

# EVALUASI KECEPATAN PERTUMBUHAN KRISTAL PADA REAKSI DIKUTI KRISTALISASI PADA PEMBUATAN AMONIUM SULFAT DARI AMONIA DAN ASAM SULFAT

Wiratni<sup>1</sup> dan Wahyudi Budi Sediawan<sup>2</sup>

## ABSTRACT

*Chemical reaction followed by crystallization is industrially important because numerous materials are marketed in crystalline form. Its wide use has twofold advantages. First, a crystal formed from an impure solution such as a reaction mixture is usually pure and second, crystalline form has preferable condition for packaging and storing.*

*Beside the good yield and high purity, the most important objective of designing a crystallizer is to control the size range of the crystalline product. Crystal size distribution depends on nucleation and growth rates. When supersaturation can be kept low, such as in fluid-fluid reaction controlled by mass transfer rate, nucleation rate is low enough to be neglected and growth rate dominates the process.*

*A model based on the concept of population density is proposed and then used to evaluate the growth rate. Based on the model proposed and the growth rate obtained, crystal size distribution can be predicted. The growth is assumed to follow  $\Delta L$  Law which states that the growth is independent of the crystal size. The model is verified using plant data from ZA III Plant of P.T. Petrokimia Gresik. It is found that in the operating conditions applied, the crystalline ammonium sulphate grows at constant rate of 0.0511 mm/hour. Having relatively small deviation between data and calculated results of mass fractions at any crystal size ranges, the model can well describe the process.*

## 1. PENGANTAR

Proses kristalisasi adalah proses yang penting dalam industri kimia karena banyak produk yang dijual dalam bentuk kristal. Dengan kristalisasi, diharapkan diperoleh produk dengan kemurnian tinggi. Dalam praktek, biasanya diinginkan produk kristal dengan ukuran tertentu, baik untuk kebutuhan proses selanjutnya (filtrasi, reaksi dengan bahan lain, transportasi, dll.) maupun penggunaan produk di lapangan. Oleh karena itu, kondisi proses harus dikontrol agar diperoleh distribusi ukuran kristal sesuai dengan spesifikasi yang diinginkan (McCabe dkk., 1985).

Distribusi ukuran kristal dipengaruhi oleh kecepatan pembentukan inti kristal dan kecepatan pembesaran kristal. *Driving force* untuk kedua proses itu adalah supersaturasi, yaitu selisih antara konsentrasi solut dalam larutan setiap saat di atas konsentrasi

jenuhnya (Foust dkk., 1980). Cara memperoleh supersaturasi bisa dengan menguapkan sebagian solven atau dengan pendinginan, dan bisa juga dengan membentuk solut baru dengan reaksi kimia, yaitu pada proses-proses dengan reaksi kimia diikuti kristalisasi dalam tempat yang sama (Badger and Banchemo, 1957).

Pada perancangan alat kristalisasi, untuk menghasilkan kristal dengan distribusi ukuran tertentu, diperlukan suatu model matematis yang bisa digunakan untuk meramalkan ukuran kristal setiap saat. Verifikasi model tersebut bisa dilakukan dengan data percobaan laboratorium atau data pabrik. Dengan percobaan di laboratorium, kondisi proses mudah dikendalikan, tetapi seringkali proses kristalisasi di pabrik dipengaruhi oleh faktor-faktor yang tidak dijumpai pada proses di laboratorium (Badger and Banchemo, 1957). Oleh karena itu, verifikasi model yang diusulkan dalam tulisan ini menggunakan data pabrik. Walaupun kondisi proses sering berfluktuasi, data yang diperoleh benar-benar menggambarkan kondisi di lapangan.

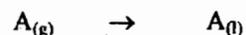
## 2. LANDASAN TEORI

Produksi kristal amonium sulfat dapat dijalankan dengan proses yang menggunakan reaktan murni, yaitu amonia dan asam sulfat. Proses ini merupakan netralisasi antara amonia dan asam sulfat, kemudian dilanjutkan dengan kristalisasi hasil amonium sulfat pada tempat yang sama. Oleh karena itu, dalam proses ini terdapat tiga macam proses, yaitu transfer massa amonia dari gas ke cairan, reaksi kimia, dan transfer massa amonium sulfat dari cairan ke permukaan kristal. Pada tulisan ini akan dibahas proses mana yang mengontrol produksi kristal amonium sulfat dan persamaan kinetiknya. Analisis dilakukan berdasarkan data yang didapat dari Pabrik ZA III P.T. Petrokimia Gresik.

Di Pabrik ZA III, reaksi dijalankan dalam empat buah reaktor dipasang paralel yang disebut saturator R-301 A/B/C/D. Larutan  $H_2SO_4$  (B) yang digunakan berkadar 98%. Uap amonia (A) digelembungkan dengan *sparger* di dasar reaktor. Sebagai pendingin digunakan air yang disirkulasikan dan untuk input inti kristal, larutan amonia sulfat jenuh (*mother liquor*) yang sudah mengandung inti-inti kristal amonium sulfat (M) disirkulasikan.

