

## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

www.itk.ac.id

#### 2.1 Urea

Urea adalah suatu senyawa organik yang terdiri dari unsur karbon, hidrogen, oksigen dan nitrogen dengan rumus  $\text{CON}_2\text{H}_4$  atau  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Urea juga dikenal dengan nama carbamide yang terutama digunakan di kawasan Eropa. Nama lain yang juga sering dipakai adalah carbamide resin, isourea, carbonyl diamide dan carbonyldiamine. Senyawa ini adalah senyawa organik sintesis pertama yang berhasil dibuat dari senyawa anorganik (Austin, 1997).

Urea merupakan pupuk nitrogen yang paling mudah dipakai. Zat ini mengandung nitrogen paling tinggi (46%) di antara semua pupuk padat. Urea dapat dibuat menjadi pelet atau granul (butiran) dan mudah diangkut dalam bentuk curah maupun dalam kantong dan tidak mengandung bahaya ledakan. Zat ini mudah larut didalam air dan tidak mempunyai residu garam sesudah dipakai untuk tanaman. Kadang-kadang zat ini juga digunakan untuk pemberian makanan daun (Listyawan, 2006).

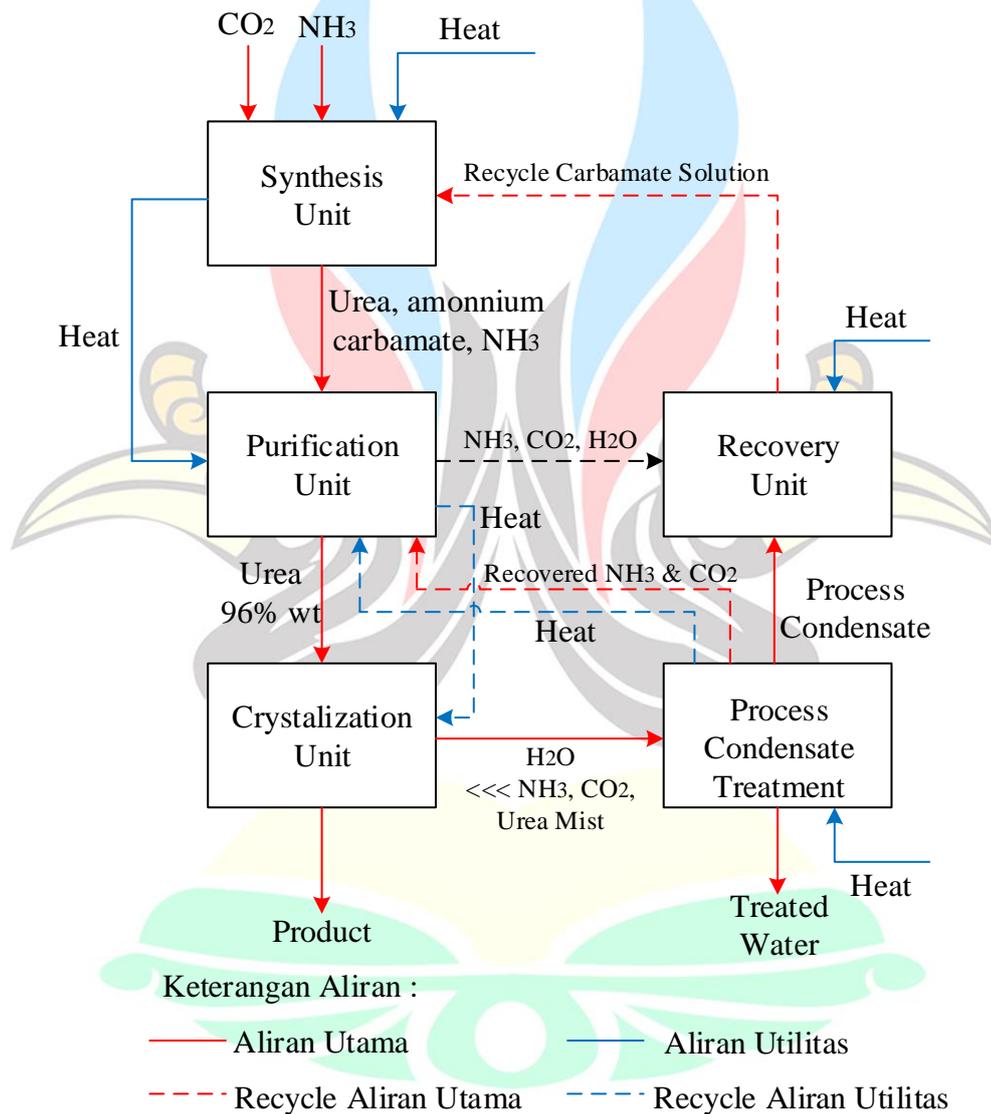
Disamping penggunaannya sebagai pupuk, urea juga digunakan sebagai tambahan makanan protein untuk hewan pemamah biak, juga dalam produksi melamin, dalam pembuatan resin, plastik, adhesif, bahan pelapis, bahan anti ciut, tekstil, dan resin perpindahan ion. Bahan ini merupakan bahan antara dalam pembuatan ammonium sulfat, asam sulfanat, dan ftalosianina (Austin, 1997).

