



# PROSES INDUSTRI KIMIA

*Oleh : Indah Prihatiningtyas D.S*

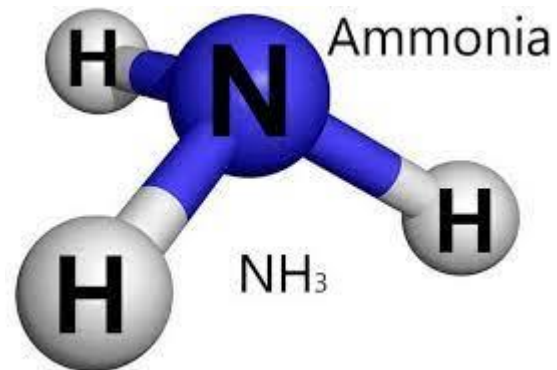
1. Ammonia
2. Urea
3. Minyak bumi
4. Gas Bumi
5. Batu bara



# PROSES INDUSTRI KIMIA

## Ammonia

*Oleh : Indah Prihatiningtyas D.S*



# • Ammonia

- Senyawa kimia dengan rumus  $\text{NH}_3$ , biasanya didapati berupa gas dengan bau yang tajam dan khas (bau ammonia).
- Ammonia ditemukan dalam jumlah kecil di atmosfer, dihasilkan dari penguraian nitrogen dari sisa-sisa tumbuhan dan hewan.
- Senyawa “ammoniacal” adalah zat yang mengandung ammonia.
- Ammonia dan garam ammonium sedikit ditemukan pada air hujan. Ammonium klorida dan ammonium sulfat banyak ditemukan pada daerah sekitar gunung berapi.
- *Ammonimum hidroksida* adalah larutan  $\text{NH}_3$  dalam air.
- *Ammonia* yang digunakan secara komersial dinamakan *ammonia anhidrat*.

# • Ammonia

- Amonia dapat terbentuk secara alami maupun sintetis.

1. Alami :

Merupakan hasil dekomposisi bahan organik.

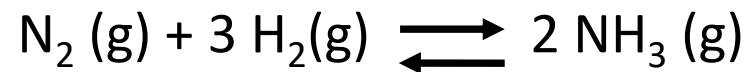
2. Sintesis

Rumus molekul *ammonia* adalah  $\text{NH}_3$ , dimana *ammonia* terbentuk dari gugus N dan H yang masing-masing dapat diperoleh dari  $\text{H}_2$  (*Hidogen*) dan  $\text{N}_2$  (*Nitrogen*).

$\text{H}_2$  merupakan salah satu komponen gas *synthesa* yang diperoleh dari pemrosesan gas alam ( Gas sintesis : biasanya dihasilkan melalui reaksi katalitik gas alam dengan steam (steam reforming) dan oksidasi parsial dalam reformer). Sedangkan  $\text{N}_2$  diperoleh dari udara yang mengandung 79%  $\text{N}_2$  dan 21%  $\text{O}_2$  dengan perbandingan molarnya 3:1.

*Ammonia* disintesis pake reaksi reversibel antara hidrogen dengan nitrogen.

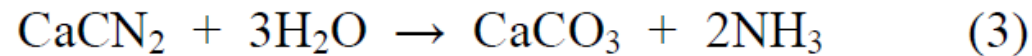
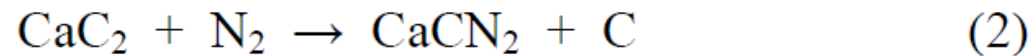
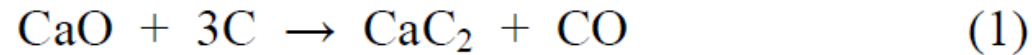
• Reaksi sintesis *ammonia* :





## **Sejarah :**

- Without a nitrogen- based fertilizer industry, food production around the world would be severely reduced.
- 1898, Frank, Caro and To the : calcium cyanamide ( $\text{CaCN}_2$ ) dihydrolisis dengan air untuk menghasilkan ammonia

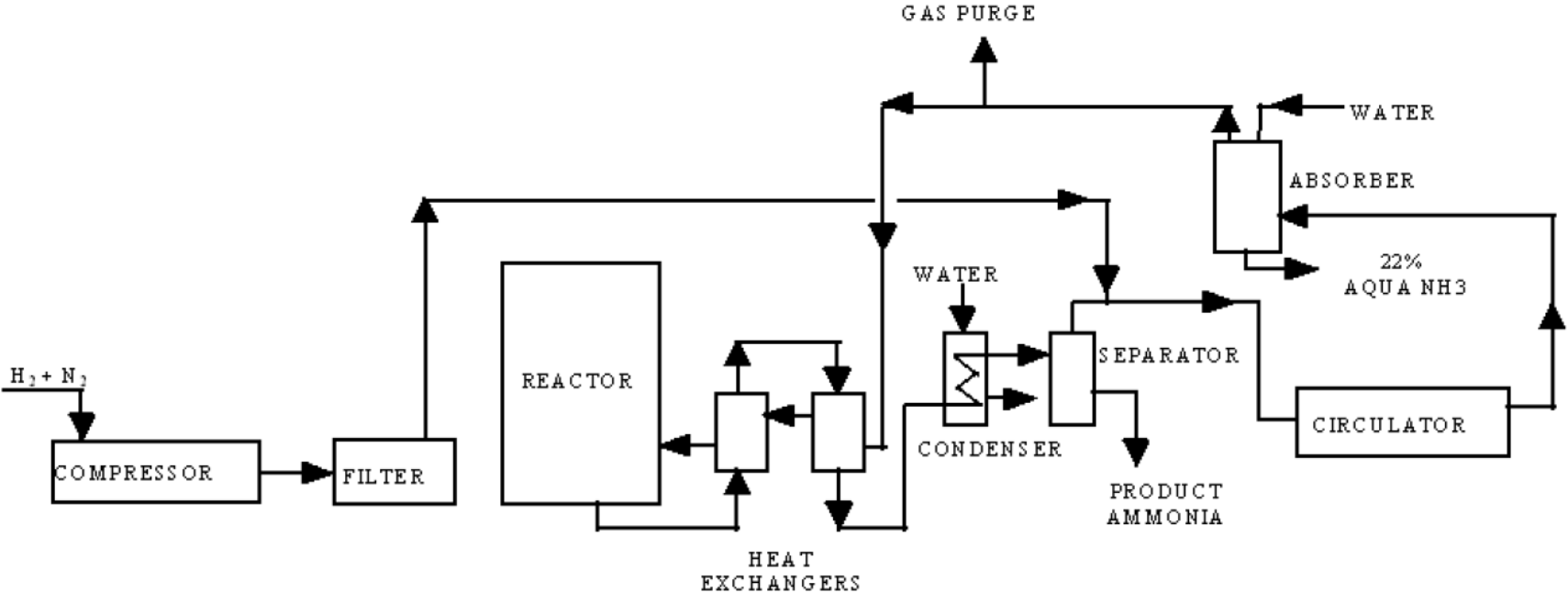


- Cyanamide plant dibangun di Italy tahun 1906. The American Cyanamide Company membangun pabrik di Niagara Falls, USA, in 1909. Diikuti Jerman dengan produksi cyanamide mencapai 400,000 tonnes (440 million tons) per tahun (1915)
- Konsumsi energy listrik untuk proses cyanamide >> bagaimana memproses dengan energy rendah?
- Fritz Haber (chemistry professor at the Karlsruhe Engineering College in Germany). Mensintesa ammonia di lab dari  $\text{N}_2$  dan  $\text{H}_2$  dan Walther Nernst, professor of physical chemistry at the University of Berlin mengembangkan process untuk membuat ammonia dari  $\text{N}_2$  dan  $\text{H}_2$ .

## ***Sejarah :***

- Haber and Nernst mengadopsi route tekanan tinggi untuk produksi ammonia dengan katalis lalu dipatenkan tahun 1901 oleh Le Chatelier dari Prancis
- 1906, Haber proses untuk komersialkan ammonia. Proses ini mampu memproduksi ammonia dg konsentrasi 6% dari reactor dg osmium catalyst.
- Haber mengembangkan konsep recirculating process untuk produksi ammonia lalu dipatenkan, patennya dibeli BASF
- Carl Bosch and Alvin Mittasch, bersama BASF mengembangkan katalis iron untuk memproduksi ammonia tahun 1910.

# Sejarah :



Gambar 1. Pabrik pertama dibangun oleh BASF

### ***Sifat-Sifat Fisik Ammonia :***

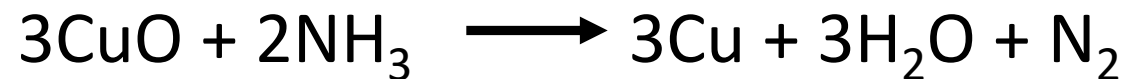
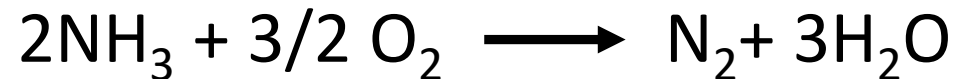
- Berat Molekul : 17,03
- Titik Beku (°C) : - 77,07
- Titik didih (°C) : - 33,35
- Densitas (g/mL) : 0,817 (80 °C)
- Viskositas (cP) : 0,255
- Panas Pembentukan (kJ/mol) : 46,2 (18 °C)
- Panas Penguapan (kJ/mol) : 23,3 (-33,3 °C)
- Panas spesifik (J/g °C) : 2,225
- Produk *Ammonia* yang dihasilkan terdiri atas dua jenis , yaitu *Warm Ammonia Product* (30 °C) yang digunakan sebagai bahan baku untuk pabrik urea dan *Cold Ammonia Product* (-33 oC) yang disimpan dalam *Ammonia Storage Tank*.
- *Ammonia* merupakan gas yang tidak berwarna namun berbau sangat menyengat.
- Sangat mudah larut dalam air, dalam keadaan standar, 1 liter air mampu melarutkan 1180 liter *ammonia*.

## ***Sifat- sifat Kimia Ammonia :***

- Ammonia dapat **membentuk campuran, mudah terbakar** dengan udara pada nilai ambang batas (16,25 % volume). **Bahaya ledakan** ammonia akan semakin meluas apabila kontak dengan oksigen pada temperatur serta tekanan tinggi di atmosfer.
- Ammonia bersifat **korosif** pada tembaga dan timah.
- Reaksi oksidasi-reduksi :



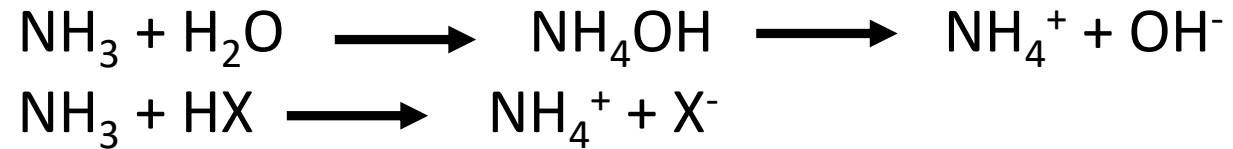
- Jika tanpa katalis :



## ***Sifat- sifat Kimia Ammonia :***

- Reaksi substitusi :

Masuknya ion H<sup>+</sup> dalam ammonia, yang sering disebut **ammonisasi**. Misalnya :

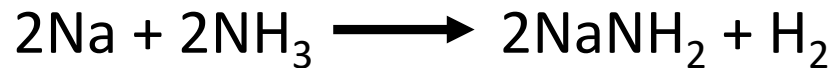


- Reaksi *ammonolisis*

Reaksi *ammonia* dengan senyawa lain dimana *ammonia* bereaksi sebagai gugus NH<sub>2</sub>



- *Ammonia* dapat bereaksi dengan natrium.



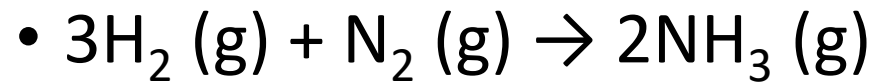
- *Ammonia* dapat bereaksi dengan magnesium.



## ***Bahan baku pembuatan ammonia***

### *Gas alam dan udara.*

Melalui reformasi gas alam menghasilkan gas sintesis yang diantaranya adalah hydrogen, sedangkan nitrogen dipisahkan dari udara direaksikan dengan hidrogen membentuk *ammonia* pada tekanan 100- 250 atm dan suhu 400–600°C.



# • Katalis

Katalis No	Konsentrasi komponen utama ( % berat)						
	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>
1.	32,6	4,1	0,9	1,4	0,7	-	0,7
2.	36,6	2,9	1,0	2,8	0,9	-	-
3.	35,5	4,3	0,4	3,4	0,8	4,1	-
4.	36,0	3,0	1,0	2,3	0,2	-	-
5.	26,3	2,2	0,8	1,7	0,4	0,3	-

Katalis yang digunakan terus dikembangkan disesuaikan dengan suhu dan tekanan reaksi. Dari semua katalis yang digunakan saat ini, hamper semua mengandung besi dan alumina sebagai komponen utama



## Jenis proses sintesa ammonia di tahun 1945

- Haber-Bosch or modified Haber
- Casale
- Claude
- Uhde / Mont Cenis
- Fauser
- NEC
- Mont Cenis

## Jenis proses sintesa berdasarkan tekanan dan katalis yang digunakan

Nama Proses	P, atm	Suhu °C	Konversi , %	Bahan baku	Katalis
1. Mont Cenis	120 – 160	400 – 425	9 – 20	H <sub>2</sub> elektr.	FeCN
2. American (large)	150	500	14	Gas alam	<i>DPI</i>
3. Haber Bosch	200 – 300	550	8	Gas sintesa	<i>PI</i>
4. Fauser Montecatini	200 – 300	500	12 – 22	H <sub>2</sub> elektr.	<i>PI</i>
5. American (small)	± 300	500	20	Gas H.K.	<i>PI</i>
6. Casale	± 600	500	15 – 25	Semua	<i>DPI</i>
7. Claude	± 900	500 – 650	40 – 85	Gas BB	<i>PI</i>
8. Du Pont	900	500	40 – 85	Gas alam	<i>PI</i>

Cat :

*PI* = *Promoted Iron*

*DPI* = *Double Promoted Iron*

# Proses Haber-Bosch

- Pembuatan *ammonia* menurut Haber Bosch dengan mengkonversi kandungan hidrokarbon menjadi gas hidrogen, dimana 3 mol gas hidrogen akan direaksikan dengan 1 mol gas nitrogen.
- Kandungan sulfur yang terdapat pada senyawa hidrokarbon dihilangkan, karena bersifat antikatalis pada proses reaksi.
- Reaksi pembuatan *ammonia* dengan proses ini bersifat eksoterm. Reaksi terjadi pada tekanan tinggi dan suhu rendah.



Kesetimbangan reaksi pembentukan  $\text{NH}_3$  lebih baik terjadi pada temperatur rendah, namun mengakibatkan laju reaksi melambat, sehingga digunakan katalis.

Temperatur yang biasa digunakan :  $500^\circ\text{C}$ , dan tekanan dari 150-350 atm.

Katalis biasanya berupa serbuk besi dicampur dengan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , dan  $\text{K}_2\text{O}$ .

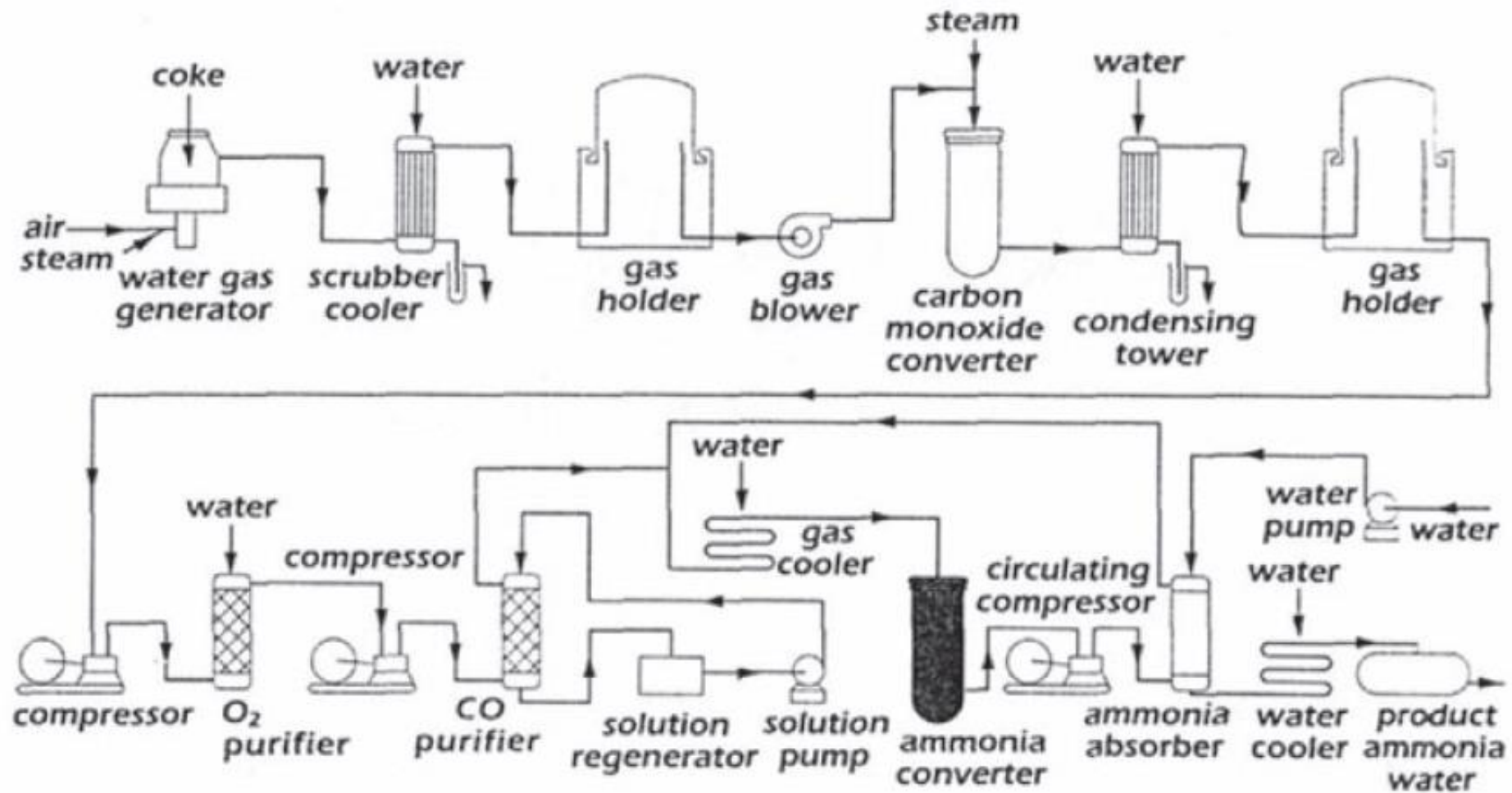
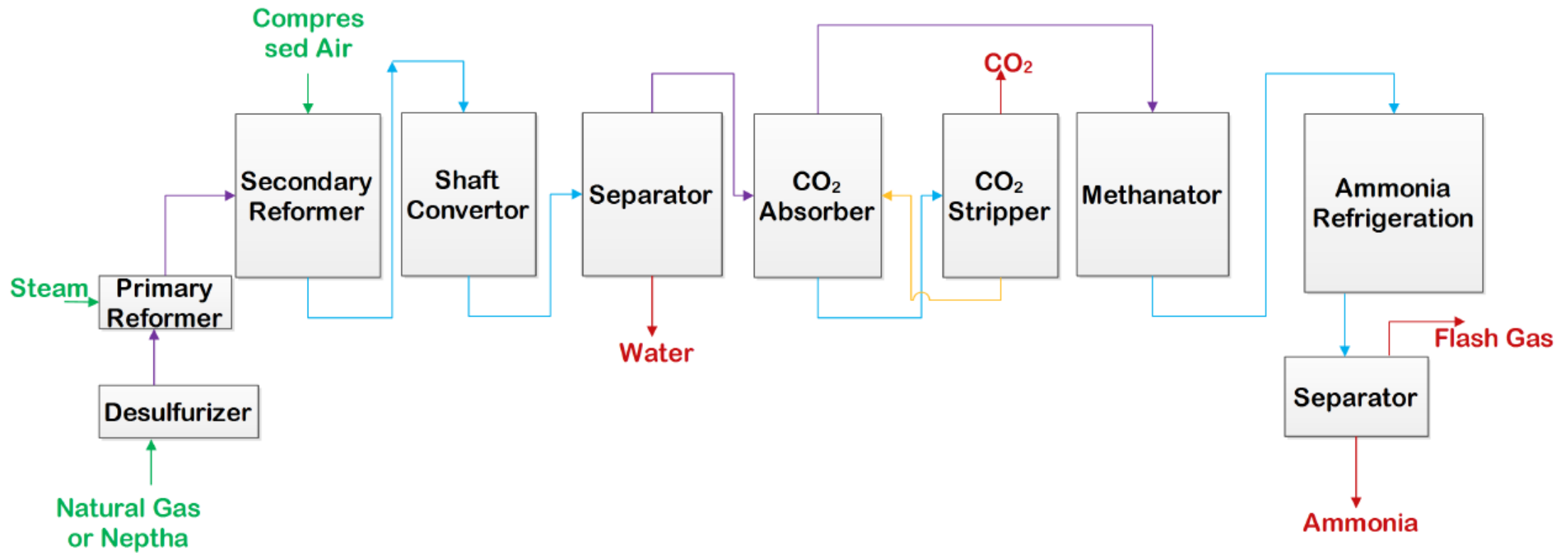


Figure 6. The classical Haber-Bosch process (taken, with permission of the publishers, from Smil, page 110).

# Proses Kellog

- Pembuatan *ammonia* dengan proses Kellog menggunakan bahan baku dari gas alam. Gas alam tersebut dijadikan gas sintesa dengan menggunakan reformer. P
- Proses pembuatan *ammonia* terjadi di dalam *Ammonia converter* dengan reaksi utama antara gas hidrogen dan nitrogen.
- Kondisi tekanan dan temperatur yang digunakan adalah pada 140–150 kg/cm<sup>2</sup> dan 360–500°C.
- Ada dua jenis reaktor *ammonia*, yaitu *Kellog horizontal ammonia converter* dan *Kellog vertical quench converter*.
- Gas sintesa yang dihasilkan dari gas alam memiliki *impurities* seperti CH<sub>4</sub> dan Ar. Proses purifikasi menyebabkan gas sintesa hanya mengandung H<sub>2</sub> dan N<sub>2</sub> yang kemudian akan direaksikan di dalam *converter* sehingga menghasilkan *ammonia*.



