = \sum A\ produk - \sum A\ reaktan$$

$$= ((1 \times 209,2) + (1 \times 59,39)) – ((1 \times 114,342) + (1 \times 83,802))$$

$$= 70,446$$

Dengan menggunakan langkah yang sama, maka dapat diperoleh :

ΔB = 324,999

ΔC = -915,065

ΔD = 519,822

Tabel 2.3. Nilai Enthalpi Standar Proses *Formate*

Komponen	**ΔH^o_{298} (J/mol)**
K_2SO_4	-1.437.800
$BaCO_3$	-1.216.300
K_2CO_3	-1.151.000
$BaSO_4$	-1.473.200

Sumber : Carl L,Yaws., 1996

Untuk mencari, nilai enthalpi reaksi standar (ΔHr_{298}) pada proses *formate* adalah sebagai berikut :

ΔHr_{298} = $\Sigma\Delta H_{298\ produk}$ - $\Sigma\Delta H_{298\ reaktan}$

= (-1.151.000 + (-1.473.200)) – ((-1.437.800) + (-1.216.300))

= 29.900 J/mol

Untuk mencari nilai enthalpi reaksi (ΔH_r) pada proses *formate* ini, diperoleh dengan menggunakan persamaan berikut :

$\Delta Hr = \Delta H_{298} + R \int_{To}^{T} Cp\, dT$ ……. (pers. 4.18 J. Smith – Van Ness)

$$MCPH = \frac{(Cp)_H}{R} = \Delta A + \frac{\Delta B}{2}\, T_o\, (\tau + 1) + \frac{\Delta C}{3}\, T_o^2\, (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{\Delta D}{\tau\, T_o^2}$$

$$ICPH = \int_{To}^{T} \frac{Cp}{R}\, dT = MCPH\ x\ (T - T_0)$$

$$\tau = \frac{T}{To}$$

Dengan :

R = 8,3145 J/mol.K

To = 25°C (298 K)

T = 90°C (363 K)

$$\tau = \frac{363\ K}{298\ K} = 1{,}218$$

$$MCPH = 70{,}446 + \left\{\frac{324{,}999}{2}\ x\ 298\ x\ (1{,}218 + 1)\right\}$$

$$+ \left\{\frac{-915{,}065}{3}\ x\ 298^2\ x\ (1{,}218^2 + 1{,}218 + 1)\right\} + \left\{\frac{519{,}821}{(1{,}218\ x\ 298^2)}\right\}$$

= 4.883,001

$$ICPH = \int_{To}^{T} \frac{Cp}{R}\ dT = 4883{,}001\ x\ (363 - 298) = 317{,}395$$

$$\Delta Hr = \Delta H298 + R \int_{To}^{T} Cp\ dT$$

= 29.900 + (8,314 x 317,395)

ΔHr = 32.538,981 J/mol

Oleh karena itu, maka diperoleh nilai enthalpi reaksi (ΔHr) pada temperatur reaksi 90°C dan tekanan 1 atmosfer proses *formate* adalah sebesar 32.539 J/mol. Nilai enthalpi reaksi (ΔHr) pada proses *formate* ini bernilai positif, yang menunjukkan bahwa reaksi ini berlangsung secara endotermis atau membutuhkan sejumlah panas

dalam proses pereaksiannya. Sehingga membutuhkan suplai panas sebanyak 32.539 J/mol, selama proses ini berlangsung.