Urea ditemukan pertama kali oleh Roelle pada tahun 1773 dalam urine. Pembuatan urea dari ammonia dan asam sianida untuk pertama kalinya ditemukan oleh F. Wohler pada tahun 1828. Namun pada saat ini pembuatan urea pada umumnya menggunakan proses dehidrasi yang ditemukan oleh Bassarow pada tahun 1870. Proses ini mensintesis urea dari pemanasan amonium karbamat. Prinsip pembuatan urea pada umumnya yaitu dengan mereaksikan antara ammonia dan karbon dioksida pada tekanan dan temperatur tinggi didalam reaktor kontinu untuk membentuk amonium karbamat selanjutnya amonium karbamat yang terbentuk didehidrasi menjadi urea (Austin, 1997).

## 2.2 Proses Produksi Urea

Pembuatan urea diawali dengan pembentukan karbamat dari ammonia dan karbamat dioksida dan dilanjutkan dengan dehidrasi karmabat menjadi urea dan H<sub>2</sub>O. Unit Urea dapat dibagi menjadi 4 sub unit, yaitu unit sintesis, unit purifikasi, unit *recovery* dan unit kristalisasi (Listyawan,2006).

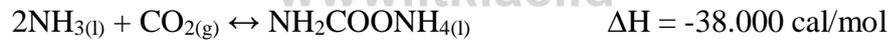
Hubungan antara masing-masing bagian digambarkan dalam diagram blok pada Gambar 2.1.



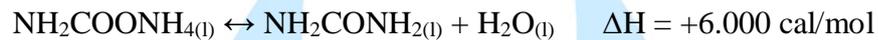
Gambar 2. 1 Alur Proses Unit Urea (Listyawan,2006).

### 2.2.1 Unit Sintesis

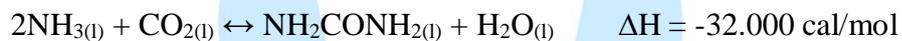
Sintesa urea berlangsung dalam 2 bagian. Selama bagian reaksi pertama berlangsung dari ammonia dan karbon dioksida akan terbentuk amonium karbamat. Reaksi ini bersifat eksotermis.



Pada bagian kedua dari amonium karbamat terbentuk urea dan air. Reaksi ini bersifat endotermis.



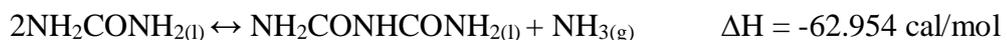
Sintesa dapat ditulis menurut persamaan reaksi sebagai berikut :



Reaksi pertama untuk membentuk amonium karbamat dari ammonia dan CO<sub>2</sub> berlangsung sangat cepat dan bersifat eksotermis sementara reaksi kedua yaitu dehidrasi amonium karbamat untuk membentuk urea bersifat endotermis dan berjalan sangat lambat. Karena 46% CO<sub>2</sub> (dalam bentuk karbamat fase *liquid*) pada campuran amonium karbamat sudah terkonversi menjadi urea. Oleh karena itu pemindahan panas secara terus menerus perlu dilakukan agar temperatur tidak melebihi temperatur dekomposisinya (Ali, 2016).

Pengontrolan temperatur perlu dilakukan karena temperatur dibawah titik leleh amonium karbamat akan membentuk lapisan yang dapat menempel pada dinding reaktor. Sedangkan jika temperatur sistem diatas titik lelehnya, maka akan terjadi korosi. Dehidrasi amonium karbamat tidak berlangsung dengan sempurna. Derajat konversinya tergantung pada perbandingan mol NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> dalam umpan reaktor, temperatur dan tekanan. Adanya ammonia berlebih akan memperbesar derajat konversi karena ammonia tersebut bertindak sebagai dehidrasi *agent*. Ammonia akan menyerap air yang terbentuk sehingga mencegah reaksi balik dari urea. Kadar air yang kecil akan menaikkan derajat konversi (Naveed, 2014)

Disamping kedua reaksi di atas, selama sintesa terjadi reaksi samping dimana terbentuk biuret dari penguraian urea. Reaksi samping tersebut adalah sebagai berikut (Listyawan, 2006).



Kedua bagian reaksi berlangsung dalam fase cair pada interval temperatur mulai 160-190°C dan pada tekanan 132-203 kg/cm<sup>2</sup>. Keseluruhan reaksi merupakan reaksi eksotermis. Panas reaksi diambil dalam sistem dengan jalan pembuatan uap air. Bagian reaksi kedua merupakan langkah yang menentukan kecepatan reaksi dikarenakan reaksi ini berlangsung lebih lambat daripada reaksi bagian pertama (Listyawan,2006).