**Figure: Manufacturing of Ammonia By Kellogg Process**

# Proses Claude

- Menggunakan bahan baku berupa hidrogen murni yang berasal dari fraksinasi gas *oven coke* dan nitrogen dari likuifaksi udara.
- Kondisi operasi pembuatan *ammonia* pada tekanan dan temperatur yang tinggi, yaitu 1000 atm dan 500-650°C.
- Katalis yang digunakan pada proses ini berupa katalis besi, mengakibatkan konversi hidrogen yang dihasilkan sebesar 30-40% tanpa *recycle* dan menghasilkan konversi ammonia 40%. .

# Proses Casale

- Menggunakan bahan baku dari gas alam. Gas sintesa dibentuk dari gas alam dengan menggunakan reformer.
- Kondisi operasi pada tekanan 500-600 atm. Basis proses ini adalah pengendalian panas dengan membuang 2-3% *ammonia* di dalam gas *converter* melalui penurunan laju pembentukan *ammonia* dan menghilangkan panas berlebih yang terdapat di dalam katalis.



# Proses Feuser

- Proses ini menggunakan bahan baku berupa hidrogen hasil elektrolisis dengan sel Fauser dan nitrogen berasal dari unit pemurnian *tail gases* yang berasal dari menara absorpsi dalam *Ammonia oxidation plant*.
- Campuran hidrogen dan nitrogen dialirkan menuju pembakar oksigen setelah dikompresi hingga tekanan 200-300 atm. Setiap oksigen yang terkandung dalam campuran gas, dicampur dengan hidrogen melalui katalis tembaga, sehingga air yang dihasilkan dikondensasikan dengan pendingin dan dipisahkan dengan *water separator*.

# Proses Mont cenis

- Proses ini pada awalnya dikembangkan untuk menggunakan hidrogen yang dipisahkan dari *cake oven gas* melalui *liquefaction*.
- Ciri utama dari proses Mont Cenis ini adalah tekanan operasinya kurang lebih 100 atm dan temperatur katalis mencapai 400 °C.
- Campuran nitrogen dan hidrogen setelah ditekan hingga 100 atm lalu dipanaskan pada temperatur 300<sub>o</sub>C dalam *interchanger* dan dilewatkan melalui unit pemurnian tersebut. Karbon monoksida dan oksigen yang terkandung dalam jumlah kecil pada gas ketika dikontakan dengan katalis nikel bereaksi dengan hidrogen dan membentuk gas metana serta air.

## **Kelebihan dan kekurangan Proses Haber-Bosch**

**a. Kelebihan :** lebih ekonomis karena oksigen jauh lebih murah

**b. Kekurangan :**

- Proses menggunakan tekanan tinggi
- Menggunakan energi yang sangat banyak sehingga kenaikan harga energi sangat berpengaruh terhadap biaya produksi
- Bahan baku yang digunakan (batu bara) hanya menghasilkan hidrogen sedikit dibandingkan gas alam.

## **Kelebihan dan Kekurangan Proses Kellog**

**a). Kelebihan :**

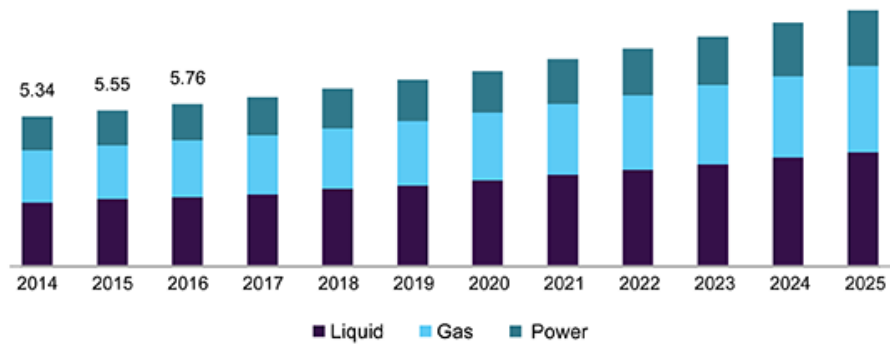
1. Penggunaan energi yang lebih efisien
2. Bahan baku menggunakan gas alam yang menghasilkan hidrogen lebih banyak
3. Menggunakan peralatan dan katalis yang lebih baik (Katalis Nikel yang digunakan memiliki keaktifan dan selektifitas yang tinggi sehingga prosesnya efisien)
4. Pembentukan produk sampingan seperti DME, alkohol tinggi, senyawa karbonil dan metana dapat dikurangi
5. Proses menggunakan tekanan rendah (100-200 atm)
6. Fleksibilitas lebih besar dalam pemilihan ukuran pabrik

**b)Kekurangan :**

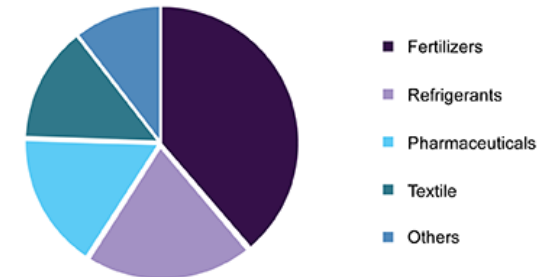
1. Katalis yang digunakan tidak tahan terhadap sulfur dan chlorine.
2. Menggunakan pendingin (*refrigerator*) yang akan memperbesar investasi desain reaktor
3. Perlu penambahan *steam*, sehingga membutuhkan biaya yang lebih besar

# Produksi dan Pasar ammonia

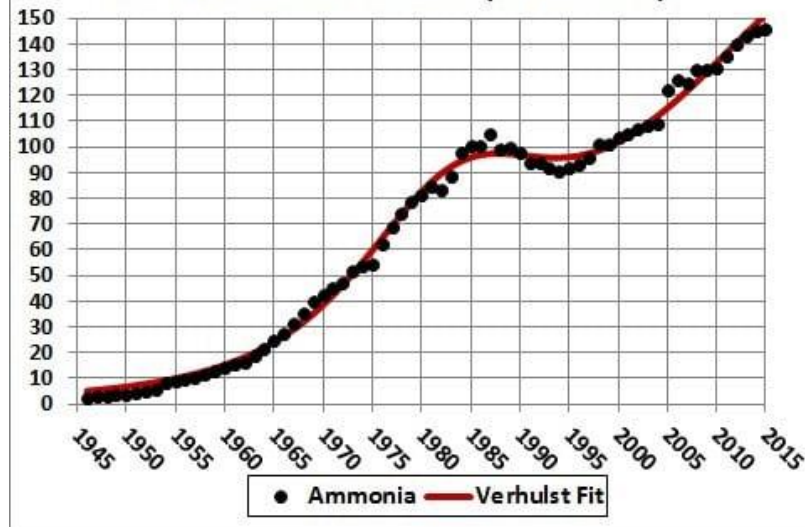
U.S. ammonia market revenue by product form, 2014 - 2025 (USD Billion)



Global ammonia market revenue by application, 2016 (%)



World Ammonia Production (10<sup>6</sup> tonnes)



Sumber : <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/ammonia-market>

# Kegunaan ammonia

- Untuk pembuatan pupuk, terutama urea dan ZA (Zwavelzur amonium = amonium sulfat).
- Untuk membuat senyawa nitrogen yang lain, seperti asam nitrat, amonium klorida, amonium nitrat.
- Untuk membuat hidrazin.
- Dalam pabrik es, *ammonia* cair digunakan sebagai pendingin (*refrigerant*) karena *ammonia* cair mudah menguap dan akan menyerap panas sehingga menimbulkan efek pembekuan.
- Indikator Universal : Campuran *ammonia* juga dapat digunakan sebagai indikator universal untuk menguji gas yang berbeda-beda yang memerlukan indikator universal untuk mengetahui keberadaan gas tersebut.

# Kegunaan ammonia

- Desinfektan: *ammonia* kadang-kadang ditambahkan pada air minum bersama dengan klorin menjadi *chloro amine* sebagai desinfektan. *Chloro amine* tidak bersenyawa dengan material organik yang berasal dari karsinogenik *halometanas* misalnya *chloroform*.
- Bahan Bakar : *ammonia* cair digunakan sebagai bahan bakar pada roket. Walaupun tidak sebaik bahan bakar yang lain, *ammonia* tidak meninggalkan sisa pada mesin roket dan juga mempunyai massa jenis yang sama dengan zat pengoksidasi, oksigen cair.
- Rokok : bahan aditif *ammonia* digunakan untuk menambah mempertinggi aliran nikotin menuju aliran darah, sehingga efek dari nikotin bertambah tanpa menambah kandungan nikotin dalam rokok.

- Tugas 1

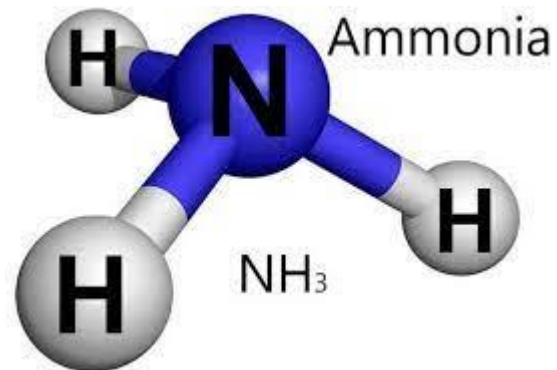
Resume dan slide untuk ppt



# PROSES INDUSTRI KIMIA

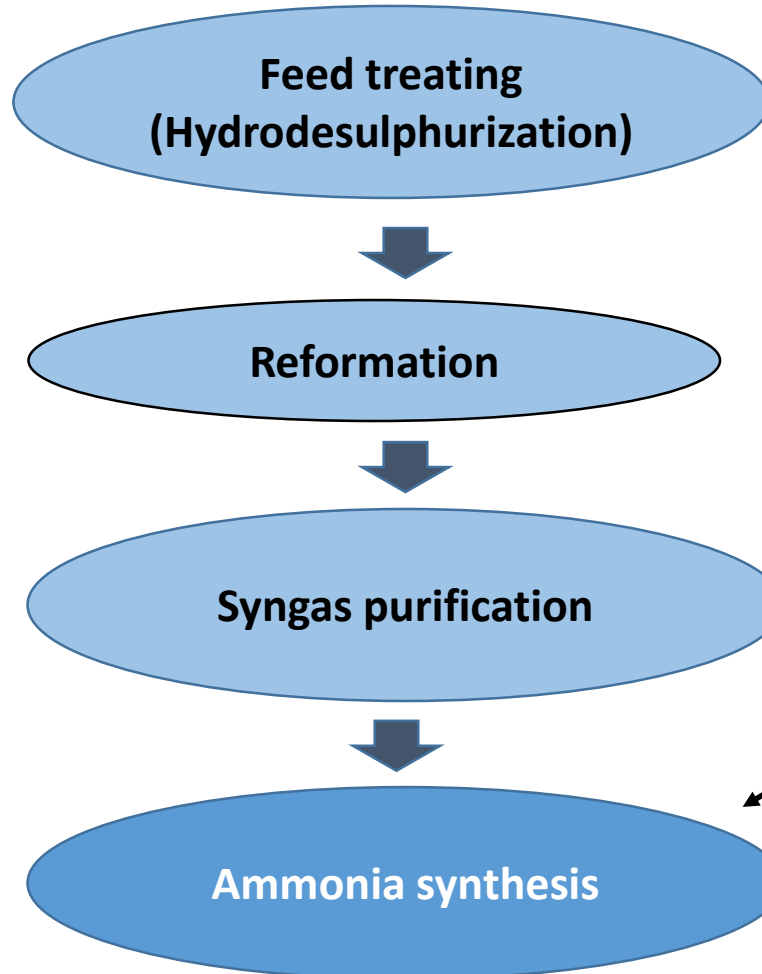
## Ammonia (2)

*Oleh : Indah Prihatiningtyas D.S*





- Garis besar produksi ammonia (Steam Reforming Root)

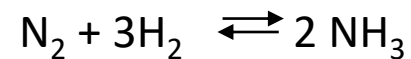


Senyawa belerang dapat menimbulkan keracunan pada katalisator di reforming unit sehingga input (sumber H<sub>2</sub>) perlu dibersihkan dari impuritas ini.

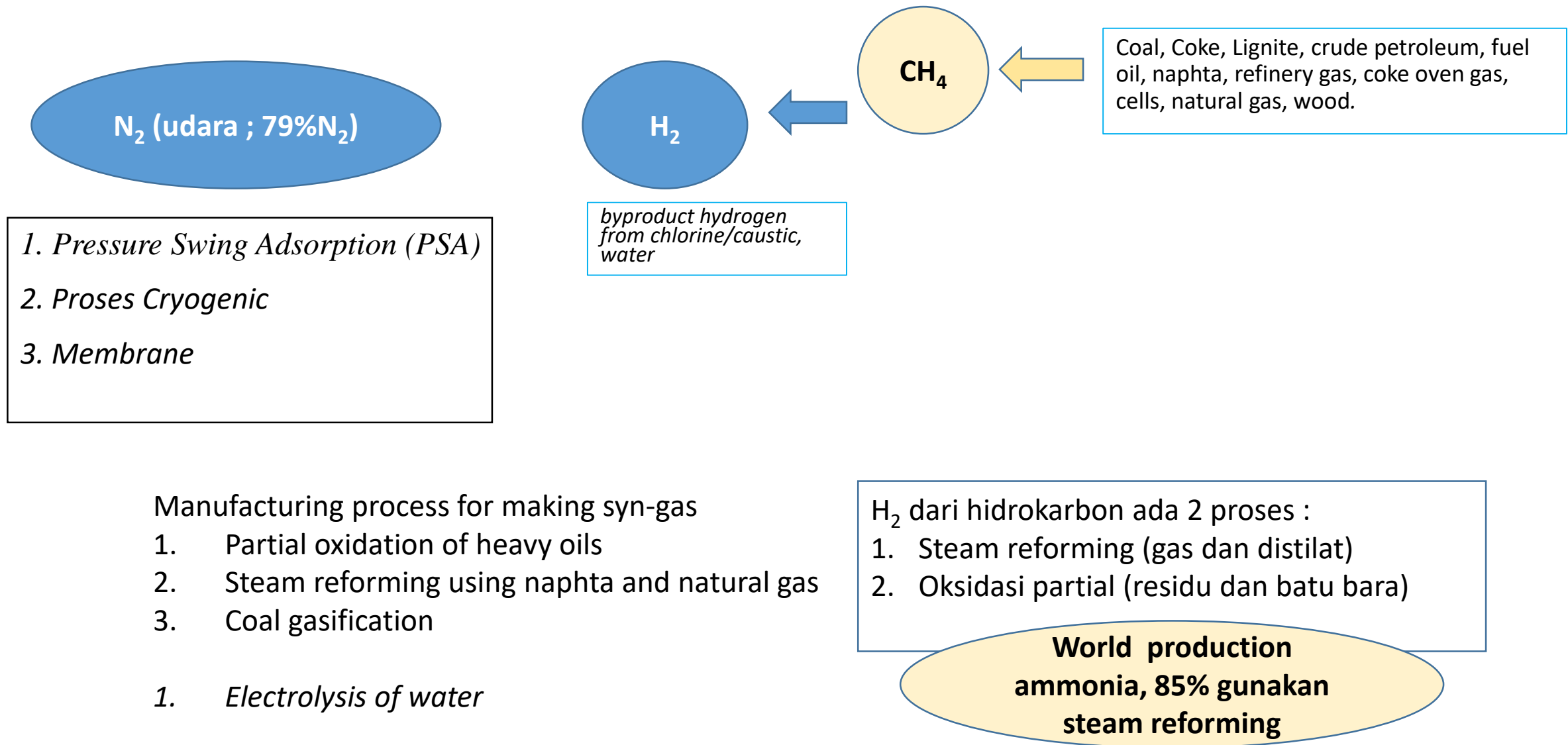
Merubah CH<sub>4</sub> untuk mendapatkan gas - gas : H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>

Penurnian untuk mendapatkan gas H<sub>2</sub> yang bebas dari impuritas

Proses Haber



# • Bahan Baku pembuatan Ammonia



Energy use for ammonia production in the United States, EU and in India

Year	Country	SEC (GJ/t, LHV) including feedstock				Average	Source
		Natural gas	Naptha	Heavy fuel oil	Coal		
1980	US	40.1					[5]
1985	US	38.7					[5]
1990	North America	37.7					[14]
1995	North America	37.1					[14]
1998	North America	36.7					[14]
1994–1996	US					39.3–41.3 <sup>a</sup>	[13]
1979–1980	India					61.9	[10]
1986–1987	India					56.0	[10]
1991–1992	India	40.1	48.9	56.4	165.9		[10]
1994–1995	India	38.7	47.2	59.8			[10]
1995–1996	India					45.6	[10]
1994–1996	South Asia					39.6	[13]
1989–1990	EU					35.5	[6]
1994–1996	EU					34.0–38.7 <sup>b</sup>	[13]

<sup>a</sup> Average figures for different regions in the US.

<sup>b</sup> Average figures for different regions in the EU.

Sumber : I. Rafiqul et.al (2005)

CO<sub>2</sub> emissions for different technologies in different countries based on fuel types

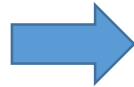
Fuel used	Technology	Year	Country/ region	SEC (GJ/t NH <sub>3</sub> )	Emission factor (gCO <sub>2</sub> /MJ)	CO <sub>2</sub> (t/t NH <sub>3</sub> )
Natural gas	Steam reforming	1994–1996	US	41.3	55.7	2.3
		1994–1996	EU	34.9	55.7	1.9
		1994–1995	India	38.7	55.7	2.2
Heavy fuel oil	Partial oxidation	1994–1995	India	59.8	78.6	4.7
Coal	Partial oxidation	1991–1992	India	165.9	100.7	16.7

Sumber : I. Rafiqul et.al (2005)

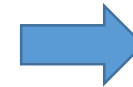
# Proses pembuatan ammonia (steam reforming)



1. Pemurnian gas/desulfurikasi



2. Steam reforming



3. Shift conversion



4. Absorpsi CO<sub>2</sub>



5. Metanasi



6. Ammonia synthesis

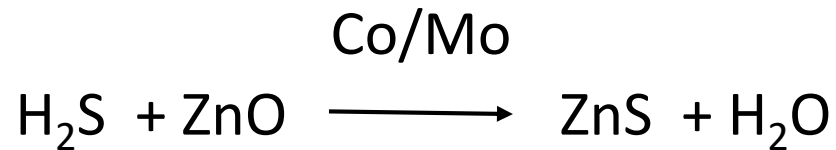
Syn-gas (untuk produksi H<sub>2</sub>) terdiri dari 5 tahap proses : proses 1-5

## 1. Pemurnian gas / desulfurikasi

Gas alam sebagai sumber H<sub>2</sub> masih mengandung impuritas, biasanya mengandung H<sub>2</sub>S (± 35%). impuritas dipisahkan agar tidak meracuni katalisator di proses reforming.

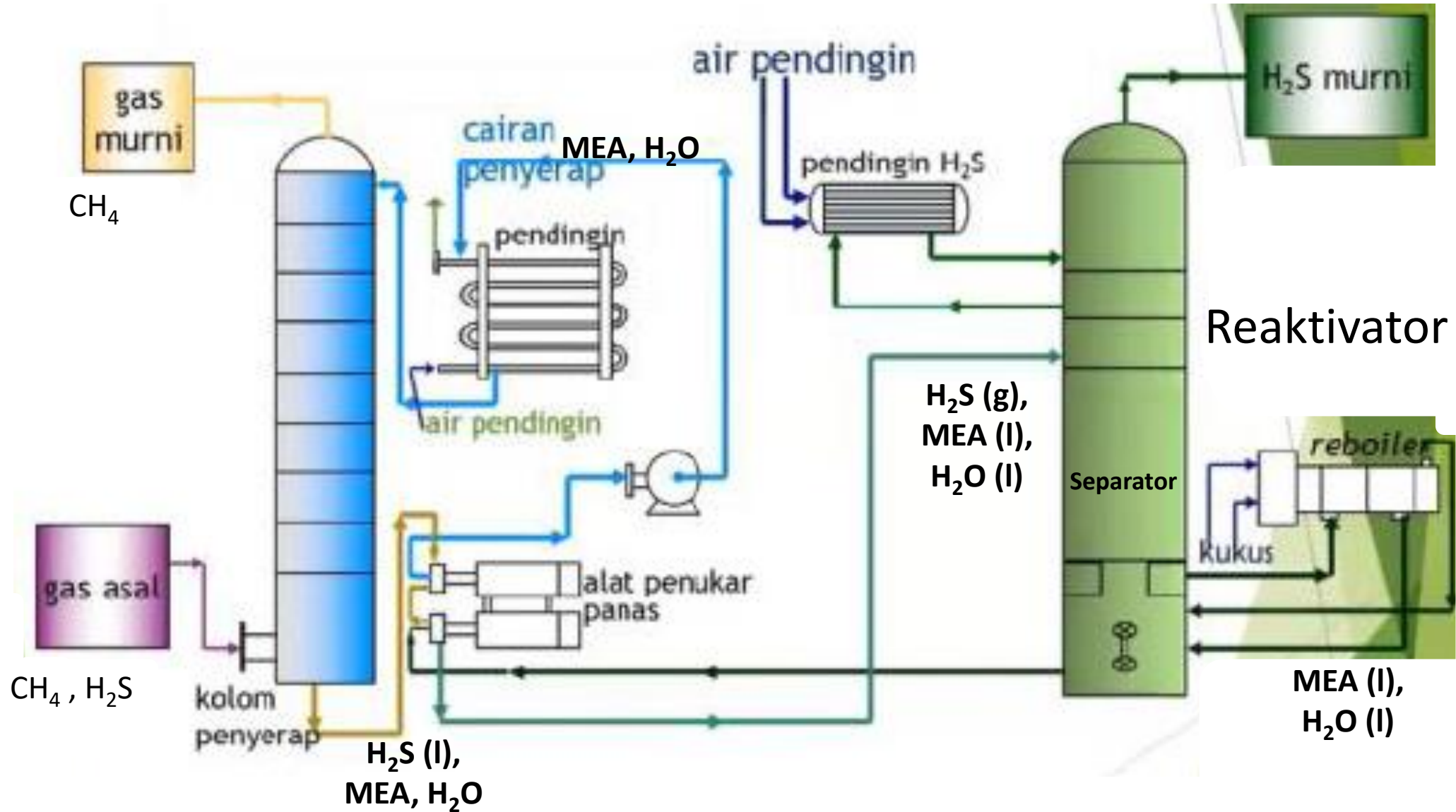
Belerang dipisahkan :