- Energi Bebas Gibbs Reaksi (ΔGr)

Tabel 2.4. Nilai Energi Bebas Gibbs Standar Proses *Formate* (ΔG^o_{298})

Komponen	**ΔG^o_{298} (J/mol)**
K_2SO_4	-1.321.400
$BaCO_3$	-1.137.600
K_2CO_3	-1.063.600
$BaSO_4$	-1.362.300

Sumber : Carl L,Yaws., 1996

ΔG_{r298} = $\Sigma\Delta G_{298\ produk} - \Sigma\Delta G_{298\ reaktan}$

= (-1.063.600 + (-1.362.300)) – (-1.321.400 + (-1.137.600))

= 33.100 J/mol

Untuk mencari ΔG_r diperoleh dari persamaan sebagai berikut :

$$\Delta G_r = \left(-\frac{\Delta H_{r298}}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right]\right) RT - \frac{Gr298}{RT}$$ (pers 6.39, R . Smith)

Dengan :

R = 8,3145 J/mol.K

To = 25°C (298 K)

T = 90°C (363 K)

$$\Delta G_r^o = \left\{\left(-\frac{29900}{8,3145} \times \left[\frac{1}{363} - \frac{1}{298}\right]\right) \times 8,314 \times 363\right\} - \left\{\frac{33100}{(8,314 \times 363)}\right\}$$

$$= 7.086,461 \text{ J/mol}$$

Setelah dilakukan perhitungan seperti diatas, maka diperoleh nilai energi bebas gibbs reaksi (ΔG_r) sebesar 7.086 J/mol. Nilai energi bebas gibs (ΔG_r) pada proses *formate* ini benilai positif. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi pada proses *formate* ini berlangsung secara tidak spontan dan membutuhkan energi dalam proses pereaksiannya.

b. Proses Kation

- Perhitungan Ekonomi Kasar

Perhitungan ekonomi kasar ini, didasarkan pada kebutuhan bahan baku, harga bahan baku dan penjualan produk sebagai berikut :

Tabel 2.5. Harga Bahan Baku dan Produk Proses Kation

No.	Bahan Kimia	Per kg (US $)	Per Kg (Rp)
1.	KCl**	0,4	5.037
2.	$(NH_4)_2CO_3$*	0,2	2.518
3.	K_2CO_3**	0,665	8.374
4.	NH_4Cl*	0,13	1.637

Kurs 1 US $ 16 Januari 2015 = Rp 12.593,00-

Sumber : * alibaba, 2015 ** icisprice, 2015

Konversi reaksi pembentukan potassium karbonat (K_2CO_3) dari potassium klorida (KCl) dan ammonium karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) adalah 90%. Waktu operasinya adalah 24 jam dan 330 hari dalam satu tahun.

Perbandingan rasio mol antara potassium klorida (KCl) dan ammonium karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) adalah 2 : 1.

Kapasitas Produksi potassium karbonat (K_2CO_3) = 3.787,879 kg/jam

Mol potassium karbonat (K_2CO_3) = 27,408 kmol/jam

Dengan menggunakan cara yang sama seperti pada proses format, maka diperoleh:

		$2KCL$	+	$(NH_4)_2CO_3$	$\rightarrow$	K_2CO_3	+	$2NH_4Cl$
M	:	60,906		26,524		-		-
R	:	54,815		27,408		27,408		54,815
S	:	6,091		3,045		27,408		54,815

- *Potassium Chloride* (KCl)

Berat molekul relatif KCl = 74,551 kg/kmol

Mol KCl = 60,906 kmol/jam

Massa KCl = mol K_2SO_4 x BM K_2SO_4

= 60,906 kmol/jam x 74,551 kg/kmol

= 4.540,619 kg/jam (35.961.699,408 kg/tahun)

Harga KCl /tahun = Massa KCl x Harga KCl /kg

= 35.961.699,408 kg/tahun x 0,4 $/kg

= 14.384.679 $/tahun

- *Ammonium Carbonate* ($(NH_4)_2CO_3$)

Berat molekul relatif $(NH_4)_2CO_3$ = 96,09 kg/kmol

Mol $(NH_4)_2CO_3$ =30,453 kmol/jam

Massa $(NH_4)_2CO_3$ = mol $(NH_4)_2CO_3$ x BM $(NH_4)_2CO_3$

= 30,453 kmol/jam x 96,09 kg/kmol

= 2.926,227 kg/jam (23.175.717,232 kg/tahun)