Unit ini merupakan bagian terpenting dari pabrik urea untuk menyintesa dengan mereaksikan NH<sub>3</sub> cair dan gas CO<sub>2</sub> di dalam reaktor. Pada reaktor ini dimasukkan juga larutan *recycle* karbamat yang berasal dari unit *recovery*. Sintesis urea dilakukan dengan ammonia yang berlebih agar kesetimbangan dapat bergeser ke arah kanan sehingga dapat dihasilkan produk yang lebih banyak. Hasil sintesa urea dikirim ke bagian purifikasi untuk dipisahkan amonium karbamatnya (Muliawati, 2007).

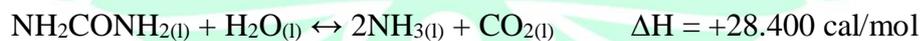
### 2.2.2 Unit Purifikasi

Pada unit ini terjadi proses pemisahan amonium karbamat, air, dan kelebihan ammonia dari larutan urea. Proses ini berlangsung dengan pemanasan dan tekanan yang diturunkan.



Amonium karbamat yang tidak terkonversi dan kelebihan ammonia di unit sintesa diuraikan dan dipisahkan dengan cara penurunan tekanan dan pemanasan. Sebelum dialirkan ke *crystallizer* dilakukan tiga tahap yaitu dari *high pressure decomposer* (HDP), *low medium decomposer* (LDP) hingga *final separator* (FS). Ketiga tahap purifikasi tersebut dilakukan dengan menggunakan metode *flash calculation* (Listyawan,2006).

Berikut merupakan reaksi dari proses hidrolisa,



Proses hidrolisa ini akan mengurangi kadar urea di dalam larutan sehingga pada saat proses ini berlangsung harus dikontrol dengan ketat untuk mengurangi kehilangan produk. Proses ini terjadi pada temperatur tinggi, tekanan rendah dan waktu tinggal yang lama.

Tahapan unit purifikasi tersebut yaitu sebagai berikut,

1. *High Pressure Decomposer* (HDP)

HDP berfungsi untuk memisahkan kelebihan  $\text{NH}_3$  dari campuran reaksi dan mendekomposisi amonium karbamat menjadi  $\text{NH}_3$  dan karbon dioksida.

2. *Low Pressure Decomposer* (LDP)

LDP berfungsi untuk menyempurnakan dekomposisi setelah keluar HDP

3. *Final Separator* (FS)

*Final separator* berfungsi untuk memisahkan sisa  $\text{NH}_3$  dan  $\text{CO}_2$  yang masih terlarut dalam larutan urea.

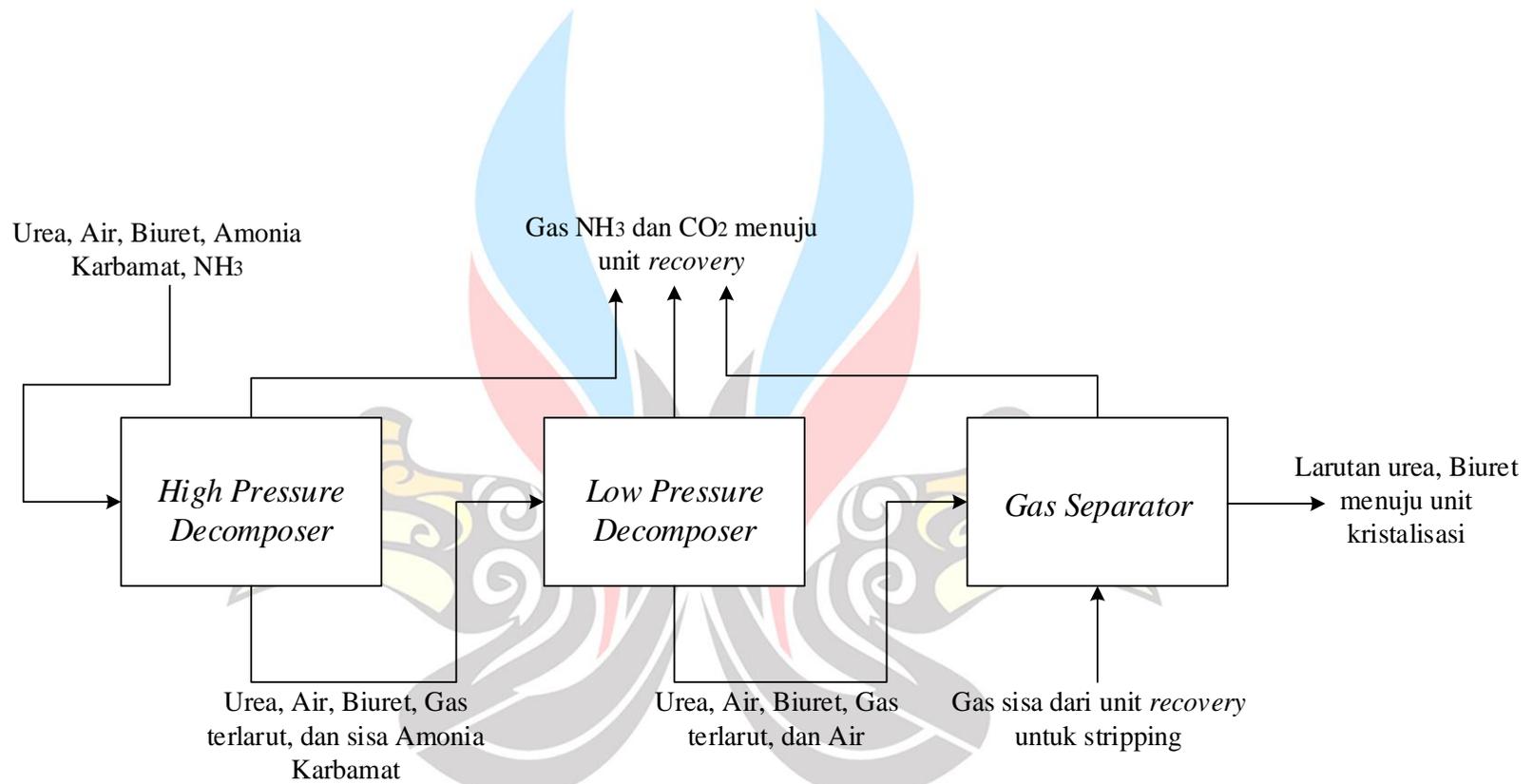
Hasil penguraian berupa gas  $\text{CO}_2$  dan  $\text{NH}_3$  dikirim ke bagian *recovery* sedangkan larutan urea dikirim ke bagian unit kristalisasi (Listyawan,2006). Proses pada unit purifikasi memiliki alur proses yang ditunjukkan pada Gambar 2.2.