1. Menggunakan larutan penyerap monoetanolamir (MEA), konsentrasinya sekitar 10-30%.
2. Reaksi dengan ZnO dengan bantuan katalis Co/Mo



( Senyawa alkanolamine : MEA, DEA, TEA, MDEA)

- Contoh desulfurifikasi dengan adsorben monoetanolamir (MEA)





## 2. Steam reforming (Sumber HC)

Reaksi pada reformer :

a.  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$  , katalis : Nikel (Ni) , bersifat endotermik  
ini adalah target reaksi yang diinginkan.

endotermik perlu panas dari luar (500-600 °C)

b. Terjadi reaksi pergeseran (Shift) yang bersifat eksotermik



Katalis : Besi (Fe) untuk suhu tinggi dan tembaga (Cu) untuk suhu rendah

***Ada reaksi samping yang tidak diinginkan karena terbentuknya karbon, dimana karbon dapat mendeaktivasi katalis***

c.  $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$  , bersifat eksotermik

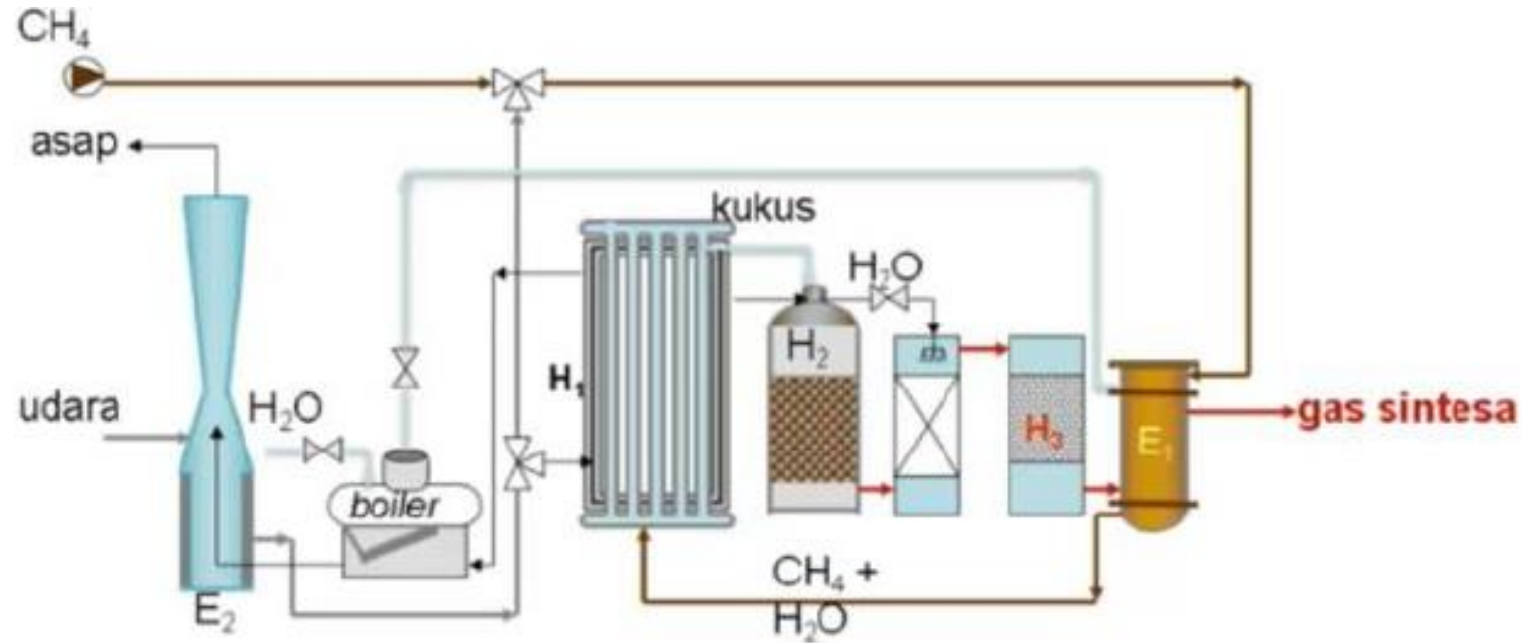
d.  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$  , bersifat eksotermik

e.  $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$  , bersifat endotermik



- Karbon dapat menyumbat dalam reactor steam reformer, sehingga pembentukan karbon perlu dihilangkan. Sedangkan laju terbentuknya karbon lebih cepat daripada terbentuknya senyawa karbon dalam bentuk gas. Sehingga perlu diatur kondisi operasi terbaik untuk penghilangan karbon.
- Contoh :  
Pada suhu 800 °C, 25 atm, perbandingan steam dan karbon minimum.
  - Untuk metana :  $H_2O / C = 0.8 \text{ mol / mol}$
  - Untuk nafta :  $H_2O/C = 1.2 \text{ mol / mol}$

## Diagram alir proses steam reforming gas CH<sub>4</sub>



Steam/uap dari boiler dan umpan berupa gas metana dipanaskan di E1 hingga suhu 500 C lalu dialirkan ke H1 (reformer 1 / primer).

- Reaksi pada **reformer primer** (H1) :  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ ,  $\Delta H > 0$

reaksi endotermik sehingga harus dipanaskan

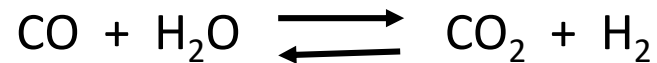


- Reaksi pada **reformer sekunder**

Gas keluaran dari reformer 1 yaitu metana yang tersisa lalu dioksidasi di reformer sekunder (H2), ada udara masuk ke H2. Udara itu komposisinya 79% N<sub>2</sub> dan O<sub>2</sub>. O<sub>2</sub> yang bereaksi disini, N<sub>2</sub> nanti dipake pada tahap terakhir (ammonia converter)



Reaksi pada reformer sekunder (H3)



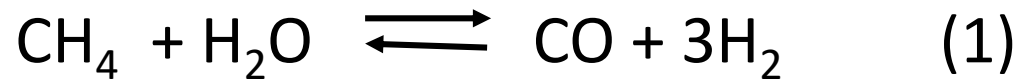
Akhir dari proses di H1, H2 dan H3 adalah diperolehnya campuran gas : H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, Gas mulia, H<sub>2</sub>O

*Apakah hasil gas sintesa dapat diatur sesuai dengan yang kita kehendaki? Bisa.....*

- Reaksi pada reformer adalah reaksi bolak balik
- Menghitung konstanta kesetimbangan. >> prinsip kita pingin akhir jumlahnya berapa maka input berapa

- Hasil gas sintesa dapat diatur sesuai dengan rancangan kita (rancangan proses) >>> agar H<sub>2</sub> dan N<sub>2</sub> bisa sebanyak mungkin?

“komposisi umpan, metana, uap air dan udara dan tetapan kesetimbangan”



Dengan,

A = perbandingan H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>

α = mol CH<sub>4</sub> yang terkonversi ( reaksi 1)

β = mol CO yang terkonversi (reaksi 2)

- Komposisi gas hasil reaksi 1 dan 2 berdasarkan tekanan partial gas ( P – tekanan total)

Komp.	Volume campuran gas ( m <sup>3</sup> )		Tekanan parsial komponen Di campuran gas
	Awal	Akhir	
CH <sub>4</sub>	1	1 - α	$\frac{(1-\alpha)}{(1+a+c+d+2\alpha)} P$
H <sub>2</sub> O	a	a - α - β + 2 b	$\frac{(a-\alpha-\beta+2b)}{(1+a+c+d+2\alpha)} P$
O <sub>2</sub>	b	—	—
CO	—	α - β	$\frac{(\alpha-\beta)}{(1+a+c+d+2\alpha)} P$
CO <sub>2</sub>	c	c + β	$\frac{(c+\beta)}{(1+a+c+d+2\alpha)} P$
H <sub>2</sub>	—	3α + β - 2 b	$\frac{(3\alpha+\beta-2b)}{(1+a+c+d+2\alpha)} P$
N <sub>2</sub>	d	d	$\frac{d}{(1+a+c+d+2\alpha)} P$
Total	1 + a + b + c + d	1 + a + b + c + 2α	P

Komposisi campuran gas setelah reaksi (saat sudah kesetimbangan) dipengaruhi oleh komposisi awal semua komponen.

**Kondisi operasi di reformer (gas alam/metana) >>>> komposisi bahan (untuk menghasilkan H<sub>2</sub> yg banyak dan mencegah deposisi karbon , temperature, tekanan.**

**Contoh :**

- **Perbandingan steam (H<sub>2</sub>O) terhadap metana, 4 : 1**
- **Suhu masuk reformer : ~560 °C dengan tekanan ~ 22 atm**
- **Suhu keluar reformer ~ 850 °C, dengan tekanan ~ 20 atm**

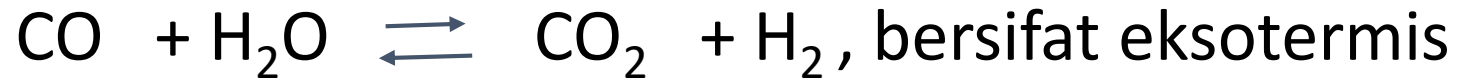
Katalis yang digunakan Nikel (Ni) berpenyangga.

1. Ni banyak digunakan sebagai katalis komersial sehingga relative murah
2. Co dapat digunakan juga tetapi harganya mahal
3. Pt, Pd, Ir, Ru, Rh dll lebih aktif persatuan berat dibanding Ni, namun harganya mahal
4. Penyangga katalis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolite
5. Penyangga sebaiknya memiliki luas permukaan yang besar
6. Promotor : K<sub>2</sub>O dan Na<sub>2</sub>O

Pemilihan katalis :

1. Aktivitas
2. Stabilitas
3. Kekuatan fisik, ukuran dan bentuk
4. Harga

### 3. Shift conversion/ reaksi pergeseran



Bertujuan :

1. menghasilkan lebih banyak  $\text{H}_2$
2. Mengubah  $\text{CO}$  menjadi  $\text{CO}_2$ , karena  $\text{CO}_2$  lebih mudah dipisahkan dari  $\text{H}_2$  sedang  $\text{CO}$  lebih susah
3.  $\text{CO}$  bahaya kalau dilepas di lingkungan >>> pemanasan global

Katalis yang digunakan harus bersifat aktif dan selektif agar tidak terjadi reaksi hidrogenasi yang menghasilkan metana. Katalis nya adalah logam dari group 1B, atau oksida/sulfide logam group VIII

Katalis logam :  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan  $\text{FeS}$

- Reaksi di shift converter disebut juga Water Gas Shift Reaction (WGSR)



*Suhu rendah vs Suhu tinggi ???*

### *1. High Temperature Shift Converter (HTSC)*

- Temperature range 300 – 500 °C
- Katalis :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (active site) dengan  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (structural promoter)  
Kelemahan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : aktivitas rendah pada suhu rendah  
Kelebihan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : - tidak sensitive terhadap panas  
- tidak sensitive terhadap senyawa belerang sehingga  
jika terbentuk senyawa FeS masih diijinkan karena  
FeS juga merupakan senyawa yang baik .

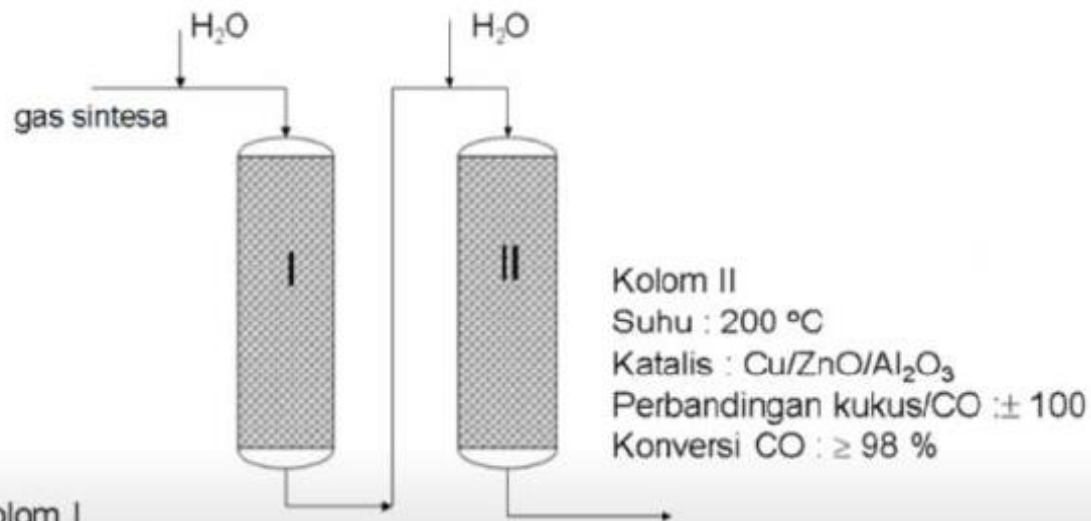
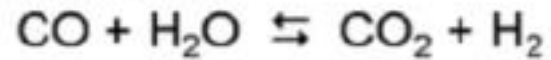
### *1. Low Temperature Shift Converter (LTSC)*

Tidak semua CO dirubah menjadi  $\text{CO}_2$  di HTSC, sehingga disempurnakan di LTSC. Dari tinjauan termodinamika : Eksotermis : temperature rendah agar kesetimbangan bergeser ke kanan, ke arah produk.

- Temperature : 200-260 °C
- Katalis : Cu dengan support  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Kelemahan : sensitive terhadap suhu tinggi

- Contoh HTSC dilanjut LTSC secara seri

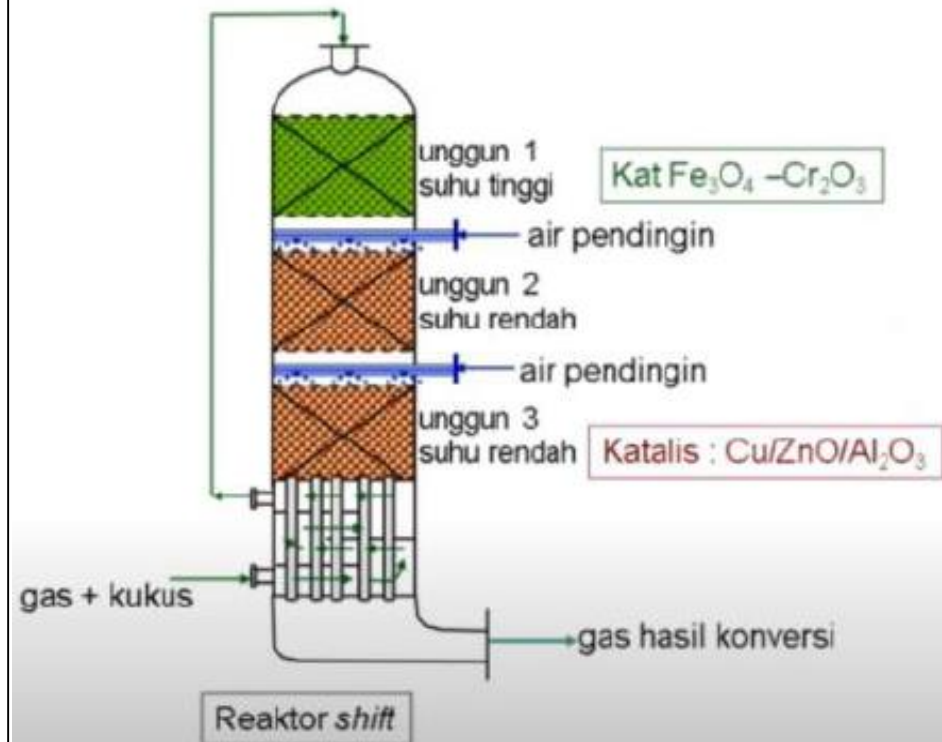
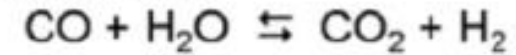
Reaksi *shift* :



Kolom I  
Suhu : 400 °C  
Katalis : 95 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan 5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Perbandingan kukus/CO = 5/10  
Konversi CO : ± 85 %

- Contoh HTSC dan LTSC dalam reaktor yang sama tapi unggun/bed berbeda

Reaksi *shift* :





#### 4. Pemurnian gas / Absorpsi CO<sub>2</sub>

Ditahap shift converter >>> H<sub>2</sub>O dan CO (hilang) tapi CO masih ada sedikit. Sisa CO yang sedikit terkadang dihilangkan dengan penyerap >> Cuprammonium (terbuat dari garam tembaga, asam formiat,asetat carbonat ditambah ammonia ) pada suhu relative tinggi dan tekanan rendah.

Sedang penghilangan CO<sub>2</sub> dilakukan dengan :

##### 1. Metode absorpsi CO<sub>2</sub>

Penghilangan CO <sub>2</sub>		Penghilangan CO <sub>2</sub> dan sisa N <sub>2</sub>
Fisika	Kimia	
- Air - MeOH dingin - Propilena-karbonat - Selexol	- lar. akuatik K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> — KHCO <sub>3</sub> - lar. akuatik amina ( MEA , DEA )	- <i>Pressure Swing Absorbtion</i> ( PSA ) - Unggun silika gel atau zeolit

*Larutan komersial :*  
Benfield,  
Giammarco-  
Ventrocok ,  
Catacarb, Carsol  
etc..

**Menara adsorpsi ... menara adsorpsi ????**

- Contoh metode absorpsi CO<sub>2</sub>

1. CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>S dapat dipisahkan dari H<sub>2</sub> menggunakan air sebagai pelarut, pelucutan gas yang diserap dilakukan pada tekanan rendah. Namun dalam proses ini, H<sub>2</sub> juga dapat ikut terserap (5%)

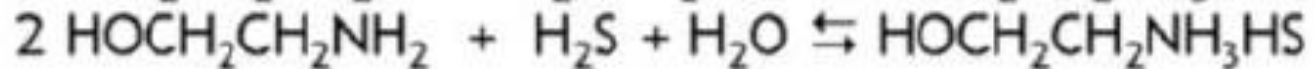
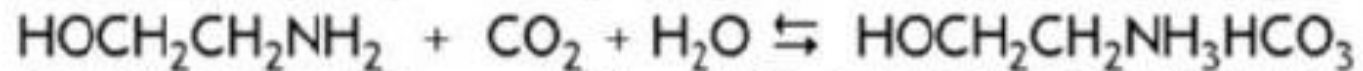
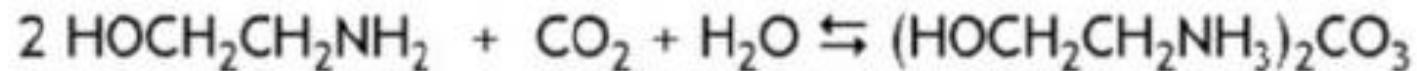
2. Larutan akuatik K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (panas)



As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ditambahkan sebagai activator sehingga penyerapan CO<sub>2</sub> dapat ditingkatkan sampai 3 kali lipat. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> juga sebagai penghambat korosi karena K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> korosif.

3. Etanolamina

Tidak hanya CO<sub>2</sub> tapi H<sub>2</sub>S juga dapat dikurangi dengan larutan ini. CO<sub>2</sub> dapat berkurang hingga 10 ppm.

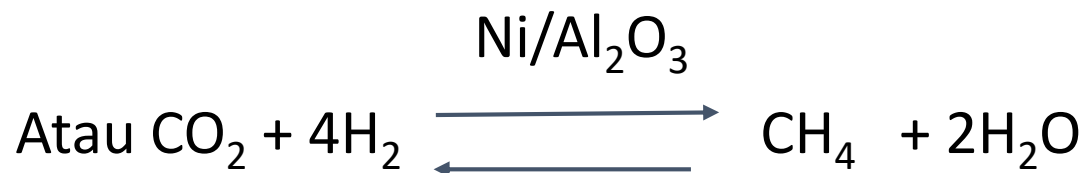
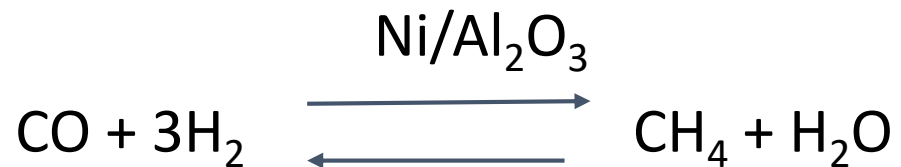


Larutan penyerap dapat diregenerasi dengan proses pelucutan (stripping) menggunakan steam pada suhu rendah.

## 5. Metanasi (Sisa CO dan CO<sub>2</sub> dirubah menjadi CH<sub>4</sub>)

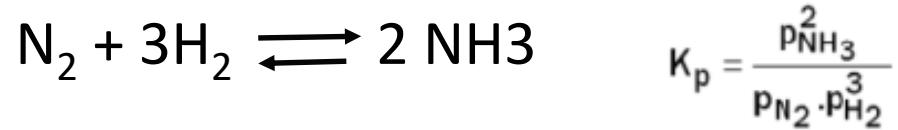
Sisa CO dan CO<sub>2</sub> yang sedikit dihilangkan dengan dirubah menjadi CH<sub>4</sub>. CO telah dihilangkan di Shift converter, namun jika ada masih tersisa maka bersama sisa CO<sub>2</sub> yang belum terserap akan direaksikan dengan H<sub>2</sub> dengan bantuan katalis untuk menghasilkan metana (CH<sub>4</sub>). Katalis bisa Ni atau Fe.

***Kenapa sisa CO atau CO<sub>2</sub> dikonversi ke CH<sub>4</sub>?????***



## 6. Ammonia synthesis

### Keseimbangan reaksi pada ammonia



Menurut Larson dan Dodge. Hubungan antara konstanta kesetimbangan dan suhu :

$$\log K_p^{1/2} = -2078 T^{-1} + 2,4943 \log T + \beta T - 1,8564 \times 10^{-7} + I$$

Tekanan (atm)	$\beta$	$I$
10	0	-1993
30	$0,34 \times 10^{-5}$	-2021
50	$1,256 \times 10^{-4}$	-2090
100	$1,256 \times 10^{-4}$	-2113
300	$1,256 \times 10^{-4}$	-2206
600	$1,085 \times 10^{-3}$	-3059
1000	$2,6833 \times 10^{-3}$	-4473

$\beta$  dan  $I$ , bervariasi  
tergantung pada tekanan  
operasi.

