BABI

PEMBAHASAN UMUM

1.1. Pendahuluan

Pergerakan ekonomi nasional dan peningkatan devisa suatu negara dapat dicapai dengan meningkatkan manufaktur industry salah satunya adalah industri kimia. Perkembangan industri kimia sampai saat ini mampu memberikan kontribusi signifikan terhadap upaya pemerintah meningkatkan kesejahteraan di berbagai sektor. Hal ini dapat dibuktikan karena penggunaan produk industri kimia yang dapat memasok kebutuhan bahan baku di manufaktur industri lainnya. Ditinjau dari karakteristiknya, industri kimia digolongkan sebagai sektor yang padat teknologi, padat modal, dan membutuhkan banyak asupan energi sehingga sangat berpengaruh pada daya saing (Kemenperin, 2021). Berdasarkan hal tersebut, industri kimia perlu diperkuat dengan meningkatkan kapasitas produksinya sehingga dapat menciptakan industri manufaktur yang dapat bersaing dalam kancah internasional. Sampai saat ini pembangunan pada sektor industri mengalami peningkatan. Pada tahun 2014 Kementrian Perindustrian Indonesia menyatakan bahwa sekitar 64% kebutuhan bahan baku industri nasional di Indonesia masih bergantung pada impor.

Peningkatan kapasitas produksi dari industri kimia dapat dilakukan pada produk kimia dasar yang masih berstatus impor serta produksi dalam negeri yang masih belum tercukupi. Produk kimia dasar memiliki peran yang signifikan dalam memenuhi kebutuhan bahan baku di segala industri manufaktur seperti industri makanan dan minuman, farmasi, elektronik, dan otomotif (Kemenperin, 2021).

Salah satu industri kimia dasar yang perlu ditingkatkan produksinya adalah pendirian pabrik asam sulfamat. Asam sulfamat merupakan bahan kimia dasar yang sering digunakan pada industri logam dan keramik, industri petrokimia, industri elektrokimia, industri serat dan kertas, serta banyak digunakan pada industri yang membutuhkan proses sulfonasi.

Melalui pendirian pabrik asam sulfamat dengan menggunakan bahan baku dari dalam negeri, diharapkan dapat mendorong Indonesia untuk dapat menambah kapasitas produksi dari sektor industri kimia dalam negeri dan membangun kemampuan Indonesia menjadi eksportir dalam sektor ini. Selain itu juga diharapkan dapat menciptakan pemerataan usaha dengan memacu pertumbuhan industri-industri baru yang menggunakan bahan baku kalsium fluorida.

1.2. Sejarah dan Perkembangan

Asam sulfamat merupakan salah satu jenis asam anorganik yang kuat pada kondisi ruang tersedia dalam bentuk padatan kristal. Asam sulfamat dapat diperiapkan dan dirancang pada tahun 1838, tetapi belum dilakukan isoasi dan diindentifikasi (Cupery, 1938). Kemudian pada tahun 1878, Berglund yang merupakan seorang ilmuwan dari Britania Raya melakukan penelitian mengenai asam dan kadar garamnya. Berglund menciptakan Asam Sulfamat dengan menghidrolisis garam Iminodisulfat dan asam encer, kemudian memisahkan Barium Sulfamat yang larut dalam larutan asam tersebut. Berbagai macam proses proses sintesa Asam

Sulfamat lainnya kemudian mulai dikembangkan pada skala laboratorium. Proses pembuatan Asam Sulfamat mulai menjadi perhatian dari waktu ke waktu.

Tahun berikutnya perkembangan proses pembuatan Asam Sulfamat mulai meningkat di Benua Eropa khususnya di Negara Jerman, dan mulai dilakukan produksi dalam skala komersil. Proses baru pembuatan Asam Sulfamat mulai ditemukan dengan melakukan sintesa Urea dan *furming sulfuric acid* atau yang dikenal dengan Oleum (Cupery, 1938). Proses terbaru urea dilarutkan dengan Asam sulfat dingin yang dibuat berlebih. Oleum yang mengandung sejumlahn Sulfur Trioksida selanjutnya ditambahkan dalam proses. Selama reaksi berlangsung, Karbon Dioksida terbentuk dan Asam Sulfamat mulai terbentuk dalam larutan tersebut. Produk kemudian difiltrasi dan dipurifikasi dengan rekristalisasi.