2.2.3 Unit *Recovery*

Gas-gas ammonia dan karbon dioksida yang telah bereaksi setelah dekomposisi amonium karbamat dikembalikan ke reaktor sintesis. Metode pengembalian gas-gas yang tidak bereaksi diklasifikasikan menjadi dua yakni memisahkan dan mengembalikannya sebagai gas lalu mengembalikannya sebagai larutan (*slurry*). Pertimbangan dari pengaruh temperatur dan tekanan, kelarutan dari  $\text{NH}_3$  dan  $\text{CO}_2$  meningkat dan tekanan akan meningkat. Gas  $\text{CO}_2$  diinjeksikan untuk meningkatkan kemampuan penyerapan karena  $\text{CO}_2$  bereaksi dengan  $\text{NH}_3$  untuk membentuk amonium karbamat pada tekanan parsial gas ammonia yang rendah. Sebagai konsekuensi diinjeksikan  $\text{CO}_2$  kandungan air yang rendah dalam larutan karbamat *recycle* ke reaktor dapat dicapai (Austin, 1997).

2.2.4 Unit *Process Condensate Treatment*

Uap air yang menguap dan terpisahkan dibagian kristalizer didinginkan dan dikondensasikan. Sejumlah kecil urea,  $\text{NH}_3$ , dan  $\text{CO}_2$  ikut kondensat kemudian diolah dan dipisahkan di stripper dan hydrolizer. Uap air yang teruapkan ketika memekatkan larutan urea di Unit Konsentrasi dikondensasikan dalam *surface condenser* di sistem *vacuum generation* bersama dengan debu urea, gas ammonia dan  $\text{CO}_2$  menjadi *process condensate*.



Gambar 2. 2 Alur Proses Unit Purifikasi (Listyawan,2006)

Proses kondensat kemudian dikirim menuju sistem *process condensate treatment* dimana urea dihidrolisis menjadi ammonia dan CO<sub>2</sub>. Kondensat yang telah mengalami *treatment (clean process condensate)* dikirim menuju unit utilitas sedangkan gas CO<sub>2</sub> dan gas NH<sub>3</sub> nya dikirim kembali ke bagian purifikasi sebagai *recovery* (Listyawan,2006).

#### 2.2.5 Unit Kristalisasi

Larutan urea dari unit purifikasi dikristalkan di bagian ini secara vakum kemudian kristal urea dipisahkan di pemutar sentrifugal. Setelah itu dikeringkan dengan udara panas sehingga kadar airnya menjadi 0.3 % berat. Agar kadar biuret tetap ( <0,1% berat), semua larutan induk yang mengandung hampir semua biuret dikembalikan ke seksi *recovery* yang berguna sebagai larutan penyerap ammonia dan karbon dioksida tersebut dikembalikan ke reaktor. Panas yang diperlukan untuk menguapkan air diambil dari panas sensibel larutan urea maupun panas kristalisasi urea. Unit kristalisasi terbagi menjadi 2 macam yaitu unit *prilling* dan unit *granulation* (Pratiwi, 2009).