Mekanisme keseluruhan proses diperkirakan sebagai berikut (Levenspiel, 1972):

### a. Transfer massa $NH_3$ dari gas ke cairan



dengan kecepatan

$$N_A = K_L a (P_{Ag} - P_{Ag}^*) \quad (1)$$

dengan

$N_A$  = kecepatan transfer massa A dari gas ke cairan, mol/(waktu.volum)

$K_L a$  = koefisien transfer massa A dari gas ke cairan, mol/(volum.waktu.atm)

$P_{Ag}$  = tekanan parsial komponen A, atm

$P_{Ag}^*$  = tekanan parsial A di gas yang berkeseimbangan dengan A di cairan, atm

### b. Reaksi kimia di fase cair



dengan kecepatan

$$r_A = k_r \cdot C_{A1} \cdot C_{B1} \quad (2)$$

dengan

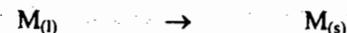
$r_A$  = kecepatan reaksi, mol/(waktu.volum)

$k_r$  = konstanta kecepatan reaksi, volum/(mol.waktu)

$C_{A1}$  = konsentrasi A di cairan, mol/volum

$C_{B1}$  = konsentrasi B di cairan, mol/volum

### c. Transfer massa amonium sulfat dari cairan ke permukaan kristal



dengan kecepatan

$$N_M = k_s \cdot (C_M - C_{Ms}) \quad (3)$$

dengan

$N_M$  = kecepatan transfer massa M dari cairan ke permukaan kristal, mol/(waktu.luas)

$k_s$  = koefisien transfer massa M dari cairan ke permukaan kristal, panjang/waktu

$C_M$  = konsentrasi M di cairan, mol/volum

$C_{Ms}$  = konsentrasi M di cairan yang berkeseimbangan dengan M padat, mol/volum

Dianggap sistem mengikuti hukum Henry, sehingga

$$P_{Ag}^* = H_A \cdot C_{A1} \quad (4)$$

dengan  $H_A$  adalah tetapan Henry.

Seperti halnya reaksi netralisasi yang lain, reaksi antara  $H_2SO_4$  dan  $NH_3$  diperkirakan berlangsung sangat cepat sehingga hambatan pada langkah (b) bisa diabaikan. Uap  $NH_3$  yang mendifusi ke cairan akan segera habis bereaksi dengan  $H_2SO_4$ . Dengan demikian, bisa dianggap bahwa kadar  $NH_3$  dalam larutan sangat rendah. Oleh karena itu  $C_{A1} \approx 0$  dan dari persamaan (4) diperoleh  $P_{Ag}^* \approx 0$ . Dengan demikian persamaan (1) bisa disederhanakan menjadi

$$N_A = K_L a \cdot P_{Ag} \quad (5)$$

Proses kristalisasi terdiri atas dua proses utama, yaitu pembentukan inti kristal (nukleasi) dan pembesaran inti kristal (Foust dkk., 1980). Kecepatan kedua proses tersebut dikontrol oleh kelebihan konsentrasi larutan dari konsentrasi jenuhnya ( $C_M - C_{Ms}$ ).

Menurut McCabe dkk. (1985), kecepatan pembentukan inti kristal dapat didekati dengan persamaan

$$B^{\circ} = C \exp \left[ -\frac{16\pi\sigma^3 V_M^2 N_a}{3v^2 (RT)^3 (\ln \alpha)^2} \right] \quad (6)$$

dengan  $B^{\circ}$  = kecepatan nukleasi (jumlah inti/cm<sup>3</sup>/detik),  $C$  = faktor frekuensi,  $\sigma$  = tegangan muka rata-rata antara padatan dan cairan,  $V_M$  = volum molar kristal,  $N_a$  = konstanta Avogadro,  $v$  = jumlah ion per molekul padatan,  $R$  = konstanta gas umum ( $8.3143 \times 10^7$  ergs/gmol/K), dan  $\alpha$  = perbandingan antara larutan lewat jenuh dengan larutan jenuh.

Terlihat bahwa persamaan pertumbuhan inti kristal berbentuk eksponensial, yang mempunyai sifat bahwa pada  $(C_M - C_{Ms})$  kecil, kecepatan pembentukan inti sangat kecil, tetapi pada  $(C_M - C_{Ms})$  besar, kecepatan pembentukan inti sangat tinggi dan naik dengan cepat dengan bertambahnya nilai  $(C_M - C_{Ms})$ .