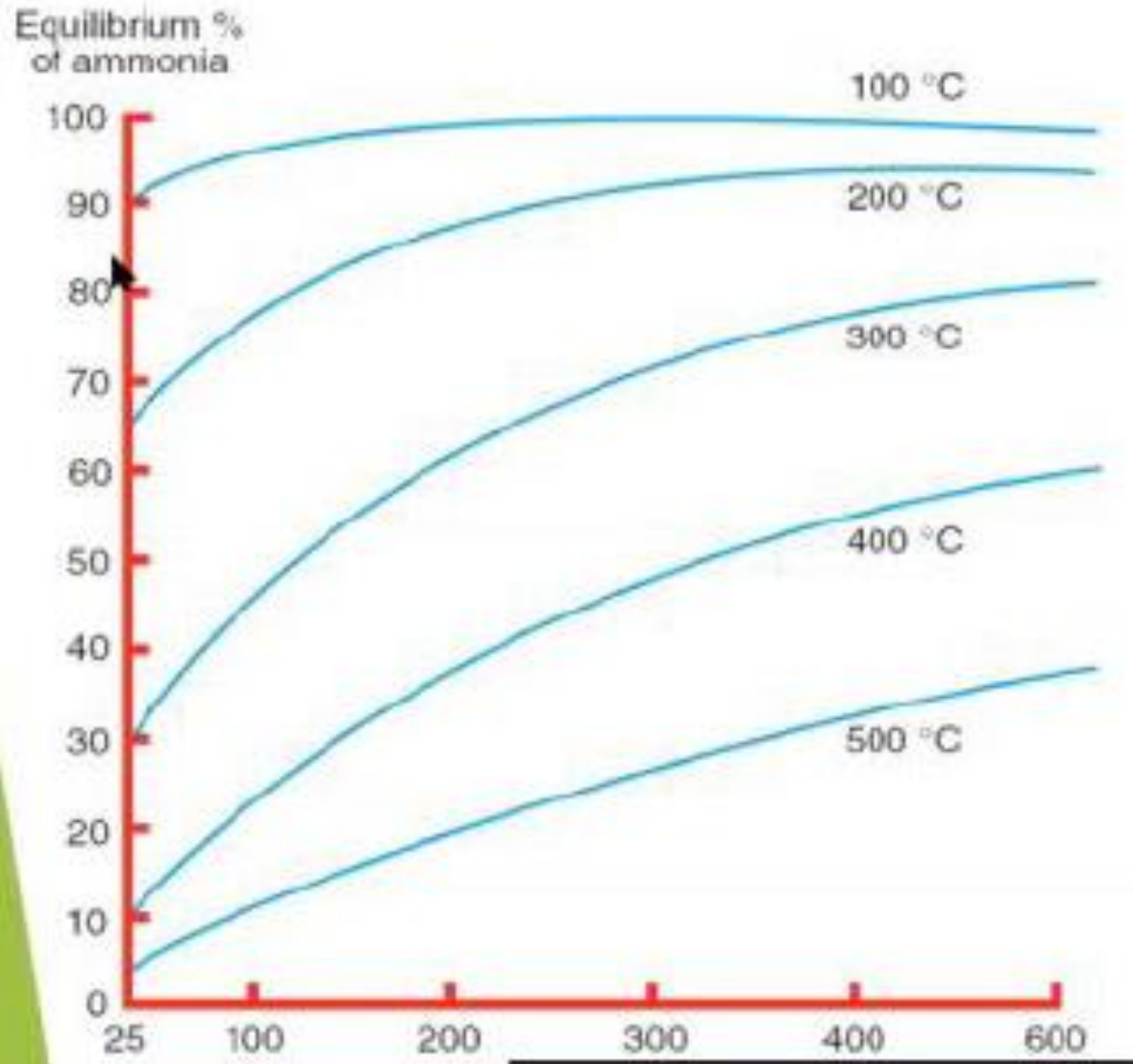
- Hubungan antara suhu terhadap konstanta kesetimbangan sintesa ammonia

Suhu, °C	$K_p$ , atm	Pengamatan
200	$6,60 \times 10^{-1}$	Pada suhu 1000 °C, konstanta kesetimbangan $K_p$ berkurang hingga 2/1000 kali.  $\frac{1,36 \times 10^{-4}}{6,60 \times 10^{-1}}$
300	$7,00 \times 10^{-2}$	
400	$1,38 \times 10^{-2}$	
500	$4,00 \times 10^{-3}$	
600	$1,51 \times 10^{-3}$	
700	$9,50 \times 10^{-4}$	
800	$3,60 \times 10^{-4}$	
1000	$1,36 \times 10^{-4}$	

- Hubungan antara suhu dan tekanan terhadap yield ammonia saat kesetimbangan

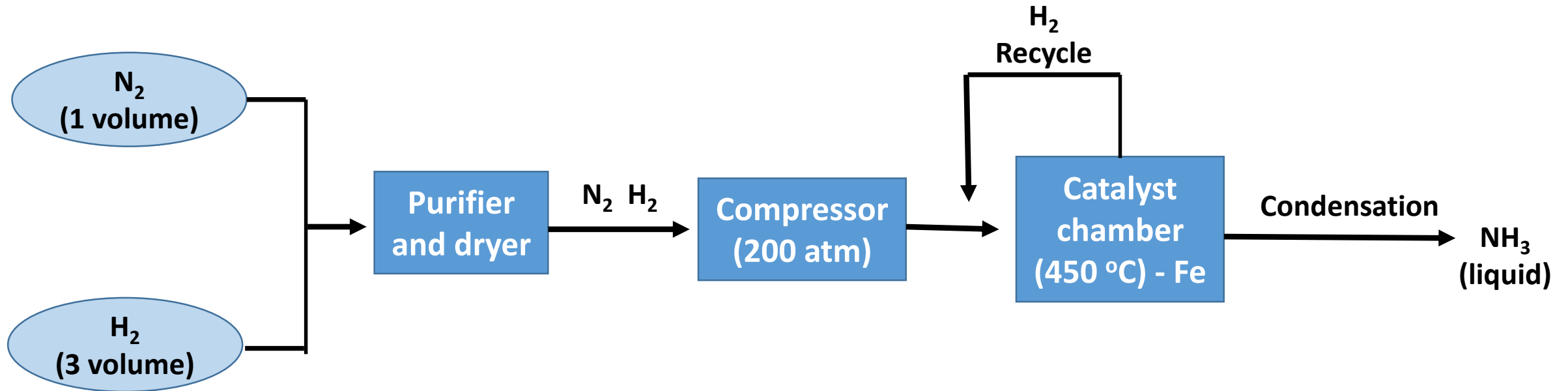
Suhu, °C	% amoniak pada saat kesetimbangan					
	10 atm	50 atm	100 atm	300 atm	600 atm	1000 atm
200	50,66	74,38	81,54	89,94	95,37	98,83
300	14,73	39,41	52,04	70,96	84,21	92,55
400	3,85	15,27	25,12	47,00	65,20	79,82
500	1,21	5,56	10,61	26,44	42,15	57,47
600	0,49	2,26	4,52	13,77	23,10	31,43
700	0,23	1,05	2,18	7,28	12,60	12,87

## Hubungan antara suhu dan tekanan terhadap yield ammonia



- Suhu rendah, yield tinggi tapi lambat.
- Tinggi tekanan meningkatkan yield ammonia, tapi resiko keselamatan, mahal.

- Proses Haber



Proses pendinginan / refrigeration ammonia

Ammonia dicairkan, ammonia yang masuk dipisahkan dari gas proses yang masih terlarut dengan menurunkan tekanan di setiap tingkatan untuk melepaskan gas gas tersebut. Biasanya, refrigeration lebih ekonomi pada tekanan synthesis besar,  $\sim 100$  atm. Pada tekanan rendah, absorption/distillation umumnya digunakan.

## **Perkembangan proses ammonia**

- **Haber-Bosch**
- **ICI-Leading Concept Ammonia (LCA)**
- **Haldor Topsoe**
- **Kellogg Brown and Roots Advanced Ammonia Process (KAAP)**
- **Krupp Uhde GmbH**
- **Linde Ammonia Concept (LAC)**



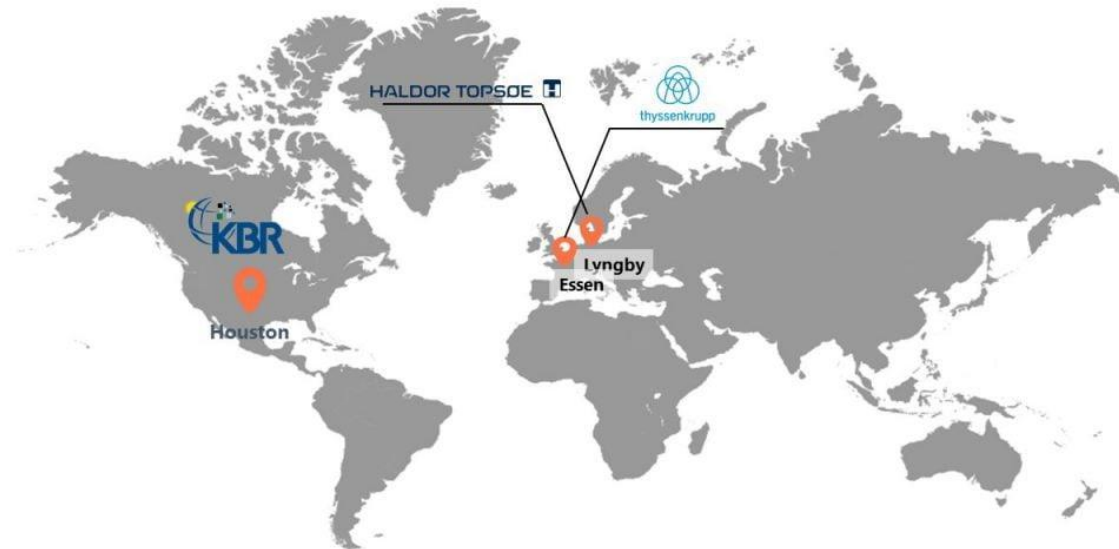


# Ammonia Plant technology

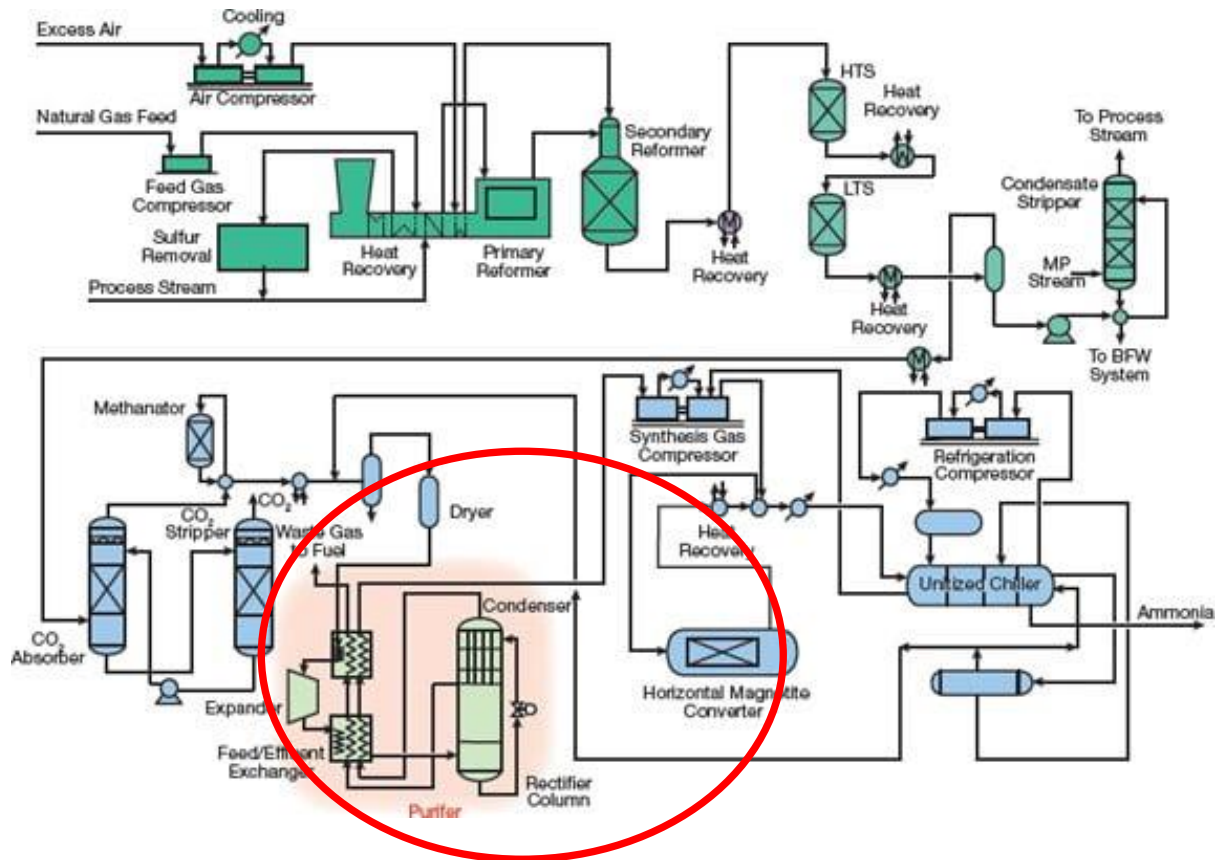
Pasar didominasi oleh 3 teknologi yang telah memiliki lisensi— KBR (Kellogg Brown and Root), Haldor Topsøe, and ThyssenKrupp Industrial Solutions (TKIS).

Ammonia Plant Operation Training - Beginner  
Module 1 - History of Ammonia Process

AmmoniaKnowHow.com  
NH<sub>3</sub> HNO<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>OH NPK (NH<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>

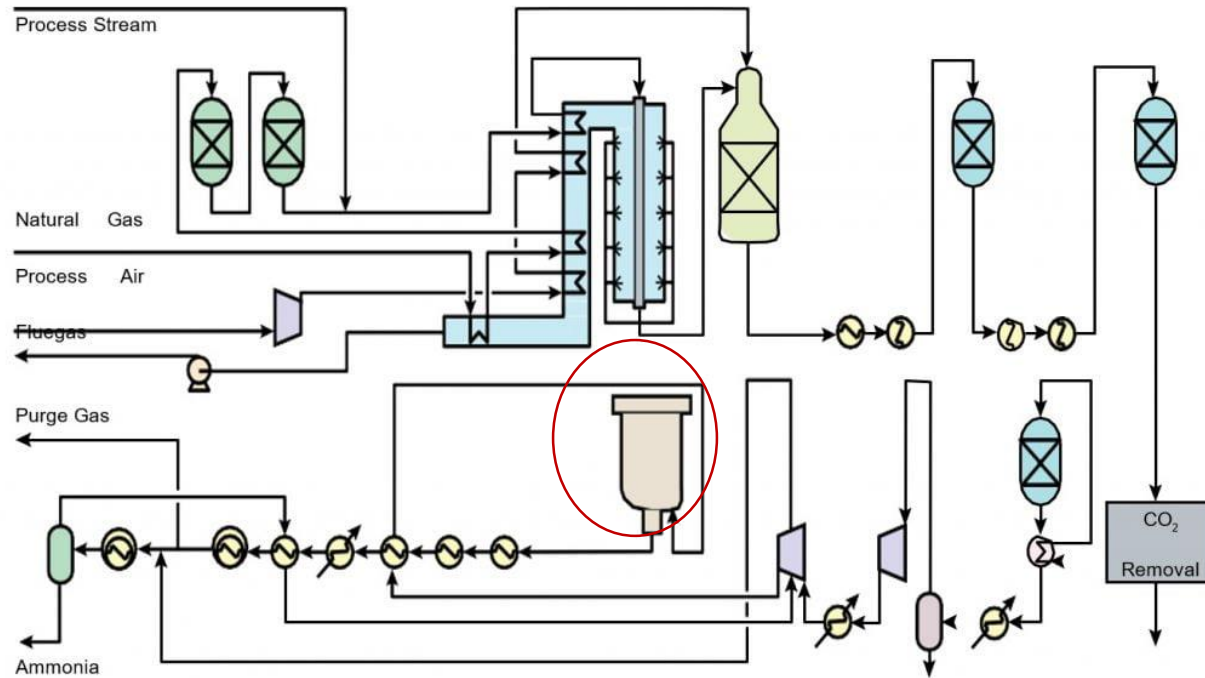


# KBR (Kellogg Brown and Root) plant design



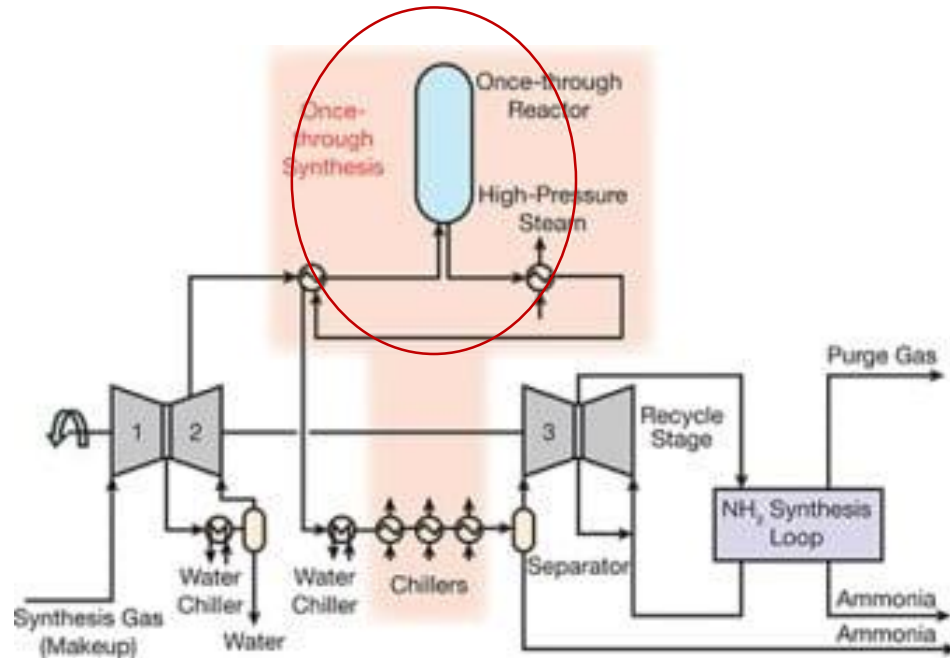
Metode purifikasi yg di gabungkan dengan reformer utama, an upstream liquid nitrogen wash purifier untuk menghilangkan pengotor dan mengubah ratio change the H<sub>2</sub>: N<sub>2</sub> ratio, thermal energy boiler system yang dipatenkan, unitized coolers, and a horizontal ammonia synthesis converter. Konsentrasi ammonia yang keluar dari horizontal low-pressure converter adalah 20–21 % yang menurunkan permintaan energy recycle compressor. KBR juga menyediakan low pressure ammonia loop yg menggunakan kombinasi magnetite catalyst and katalis ruthenium yg mereka patenkan.

# Haldor Topsøe designed plant



Haldor Topsøe juga menjual katalis sintesis berbasis besi yang dipatenkan, adaptor aliran radial satu, dua atau tiga unggun, dan pembakar panas limbah tabung bayonet yang dipatenkan. Inovasi yang lebih baru termasuk *prototipe konverter S-300 dan S-350* untuk mengoptimalkan amonia

# ThyssenKrupp plant design



Loop sintesis amonia tekanan ganda dengan desain reformer sekunder yang khas, boiler panas limbah khusus, konverter aliran radial.

# Perkembangan teknologi proses ammonia

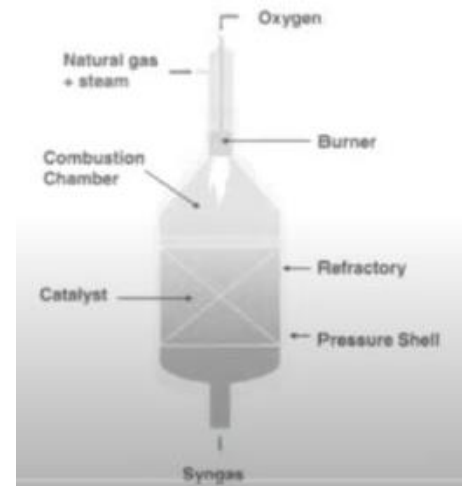
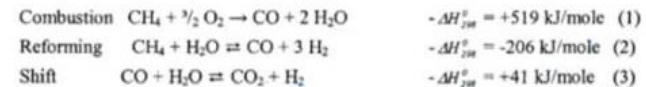
## 1. Reforming section

### - Gas Heated Reformers (GHR)

Tubular gas-gas exchanger. Pada GHR, gas yang keluar dari secondary reformer mensuplai panas ke reforming. GHR memiliki kelebihan dari furnace. Reforming exchanger di proses Kellogg menggunakan GHR.

## 2. Auto Thermal Reformers (ATR)

ATR adalah bejana tekan berlapis refraktori. Pada ATR, natural gas, steam dan udara adalah umpan yang masuk dalam spesial burner (CTS burner). Topsoe's menggunakan ATR.



- Untuk menghemat ongkos produksi dikembangkan proses autotermal.
  - Selain reaksi reformasi ada juga pembakaran tidak sempurna
  - Pembakaran bersifat eksotermik (melepas kalor)
  - Kalornya dipakai untuk menjalankan reaksi reformasi
- Disebut autotermal karena kebutuhan kalor dan pendinginan dicukupi sendiri

- Note

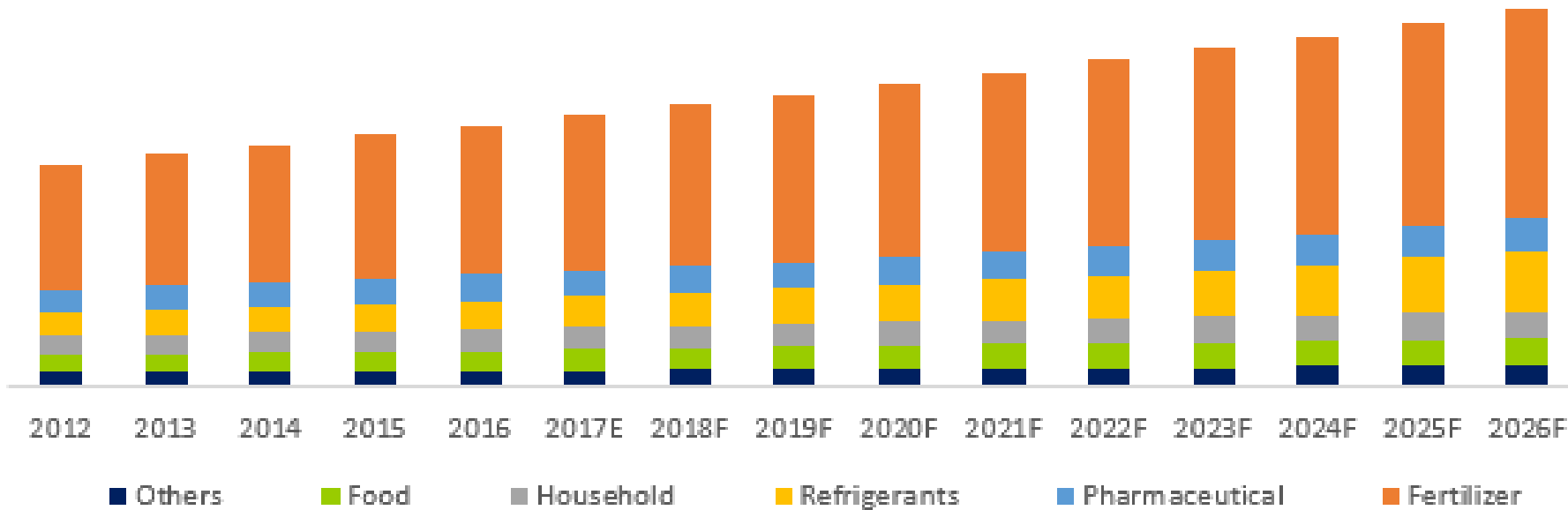
Hampir 90 tahun katalis Besi/Fe memonopoli pasar dalam sintesa ammonia, ruthenium yang dikembangkan Kellogg belum dapat menggantikan walau dilaporkan lebih active 40%.