##### A. Unit *Prilling*

Pada unit *prilling*, larutan urea (75%) dan biuret dari seksi purifikasi masuk ke *crystallizer* untuk dikristalkan dan dihilangkan kadar airnya. Larutan urea yang telah dikristalkan masuk ke *centrifuge* untuk dipisahkan antara larutan urea dengan kristal urea. Larutan urea kemudian masuk ke dalam *mother liquor tank (ML tank)*. Sedangkan urea dalam bentuk kristal masuk ke dalam *fluidizing dryer* untuk dikeringkan yang kemudian masuk ke *cyclone* untuk dipisahkan dengan debu (*dust*). Debu masuk ke *dust separator* sedangkan kristal urea masuk ke *melter* untuk dilelehkan dengan uap sebagai pemanas (Pratiwi, 2009).

Kemudian lelehan mengalir melalui distributor-distributor dan membentuk tetesan yang memadat dengan adanya pendinginan oleh udara dalam *prilling tower* untuk memperkecil pembentukan biuret. Waktu tinggal dalam *prilling tower* diusahakan sekecil mungkin. Dalam *prilling tower*, kadar air dibuat sekecil mungkin agar diperoleh butiran yang keras. Kemudian butiran tersebut disaring dengan *screening* untuk memisahkan butiran-butiran yang berukuran lebih (*oversize*) dari butiran-butiran yang dikehendaki yaitu sebesar 1-3 mm. Setelah itu

butiran tersebut disimpan dalam bulk storage (Pratiwi, 2009). Alur proses pada unit *prilling* ditunjukkan pada Gambar 2.3.

#### B. Unit *Granulation*

Unit *granulation* berfungsi untuk membentuk granul urea dari *melt urea*. Secara garis besar prinsip kerjanya adalah *melt urea* dari unit purifikasi dengan konsentrasi urea tertentu akan disemprotkan ke *granulator* melalui *nozzle* sehingga terbentuk *droplet* dengan ukuran tertentu. Pada *granulator* ini akan difluidisasi dengan udara secara *co-current*. Butiran ini akan dipisahkan dengan *screener* (Isroi, 2009).

Dalam *granulator* unit tersebut harus diperhatikan variabel yang berpengaruh terhadap proses granulasi, seperti tekanan sistem, kecepatan udara, dan juga konsentrasi dari *melt urea* yang masuk. Larutan urea yang sudah dipekatan hingga 98% diumpukan ke *granulator* oleh *urea solution feed pump*. Larutan urea di spray ke atas permukaan *recycle urea inti (seeding)* dengan udara *spouting* dalam *granulator* melalui *spray nozzle*. Larutan urea yang di spray ke atas permukaan *recycle urea inti (seeding)* didinginkan dengan cepat sehingga urea menjadi keras. Pada saat yang bersamaan kandungan uap air (*moisture*) dalam larutan urea diuapkan. Kandungan air dalam urea granul menjadi <0,25% berat dan memiliki ukuran partikel urea sebesar 2-4 mm (Isroi, 2009). Alur proses pada unit *granulation* ditunjukkan pada Gambar 2.4.

### 2.3 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Sintesis Urea

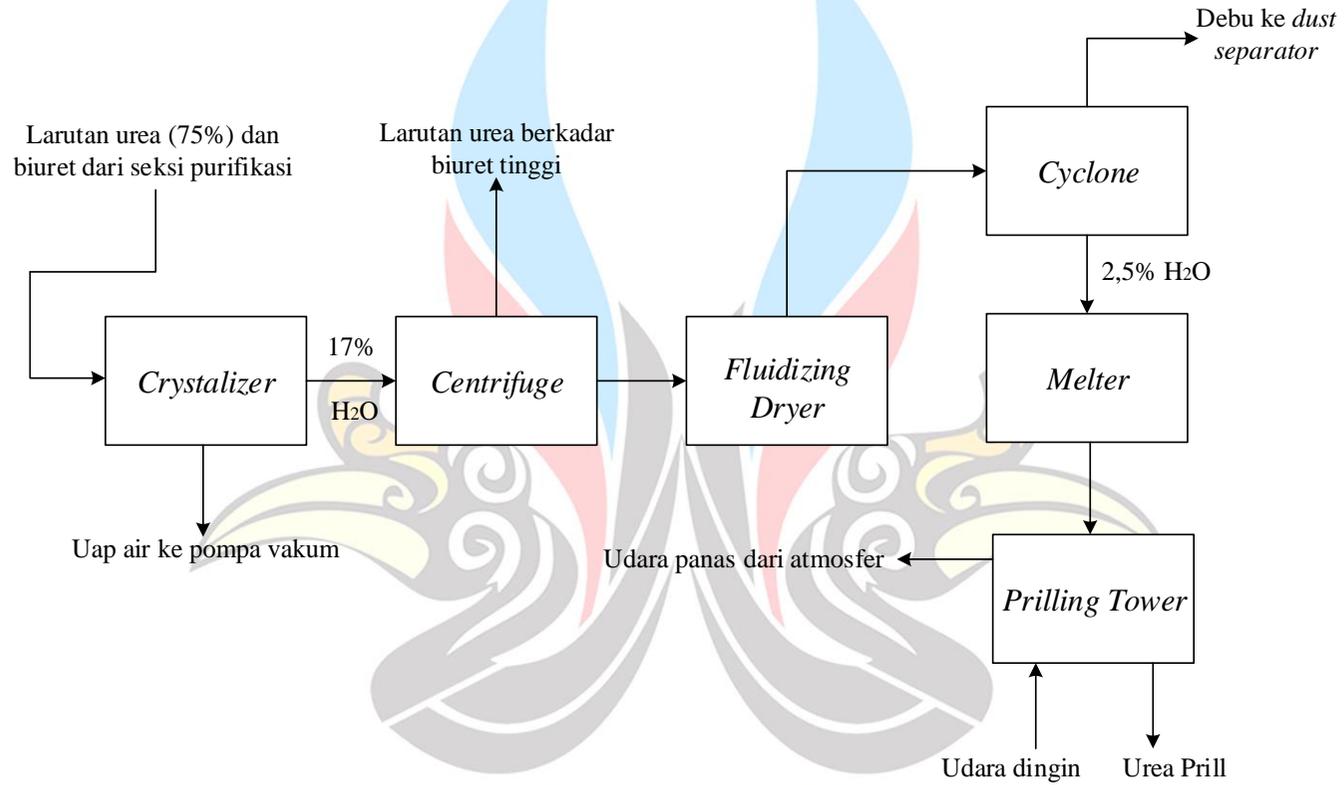
Ada beberapa faktor yang mempengaruhi reaksi pembuatan urea yaitu: (Baboo, 2016).