Harga $(NH_4)_2CO_3$ /tahun = Massa $(NH_4)_2CO_3$/tahun x Harga $(NH_4)_2CO_3$/kg

= 23.175.717,232 kg/tahun x 0,2 $/kg

= 4.635.143 $/tahun

Harga Bahan Baku Total = Harga KCl/tahun + Harga $(NH_4)_2CO_3$ /tahun

= 14.384.679 $/tahun + 4.635.143$/tahun

= 19.019.823 $/tahun

- *Potassium Carbonate* (K_2CO_3)

Berat molekul relatif K_2CO_3= 138,205 kg/kmol

Mol K_2CO_3 = 27,408 kmol/jam

Massa K_2CO_3 = mol K_2CO_3 x BM K_2CO_3

= 27,408 kmol/jam x 138,205 kg/kmol

= 3.787,879 kg/jam (30.000.000 kg/tahun)

Harga K_2CO_3/tahun = Massa K_2CO_3/tahun x Harga K_2CO_3/kg

= 30.000.000 kg/tahun x 0,665 $/kg

= 19.950.000 $/tahun

- EP / *Profit* = Harga Jual Produk – Harga Bahan Baku

= 19.950.000 $/tahun – 19.019.823 $/tahun

= 930.176 $/tahun

- Enthalpy Reaksi (ΔHr)

Adapun nilai konstanta A, B, C dan D panas spesifik (cp) untuk masing – masing komponen pada proses kation ini adalah sebagai berikut :

Tabel 2.6. Konstanta *Spesific Heat* (Cp) pada Proses Kation

Komponen	A	B	C	D
KCL	35,41597	70,03472	-91,38233	52,52426
$(NH_4)_2CO_3$	76,35256	9,301953	81,70975	-34,25776
$2NH_4Cl$	-64,4364	327,227	-149,346	24,3964
K_2CO_3	209,2	$-1,6 \times 10^{-7}$	$8,00985 \times 10^{-8}$	$-1,336 \times 10^{-8}$

Sumber : Carl L,Yaws., 1996

Reaksi : $2KCL + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow K_2CO_3 + 2NH_4Cl$

Dari tabel 2.2 diatas, maka dapat diperoleh besarnya ΔA, ΔB, ΔC dan ΔD pada proses kation ini, sesuai dengan reaksi tersebut, yaitu :

ΔA = -66,857

ΔB = 330,131

ΔC = -147,185

ΔD = -221,983

Tabel 2.7. Nilai Enthalpi Standar Proses Kation

Komponen	**ΔH^o_{298} (J/mol)**
KCL	-1.437.800
$(NH_4)_2CO_3$	-1.216.300
K_2CO_3	-1.151.000
NH_4Cl	-1.473.200

Sumber : Carl L,Yaws., 1996

ΔH_{298}(J/mol) = $\Sigma\Delta H_{298\ produk}$ - $\Sigma\Delta H_{298\ reaktan}$

= (2 x (-314.973) + (-1.176.072)) – ((2x (-419.366,6) + (-935.331))

= -31.953,8

Untuk mencari nilai enthalpi reaksi ($\Delta H_r°$) pada temperatur reaksi 75°C dan tekanan 1 atmosfer digunakan persamaan berikut :

$\Delta Hr = \Delta H298 + R \int_{To}^{T} Cp\ dT$ …… (pers. 4.18 J. Smith – Van Ness)

$$MCPH = \frac{(Cp)_H}{R} = \Delta A + \frac{\Delta B}{2}\ T_o\ (\tau + 1) + \frac{\Delta C}{3}\ T_o^2\ (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{\Delta D}{\tau\ T_o^2}$$

$$ICPH = \int_{To}^{T} \frac{Cp}{R}\ dT = MCPH\ x\ (T - T_0)$$

$$\tau = \frac{T}{To}$$

Dengan :