Tantangan adalah membuat katalis yang bekerja pada temperature rendah (100 °C) dan tekanan rendah (20-40 kg/cm<sup>2</sup>g) dengan harga kompetitif

# Turunan ammonia

- Urea
- Ammonium nitrate
- Ammonium sulfate
- Ammonium Chloride
- Ammonium sulfur nitrate
- Calcium ammonium nitrate
- Mono ammonium phosphate
- Diammonium phosphate
- Nitrophosphate
- Etc....

## Global Ammonia Market, By Application, By Value, 2012-2026F



Others Include Textile, Fuels, Cleaner, etc.  
TechSci Research

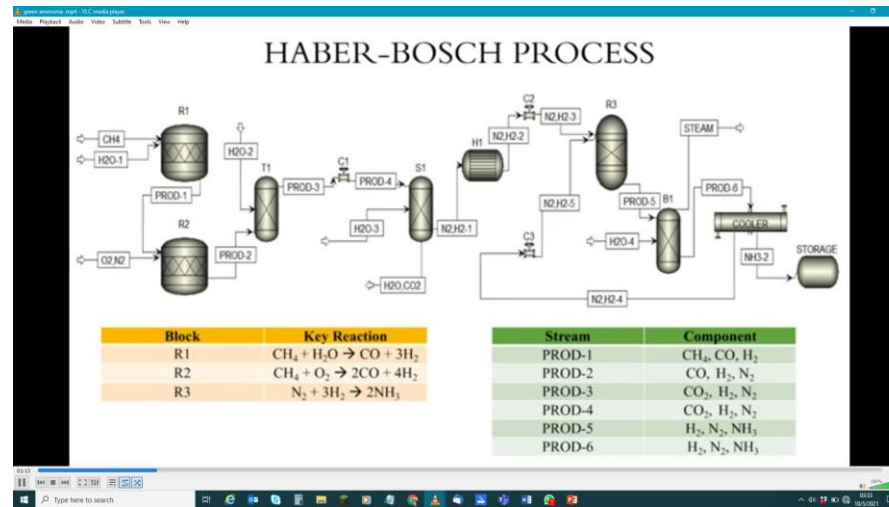
Pasar global Ammonia market dikontrol oleh beberapa pemain seperti : BASF SE (Germany), PotashCorp (Canada), Yara International (Norway), CF Industries Holdings, Inc. (US), Group DF (Ukraine), Togliattiazot (Russia), OCI Nitrogen BV (Netherlands), Agrium, Inc. (Canada), Sabic (Saudi Arabia), Koch Fertilizer, LLC (US), Dakota Gasification Company (US), Linde AG (Germany), IFFCO (India), Casale SA (Switzerland) and Gujarat State Fertilizers & Chemicals Ltd. (India) among others.

- Pabrik ammonia di Indonesia???



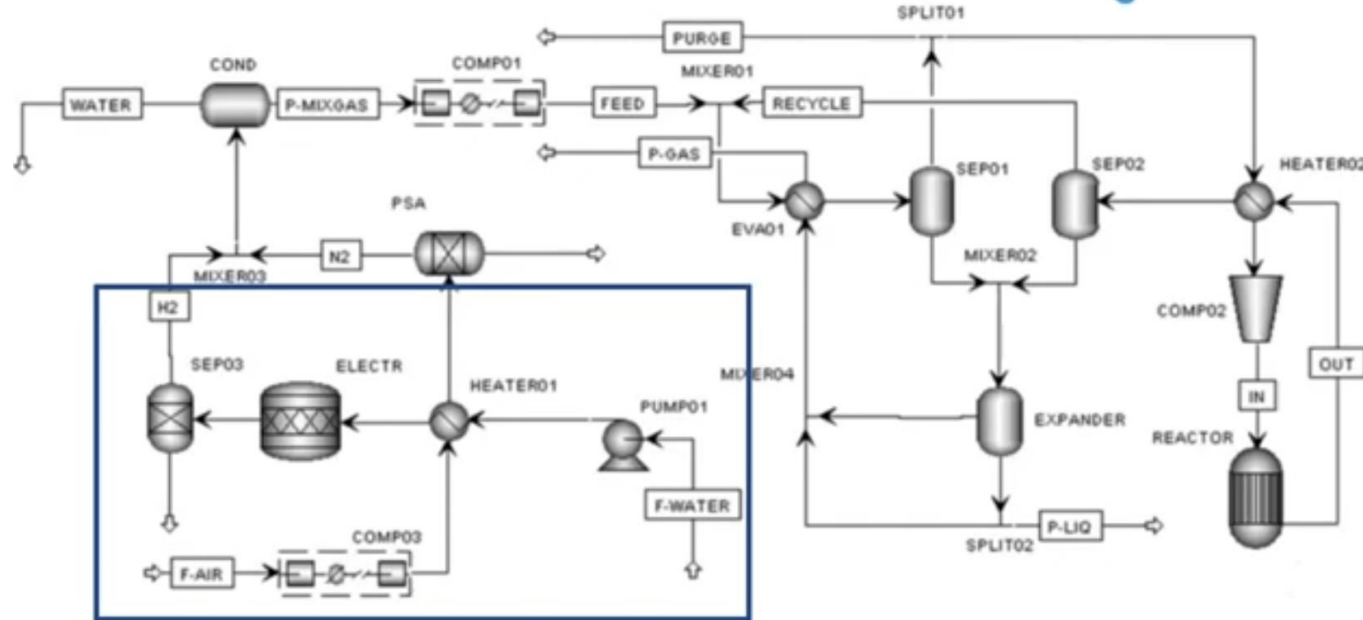
# Green ammonia production

Source : Olele and Torres



- Green ammonia production

## ELECTROLYSIS OF WATER

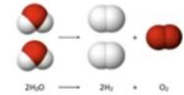


D142

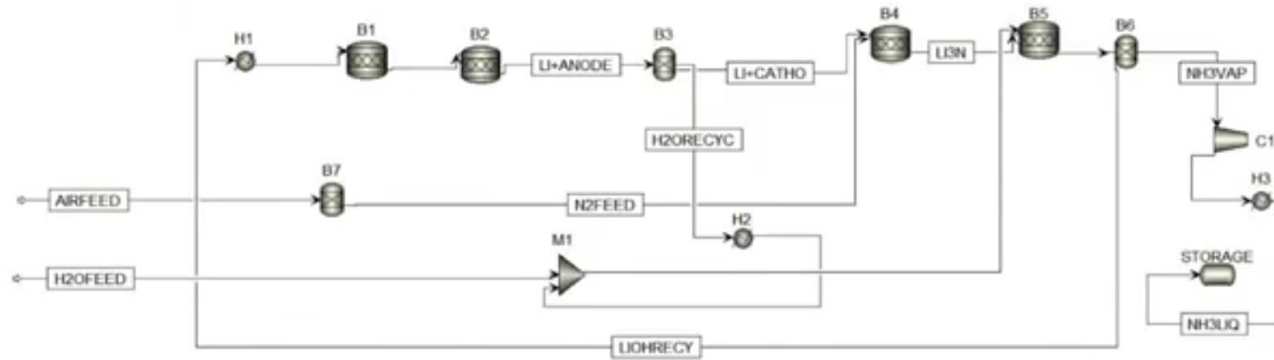
## ELECTROLYSIS OF WATER

PROS
H <sub>2</sub> O as the H <sub>2</sub> source is ideal due to its <b>cleanliness and abundance</b>
<b>Zero CO<sub>2</sub> emissions</b>
Has been executed on a <b>large-scale basis</b>
<b>O<sub>2</sub> purge</b> results in an overall safe process

CONS
Often powered by solar energy which results in a <b>low conversion efficiency</b>
<b>High Capital Investment</b>



# LITHIUM ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS



Block	Key Reaction
B1	$6\text{LiOH} \rightarrow 6\text{Li}^+ + 6\text{OH}^-$
B2	$6\text{OH}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2 + 6\text{e}^-$
B4	$6\text{Li}^+ + \text{N}_2 + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_3\text{N}$
B5	$2\text{Li}_3\text{N} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{LiOH} + 2\text{NH}_3$

## PROS

Can be performed at **ambient pressure**

**Moderate temperatures** are required

Initial current efficiency of **88.5%**

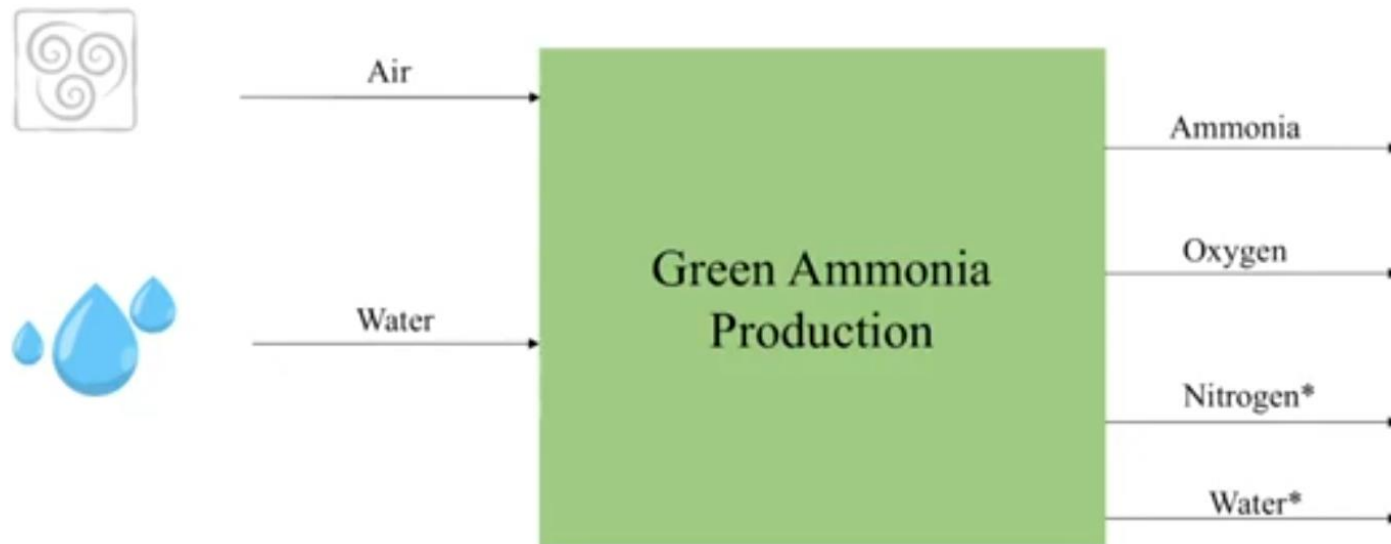
Requires no direct extraction or separation of **H<sub>2</sub>**

## CONS

Has **not been optimized** for a large-scale process

Requires **high energy input** for the reduction of Lithium step

# Input – Output Analysis



## Important notes and assumptions

- 2.4 gallons of water required to produce oxygen
- \$3.75 per 1000 gallons of water consumed
- Ammonia in Water Electrolysis is produced at 98% purity

\* Only in Water Electrolysis method

# ECONOMIC ANALYSIS

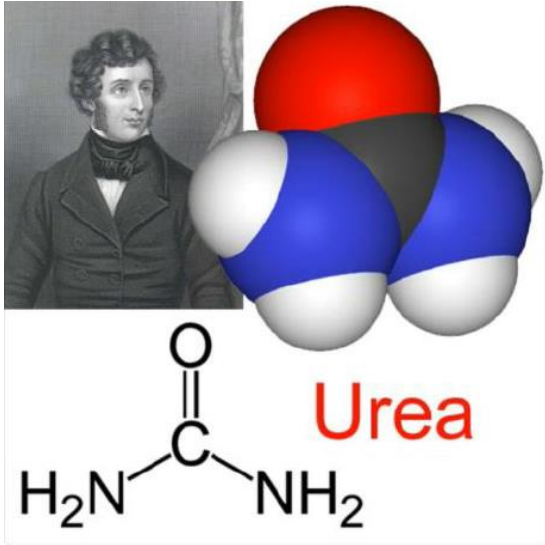
		Water Electrolysis Cost per year* [S]	Electrochemical Synthesis Cost per year* [S]
Raw Materials	Water	\$900,000	\$198,878
	Air	\$0	\$0
Products	Ammonia	\$31,825,000	\$31,825,000
Breakeven TCI**		\$194,800,000	\$199,244,568

\*Prices based on plant capacity of producing **67,000,000 kg/year** of Ammonia

\*\*Breakeven TCI based on a **10% ROI**







# PROSES INDUSTRI KIMIA

## “Urea”

*Oleh : Indah Prihatiningtyas D.S*



### **Vital Force Theory**

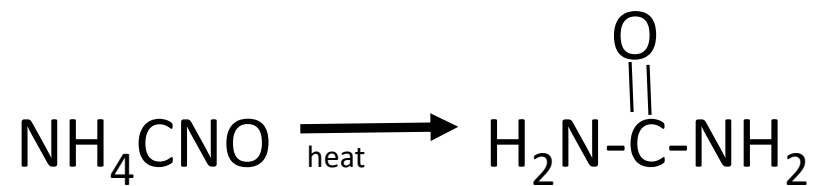
*Berzellius (1815) Swedia*

“organic compounds were obtained from nature and there was no known method of preparing them in the lab.”

### **Wohler**

*Friedrich Wohler (1828) German*

“ we can make organic compounds in the lab.”



Ammonium cyanate

(inorganic comp.)

Urea

(Organic comp.)

# Sejarah

Urea adalah senyawa organik tunggal yang tersusun dari unsur **karbon, hidrogen, oksigen** dan **nitrogen** dengan rumus  $\text{CON}_2\text{H}_4$  atau  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ .

Urea juga di sebut dengan *carbamide resin, isourea, carbonyl diamide dan carbonyldiamine*.

1773 - Hilaire Roulle, ahli kimia Perancis pertama menemukan urea pada urine manusia.

Urea terbentuk melalui proses oksidasi, terjadi pada hati. Eritrosit atau sel darah merah yang sudah rusak (120 hari) dirombak menjadi 'haemo' dan 'globin', dimana 'haemo' akan diubah menjadi zat warna empedu yaitu bilirubin dan urobilin yang mengandung urea dan amonia yang akan keluar bersama urin dan feses.

1828 - Friedrich Wöhler memperoleh urea dengan mereaksikan silver cyanate dg ammonium chloride yang bertujuan untuk mendapatkan ammonium cyanate. Selanjutnya ammonium cyanate ( $\text{NH}_4\text{CNO}$ ) dipanaskan untuk mendapatkan urea. Pertama kalinya urea disintesa dari senyawa anorganik.

1870 – Basaroff membuat urea dari dehidrasi ammonium karbamat ( $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ )

1920 – IG Farben membuat pabrik urea di Jerman dengan proses dehidrasi karbamat.



# Urea

## ***Properties urea (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)***

- Molecular weight : 60.05
- Melting point : 132.7
- Soluble in water
- State : Crystal prismatic or powder
- Non-flammable
- Density : 1323 kg/m<sub>3</sub> at 20-24 °C

## **Sifat kimia urea :**

- Urea dibuat dari hidrolisis parsial *cyanamide*.  
$$\text{H}_2\text{N-CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$$
- Urea dihasilkan dari reaksi antara ammonia dengan karbon dioksida.  
$$\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- Urea dapat bereaksi dengan formaldehid.  
$$\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 + \text{HCHO} \rightarrow \text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{OH}$$
- Pemanasan ammonium sianat dapat terurai menjadi urea.  
$$\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow \text{H}_2\text{NCONH}_2$$
- Manfaat utama dari urea adalah sebagai pupuk kimia, sumber unsur Nitrogen.

## Butiran urea :

- Nitrogen 46% wt (min)
- Biuret 1% wt (max)
- Moisture 0,5% (max)

Surat Keputusan Menperindag No. 70/MPP/Kep/2/2003 tanggal 11 Pebruari 2003, tentang Pengadaan dan Penyaluran Pupuk Bersubsidi Untuk Sektor Pertanian.

Subsidi berwarna merah muda cerah sedangkan produk nonsubsidi berwarna putih bersih. Harga pupuk subsidi ditentukan oleh pemerintah melalui kementrian pertanian yang tertuang dalam peraturan menteri pertanian no 59/Permentan/SR.310/12/2016.



Pupuk Urea  
Nonsubsidi



Pupuk Urea  
Bersubsidi

## Kelebihan Pupuk Urea

- Pupuk urea mempunyai kandungan nitrogen sebanyak 46% dan itu paling tinggi jika dibandingkan dengan pupuk yang lain seperti NPK atau ZA. Nitrogen sangat penting bagi tumbuhan untuk pembentukan zat hijau daun.
- Biaya produksi pupuk urea sangat rendah karena karbondioksida yang dibutuhkan untuk pembuatannya diperoleh dari bahan murah yaitu nafta mentah. Ini berimbas pada harga jual pupuk yang relatif rendah juga.
- Pupuk urea bukan merupakan bahan yang mudah terbakar sehingga aman saat penyimpanan.
- Pupuk urea aman untuk semua jenis tanaman. Setelah kandungan pupuk diasimilasi oleh tanaman yang tersisa hanyalah karbon dioksida yang tidak membahayakan bagi tanah.

## Kekurangan Pupuk Urea

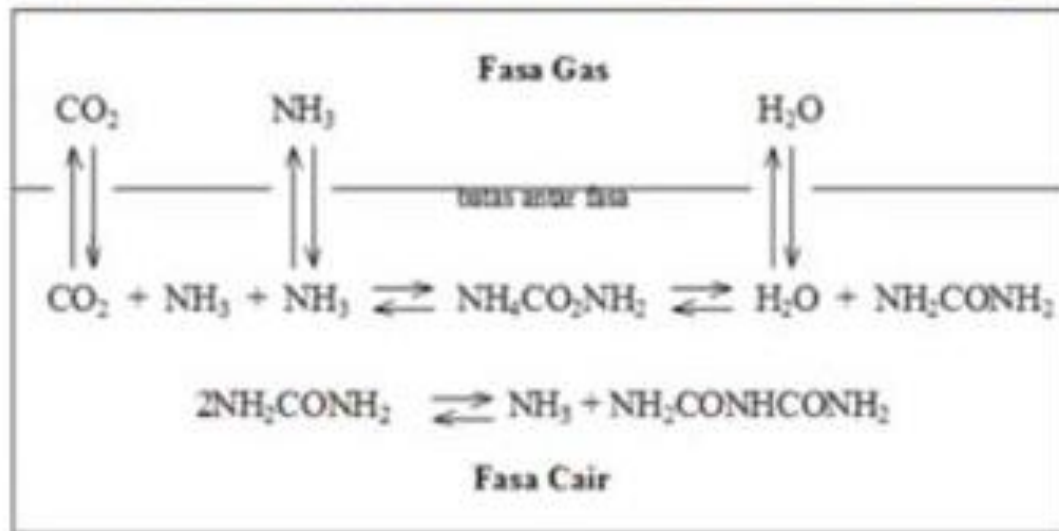
- Pupuk urea adalah sangat mudah larut dalam air. Urea yang terlarut dalam air membentuk lapisan tipis yang dapat mengurangi daya serap akar.
- Senyawa urea merupakan senyawa yang tidak stabil. Dalam suhu kamar ia bisa terurai menjadi amonia dan karbondioksida. Amonia adalah senyawa dengan bau yang tidak sedap dan merugikan.