#### a. Temperatur

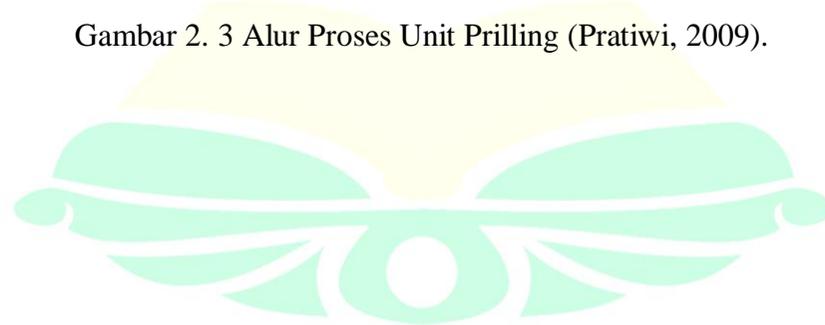
Reaksi sintesis urea berjalan pada temperatur optimal adalah 182<sup>0</sup>C dengan waktu pemanasan sekitar 30 menit. Jika temperatur turun akan menyebabkan konversi amonium karbamat menjadi urea akan turun.

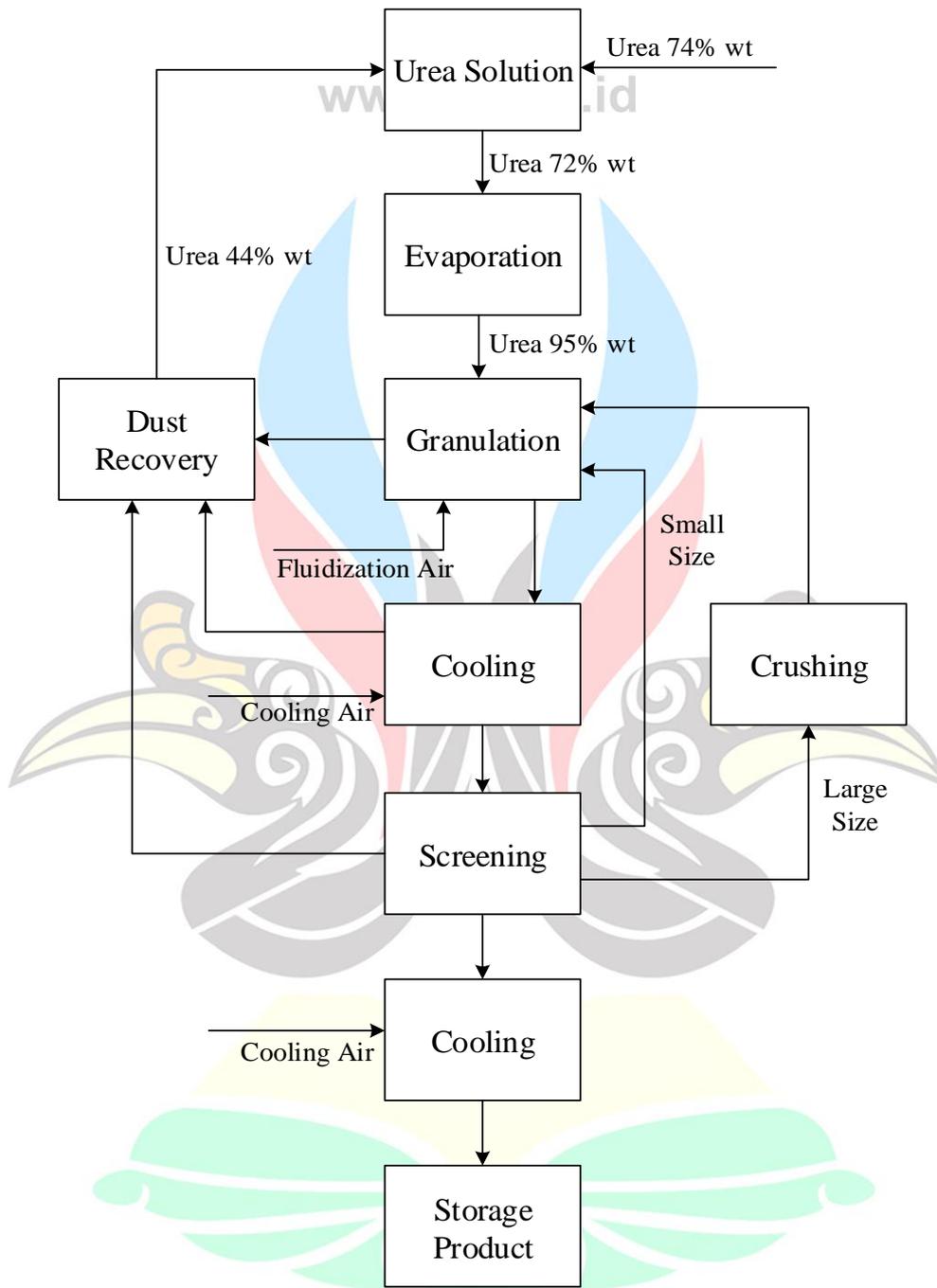
#### b. Tekanan

Untuk menghasilkan urea yang optimal, maka diperlukan tekanan tinggi yaitu 250 kg/cm<sup>2</sup> karena konversi amonium karbamat menjadi urea hanya berlangsung pada fase cair sehingga tekanan harus dipertahankan pada keadaan tinggi.



Gambar 2. 3 Alur Proses Unit Prilling (Pratiwi, 2009).





Gambar 2. 4 Alur Proses Unit Granulation (Isroi, 2009).

www.itk.ac.id

c. Perbandingan  $\text{NH}_3$  dan  $\text{CO}_2$

Industri urea di Indonesia pada umumnya mensintesis urea dengan perbandingan  $\text{NH}_3$  dan  $\text{CO}_2$  adalah 2-2,5 mol. Hal ini dikarenakan perbandingan mol dapat mempengaruhi temperatur, tekanan operasi dan jumlah ammonia yang terbentuk.

d. Jumlah Air

Jumlah air dalam reaktor dapat berpengaruh terhadap reaksi yang kedua yaitu penguraian amonium karbamat menjadi urea dan air. Jika terdapat air dalam jumlah yang cukup banyak, maka akan memperkecil konversi terbentuknya urea dari ammonium karbamat.