R = 8,3145 J/mol.K

To = 25 ^{o}C (298 K)

T = 75 ^{o}C (348 K)

$$\tau = \frac{348\ K}{298\ K} = 1{,}168$$

$MCPH$ = - 2116,158

$$ICPH = \int_{To}^{T} \frac{Cp}{R}\, dT = -105{,}808$$

$$\Delta Hr = \Delta H298 + R \int_{To}^{T} Cp\, dT$$

= - 32.833,541

ΔH_r = - 32.833,54 J/mol

Oleh karena itu, maka diperoleh nilai enthalpi reaksi (ΔHr) pada temperatur reaksi 75°C dan tekanan 1 atmosfer proses kation adalah sebesar - 32.834 J/mol. Nilai enthalpi reaksi (ΔHr) pada proses kation ini bernilai negatif, yang menunjukkan bahwa reaksi ini berlangsung secara eksotermis atau menghasilkan sejumlah panas dalam proses pereaksiannya. Sehingga tidak membutuhkan suplai panas selama proses ini berlangsung.

- Energi Bebas Gibs Reaksi (ΔGr)

Tabel 2.8. Nilai Energi Bebas Gibs Standar Proses Kation (ΔG^o_{298})

Komponen	**ΔG^o_{298} (J/mol)**
KCl	-413.488,4
$(NH_4)_2CO_3$	-687.053
K_2CO_3	-1.105.483
NH_4Cl	-203.436

Sumber : Carl L,Yaws., 1996

ΔG_{298} = $\Sigma\Delta G_{298\ produk}$ - $\Sigma\Delta G_{298\ reaktan}$

= (2 x (-203.436) + (-1105.483)) – (2 x (-413.488,4) + (-687.053))

= 1.674,8 J/mol

Untuk mencari ΔG_r diperoleh dari persamaan sebagai berikut :

$$\Delta G_r = \left(-\frac{\Delta H_{r298}}{R}\left[\frac{1}{T}-\frac{1}{T_o}\right]\right) RT - \frac{Gr298}{RT}$$ (pers 6.39, R . Smith)

Dengan :

R = 8,3145 J/mol.K

To = 25°C (298 K)

T = 75°C (348 K)

$$\Delta G_r = \left(-\frac{\Delta H_{r298}}{R}\left[\frac{1}{T}-\frac{1}{T_o}\right]\right) RT - \frac{Gr298}{RT}$$

= - 5.509,562 J/mol

Setelah dilakukan perhitungan, maka diperoleh nilai energi bebas gibs reaksi (ΔG_r) pada temperatur reaksi 75°C dan tekanan 1 atmosfer dalam proses kation ini adalah sebesar - 5.509 J/mol. Nilai energi bebas gibs (ΔG_r) pada proses kation ini benilai negatif. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi pada proses kation ini berlangsung secara spontan dan tidak membutuhkan energi dalam proses pereaksiannya.

c. *Hydroxide Process*

- Perhitungan Ekonomi Kasar

Perhitungan ekonomi kasar ini, didasarkan pada kebutuhan bahan baku, harga bahan baku dan penjualan produk sebagai berikut :

Tabel 2.9. Harga Bahan Baku dan Produk Proses *Hydroxide*

No.	Bahan Kimia	Per kg (US $)	Per Kg (Rp)
1.	KOH*	0,3	3.777
2.	CO_2**	0,476	6.000
3.	K_2CO_3*	0,665	8.374
4.	H_2O	-	-

Kurs 1 US $ 16 Januari 2015 = Rp 12.593,00-

Sumber : * icisprice, 2014
** Aneka Gas, 2014

Konversi reaksi pembentukan potassium karbonat (K_2CO_3) dari potassium hidroksida (KOH) dan karbondioksida (CO_2) adalah 96%. Waktu operasinya adalah 24 jam dan 330 hari dalam satu tahun.

