

BAB I

PEMBAHASAN UMUM

1.1 Pendahuluan

Indonesia merupakan negara berkembang yang sedang dalam perbaikan kondisi perekonomian. Salah satu cara untuk mendorong kondisi ekonomi negara adalah dengan meningkatkan pendapatan negara melalui sektor industri khususnya pada industri kimia. Industri kimia merupakan salah satu industri manufaktur terbesar di seluruh negara. Sektor industri merupakan faktor penggerak pembangunan yang dapat meningkatkan kesejahteraan masyarakat. Pengembangan dalam industri kimia yang menghasilkan bahan jadi maupun intermediate sehingga dapat memenuhi kebutuhan ekspor dan impor.

Industri kimia memegang peranan penting dalam kemajuan teknologi dan perekonomian global. Berbagai produk turunan kimia digunakan secara luas dalam kehidupan sehari-hari, mulai dari produk rumah tangga, elektronik, kesehatan, hingga energi. Salah satu segmen penting dalam industri ini adalah produksi bahan kimia anorganik dasar yang menjadi bahan baku bagi berbagai industri hilir. Salah satu senyawa anorganik yang memiliki peranan strategis adalah Hidrogen Fluorida (HF).

Hidrogen Fluorida adalah senyawa gas atau cairan tidak berwarna dan merupakan sumber utama industri fluor. Hidrogen Fluorida digunakan secara luas dalam industri petrokimia sebagai komponen super asam. Hidrogen Fluorida banyak digunakan sebagai katalis pada proses alkilasi pada industri pengolahan minyak bumi untuk menghasilkan bahan bakar beroktan tinggi. Hidrogen Fluorida digunakan pada proses etching material dengan bahan dasar gelas, selain itu juga digunakan sebagai melarutkan material gelas pada proses pemurnian kuarsa. Bersama dengan Asam nitrat, Hidrogen Fluorida digunakan sebagai larutan pembersih logam, seperti untuk menghilangkan oksida sisa pengelasan dan digunakan sebagai bahan baku pada pembuatan senyawa-senyawa fluor organik seperti freon (*refrigerant*) dan *Poly Tetra Fluoro Ethylene* (PTFE) atau teflon.

Kebutuhan Hidrogen Fluorida di Indonesia yang tinggi dipenuhi dengan impor dari negara lain. Hal ini disebabkan belum adanya pabrik Hidrogen Fluorida di dalam negeri, sehingga pabrik Hidrogen Fluorida perlu didirikan di Indonesia. Pendirian pabrik Hidrogen Fluorida bertujuan memenuhi kebutuhan pasar dalam negeri, dapat menghemat devisa negara, dan menambah pemasukan devisa dari ekspor Hidrogen Fluorida. Pendirian pabrik Hidrogen Fluorida ini juga dapat memicu pertumbuhan industri yang lain di Indonesia, sehingga akan membuka lapangan pekerjaan baru dan memperluas kesempatan kerja bagi masyarakat.

1.2 Sejarah dan Perkembangan

Hidrogen Fluorida (HF) pertama kali dikenali secara ilmiah pada akhir abad ke-18. Pada tahun 1771, Carl Wilhelm Scheele, seorang kimiawan asal Swedia, berhasil menghasilkan HF dengan mereaksikan fluorit (CaF_2) dan Asam Sulfat pekat. Reaksi ini kemudian menjadi dasar utama dalam produksi HF secara industri hingga saat ini.

Selama abad ke-19, HF hanya digunakan secara terbatas karena sifatnya yang sangat reaktif dan berbahaya bagi kesehatan serta peralatan. Namun, pada abad ke-20, khususnya selama Perang Dunia II, peran HF meningkat secara drastis. HF menjadi bahan kunci dalam produksi uranium heksafluorida (UF_6), yang digunakan dalam pemrosesan bahan bakar nuklir. Hal ini mendorong peningkatan kapasitas produksi dan pengembangan teknologi pengendalian HF secara lebih aman.