Reagen yang dibutuhkan pada proses pembuatan Asam Sulfamat banyak didapatkan dalam jumlah yang tidak terbatas. Hal ini dapat memudahkan perkembangan produksi Asam Sulfamat sebagai industri penghasil bahan baku kimia dasar. Perkembangan industri Asam Sulfamat selanjutnya mulai mengalami peningkatan karena sejumlah manfaat yang dapat diperoleh dari produk tersebut. Asam Sulfamat dalam perkembangannya banyak digunakan sebagai agen pembersih dalam industrikeramik dan sipil, zat pembersih dalam industri petrokimia, sebagai agen dalam industri pelapisan listrik dan pemolesan elektrokimia, serta sebagai agen pengemulsi aspal, esta, pewarna, dan pigmen (Li, 2018).

Selain digunakan sebagai agen pembersih, Asam Sulfamat juga digunakan dalam industri yang membutuhkan proses sulfonasi, sebagai zat pewarma dan

pemutih dengan efisiensi yang tinggi, sebagai zat anti bakar pada serat dan kertas, dan sebagai *softener* dan agen anti buih. Dalam industri kertas, Asam Sulfamat juga digunakan sebagai agen pemutih serat dan sebagai agen *anti-stripping* dalam proses pemasakan kayu untuk mengurangi sejumlah rantai serat (Li, 2018).

1.3. Macam-macam Proses Pembuatan

1.3.1. Reaksi Urea dan Sulfur Trioksida

Proses pembentukn produk asam sulfamat yang telah umum digunakan adalah reaksi dari urea dan oleum (larutan asam sulfat yang didalamnya terkandung sulfur trioksida). Proses dari bahan baku urea dan oleum telah dijelaskan pada US Patent No. 2191754. Reaksi urea dengan oleum dapat dilakukan pada suhu 40-50 °C dengan konsentrasi oleum berkisar pada 20-28% dan rasio mol sulfur trioksida terhadap urea bersikar 1,25:1 sampai 1,8:1 dengan waktu sekitar 10-30 jam. Reaksi pada proses ini merupakan reaksi eksotermis, perbandingan sulfur trioksida dengan urea dan konsentrasi oleum yang tepat dapat menguntungkan pada produk akhir. Pengadukan dalam reaksi perlu dilakukan dengan tidak terlalu cepat untuk menghindari terjadinya kemampuan penyaringan produk yang menurun. Konsentrasi oleum 28% telah mencapai makimum untuk hasil terbaik pada batas waktu dan suhu tertentu, karena konsentrasi yang lebih besar dapat menyebabkan reaksi sangat eksotermi dan berlangsung terlalu cepat serta pembentukan produk samping yang berlebih. Reaksi yang terjadi pada proses ini sebagai berikut:

$$NH_2CONH_{2(s)} + SO_{3(s)} + H_2SO_{4(l)} \longrightarrow 2NH_2SO_3H_{(s)} + CO_{2(g)}$$

Urea Sulfur Trioksida Asam Sulfat Asam Sulfamat Karbon Dioksida

Berdasarkan pada AU Patent No. 201802002A4 merupakan pengembangan terbaru dari reaksi antara urea dan oleum. Tahapan proses yang terjadi adalah proses reaksi antara urea dan oleum pada suhu 60-65 °C di dalam reaktor yang disertai pengadukan. Produk utama pada reaksi adalah asam sulfamat dan produk samping yang dihasilkan adalah karbon dioksida, reaksi akan berhenti jika karbon dioksida tidak dihasilkan kembali. Proses kristalisasi terjadi didalam *crystallizer* dengan menggunakan natrium sulfat sebagai pelarut dan amonia sebagai pendingin. Produk yang telah mengkristal dilakukan pemisahan menggunakan centrifuge. Produk yang telah dikeringkan akan menghasilkan asam sulfamat dengan kemurnian lebih tinggi.