Perbandingan rasio mol bahan baku antara potassium hidroksida (KOH) dan karbondioksida (CO_2) adalah 1 : 1.

Kapasitas produksi potassium karbonat (K_2CO_3) = 3.409,092 kg/jam

Mol potassium karbonat (K_2CO_3) = 27,408 kmol/jam

Dengan menggunakan cara yang sama seperti pada proses kation diatas, maka diperoleh :

		$2KOH$	+	CO_2	$\rightarrow$	K_2CO_3	+	H_2O
M	:	57,700		57,700		-		-
R	:	54,815		27,408		27,408		27,408
S	:	2,885		30,293		27,408		27,408

- Potassium Hidroksida (KOH)

Berat molekul relatif KOH = 56,106 kg/kmol

Mol KOH = 57,099 kmol/jam

Massa KOH = mol KOH x BM KOH

= 57,099 kmol/jam x 56,106 kg/kmol

= 3.203,616 kg/jam (25.372.634,854 kg/tahun)

Harga KOH /tahun = Massa KOH x Harga KOH /kg

= 25.372.634,854 kg/tahun x 0,3 $/kg

= 7.611.790 $/tahun

- Karbondioksida (CO_2)

Berat molekul relatif (CO_2) = 44,01 kg/kmol

Mol karbondioksida (CO_2) = 57,009 kmol/jam

Massa karbondioksida (CO_2) = mol (CO_2) x BM (CO_2)

= 57,009 kmol/jam x 44,01 kg/kmol

= 2.512,942 kg/jam (19.902.499,910 kg/tahun)

Harga (CO_2) /tahun = Massa (CO_2)/tahun x Harga (CO_2)/kg

= 19.902.499,910 kg/tahun x 0,476 $/kg

= 9.482.649 $/tahun

Harga Bahan Baku Total = Harga KOH/tahun + Harga (CO_2) /tahun

= 7.611.790 $/tahun + 9.482.649 $/tahun

= 17.094.439 $/tahun

- Potassium Karbonat (K_2CO_3)

Berat molekul relatif K_2CO_3= 138,205 kg/kmol

Mol K_2CO_3 = 27,408 kmol/jam

Massa K_2CO_3= mol K_2CO_3 x BM K_2CO_3

= 27,408 kmol/jam x 138,205 kg/kmol

= 3.787,879 kg/jam (30.000.000 kg/tahun)

Harga K_2CO_3/tahun = Massa K_2CO_3/tahun x Harga K_2CO_3/kg

= 30.000.000 kg/tahun x 0,665 $/kg

= 19.950.000 $/tahun

- EP / *Profit* = Harga Jual Produk – Harga Bahan Baku

= 19.950.000 $/tahun – 17.094.439 $/tahun

= 2.855.560 $/tahun

- Enthalpy Reaksi (ΔHr)

Adapun nilai konstanta A, B, C dan D panas spesifik (cp) untuk masing – masing komponen pada proses *hydroxide* ini adalah sebagai berikut :

Tabel 2.10. Konstanta *Spesific Heat* (Cp) pada Proses *Hydroxide*

Komponen	A	B	C	D	E
KOH	83,10721	$-2,33x10^{-9}$	$1,9x10^{-9}$	$-4,81x10^{-10}$	$-3,55627x10^{-11}$
CO_2	24,99735	55,18696	-33,6914	7,948387	-0,136638
K_2CO_3	97,08093	94,22326	-2,05329	0,709644	-0,94786
H_2O	-203,606	1523,2900	-3196,41	2474,455	3,855326

Sumber : nist.gov

Reaksi : $2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$

Dari tabel 2.10 diatas, maka dapat diperoleh besarnya ΔA, ΔB, ΔC dan ΔD pada proses *hydroxide* ini, sesuai dengan reaksi tersebut, yaitu :