Pada dekade berikutnya, penggunaan HF berkembang dalam berbagai sektor industri: pembuatan refrigeran (seperti CFC, HCFC, dan HFC), produksi aluminium melalui senyawa AlF_3 , industri farmasi, serta produksi bahan kimia khusus lainnya. Negara-negara industri seperti Amerika Serikat, Jerman, Jepang, dan Tiongkok menjadi pionir dalam pengembangan teknologi produksi dan pemrosesan HF secara efisien dan aman.

Inovasi terkini dalam produksi HF mencakup proses dua-tahap, di mana reaksi awal dilakukan pada suhu rendah untuk membentuk campuran reaktif, dan

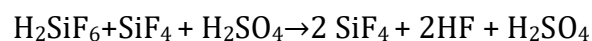
tahap kedua dilakukan dengan pemanasan bertahap guna melepaskan HF gas secara efisien. Proses ini tidak hanya meningkatkan hasil reaksi, tetapi juga mengurangi risiko korosi dan konsumsi energi.

Di Indonesia, meskipun kebutuhan terhadap HF terus meningkat, sebagian besar pasokannya masih berasal dari impor. Namun dengan ketersediaan sumber daya alam seperti fluorit dan kebutuhan industri dalam negeri, pengembangan teknologi produksi HF menjadi peluang besar untuk mendukung kemandirian bahan kimia nasional.

1.3. Macam-macam Proses Pembuatan

Secara umum, proses pembuatan Hidrogen Fluorida (HF) dapat dibedakan berdasarkan bahan baku dan kondisi operasionalnya. Meskipun metode konvensional menggunakan Kalsium Fluorida (CaF_2) dan Asam Sulfat (H_2SO_4) masih menjadi yang paling dominan, terdapat berbagai pendekatan proses lain yang juga digunakan dalam industri. Berikut adalah beberapa macam proses pembuatan HF:

Asam Fluorosilikat pekat terdekomposisi dengan adanya Asam Sulfat sesuai dengan reaksi berikut :



Reaksi ini menghasilkan gas silikon tetrafluorida dan Hidrogen Fluorida. Sisanya terserap dalam Asam Sulfat. Hasil reaksi ini kemudian didistilasi untuk menghasilkan Hidrogen Fluorida. Hasil samping berupa Asam Sulfat merupakan larutan encer dengan konsentrasi 70% - 75%. Asam ini kemudian dipompa kembali ke pabrik asam fosfat untuk diumpankan ke sistem reaksi.

Proses pembuatan hidrogen fluorida (HF) dari asam fluosilikat (H_2SiF_6) dilakukan melalui metode dekomposisi asam (acid decomposition). Bahan baku yang

digunakan adalah asam fluosilikat dengan konsentrasi sekitar 30–50%, dan asam sulfat pekat (93–98%) sebagai reaktan utama. Dalam proses ini, tidak digunakan katalis, karena peran utama H_2SO_4 adalah sebagai agen dehidrasi dan pereaksi, bukan mempercepat reaksi secara katalitik.

Reaksi utama yang terjadi adalah dekomposisi H_2SiF_6 oleh H_2SO_4 membentuk gas HF dan SiF_4 . Reaksi ini berlangsung pada suhu sekitar 150–170°C dan tekanan mendekati atmosfer. Gas hasil reaksi kemudian melewati kolom desikasi untuk dikeringkan, lalu masuk ke kolom absorpsi HF, tempat HF diserap dalam campuran asam sulfat dan oleum. Selanjutnya, HF dilepaskan kembali melalui distilasi pada suhu 90–110°C, kemudian dikondensasikan menjadi HF cair dengan pendingin brine.

Rangkaian peralatan utama dalam proses ini meliputi heater/evaporator untuk pemanasan FSA, reaktor dekomposisi, kolom desikasi, kolom absorpsi HF, kolom distilasi, kondensor, serta pompa dan tangki penyimpanan.

Proses ini memiliki beberapa kelebihan, di antaranya:

- Dapat memanfaatkan limbah asam fluosilikat dari pabrik pupuk fosfat sebagai bahan baku.
- Operasi relatif sederhana karena tidak banyak padatan yang terbentuk.
- Sudah terbukti secara komersial pada kapasitas industri 12.000–20.000 ton per tahun.