**Bahan baku** : Ammonia (NH<sub>3</sub>)  
 Carbondioxide (CO<sub>2</sub>)

**Synthesis Urea (teori)**

KESETIMBANGAN UAP-CAIR SISEM SINTESIS UREA

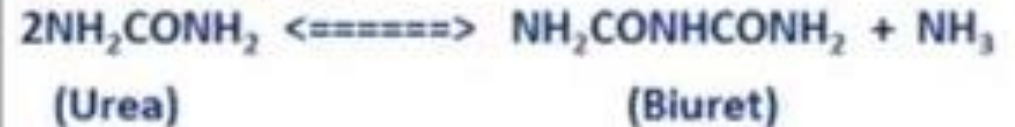


REAKSI SINTESA UREA

Reaksi utama:



Reaksi samping:

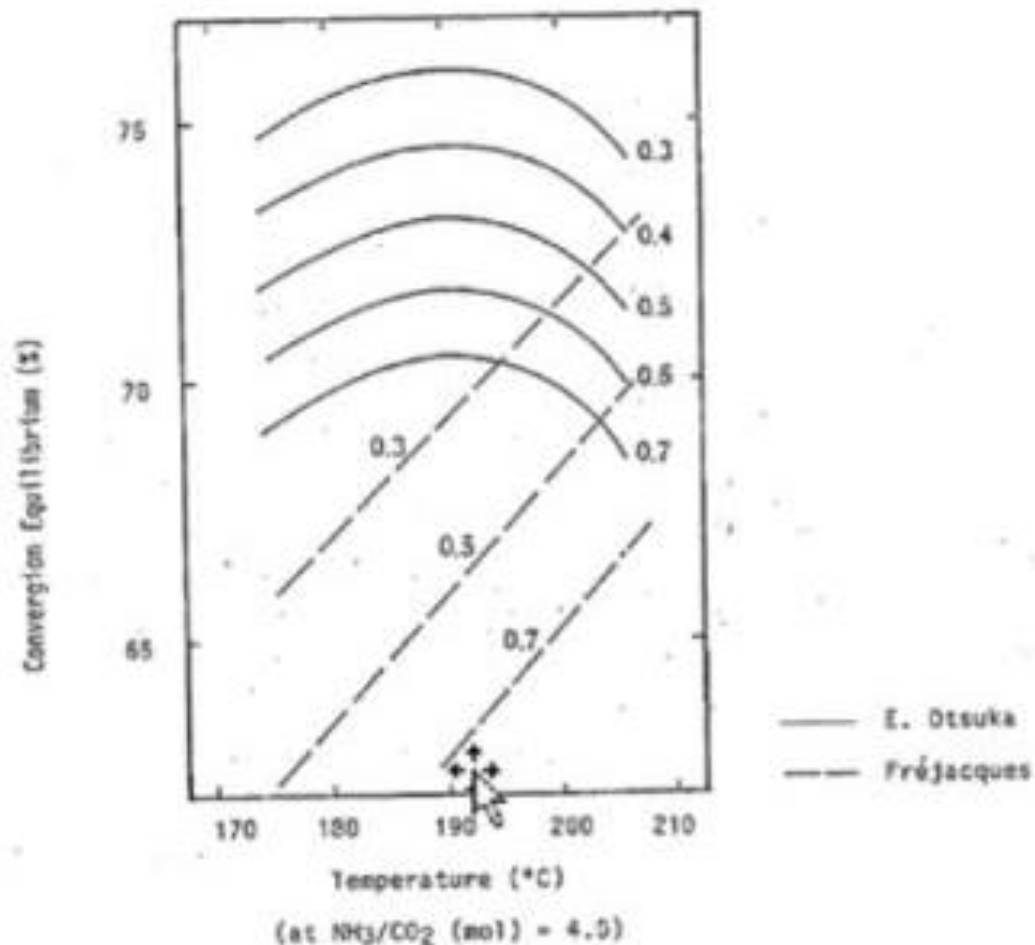


- Bahan baku diperoleh dari pabrik ammonia
- Fase cair : keseluruhan komponen
- Fase gas : ammonia, karbondioksida dan air

- Faktor yang mempengaruhi reaksi :
  1. Temperature
  2. Tekanan
  3. Komposisi
  4. Waktu tinggal

# Faktor – faktor yang mempengaruhi reaksi

## a. Temperatur



## b. Excess Ammonia

Excess ammonia (%)	150	160	180	200	220
$\text{CO}_2$ conversion (%)	72.2	74.3	77.7	80.5	82.6

### Note:

Semakin tinggi excess ammonia konversi semakin tinggi namun beban di Seksi Recovery akan bertambah.

## c. Efek air ( $\text{H}_2\text{O}$ ) -

$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ (mol ratio)	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
$\text{CO}_2$ conversion (%)	79.5	76	73	71	67.5

### Note:

Semakin tinggi kandungan  $\text{H}_2\text{O}$  konversi semakin rendah, namun apabila kandungan air terlalu rendah akan terjadi solidifikasi.

Proses produksi urea :

1. One Through
2. Konvensional
3. Stripping proses

#### 1. Proses One Through

Tidak ada unit resirkulasi, sehingga sisa reaktan yang tidak terkonversi (ammonia dan karbondioksida) tidak dikembalikan dalam sintesa urea. Ammonium dinetralkan untuk membentuk garam ammonium ( dinetralkan dengan asam nitrat sehingga terbentuk ammonium nitrat)

**Keuntungan** : menghasilkan produk samping ammonium nitrat, proses sederhana, tidak memerlukan banyak alat proses.

**Kerugian** : membutuhkan banyak bahan baku



## 2. Proses Konvensional

Gas karbondioksida, cairan ammonia dan karbamat direcycle lalu dimasukkan dalam reaktor, konversi 60% ( $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ , 4-5:1). Proses dengan 2 tingkatan dekomposisi dan kondensasi dengan 2 loop recycle.

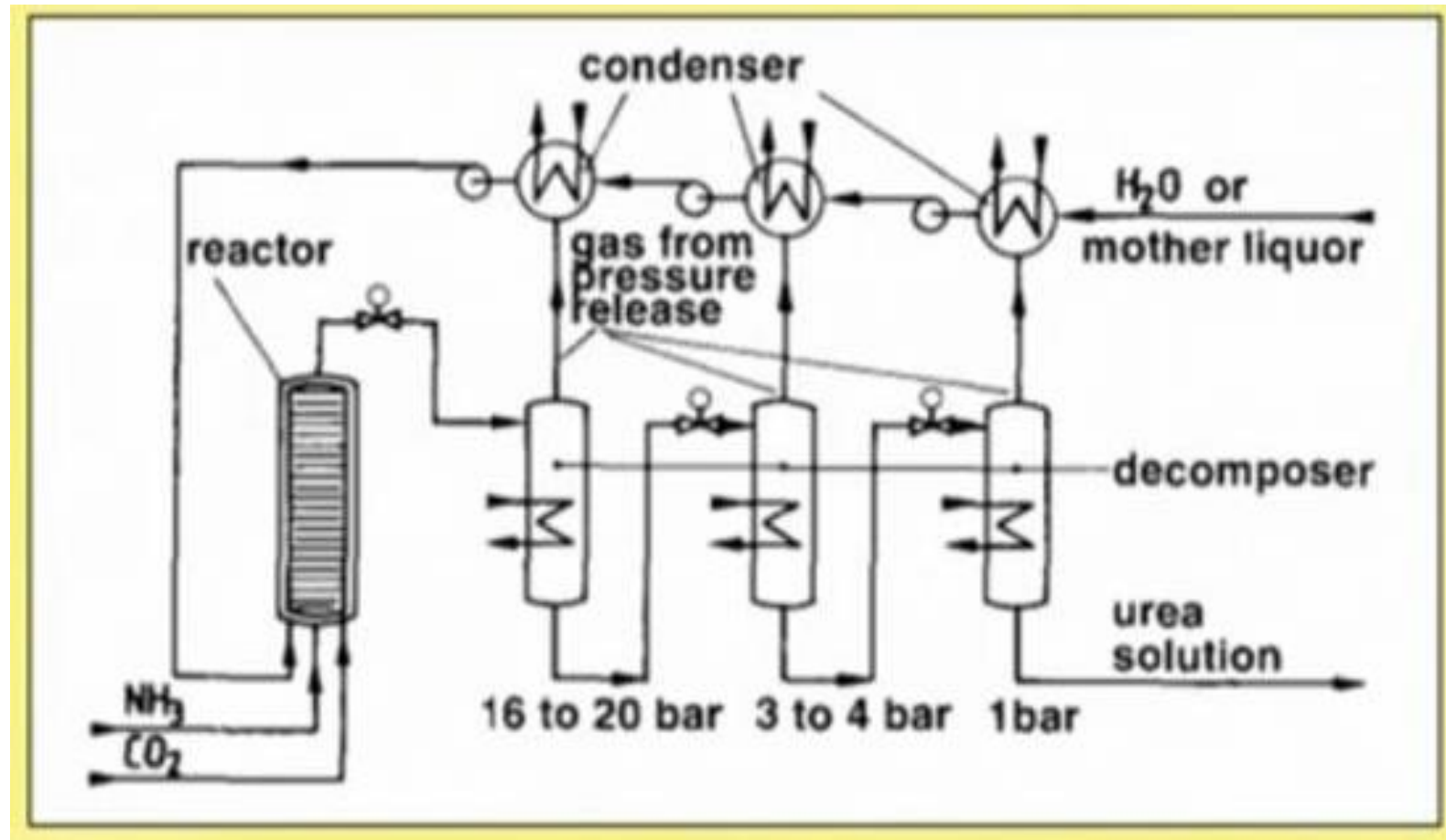
**Keuntungan** : system recovery panas yg bagus

**Kerugian** : air yang ikut dalam reycle menurunkan konversi urea, alat banyak dengan 2 tingkat resirkulasi

## 3. Proses stripping

Dikembangkan : proses Snamprogetti  $\text{NH}_3$  and self stripping, proses stamicarbon  $\text{CO}_2$ , ACES (Advance process for cost and energy saving) process, Proses Isobaric Double-recycle

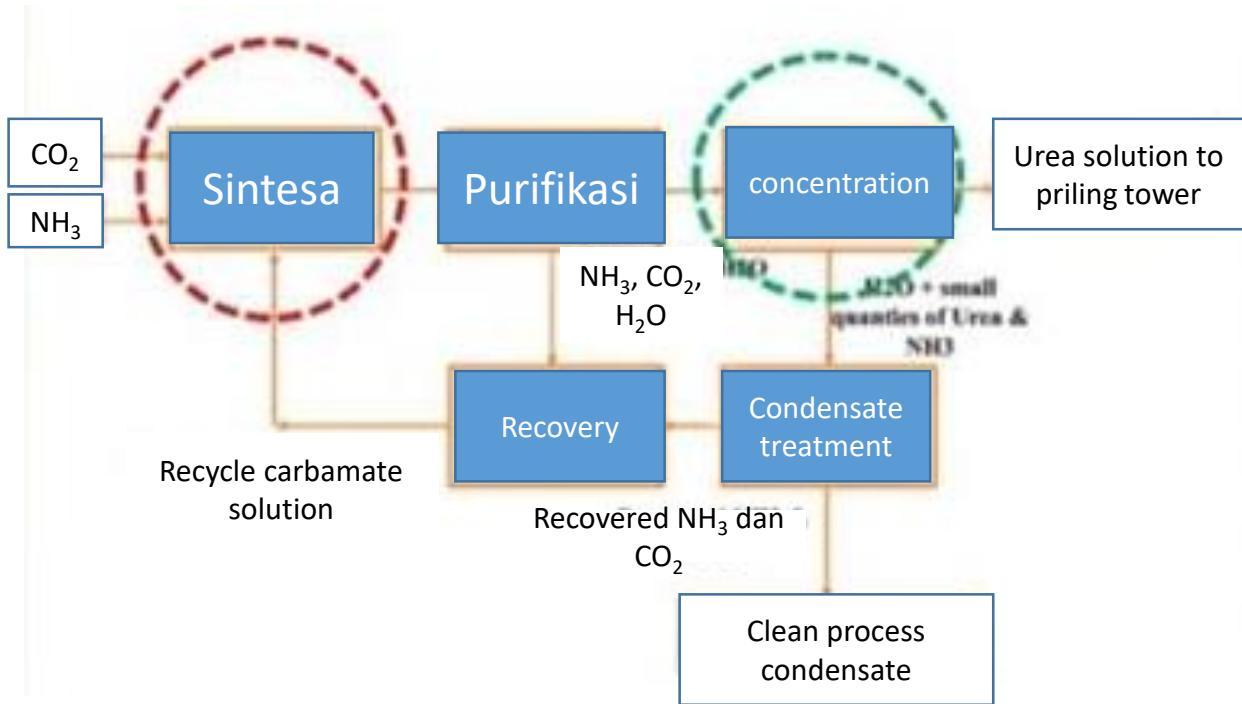
# Proses sintesis Urea



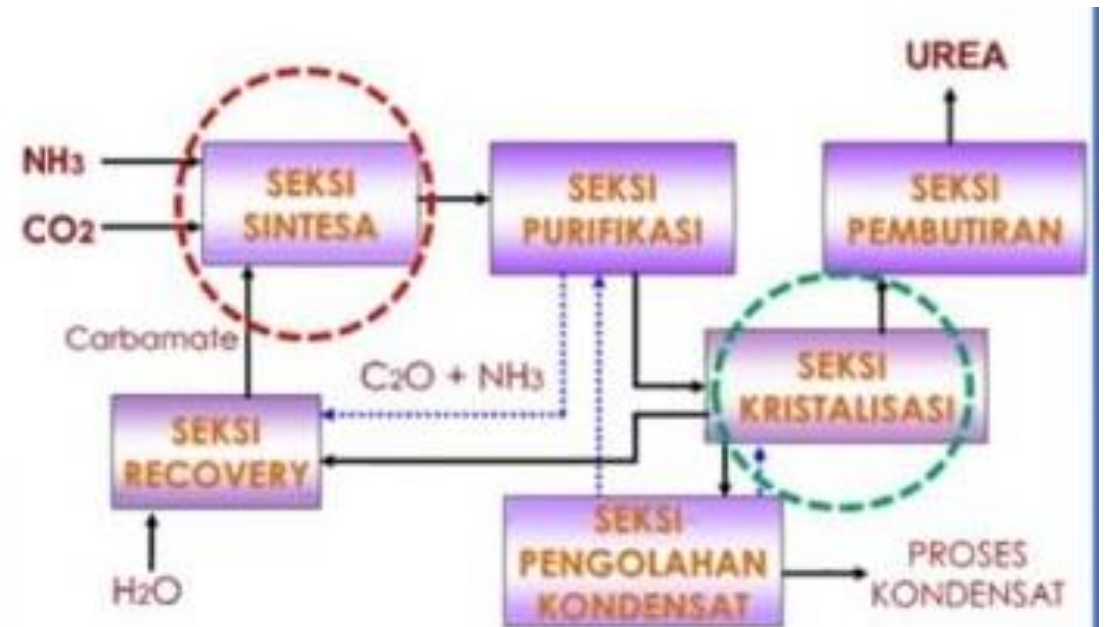


# Proses produksi Urea

## Aces 21



## Aces



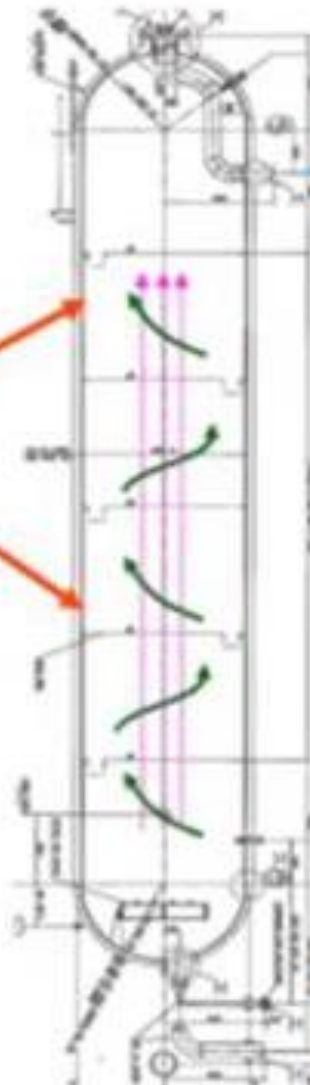
# Seksi sintesa

## Sintesa urea (proses Aces 21 – PUSRI)



# REAKTOR

BAFFLE PLATES  
#1 - #5



SYNTHESIS  
SOLUTION OUT  
to Stripper

## 1. Function :

(1) Carbamate Formation



(2) Dehydration of Carbamate to Form Urea



## 2. Normal Operating Variables:

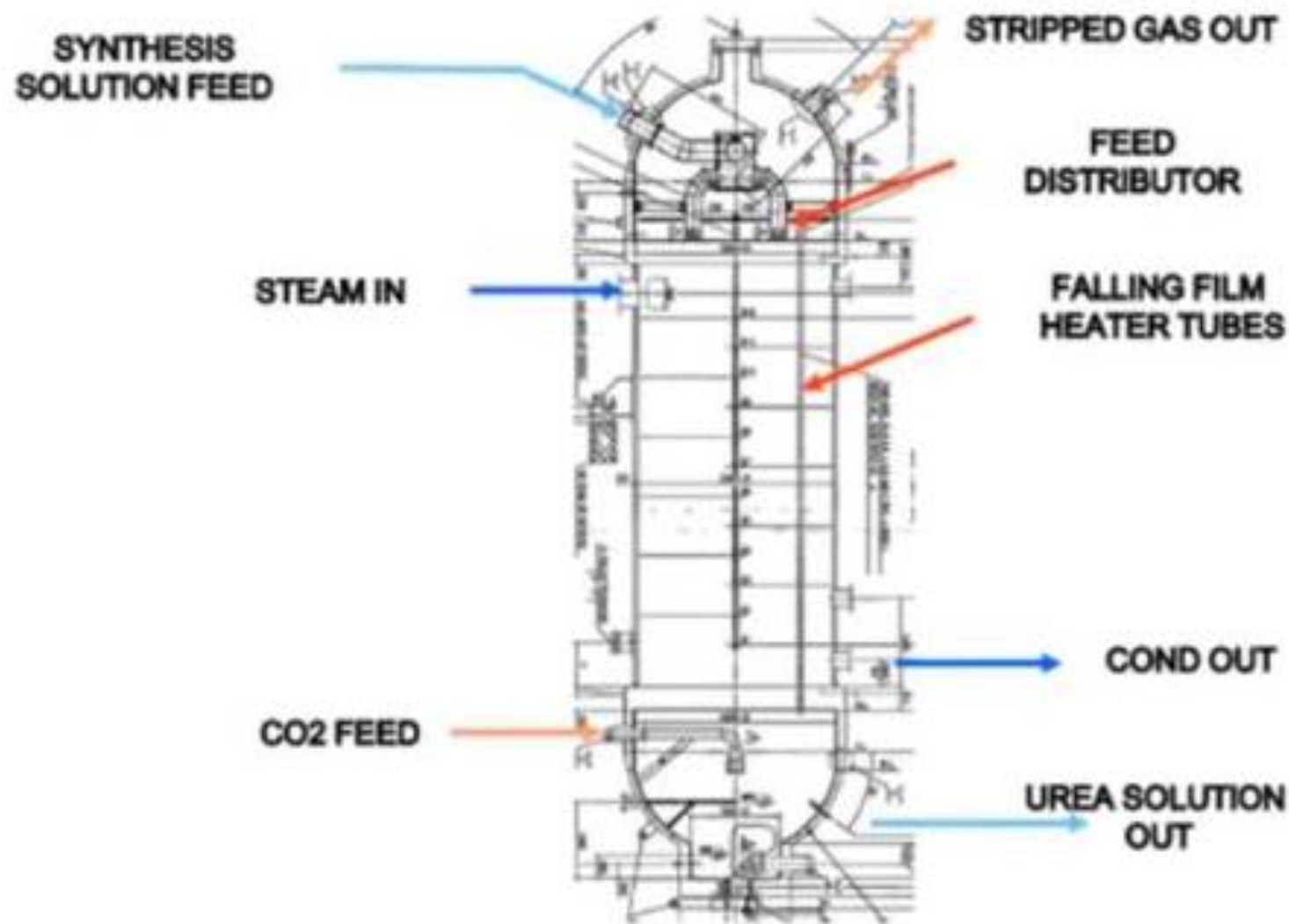
Pressure 155 KG

Temperature 182 °C (at top)

NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> 3.7

H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> 0.58 (depending on recovery section)

# STRIPPER



## 1. Function :

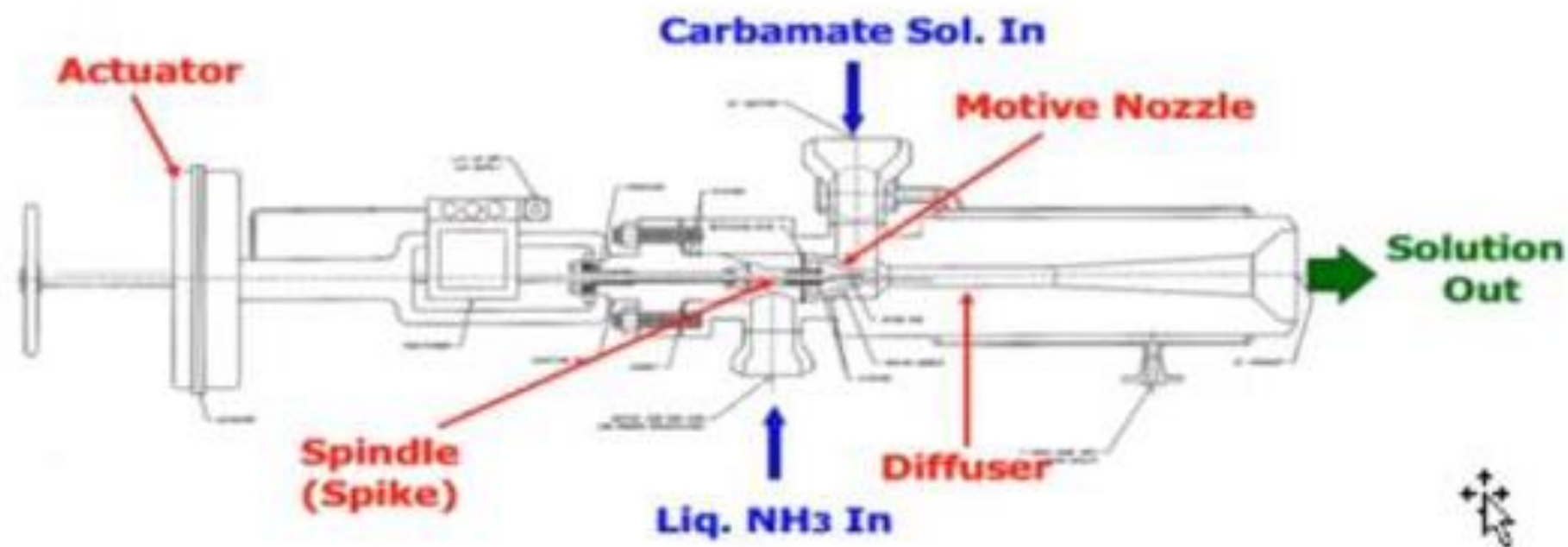
- (1) Carbamate Decomposition  
 $\text{NH}_2\text{COONH}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$
- (2) Excess Ammonia Separation

## 2. Normal Operating Variables:

Pressure	15 KG
Temperature	171°C (Bottom)
Bottom Level	40 – 50%
Steam Press.	20 KG (depending on load)
Residual NH3	12 – 13 wt%