ΔA = -297,737

ΔB = 1.562,326

ΔC = -3.164,775

ΔD = 2.467,216

ΔE = 3,044

Tabel 2.11. Nilai Enthalpi Standar Proses *Hydroxide*

Komponen	**ΔH^o_{298} (J/mol)**
KOH	-481.314,5
CO_2	-393.776,9
K_2CO_3	-1.151.000
H_2O	-286.031

Sumber : Carl L,Yaws., 1996

ΔH_{298}(J/mol) = $\Sigma\Delta H_{298\ produk} - \Sigma\Delta H_{298\ reaktan}$

= (-1.151.000 + -286.031)) – ((2 (-481.314,5)) + (-393.776,9))

= -80.625,4

Untuk mencari nilai enthalpi reaksi ($\Delta H_r°$) pada temperatur reaksi 50°C dan tekanan 1 atmosfer digunakan persamaan berikut :

$$\Delta Hr = \Delta H_{298} + \int_{Tref}^{T} Cp\, dT \qquad \text{…… (Coulson)}$$

$$\int_{Tref}^{T} Cp\, dT = \left\{ A\left(T - T_{ref}\right) + \frac{B}{2}\left(T^2 - T^2{}_{ref}\right) + \frac{C}{3}\left(T^3 - T^3{}_{ref}\right) + \frac{D}{4}\left(T^4 - T_{ref}^4\right) + \frac{E}{-1}\left(T^{-1} - T_{ref}^{-1}\right) \right\}$$

Dengan :

Tref = 25°C (298 K)

T = 50°C (323 K)

$$\int_{Tref}^{T} Cp\, dT = \left\{ A\left(T - T_{ref}\right) + \frac{B}{2}\left(T^2 - T^2{}_{ref}\right) + \frac{C}{3}\left(T^3 - T^3{}_{ref}\right) + \frac{D}{4}\left(T^4 - T_{ref}^4\right) + \frac{E}{-1}\left(T^{-1} - T_{ref}^{-1}\right) \right\}$$

= -307,439

$$\Delta Hr = \Delta H_{298} + \int_{Tref}^{T} Cp\, dT$$

= -80.932,839 J/mol

Oleh karena itu, maka diperoleh nilai enthalpi reaksi (ΔHr) pada temperatur reaksi 50°C dan tekanan 1 atmosfer proses *hydroxide* ini adalah sebesar -80.932,839 J/mol. Nilai enthalpi reaksi (ΔHr) pada proses *hydroxide* ini bernilai negatif, yang menunjukkan bahwa reaksi ini berlangsung secara eksotermis atau menghasilkan sejumlah panas dalam proses pereaksiannya. Sehingga tidak membutuhkan suplai panas selama proses ini berlangsung.

- Energi Bebas Gibs Reaksi (ΔGr)

Tabel 2.12. Nilai Energi Bebas Gibs Standar Proses *Hydroxide* (ΔG^o_{298})

Komponen	**ΔG^o_{298} (J/mol)**
KOH	-439.614
CO_2	-394.647,8
K_2CO_3	-1.063.600
H_2O	-237.349

Sumber : Carl L,Yaws., 1996

ΔG_{298}(J/mol) $= \Sigma\Delta G_{298\ produk} - \Sigma\Delta G_{298\ reaktan}$

= (-1.063.600 + (-237.349)) – ((2 x (-439.614)) + (-394.647,8))

= - 27.073,5

Untuk mencari ΔG_r diperoleh dari persamaan sebagai berikut :

$$\Delta G_r^o = \left(-\frac{\Delta H_{r298}}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right]\right) RT - \frac{Gr298}{RT}$$ (pers 6.39, R . Smith)

Dengan :

R = 8,3145 J/mol.K

To = 25 ^oC (298 K)

T = 50 ^oC (323 K)

$$\Delta G_r^o = \left(-\frac{\Delta H_r}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right]\right) RT - \frac{\Delta G298}{RT}$$