1.3.2. Reaksi Sulfur Trioksida dan Amonia

Berdasarkan US Patent No. 4107279 menjelaskan proses pembentukan asam sulfamat dari sulfur trioksida dan amonia. Produk dari hasil reaksi akan berbentuk lelehan dan ditambahkan asam mineral seperti asam nitrat sebagai proses purifikasi. Proses yang terjadi adalah amonolisis yaitu sulfur trioksida bereaksi dengan amonia pada suhu 200-220 °C dan pada tekanan 6-10 atm akan menghasilkan produk asam sulfamat. Reaksi yang terjadi antara sulfur trioksida dan amonia pada proses ini dapat dilihat sebagai berikut:

$$SO_{3(g)}$$
 $3NH_{3(g)}$ \longrightarrow $2NH_3SO_{3(s)}$ Sulfur Trioksida Amonia Asam Sulfamat

Produk hasil reaksi didinginkan sampai suhu 150 °C lalu ditambahkan larutan asam nitrat 60% dengan suhu 60°C yang sambal dilakukan pengadukan. Larutan suspensi dilakukan pendinginan hingga suhu -10 °C sampai terjadi pengendapan asam sulfamat yang telah berbentuk kristal. Produk yang telah terbentuk kristal dilakukan pencucian dengan larutan asam nitrat 60% dengan suhu -10 °C. Tahapan terakhir dari proses ini adalah pengeringan untuk memisahkan produk asam sulfamat padat dengan larutan asam nitrat. Kemurnian asam sulfamat yang dihasilkan pada paten ini adalah 99,80%.

1.3.3. Reaksi Asam Klorosulfonat dan Amonia

Berdasarkan US Patent No. 4490345 menjelaskan proses pembentukan asam sulfamat dari asam klorosulfonat dalam pelarut organik dan proses amonolisis yaitu memberikan gas amonia terhadap larutan. Sistem reaksi yang digunakan adalah *circulation loop*. Proses pelarutan asam klorosilfonat menggunakan senyawa piridin sebagai pelarut organik, asam klorosulfonat memiliki warna hitam dan piridin tidak berwarna, Ketika telah larut dengan sempurna akan menghasilkan warna kuning. Hasil dari proses pelarutan dialirkan menuju reactor selanjutnya akan diinjeksikan gas amonia untuk proses amonolisis, ketika telah terjadi reaksi secara sempurna akan menghasilkan partikel bubuk berwarna putih yang tersuspensi didalam larutan. Reaksi yang terjadi pada proses ini sebagai berikut:

Hasil reaksi menunjukkan bahwa akan terjadi pembentukan produk utama asam sulfamat dan produk samping yaitu ammonium klorida. Setelah proses amonolisis dilakukan tahap pemisahan menggunakan *dryer* untuk memisahkan produk padatan dan residu pelarut yang dapat digunakan kembali. Pemisahan antara asam sulfamat dan ammonium klorida dilakukan setelah pengeringan dengan melakukan teknik pemisahan kristalisasi.

Tabel 1.1. Perbandingan proses pada pembentukan asam sulfamat1

No.	Bahan Baku	Kondisi	Kemurnian	Persediaan	Kelebihan dan
Proses		Operasi		Bahan Baku	Kekurangan
1.	Urea dengan	T = 40-	Kemurnian	Tersedia di	• Suhu dan
	Asam Sulfat	60 °C	>99,00%	Indonesia	tekanan
	dan Sulfur	P = 1			operasi pada
	Trioksida	atm			proses relatif
					rendah
					• Kemurnian
					yang
					dihasilkan
					cukup tinggi
					• Bahan baku
					mudah
					didapatkan

dan tersedia di

Indonesia

• Tahapan

proses yang sederhana dan dapat dengan mudah untuk

• Penggunaan

dilakukan

bahan baku
dengan fase
gas sehingga
suhu dan
tekanan
operasi pada
keadaan yang
sangat tinggi