## 2.4 Penggunaan Energi pada PT. Pupuk Kalimantan Timur

Pada PT. Pupuk Kalimantan Timur (PT.PKT) bahan baku utama yang digunakan untuk memproduksi pupuk adalah gas alam dan udara. Rasio rata-rata pemakaian gas bumi per ton produk Ammoniak pada 2018 sebesar 35,04 MMBTU/ton. Sementara itu, rasio rata-rata pemakaian gas bumi per ton Urea pada 2018 sebesar 26,71 MMBTU/ton (Sustainability Report PT. PKT, 2018).

Selain sebagai bahan baku, gas alam juga digunakan sebagai pemanas dan bahan bakar. PT. PKT melakukan diversifikasi material dengan substitusi sebagian gas alam dengan batu bara sebagai sumber bahan bakar sehingga gas alam dikonsentrasikan sebagai bahan baku. Total penggunaan gas alam sebagai pemanas dan bahan bakar sebesar 44.391.935 GJ, naik 4,68% dari tahun sebelumnya dikarenakan adanya kenaikan kuantum produksi. Penggunaan batu bara pada 2018 adalah 10.405.089 GJ atau mengalami penurunan sebesar 8,51% dari tahun sebelumnya dikarenakan kenaikan harga batubara sehingga dilakukan optimasi pembangkitan steam berbahan bakar gas dan batubara. Dalam proses produksinya, Perusahaan tidak menggunakan sumber energi tidak langsung karena telah memiliki pembangkit untuk memenuhi kebutuhan energi. Berikut merupakan data penggunaan energi pada PT. PKT pada tahun 2017 dan 2018 :

Tabel 2. 1 Penggunaan Energi PT.PKT (Sustainability Report PT. PKT, 2018)