= -6.779,586 J/mol

Setelah dilakukan perhitungan, maka diperoleh nilai energi bebas gibs reaksi (ΔG_r) pada temperatur reaksi 50^oC dan tekanan 1 atmosfer dalam proses *hydroxid*e ini adalah sebesar -6.779,586 J/mol. Nilai energi bebas gibs (ΔG_r) pada proses *hydroxid*e ini benilai negatif. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi pada proses *hydroxid*e ini berlangsung secara spontan dan tidak membutuhkan energi dalam proses pereaksiannya.

Berdasarkan beberapa uraian diatas, maka dapat diperoleh kesimpulan seperti pada tabel 2.13 berikut :

Tabel 2.13. Perbandingan Proses Produksi Potassium Karbonat (K_2CO_3)

Proses / Parameter	***Formate***	***Cation Exchange***	***Hydroxide***
Bahan baku	K_2SO_4 & $BaCO_3$	KCl & $(NH_4)_2CO_3$	KOH & CO_2
Suhu (^oC)	90	75	50
Tekanan (atm)	1	1	1
Konversi (%)	91	90	96
ΔHr (J/mol)	32.539	- 32.834	-80.932,839
ΔGr (J/mol)	7.086	- 5.509	-6.779,586
Keuntungan ($/th)	1.280.504	930.176	2.855.560

Setelah memperhatikan beberapa proses di atas, dan berdasarkan beberapa parameter ekonomis dan teknis, maka dipilih proses *hydroxide* untuk menghasilkan produk potassium karbonat (K_2CO_3), dengan beberapa pertimbangan, seperti :

1. Keuntungan yang diperoleh relatif lebih besar dibandingkan dengan proses lainnya (perhitungan ekonomi secara kasar).
2. Kondisi operasi (temperatur dan tekanan) yang relatif lebih rendah.
3. Kebutuhan bahan bakunya relatif lebih sedikit.
4. Secara thermodinamika relatif lebih layak (enthalpinya reaksinya *eksoterm* dan energi bebas gibbs reaksinya juga memungkinkan untuk reaksi berlangsung secara spontan dan sedikit membutuhkan energi).

II.3. Uraian Proses

Adapun proses yang digunakan dalam pembuatan potassium karbonat adalah *hydroxide process*, yang menggunakan bahan baku potassium hidroksida (KOH) dan karbondioksida (CO_2), sebagai berikut :

$$2KOH_{(aq)} + CO_{2\,(g)} \rightarrow K_2CO_{3\,(s)} + H_2O_{(l)}$$

Reaksi diatas berlangsung pada temperatur 50°C dan tekanan 1 atm, dengan konversi reaksi sebesar 96%.

II.3.1. Alur Proses

Proses pembuatan atau sintesis Potassium Karbonat (K_2CO_3) dari Potassium Hidroksida (KOH) dan Karbondioksida (CO_2), terbagi menjadi beberapa tahap proses, seperti :

a. Tahap Penyiapan Bahan Baku

Tahap ini merupakan tahap *pretreatment* yang bertujuan untuk menyiapkan kondisi dan spesifikasi bahan baku yang sesuai dengan kondisi yang dibutuhkan pada reaktor dan siap bereaksi. Tahap ini terbagi menjadi 2 unit besar, yaitu :

- Unit Penyedia Larutan Hidroksida

Unit ini berfungsi untuk menyediakan dan menyuplai larutan potassium hidroksida (KOH) yang sesuai dengan spesifikasi dan kondisi yang ada pada reaktor, sehingga larutan tersebut telah siap untuk melakukan proses pereaksian. Adapun mekanisme