# EJECTOR



**1. Function :**

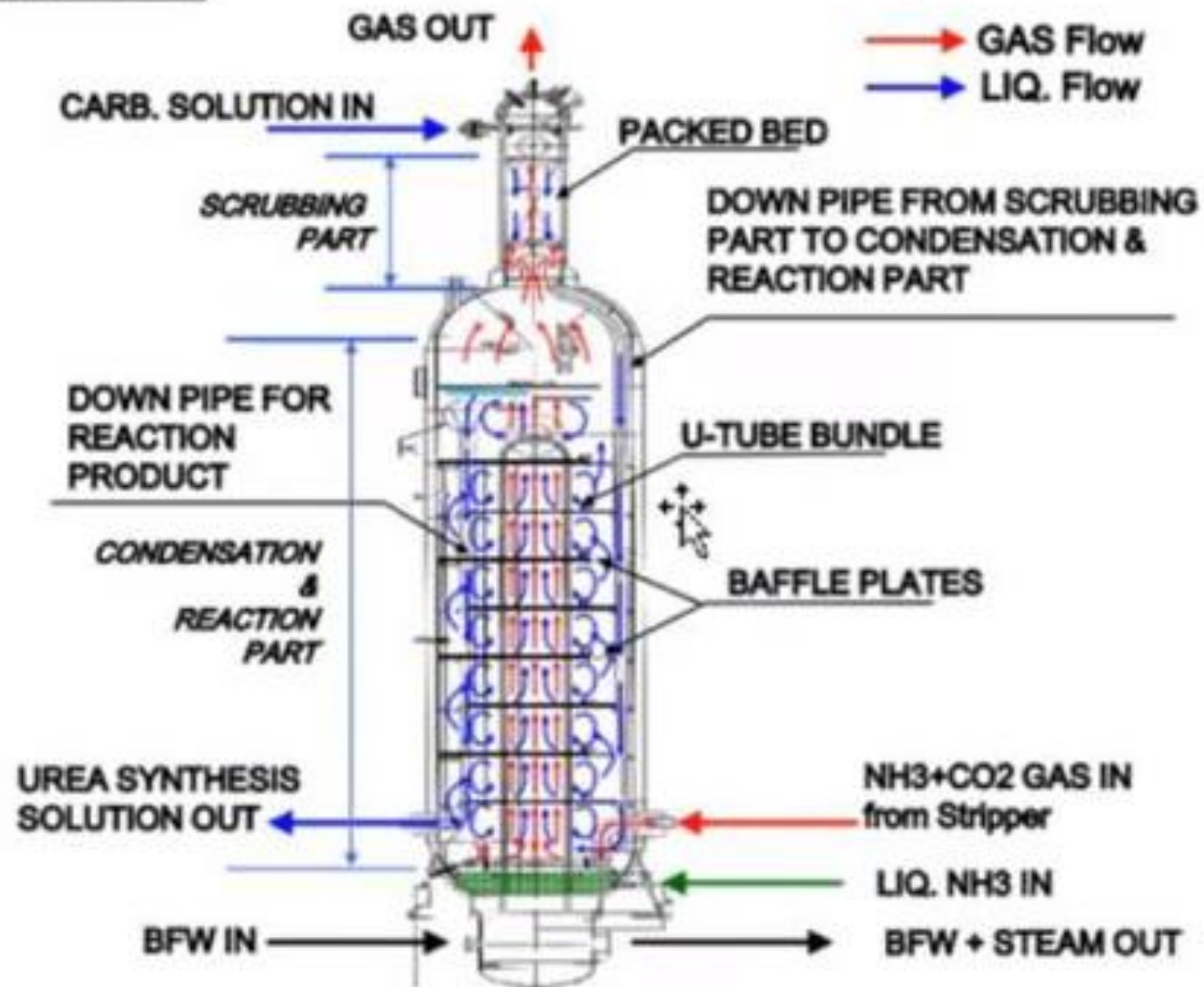
Provision of Pressure to Drive Synthesis Loop

**2. Normal Operating Variables:**

Motive Pressure 195 KG

Process Pressure 155 → 157 KG

# VSCC



## 1. Function :

(1) Carbamate Formation



(2) Dehydration of Carbamate to Form Urea



(3) LP Steam Generation

## 2. Normal Operating Variables:

Pressure 155 KG

Temperature 180 °C (at top)

Level 40 - 60%

NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> 2.9 - 3.0

LP Steam Press. 5 KG (depending on load)

## *Seksi purifikasi*

- Proses pemisahan larutan urea dari ammonium carbamate,  $\text{NH}_3$  dan air dengan pemanfaatan panas karena penurunan tekanan.

Reaksi dekomposisi ammonium carbamate



Dekomposisi dilakukan pada  $T = 120\text{-}160^\circ\text{C}$ .

Selama dekomposisi, perlu diperhatikan terjadinya hidrolisa urea menjadi  $\text{NH}_3$  dan  $\text{CO}_2$  yang mengurangi produk urea. Hidrolisa semakin aktif pada suhu tinggi, tekanan rendah dan waktu tinggal lama.

**Reaksi Hidrolisa:**



# Peralatan di seksi purifikasi

## High Pressure Decomposer (HPD) DA-201

### Fungsi :

Menguraikan ammonium karbamat menjadi gas  $\text{NH}_3$  dan  $\text{CO}_2$  dan melepaskan kelebihan  $\text{NH}_3$  dengan cara penurunan tekanan dari 165  $\text{kg/cm}^2\text{G}$  menjadi 17  $\text{kg/cm}^2\text{G}$  melalui pemanasan menggunakan **steam condensate**.

### Kondisi Operasi DA-201

Tekanan = 17  $\text{kg/cm}^2$

Temperatur = 158°C



## Low Pressure Decomposer (LPD) DA-202

### Fungsi :

Menguapkan ekses (kelebihan)  $\text{NH}_3$  dan menguraikan ammonium karbamat menjadi gas  $\text{NH}_3$  dan  $\text{CO}_2$  dengan cara penurunan tekanan dari 17  $\text{kg/cm}^2\text{G}$  menjadi 2,3  $\text{kg/cm}^2\text{G}$  dan pemanasan **Falling Film Heater** dan gas dari proses Condensate Stripper & stripping gas  **$\text{CO}_2$**

### Kondisi Operasi DA-202

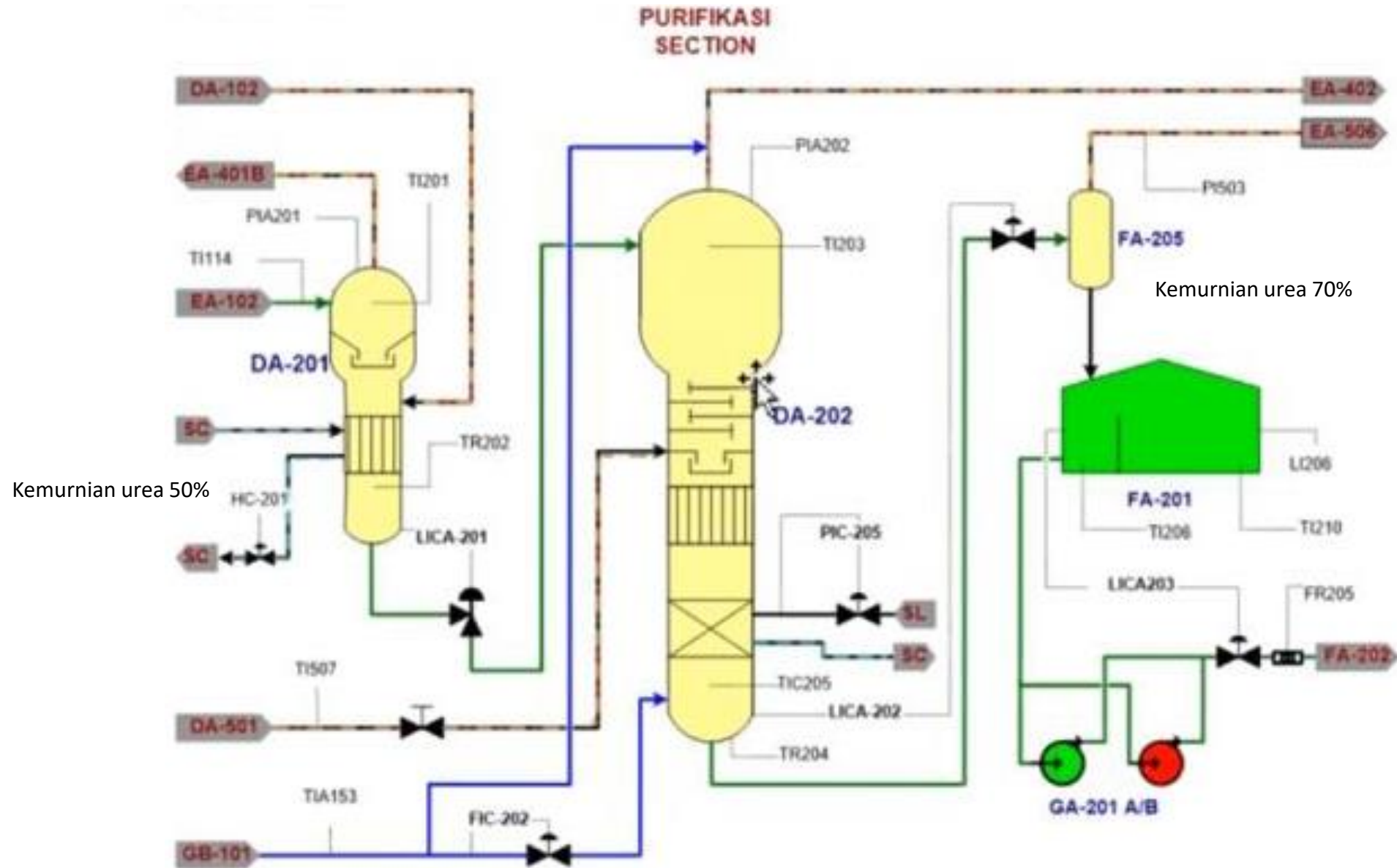
Tekanan = 2,3  $\text{kg/cm}^2$

Temperatur = 119°C





# Purifikasi (PUSRI)



# *Seksi concentration / pembutiran-kristalisasi*

- Proses pemisahan larutan urea dari ammonium carbamate,  $\text{NH}_3$  dan air dengan pemanfaatan panas karena penurunan tekanan.

Reaksi dekomposisi ammonium carbamate



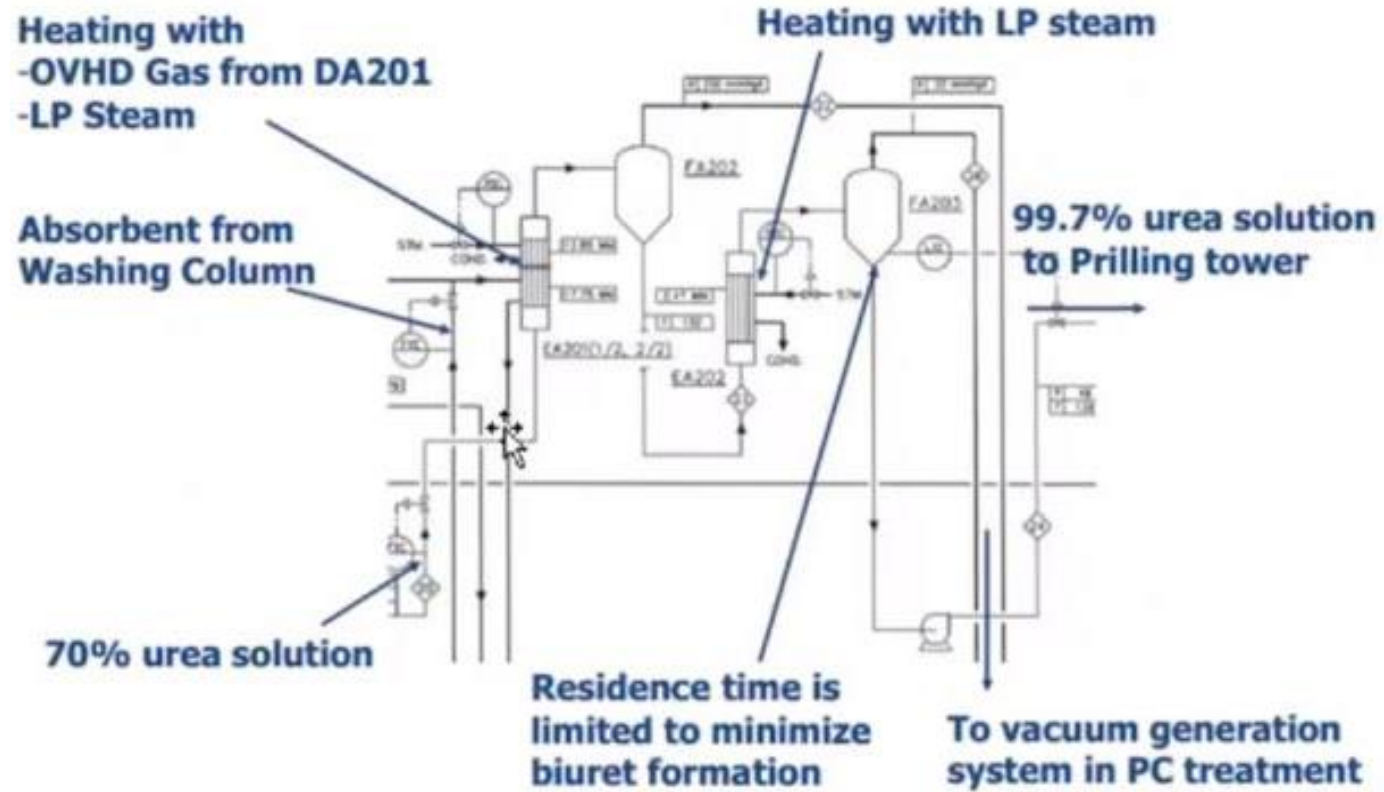
Dekomposisi dilakukan pada  $T = 120\text{-}160^\circ\text{C}$ .

Selama dekomposisi, perlu diperhatikan terjadinya hidrolisa urea menjadi  $\text{NH}_3$  dan  $\text{CO}_2$  yang mengurangi produk urea. Hidrolisa semakin aktif pada suhu tinggi, tekanan rendah dan waktu tinggal lama.

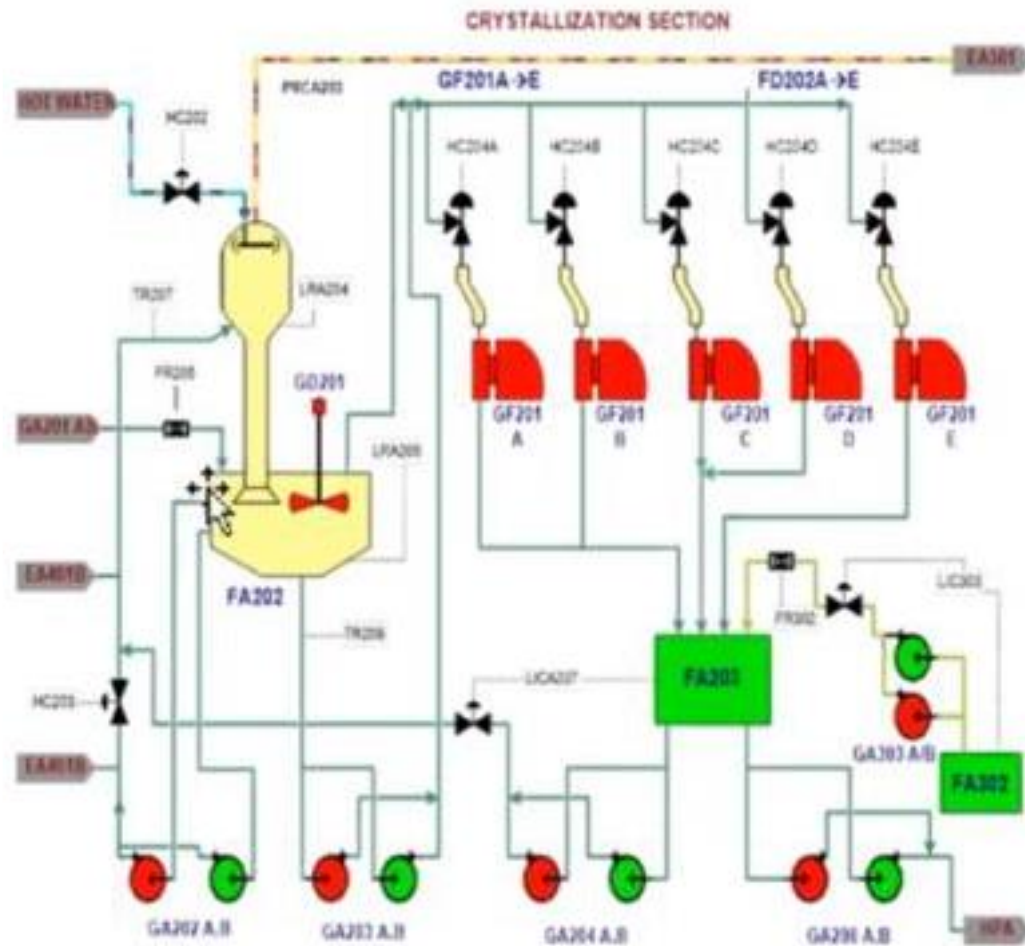
**Reaksi Hidrolisa:**



# Konsentrasi

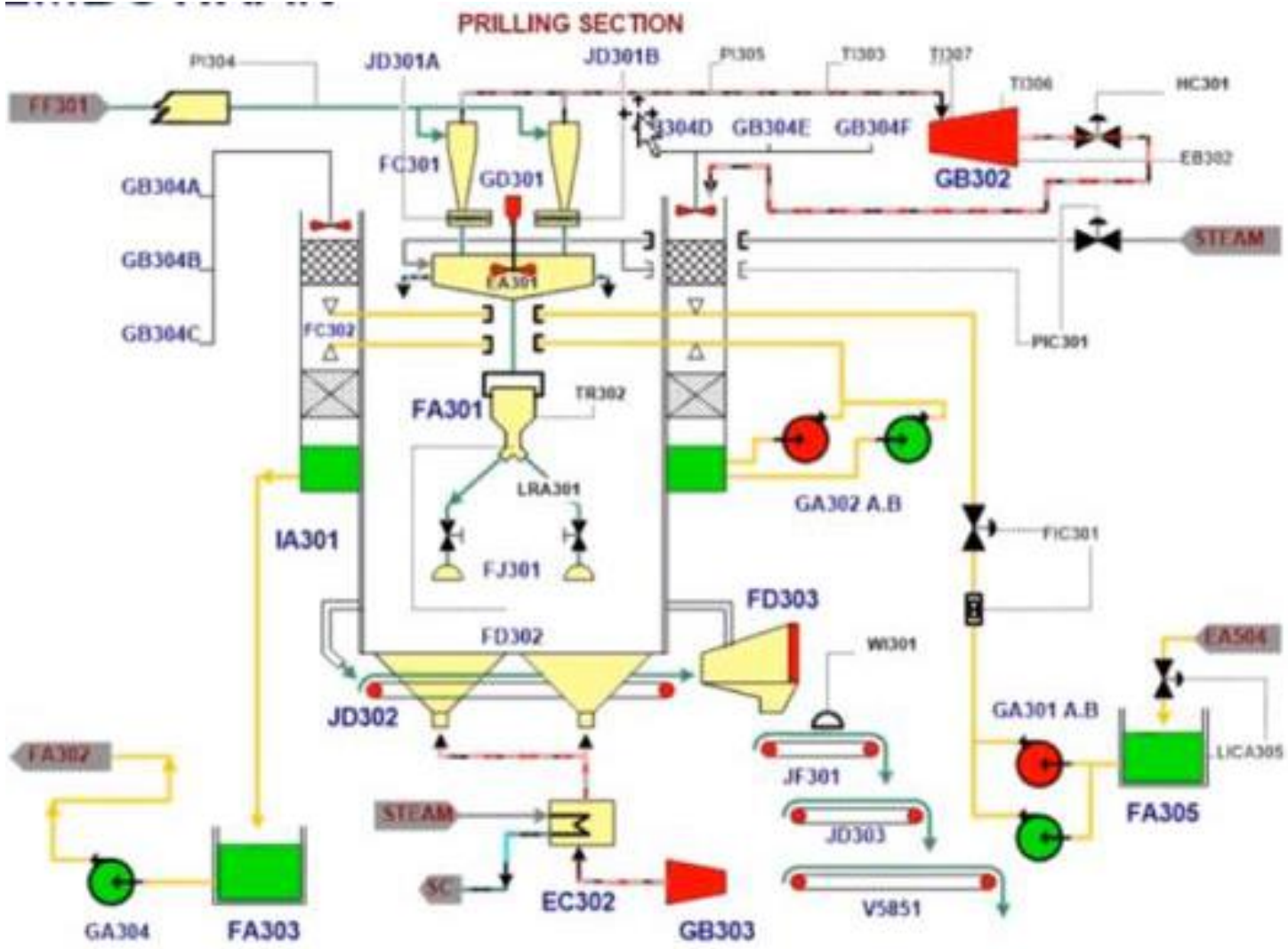


# Kristalisasi



Urea dari Urea Solution Tank yang sudah bebas kandungan karbamat dikristalkan pada kondisi vacuum oleh Crystallizer. Kristal urea yang terjadi dipisahkan dari larutan induk (mother liquor) di Centrifuge. Kemudian kristal urea dikeringkan dan dihembuskan oleh udara panas ke Melter (dibuat leleh) yang selanjutnya di prill-kan di Prilling Tower sambil didinginkan dengan udara kering.

# Pembutiran





# PERALATAN UTAMA SEKSI PEMBUTIRAN

## ① FLUIDIZING DRYER (FF-301)

Berfungsi sebagai tempat mengeringkan kristal urea dengan bantuan udara panas sampai kandungan air < 0,2% dan mengalirkan kristal urea tersebut menuju cyclone. Udara panas dijaga pada temperatur 120° C dan tidak boleh melebihi 130° C (titik leleh urea dalah 132,7° C).



## ① CYCLONE (FC-301) dan DUST CHAMBER (FC-302)

Berfungsi menarik dan memisahkan kristal urea dari debu urea dengan bantuan ID Fan for Dryer GB-302. Debu urea selanjutnya diserap air di Dust Chamber. Konsentrasi dust chamber dijaga kira-kira 20% berat dengan mengatur jumlah air yang masuk sebagai make up.