2. Sulfur T = 20- Kemurnian Tersedia di • Penggunaan

Trioksida dan $220\,^{\circ}\text{C}$ = 99,70% Indonesia bahan baku

Amonia P = 6- dengan

10 atm gas sehingga

suhu dan

fase

tekanan operasi pada keadaan yang

sangat tinggi

• Reaksiakan

sangat

eksotermis

karena suhu

dan tekanan

yang tinggi

• Kemurnian

yang

dihasilkan

cukup tinggi

• Bahan baku

sulfur

trioksida perlu

dilakukan

proses

tambahan

karena ketiak

ketersediaan

pabrik sulfur trioksida di Indonesia 3 Asam Asam Bahan baku Klorosulfonat Klorosulfonat untuk asam dan Amonia tidak tersedia klorosulfonat di Indonesia belum tersedia di Indonesia Keterangan kondisi operasi dan konversi serta kemurnian tidak tersedia • Tidak ada pengembanga proses n terbaru mengenai reaksi ini

1.4. Sifat Fisika dan Kimia

1.4.1. Bahan Baku

1.4.1.1. Urea

• Sifat Fisika

Rumus molekul : CH_4N_2O

Berat molekul : 98,0820 kg/kmol

Wujud : Padat

Warna : Putih

Titik lebur : 133 sampai 135 °C

Densitas : 1,32 gr/cm³ pada suhu 20 ^oC

Kelarutan dalam air : 1079 g/L pada suhu 20 °C

• Sifat Kimia

Dapat larut dalam air dan mudah menyerap air hinggu perlu disimpan pada tempat yang kering dan tertutup rapat. (Perry, 2008)

1.4.1.2. Oleum

• Sifat Fisika

Rumus molekul : $H_2S_2O_7$

Berat molekul : 98,0820 kg/kmol

Wujud : Cair

Titik didih : 140 °C

Densitas : $1,91 - 1,97 \text{ gr/cm}^3$

• Sifat Kimia

Oksidan yang kuat, mudah terdekomposisi pada saat panas, bersifat korosif, dan dapat mereduksi bahan organik. (Perry, 2008)

1.4.1.3. Air

• Sifat fisika

Rumus molekul : H₂O

Berat molekul : 142,0440 kg/kmol

Wujud : Cair

Titik didih : 100 °C

Titik beku : 0 °C

Densitas : 0.998 gr/cm^3 (Perry, 2008)

1.4.2. Pelarut

1.4.2.1. Natrium Sulfat

• Sifat Fisika

Rumus molekul : Na₂SO₄

Berat molekul : 142,0440 kg/kmol

Wujud : Cair

Titik leleh : 32,38 °C

Densitas : 1,464 gr/cm³

Sifat Kimia

Sulfat ionic yang dapat terikat secara elektrostatis, tidak mudah bereaksi pada zat pengoksidasi atau pereduksi, dan pada suhu tinggi dapat terkonversi menjadi natrium sulfida. (Perry, 2008)

1.4.3. Produk Utama

1.4.3.1. Asam Sulfamat

• Sifat Fisika

Rumus molekul : H₃NSO₃

Berat molekul : 97,0950 kg/kmol

Wujud : Padat

Titik beku : 20 °C

Titik leleh : 205 °C

• Sifat Kimia

Senyawa yang berwarna putih, tidak mudah menguap, tidak berbau, dan cenderung stabil. Asam sulfamat dapat larut dalam air dan membentuk asam kuat, mudah terhidrolisis pada suhu tinggi. (Perry, 2008)

1.4.4. Produk Samping

1.4.4.1. Karbon Dioksida

• Sifat Fisika

Rumus molekul : CO₂

Berat molekul : 44,01 kg/kmol

Wujud : Gas

Titik leleh : -55,6 °C

Titik didih : -78,5 O C

Densitas : 1,98 g/cm³

• Sifat Kimia

Gas yang tidak berwarna dan tidak berbau, ketika dihirup pada konsentrasi yang lebih tinggi dari konsentrasi karbon dioksida di atmosfer, ia akan terasa asam di mulut dan mengengat di hidung dan tenggorokan. (Perry, 2008)