Kecepatan bertambah besarnya kristal, dikontrol oleh kecepatan transfer massa dari cairan ke permukaan kristal (McCabe dkk., 1985). Secara matematis, kecepatan transfer massa dapat didekati dengan persamaan :

$$N_M \left( \frac{\text{mol}}{\text{waktuxluas}} \right) = k_s (C_M - C_{Ms}) \quad (7)$$

Hubungan  $N_M$  dengan  $(C_M - C_{Ms})$  ternyata berbentuk linier, yaitu naik secara reguler.

Berdasarkan bentuk persamaan (6) dan (7), tampak bahwa pada  $(C_M - C_{Ms})$  rendah, kecepatan pembesaran kristal lebih dominan, sedang pada  $(C_M - C_{Ms})$  yang besar, pembentukan inti kristal lebih dominan.

Jika diinginkan hasil kristal yang besar-besar, maka  $(C_M - C_{Ms})$  dijaga kecil. Pada keadaan ini, pembentukan inti kristal praktis tidak ada dan hanya ada pembesaran kristal. Inti kristal biasanya ditambahkan dari luar, umumnya dari *recycle* produk yang dihaluskan atau sudah halus (Foust dkk., 1980). Di industri, termasuk di Pabrik ZA III, pada umumnya keadaan ini yang diinginkan.

Sebaliknya, jika nilai  $(C_M - C_{Ms})$  besar, yang dominan adalah pembentukan inti kristal baru, jadi produk berupa kristal-kristal sangat kecil dan banyak. Di industri, keadaan ini pada umumnya tidak diinginkan karena pemisahan padatan dan cairan sisa sulit (filtrasi lambat, dll.). Selain itu, transportasi produk padat yang terlalu halus umumnya sulit dan cenderung terjadi penggumpalan/lengket.

Untuk memperoleh nilai  $(C_M - C_{Ms})$  yang kecil, maka nilai  $C_M$  dijaga kecil atau nilai  $C_{Ms}$  diusahakan tinggi. Hal ini dapat diusahakan dengan cara antara lain :

1. memperlambat kecepatan pembentukan zat sehingga nilai  $C_M$  kecil, yaitu dengan menggunakan pereaksi encer atau dengan salah satu pereaksi berupa gas sehingga kecepatan pembentukan zat dikontrol oleh transfer massa gas-cair yang bisa diatur kecepatannya,
2. menjaga suhu agar nilai  $C_{Ms}$  tetap tinggi.

Di Pabrik ZA III, diinginkan kristal  $(NH_4)_2SO_4$  yang cukup besar sehingga

penambahan air jika perlu. Inti-inti kristal dimasukkan ke dalam saturator dengan sirkulasi *mother liquor* jenuh yang sudah mengandung inti-inti kristal kecil (bibit). Inti kristal tersebut berasal dari debu-debu yang terbentuk pada *rotary dryer* akibat kristal yang pecah. Debu-debu itu terbawa keluar oleh gas pengering, terpisahkan pada siklon, lalu dimasukkan ke tangki *mother liquor*. Jadi dalam saturator (reaktor) Pabrik ZA III hanya terjadi pembesaran kristal dan dianggap tidak ada pembentukan inti kristal baru.

Untuk analisis proses kristalisasi pada saturator, disusun neraca massa untuk partikel berukuran  $L$  sampai  $L + \Delta L$  dengan anggapan :

1. saturator kontinyu *steady state*,
2. volum cairan dalam saturator tetap,
3. tak ada pembentukan inti kristal baru.

Anggapan dasar ini cukup baik untuk digunakan sebagai pendekatan pada unit-unit kristalisasi di industri (Foust dkk., 1980)

$$(\text{Rate of input}) - (\text{Rate of output}) = (\text{Rate of accumulation})$$

*Rate of input* = jumlah partikel yang ukurannya di bawah  $L$  yang berubah menjadi di atas  $L$  tiap satuan waktu.

*Rate of output* = (jumlah partikel yang ukurannya di bawah  $L + \Delta L$  yang berubah menjadi di atas  $L + \Delta L$ ) + (jumlah partikel ukuran  $L$  sampai  $L + \Delta L$  yang terbawa keluar)

*Rate of accumulation* = 0, karena *steady state*.

Untuk menyederhanakan evaluasi kristalisasi, didefinisikan densitas populasi partikel ( $n$ ) sebagai berikut :

$$n = \frac{d(N/V)}{dL} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dL} \quad (8)$$

dengan

- $N$  = jumlah partikel
- $L$  = panjang partikel
- $V$  = volum sistem

Jika  $G$  adalah kecepatan pertumbuhan linier kristal, maka *rate of input* pada  $L$  karena pembesaran kristal adalah  $(nG)|_L \cdot V$  dan pada  $L + \Delta L$  adalah  $(nG)|_{L+\Delta L} \cdot V$ , sedangkan kristal yang terbawa aliran keluar dengan debit  $Q$  adalah  $n \cdot \Delta L \cdot Q$ . Dengan demikian neraca massa menjadi :

$$(nG)|_L \cdot V - [(nG)|_{L+\Delta L} \cdot V + n \cdot \Delta L \cdot Q] = 0 \quad (9)$$