Namun, proses ini juga memiliki kekurangan, seperti:

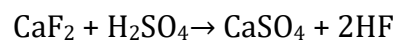
- Membutuhkan FSA dengan kemurnian tinggi dan bebas silika agar tidak menyumbat peralatan.
- Risiko korosi tinggi, sehingga material konstruksi harus tahan terhadap HF dan H_2SO_4 .
- Konsumsi H_2SO_4 dan oleum cukup besar, serta memerlukan kontrol kelembaban yang ketat.

- Proses lebih ekonomis jika dilakukan di pabrik yang terintegrasi dengan industri fosfat, karena sumber FSA berasal dari sana.

Secara keseluruhan, metode ini merupakan rute modern dan ramah lingkungan untuk menghasilkan HF dari limbah fluosilikat, dengan operasi pada suhu menengah (150–170°C), tekanan atmosfer, dan tanpa katalis (Dahlke et al., 2016).

1.3.2 Proses Hidrogen Fluorida dari fluorspar

Fluorspar dikirim ke komplekspabrik dengan kelembapan residual hingga 10% berat. Kelembapan residual setelah pengeringan tidak melebihi 0,1% berat. Pengeringan dilakukan dalam flash dryer. Fluorspar kemudian diangkut dengan konveyor menuju silo fluorspar. Gas Hidrogen Fluorida dihasilkan dari reaksi Asam Sulfat dengan fluorspar kering di prereactor dan reaksi ini diselesaikan dalam indirectly heated rotary kiln. Reaksi dapat dipresentasikan sebagai berikut :



Bahan baku padat CaF_2 disuplai dari silo dengan temperatur 30°C dan tekanan 1 atm dan diumpankan melalui screw conveyor (SC-01/SC-02) menuju mixing tank menuju reactor CSTR dengan kondisi operasi 120°C dan tekanan 1,20 atm, di mana asam sulfat (H_2SO_4) dipasok secara terkontrol sehingga campuran tetap dalam keadaan partikulat dan reaksi awal (pembentukan $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ dan sebagian HF) berlangsung. Gas HF yang terbentuk dikeluarkan melalui saluran gas menuju total condenser (TC-01 / TC-02) dengan kondisi operasi 15°C dengan tekanan 1 atm, untuk dikondensasikan, sedangkan residu padat (produk antara yang mengandung $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ dan sisa CaF_2) dipindahkan ke rotary kiln (RK-01) untuk pemanasan lanjutan. Di dalam rotary kiln campuran dipanaskan (dengan jacket udara panas) hingga temperatur meningkat secara bertahap sehingga reaksi akhir menghasilkan lebih banyak HF (fase uap) dan membentuk CaSO_4 (gypsum) sebagai produk samping, padatan akhir kemudian dipisah (cyclone/filtrasi), dikeringkan dan disimpan, sedangkan gas HF dimurnikan melalui kondensor sebelum keluaran/penyimpanan.

Reaksi ini bersifat endotermik, sehingga membutuhkan input panas yang terus menerus untuk penyelesaiannya. Fluorspar kering mengalir dari silo penyimpanan melalui skala umpan ke prereactor. Reaktan cair, oleum dan Asam Sulfat, dipompa dari tangki penyimpanan melalui preheater ke bagian reaksi. Gas Hidrogen Fluorida mentah dialirkan ke serangkaian peralatan pembersih gas, kondensasi dan distilasi untuk memurnikan HF menjadi Hidrogen Fluorida anhidrat. Residu kalsium sulfat padat panas dipisahkan dan dinetralkan pada ujung yang berlawanan dari reaktor. Anhidratnya dijual ke industri bangunan untuk digunakan sebagai bahan peralatan lantai, blok bangunan, dan sebagai penghambat dalam industri semen. Gas – gas sisa meninggalkan pabrik setelah pembersihan akhir di Bagian Penyerapan Pusat sebelum dibuang ke lingkungan.