No.	Bahan Baku	2017 (Giga Joule)	2018 (Giga Joule)
1	Gas Alam	42.407.134	44.391.935
2	Batu Bara	11.372.915	10.405.089
	<b>Total</b>	<b>53.780.049</b>	<b>54.797.024</b>

Mempertimbangkan skala industri PT. PKT dan kapasitas produksi PT. PKT, kalkulasi intensitas energi didefinisikan atas nilai konsumsi energi dari kegiatan *manufacturing* dan produksi PT. PKT dibagi capaian produksi tahunan PT. PKT. Nilai penggunaan energi PT. PKT di tahun 2018 tercatat sejumlah 54.797.024 gigajoule, dengan capaian produksi untuk masing-masing produk utama, antara lain 3.357.542 ton urea dan 2.750.967 ton ammonia. Sehingga intensitas energi organisasi PT. PKT dari setiap produk utama, masing masing 16,32 dan 19,92. Berikut merupakan data intensitas energi PT. PKT pada tahun 2017 dan 2018 :

Tabel 2. 2 Intensitas Energi Produk PT.PKT (Sustainability Report PT. PKT, 2018)

No.	Intensitas Energi Produk	2017	2018
1	Urea	18,42:1	16,32:1
2	Ammonia	59:1	19,92:1

Sistem Manajemen Energi menjadi prioritas untuk diterapkan karena:

1. Biaya konsumsi energi mencapai 70% dari total biaya produksi
2. Pemenuhan terhadap Peraturan Pemerintah Nomor 70 tahun 2009 dimana setiap perusahaan dengan konsumsi energi tahunan sama atau lebih besar dari 6.000 ton *oil equivalent* (TOE) harus melakukan penghematan energi. Konsumsi energi total PT. PKT per tahun adalah 2.650.000 TOE.
3. Pemenuhan terhadap persyaratan penilaian PROPER dan mengurangi emisi gas rumah kaca yang sejalan dengan program mitigasi *Nationally Determined Contribution* (NDC) untuk mencapai masa depan rendah karbon dengan mengelola sumber daya alam yang berkelanjutan (Sustainability Report PT. PKT, 2018).

## 2.5 Persamaan Keadaan Peng-Robinson

Peng dan Robinson menunjukkan bahwa diperlukan perbaikan kemampuan persamaan keadaan untuk memperkirakan densitas cairan dan sifat fluida lainnya di sekitar daerah kritis. Peng dan Robinson menemukan bahwa koefisien interaksi biner bergantung pada perbedaan berat molekul dalam sistem hidrokarbon. Ciri ciri larutan yang bisa digunakan dengan metode Peng Robinson adalah :

1. Sifat campuran larutan senyawa polar
2. Non-Elektrolit

3. Tekanan dibawah 10 bar
4. Matriks koefisien interaksi biner adalah simetris.
5. Parameter-parameter yang ada dapat dinyatakan dalam *sifat kritis* dan *faktor asentrik*.
6. Model dapat memprediksi berbagai macam *property* di sekitar titik kritis, terutama untuk perhitungan faktor kompresibilitas dan densitas cairan
7. Mixing rule menggunakan satu binary interaction parameter yang tidak tergantung pada T, P, dan komposisi.



[www.itk.ac.id](http://www.itk.ac.id)

## 2.6 Penelitian Terdahulu

Berikut ini adalah rangkuman hasil penelitian terdahulu yang memiliki keterkaitan dengan penelitian yang telah dilakukan ditunjukkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2. 3 Penelitian Terdahulu

No.	Metode	Hasil	Referensi
1.	Metode audit yang digunakan yaitu pengamatan pada setiap tahapan proses dengan memperhatikan kondisi produksi.	Diperoleh hasil terbaik dari efisiensi penggunaan energi di seksi sintesa, seksi dekomposisi/purifikasi, seksi <i>recovery</i> dan seksi kristalisasi serta prilling selama secara berturut-turut yaitu 39.54%, 43.39%, 39.97% dan 75.53%.	Pratiwi, 2006. PT. Pupuk Kujang.
2.	Modifikasi terhadap peralatan dan proses energi NOx di HRU knalpot di pembangkit listrik <i>captive</i> .	Diperoleh <i>cost</i> untuk penggunaan energi sebesar 2.370 euro/Gcal yang artinya menghemat 5.124 euro/jam dan 122.992 euro/hari.	Baboo, 2016. National fertilizers Ltd. Vijaipur, Guna, India
3.	Metode audit energi dilakukan dengan cara mengidentifikasi konsumsi aktual energi, kerugian energi.	Steam yang dihasilkan oleh sistem WHB sebesar 68,55 ton/jam, digunakan untuk menggerakkan turbin pada proses urea sebesar 50.04 Ton/jam, 10 Ton/jam digunakan untuk <i>recovery</i> urea dan 5 Ton/jam dan <i>loses</i> sebesar 03.5satu ton/jam pada proses turbin. Kinerja aktual pada pompa sebesar 1504.328 kW.	Khatib dkk, 2015. PT. Pupuk Sriwijaya