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{(nG)|_{L+\Delta L} - (nG)|_L}{\Delta L} = -\frac{n}{(V/Q)} \quad (10)$$

$$\frac{d(nG)}{dL} = -\frac{n}{\alpha} \quad (11)$$

Jika dianggap berlaku  $\Delta L$  Law, yaitu  $G \neq f(L)$  maka  $dG/dL = 0$  sehingga

$$\frac{dn}{dL} + \frac{n}{G\theta} = 0 \tag{12}$$

dengan

- V = volum cairan dalam saturator, m<sup>3</sup>
- Q = debit aliran keluar saturator, m<sup>3</sup>/jam
- L = dimensi panjang kristal, mm
- G = kecepatan pertumbuhan linier kristal, mm/jam
- $\theta$  = waktu tinggal dalam saturator, jam
- n = densitas populasi, m<sup>-3</sup>mm<sup>-1</sup>.

Dalam hal ini, G ditentukan oleh kecepatan transfer massa ( $N_M$ ) dengan hubungan

$$G = \frac{2N_M}{\rho_s} \tag{13}$$

dengan

- $\rho_s$  = densitas padatan, mol/volum

Persamaan (12) diintegrasikan antara  $n^0$  (densitas populasi inti kristal atau kristal berukuran  $L \rightarrow 0$ ) dan n (densitas populasi kristal berukuran L) sehingga diperoleh  $n = f(G)$  sebagai berikut

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\theta}\right) \tag{14}$$

Selanjutnya fraksi massa partikel berukuran  $L_1$  sampai  $L_2$  bisa dihitung dengan persamaan

$$X_{L1 \rightarrow L2} = \frac{\int_{L_1}^{L_2} \phi.L^3 . \rho_s . n . dL}{\int_0^{\infty} \phi.L^3 . \rho_s . n . dL} \tag{15}$$

Dalam hal ini  $\phi$  adalah faktor bentuk volum di mana  $V_{kristal} = \phi L^3$ . Dengan menganggap faktor bentuk volum  $\phi$  tetap selama proses (Foust dkk., 1980), maka diperoleh

$$X_{L1 \rightarrow L2} = \frac{\int_{L_1}^{L_2} n^0 . \exp(-L/G\theta) . L^3 . dL}{6.n^0 . (G\theta)^4} \tag{16}$$

Persamaan (16) bisa dihitung secara numeris dengan Simpson's Rule. Selanjutnya fraksi massa terhitung itu dibandingkan dengan fraksi massa dari data pabrik. D dicari nilai G yang memberikan deviasi minimum antara hasil hitungan dan data pabrik. Secara lebih eksak, G yang dipilih adalah G yang memberikan *sum of squares of error* (SSE):

$$SSE = \Sigma (X_{\text{terhitung}} - X_{\text{data}})^2 \tag{17}$$

yang minimum. Jadi perhitungan dilakukan dengan mencoba-coba nilai G sampai diperoleh SSE minimum. Proses ini dijalankan secara numeris dengan minimasi satu variabel  $SSE = f(G)$  menggunakan cara Golden Section (Sediawan dan Prasetya, 1997).

### 3. DATA PABRIK YANG TERSEDIA

Kondisi proses pada saturator Pabrik ZA III, 28 September 1995 adalah sebagai berikut :

Daftar I. Distribusi ukuran kristal (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> produk saturator Pabrik ZA III

Ukuran kristal (US Mesh)	Diameter rerata (mm)	Massa terkumpul (gram)	Fraksi massa
+10	> 1,41	10,233	0,036
-10+14	1,41	28,217	0,099
-14+20	1,00	62,134	0,218
-20+30	0,71	106,312	0,373
-30+35	0,51	18,811	0,066
-35+45	0,36	19,951	0,070
-45+60	0,25	7,126	0,025
-60	< 0,25	32,236	0,113
Total		285,020	1,000

- Waktu tinggal dalam saturator : 3,78 jam
- Densitas kristal : 1,77 g/mL
- Produk kristal : 6750 kg/jam
- Kemurnian kristal : 99,75 %
- Volum cairan saturator : 50 m<sup>3</sup>
- Suhu saturator : 382 K
- Tekanan amonia : 1 atm

Perhitungan dilakukan dengan program komputer dan diperoleh kecepatan pertumbuhan linier kristal :

$$G = 0,0511 \text{ mm/jam.}$$

Pada Gambar 1 terlihat bahwa hasil hitungan cukup dekat dengan data pabrik. Jadi dapat disimpulkan bahwa model matematis yang diajukan dan dengan nilai  $G=0,0511$