Kelebihan menggunakan reaksi ini yaitu mendapatkan HF dengan Konversi yang lebih tinggi yaitu 98%, dan reaksi yang terjadi tetap mempertahankan kan bentuk partikulatnya sehingga tidak menjadi pasta, sehingga dapat mengurangi terbentuk nya kerak dan korosi, bahan baku nya memiliki kemurnian yang tinggi yaitu CaF_2 99% dan H_2SO_4 98% sehingga tidak menimbulkan banyak reaksi samping dan HF yang didapatkan memiliki kemurnian yang tinggi yaitu 98%. Sedangkan Kekurangan pada proses ini yaitu Membutuhkan alat anti korosi dikarenakan bahan yang digunakan sangat Korosif ,Membutuhkan pengendalian suhu dikarenakan agar tidak membentuk pasta agar korosi alat dan penumpukan kerak dapat dicegah,. membutuhkan pasokan asam sulfat dalam jumlah besar dan Sangat Korosif jadi membutuhkan material tahan korosi (US Paten 11,718,523 B2).

1.3.3 Proses pembuatan hidrogen fluorida dengan elektrodialisis

Hidrogen Fluorida dapat diproduksi melalui proses elektrodialisis larutan garam fluoride, terutama garam anorganik seperti natrium fluorida

(NaF) atau kalium bifluorida (KHF_2) yang dilarutkan dalam air. Pada proses ini, elektrolisis dilakukan dengan menggunakan elektroda inert, misalnya grafit atau platina. Ketika arus listrik dialirkan, ion fluorida (F^-) akan bergerak menuju anoda

(elektroda positif), sedangkan ion hidrogen (H^+) dari air atau dari hidrogen bifluorida bergerak ke katoda (elektroda negatif). Pada anoda, ion fluorida tidak langsung melepaskan gas fluor, melainkan bereaksi dengan proton (H^+) yang dihasilkan dari air, sehingga terbentuk Hidrogen Fluorida (HF).

Proses pembuatan hidrogen fluorida (HF) dengan metode elektrodialisis merupakan salah satu cara yang efisien dan ramah lingkungan untuk mengubah senyawa natrium fluorida (NaF) atau kalium bifluorida (KHF_2) hasil samping industri asam fosfat menjadi bahan kimia bernilai tinggi. Pada proses ini, terlebih dahulu direaksikan dengan amonia (NH_3) atau ammonium hidroksida (NH_4OH) sehingga terbentuk larutan ammonium fluorida (NH_4F) dan endapan silika (SiO_2). Endapan silika dipisahkan melalui alat separator atau centrifuge, sedangkan larutan NH_4F hasil filtrasi dikirim ke evaporator untuk menaikkan konsentrasinya hingga sekitar 35–55%.

Larutan ammonium fluorida pekat tersebut kemudian dialirkan ke sel elektrodialisis, yang merupakan alat utama dalam proses ini. Sel elektrodialisis terdiri dari tiga ruang, yaitu ruang anoda, ruang katoda, dan ruang tengah (dialysate). Ruang-ruang ini dipisahkan oleh dua buah membran penukar kation (cation exchange membranes) yang terbuat dari bahan Nafion 324 karena memiliki ketahanan kimia yang tinggi terhadap asam kuat dan ion fluorida.

Pada ruang anoda, digunakan elektroda timbal dioksida (PbO_2) atau grafit berlapis PbO_2 yang direndam dalam larutan asam sulfat (H_2SO_4) berkonsentrasi 10–50% sebagai anolit. Sedangkan pada ruang katoda, digunakan elektroda grafit atau nikel yang direndam dalam asam fosfat basah (H_3PO_4) dengan konsentrasi 26–32% P_2O_5 sebagai katolit. Sementara itu, larutan NH_4F ditempatkan di ruang tengah sebagai larutan dialisis.

Arus listrik searah (DC) diberikan dengan tegangan 2–12 volt dan kerapatan arus 15–45 A/dm^2 , ion hidrogen (H^+) dari ruang anoda bergerak menembus membran pertama menuju ruang tengah, sedangkan ion ammonium

(NH_4^+) dari ruang tengah bergerak menembus membran kedua menuju ruang katoda. Karena membran hanya memperbolehkan lewatnya ion positif, ion fluorida (F^-) tetap tertahan di ruang tengah. Akumulasi ion H^+ dan F^- di ruang tengah menyebabkan terbentuknya asam fluorida (HF).