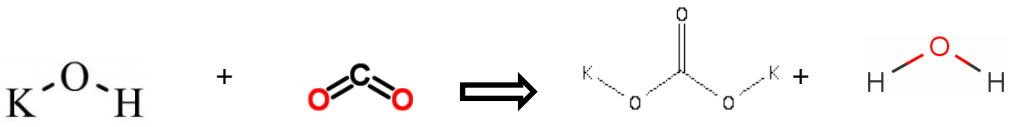
proses yang terjadi pada unit ini adalah butiran potassium hidroksida (KOH) yang dilarutkan di dalam air dengan perbandingan antara potassium hidroksida (KOH) dan air (H_2O) adalah 1,2 : 1. Pada saat yang bersamaan dipanaskan hingga temperatur 50^oC sambil diaduk hingga terbentuk larutan yang encer. Kemudian, larutan encer tesebut telah siap masuk ke tahap perekasian pada reaktor.

- Unit Penyedia Karbondioksida (CO_2)

Unit penyedia karbondioksida (CO_2) merupakan unit yang berfungsi menyiapkan karbondioksida (CO_2) dengan kondisi tertentu yang telah memenuhi spesifikasi dan kondisi pereaksian pada reaktor. Gas karbondioksida (CO_2), dipanaskan hingga temperatur yang berkisar antara 10 – 50 ^oC. Kemudian di injeksikan ke dalam reaktor karbonisasi, untuk beraksi dengan larutan potassium hidroksida (KOH).

b. Tahap Pereaksian di dalam Reaktor

Tahap pereaksian dalam proses sintesis potassium karbonat (K_2CO_3) dari potassium hidroksida (KOH) dan karbondioksida (CO_2) terjadi pada reaktor. Reaksi yang terjadi pada reaktor ini adalah reaksi karbonisasi senyawa potassium hidroksida (KOH). Adapun reaksi yang terjadi pada reactor karbonisasi adalah, sebagai berikut :



(*Potassium Hidroksida*) (*Karbondioksida*) (*Potassium Karbonat*) (*Water)*

Reaksi tersebut berlangsung pada temperatur 50^oC pada tekanan 1 atmosfer yang berlangsung pada waktu yang berkisar antara 5 – 8 jam. Larutan potassium hidroksida

(KOH) di masuk melalui bagian atas reaktor sedangkan gas karbondioksida (CO_2) masuk melalui dasar reaktor. Proses kontak antara larutan potassium hidroksida (KOH) dengan gas *karbondioksida* (CO_2) terjadi secara *countercurrent flow*. Produk bagian bawah reaktor berbentuk *slurry* yang berisi potassium karbonat (K_2CO_3) sedangkan bagian atasnya berupa gas karbondioksida (CO_2) yang tidak bereaksi. Untuk produk bawah reaktor tersebut masuk ke unit pemurnian atau *purifikasi* produk.

c. Tahap Pemurnian Produk

Produk bawah reaktor yang berbentuk *slurry*, dipisahkan antara butiran potassium karbonat (K_2CO_3) dengan larutannya. Kemudian, larutan tersebut dikembalikan ke reaktor, sedangkan butiran yang terbentuk adalah *potassium carbonate dihydrate* ($K_2CO_3.1,5H_2O$) dan untuk menghilangkan *hydrate* pada butiran tersebut dilakukan proses kalsinasi dan diperoleh butiran potassium karbonat (K_2CO_3).

d. Tahap *Packaging* atau Pengemasan

Unit *Packaging* atau Pengemasan merupakan unit yang berfungsi untuk mengemas butiran potassium karbonat (K_2CO_3) yang sesuai dengan kebutuhan pasar. Produk potassium karbonat (K_2CO_3) akan dikemas dalam bentuk kantong – kantong yang berukuran 25 – 50 kg, yang dalamnya dilapisi dengan HDPE (*high density polyethylene*) mencegah masukanya uap air pada produk tersebut. Produk potassium karbonat (K_2CO_3) yang dihasilkan dari proses ini memiliki kemurnian mencapai 98,5 – 99 % (U.S. Paten : 7,514,060).