Sel elektrodialisis ini dioperasikan pada suhu relatif rendah, yaitu antara 25 hingga 50°C, dan pada tekanan mendekati 1 atmosfer. Operasi pada suhu yang terlalu tinggi (>50°C) tidak dianjurkan karena dapat mempercepat kerusakan membran serta meningkatkan korosi pada elektroda. Proses ini dapat dilakukan secara batch dengan waktu operasi sekitar 18–24 jam, atau secara kontinu dengan waktu operasi mencapai 50–80 jam, tergantung pada target konsentrasi HF yang diinginkan.

Hasil dari ruang tengah berupa larutan HF dengan konsentrasi sekitar 18–45% tergantung kondisi operasi. Jika konsentrasi HF yang dihasilkan melebihi 38%, maka HF dapat dipisahkan sebagai HF anhidrat (bebas air) melalui proses evaporasi atau destilasi pada suhu 60–100°C dan tekanan sekitar 1 atm. Uap HF yang dihasilkan kemudian dikondensasikan dan dimurnikan, sedangkan sisa larutan dikembalikan sebagai umpan untuk siklus berikutnya.

Gas HF yang tidak terkondensasi dialirkan menuju scrubber yang berisi larutan basa seperti NaOH atau $\text{Ca}(\text{OH})_2$ untuk menetralkan gas beracun dan mencegah pencemaran udara. Semua peralatan yang bersentuhan langsung dengan HF dan asam kuat harus dibuat dari bahan tahan korosi, seperti PTFE (Teflon), Monel, atau nikel (US PATENT 4,599,156).

1.4. Sifat Fisika dan Kimia Bahan Baku, Produk dan Limbah

Dalam proses pembuatan Hidrogen Fluorida (HF), terdapat tiga komponen utama yang perlu diperhatikan karakteristiknya, yaitu bahan baku (CaF_2 dan

H₂SO₄), produk utama (HF), produk samping (CaSO₄), dan limbah atau residu (Ca). Pemahaman terhadap sifat fisika dan kimia setiap komponen sangat penting untuk mendukung rancangan proses yang aman, efisien, dan ramah lingkungan.

1.4.1 Bahan Baku

a. Kalium Fluorida (CaF₂)

Rumus Molekul	: CaF ₂
Berat Molekul	: 58.10 g/mol
Wujud	: Padat kristal
Warna	: Putih
Titik Didih	: 1505°C
Titik Leleh	: 858°C
Densitas	: 2.48 g/cm ³
Sifat Fisika	: Kristalin, higroskopis
Sifat Kimia	: Garam ionik, stabil
Penyimpanan	: Tempat kering, tertutup
Konsentrasi	: 100%

b. Asam Sulfat (H₂SO₄)

Rumus Molekul	: H ₂ SO ₄
Berat Molekul	: 98.08 g/mol
Wujud	: Cairan kental

Warna	: Tidak berwarna hingga kekuningan
Titik Didih	: 337°C
Titik Leleh	: 10°C
Densitas	: 1.84 g/cm ³
Sifat Fisika	: Korosif, sangat polar
Sifat Kimia	: Asam kuat, reaktif
Penyimpanan	: Wadah tahan asam, ventilasi baik
Konsentrasi	: 98 %

1.4.2 Produk Utama

a. Hidrogen Fluorida (HF)

Rumus Molekul	: HF
Berat Molekul	: 20.01 g/mol
Wujud	: Gas atau cairan (bertekanan)
Warna	: Tidak berwarna
Titik Didih	: 19.5°C
Titik Leleh	: -83.6°C
Densitas	: 0.991 g/cm ³ (cair)
Sifat Fisika	: Sangat volatil, korosif
Sifat Kimia	: Asam lemah dalam air, sangat reaktif terhadap silikat, logam

Penyimpanan : Wadah PTFE atau logam khusus, suhu rendah, ventilasi tinggi

1.4.3 Produk Samping

a. Gypsum

Rumus Molekul : CaSO_4

Wujud : Padat

Warna : putih-abu-abu

Sifat Fisika : Sangat korosif

Sifat Kimia : bersifat toksik terhadap manusia dan lingkungan

Penyimpanan : Simpan dalam wadah tahan korosi bernama khusus sesuai bahan B3