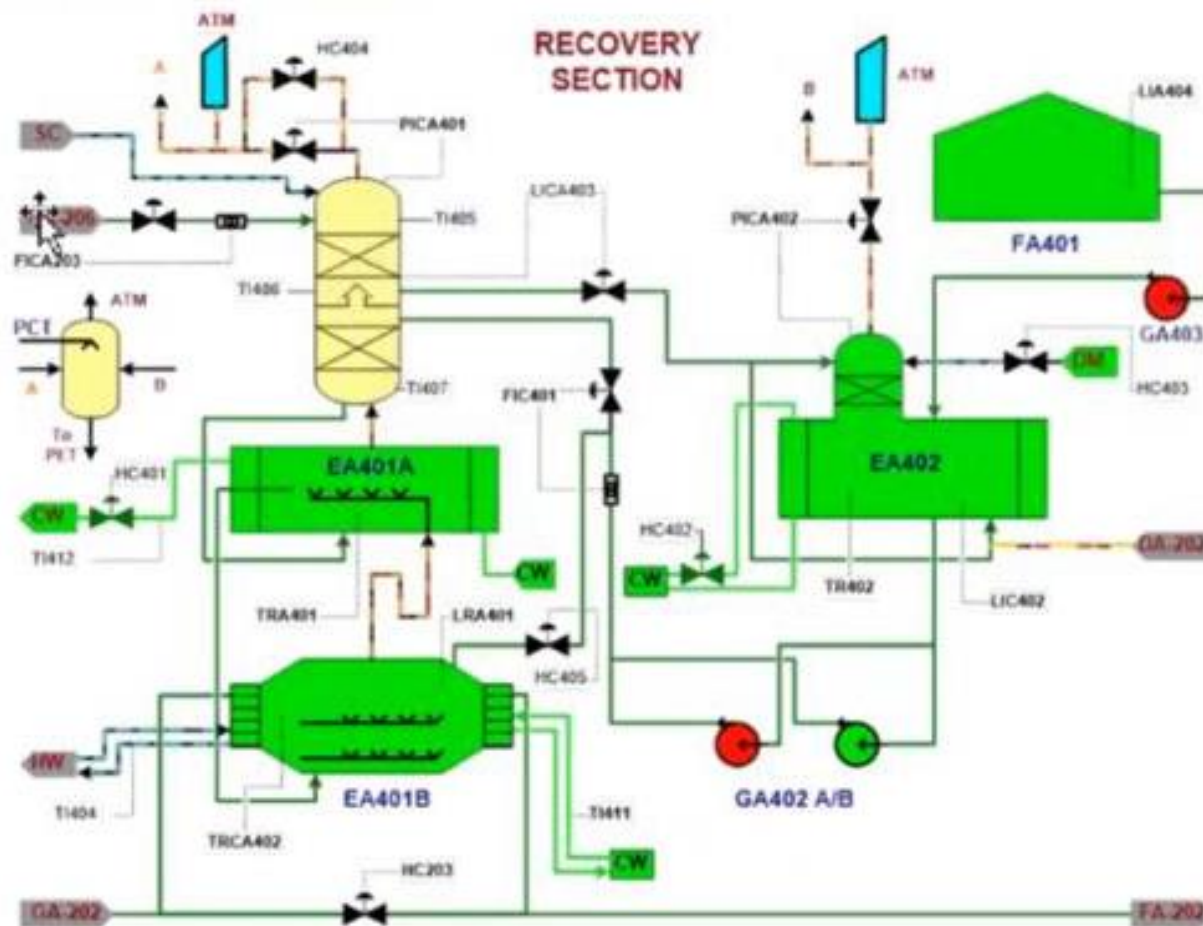
## ① MELTER (EA-301)

Berfungsi melelehkan kristal urea dengan menggunakan steam bertekanan 5,7 kg/cm<sup>2</sup> sebagai pemanas. Temperatur pemanas harus dijaga antara 136-138°C (lebih tinggi dari titik leleh urea).

## ① PRILLING TOWER (IA-301)

Berfungsi sebagai tempat membutirkan urea dari melter dengan bantuan Distributor FJ-301 dan udara panas sebagai pendingin butiran urea. Urea prill dikumpulkan di Fluidizing Cooler FD-302 dan overflow ke Trommel FD-303. Produk urea dikirim ke Bulk Storage dengan Belt Conveyor.

# Seksi recovery



Seksi Recovery berfungsi untuk menyerap sisa gas  $\text{CO}_2$  dan  $\text{NH}_3$  yang keluar dari Seksi Dekomposisi dengan menggunakan air dan larutan urea di dalam Absorber untuk kemudian di daur ulang ke Reaktor Urea. Inert gas di vent ke atmosfer setelah melalui Washing Column.

Peralatan Utama:

- HPA B
- HPA A
- Washing Column
- LPA



## PERALATAN UTAMA SEKSI RECOVERY

### High Pressure Absorber B

Berfungsi menyerap 75% gas dari HPD dengan larutan karbamat. Panas pembentukan karbamat 44% diambil larutan dari Crystalizer, sebanyak 14% diserap HW dan sisanya 42% diserap CW.

HPA-B dilengkapi dengan **sparger** yang berfungsi sebagai distributor gas agar gas tersebut kontak (bubling) dengan penyerap.

$T = 108^{\circ}\text{C}$  □  $P = 16,2 \text{ kg/cm}^2$

Konsentrasi larutan outlet HPA-B mengandung 30-35%  $\text{CO}_2$ .

### High Pressure Absorber A

Berfungsi menyerap sisa gas yang tidak terserap di HPA-B atau 23% dari total gas dari HPD. Sebagai penyerap digunakan larutan karbamat dari Washing Column (DA-401). Panas pembentukan biuret diserap oleh CW.

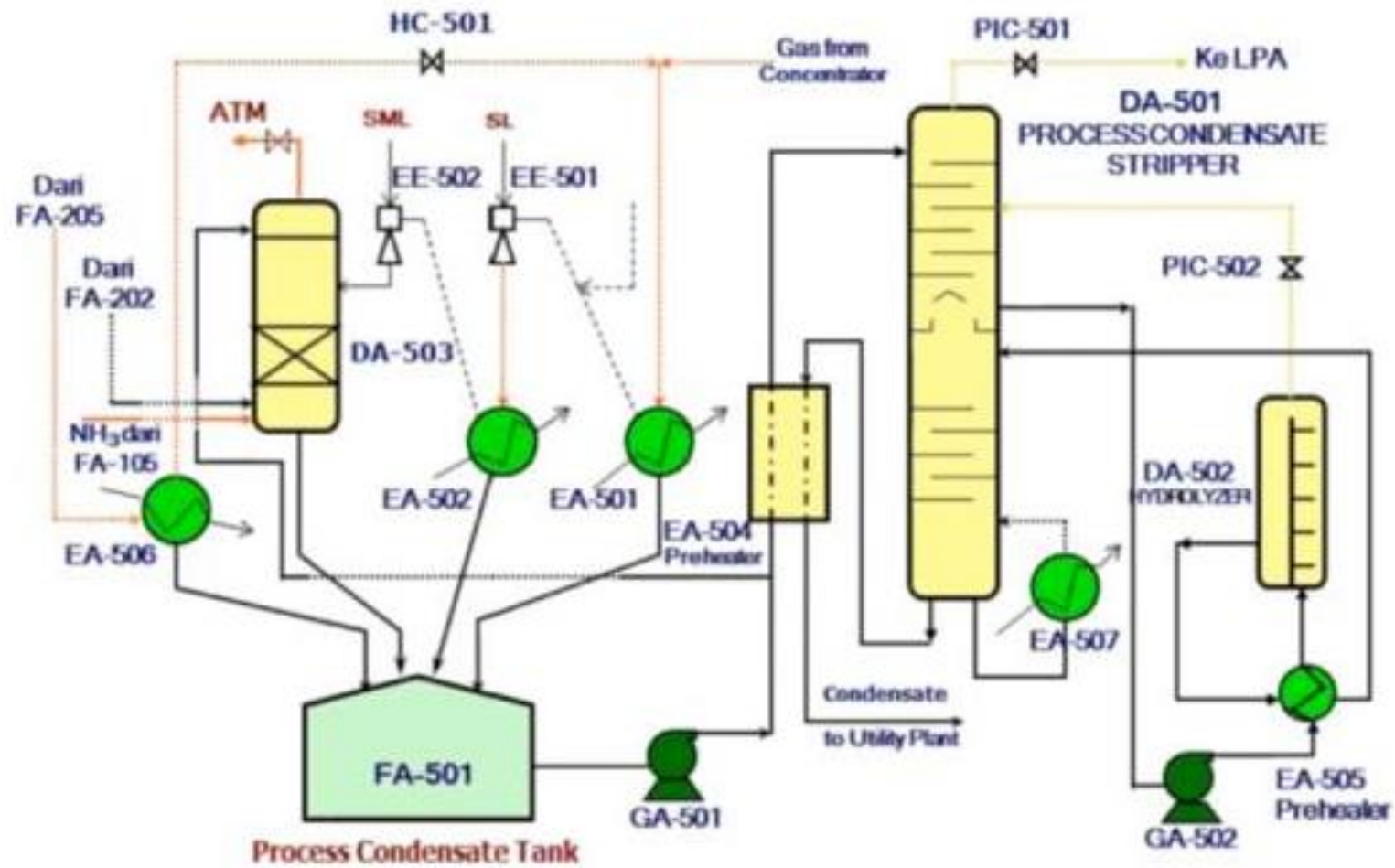
HPA-A juga dilengkapi dengan **sparger** yang berfungsi sebagai distributor gas agar gas tersebut kontak (bubling) dengan penyerap.

### Low Pressure Absorber

Gas  $\text{CO}_2$  dan  $\text{NH}_3$  dari bagian atas LPD masuk ke LPA dan diserap oleh larutan dari bagian atas Washing Column DA-401. Larutan yang masuk ke absorber adalah larutan campuran yang terdiri dari karbamat, amoniak dan air.



# Seksi condensate treatment



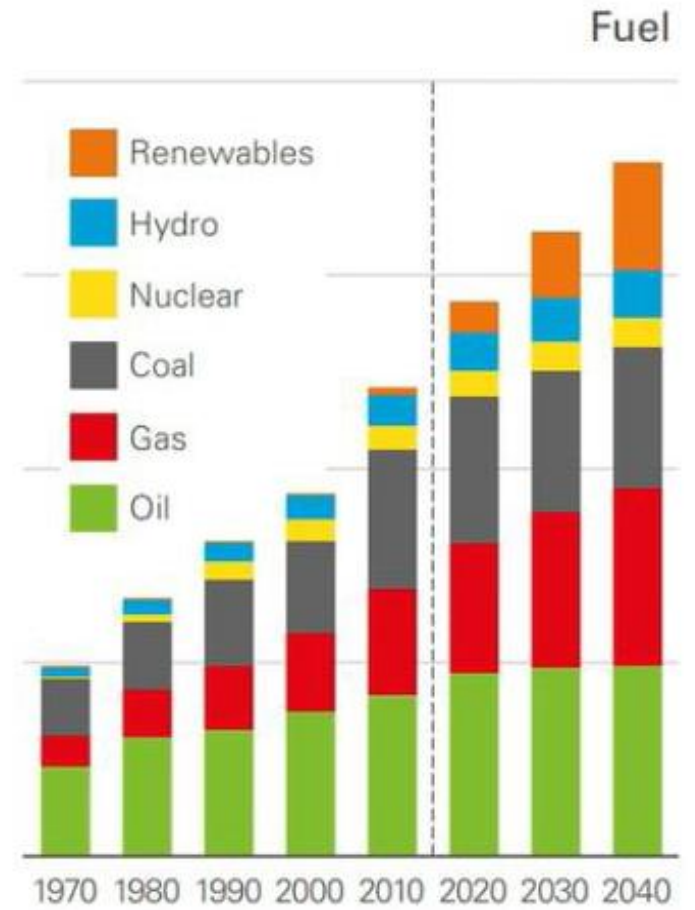
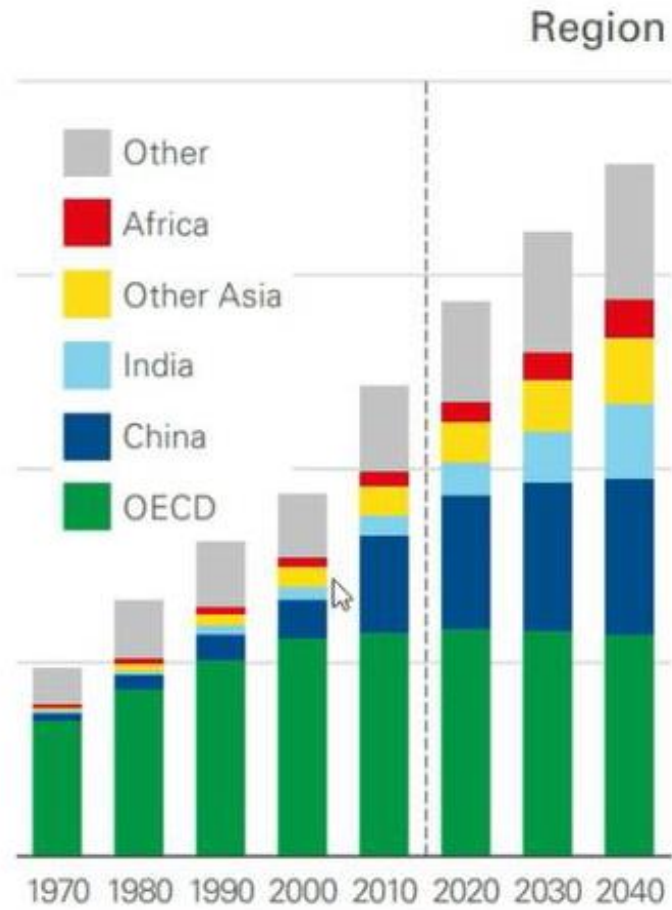
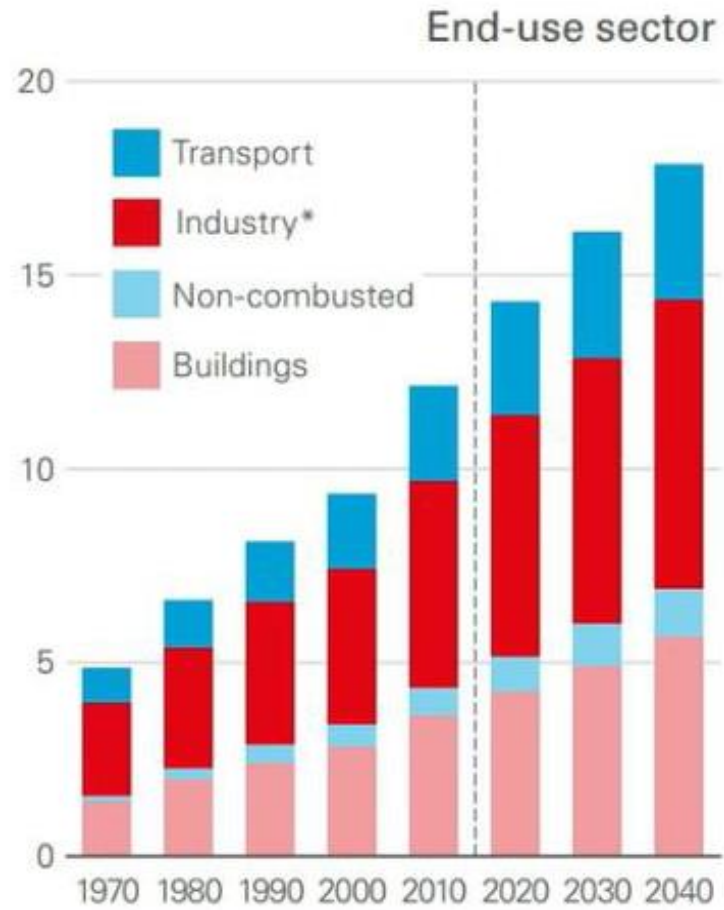


# PROSES INDUSTRI KIMIA

## “Minyak dan Gas Bumi”

*Oleh : Indah Prihatiningtyas D.S*

# Energi

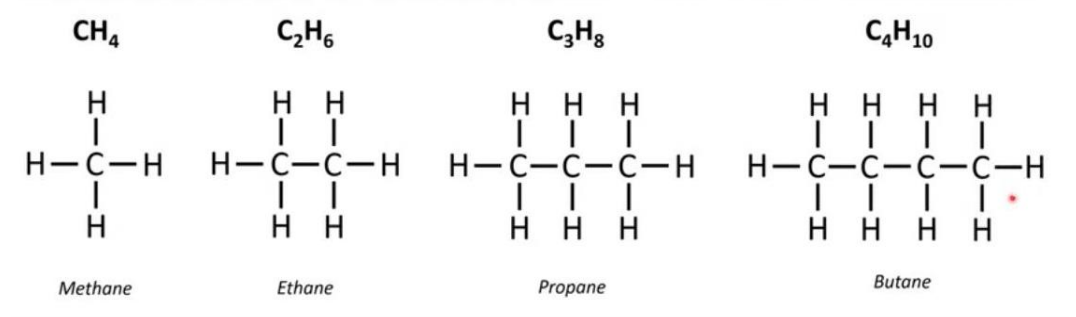
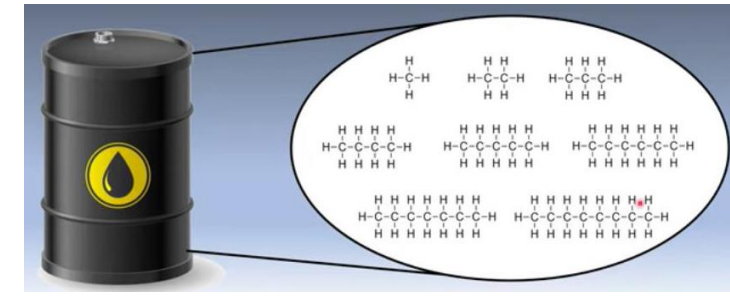


Sumber: BP Energy Outlook 2019

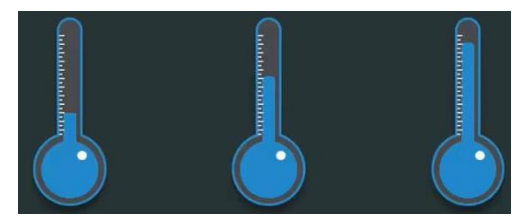


# A. Minyak Bumi

- Minyak Bumi atau Crude oil adalah merupakan campuran yang kompleks dari senyawa *Hydrocarbon* dan sebagian kecil unsur lain seperti : Oksigen (O), Nitrogen (N), Sulfur (S) dan beberapa metal antara lain : Fe, Na, Va yang susunannya sebagai senyawa ikutan / impurities.
- Apa itu *Hydrocarbon*?



- Setiap senyawa di minyak bumi memiliki titik didih masing masing. Semakin banyak molekul hydrocarbon maka semakin tinggi titik didihnya.



- Bagaimana proses terbentuknya minyak bumi ?

## Decomposisi mahluk hidup



## Komposisi minyak bumi ?

Komposisi	Persen (%)
Carbon (C)	84-87
Hidrogen (H)	11-14
Surfur (S)	0-3
Oksigen (O)	0-2
Nitrogen	0-1





Klasifikasi minyak bumi antara lain :

- a. Berdasarkan Basisnya.
- b. Berdasarkan UOP
- c. Berdasarkan Komposisi Hydrocarbon (HC).
- d. Berdasarkan SG
- e. Berdasarkan Kadar Sulphur.

A. Berdasarkan basisnya

Dasar ini dilihat pada residu yang tertinggal dari distilasi Non Destructive.

1) Minyak bumi basis Parafin (Parafine Base)

Penyusun utamanya senyawa parafine wax dan sedikit mengandung asphaltic.

Sebagian besar terdiri dari parafin hidro carbon dan biasanya memberikan hasil yang bagus untuk pembuatan wax dan distilate pelumas.

2) Minyak bumi basis Asphalt (Asphalt Base).

Mengandung sejumlah besar asphaltic dan sedikit parafine wax.

Hidrocarbon ini sebagian besar terdiri dari Naphthene dan sedikit mengandung Parafine hidrocarbon.

3) Minyak bumi basis campuran (Intermediate Base /Mix Base).

Minyak bumi ini disusun oleh parafine wax dan asphalt dalam jumlah besar bersama dengan senyawa aromatic, jadi penyusunnya campuran yang seimbang.

### Ciri-ciri Parafine Base dan Asphalt Base Crude

Karakteristik	Parafine Base	Asphalt Base
SG	Rendah	Tinggi
Hasil Gasoline	Tinggi	Rendah
ON Gasoline	Rendah	Tinggi
Bau Gasoline	Sweet or Sour	Aromatic sour
Kadar Sulphur pd fraksi	Rendah	Tinggi
Titik asap Kerosine	Tinggi	Rendah
Angka Cetane Solar	Tinggi	Rendah
Titik tuang Solar	Tinggi	Rendah
Kuantitas pelumas	Tinggi	Rendah
Index Viscositas pelumas	Tinggi	Rendah



## B. Klasifikasi Berdasarkan UOP.

Klasifikasi ini adalah hubungan antara trayek titik didih dan ° API yang kemudian dinyatakan senyawa yang dominan dalam crude oil.

$$K_{uop} = \frac{T_b^{1/3}}{s}$$

Dimana :

T<sub>b</sub> = molal average Boilling Point

S = Specific Grafity 60°F

## C. Klasifikasi Berdasarkan Komposisi HC.

Komposisi hidrocarbon akan menentukan besarnya harga SG. Berdasarkan komposisi hidrocarbon oleh Lane and Garton (1934) dari US Bureau of Mines dibuat klasifikasi minyak bumi secara umum berdasarkan SG 60/60°F, klasifikasi ini dasarnya dari jenis fraksi (250 - 275°C) pada tekanan 1 atm dan fraksi (275 - 300°C) pada tekanan 400 mm Hg.

### Klasifikasi Berdasarkan Komposisi HC

N	Klasifikasi	Fraksi I (250 - 275°C)		Fraksi II (275 - 300°F)	
		SG 60/60	° API	SG 60/60	° API
1.	Parafine - Parafine	< 0,825	> 40	< 0,876	> 30
2.	Parafine - Intermediate	< 0,825	> 40	0,876 - 0,934	20 - 30
3.	Intermediate - Parafine	0,835 - 0,860	33 - 40	< 0,876	> 30
4.	Intermediate-		33 - 40		20 - 30
5.	Intermediate	0,825 - 0,860	33 - 40	0,876 - 0,934	20 <
6.	Intermediate - Naphthen		> 33		20 - 30
7.	Naphthen - Intermediate	0,825 - 0,860	> 33	> 0,934	> 20
8.	Naphthen - Naphthen	< 0,860	> 40	0,876 - 0,934	> 20

## D. Klasifikasi Berdasarkan Berat Jenis.

Berat jenis (SG) dan °API gravity dapat dipakai untuk menentukan klasifikasi minyak bumi :

**Klasifikasi Berdasarkan Berat Jenis**

Jenis	SG	°API Gravity
Ringan	$\leq 0,830$	$\geq 39,0$
Medium ringan	0,830 - 0,850	39 - 35
Medium berat	0,850 - 0,865	35 - 32,1
Berat	0,865 - 0,905	32,1 - 25,8
Sangat berat	$\geq 0,905$	$< 25,8$

## E. Klasifikasi Berdasarkan Kadar Sulphur.

Kandungan senyawa belerang dalam minyak bumi membawa pengaruh negatif dalam proses pengolahan. Berdasarkan kadar sulphur, minyak bumi diklasifikasikan sebagai berikut :

**Klasifikasi Berdasarkan Kadar Sulphur**

Jenis	Sulphur (S) % berat
Sweet	0,001 - 0,3
Sulphur rendah	0,3 - 1
Sulphur sedang	1 - 3
Sulphur tinggi	> 3

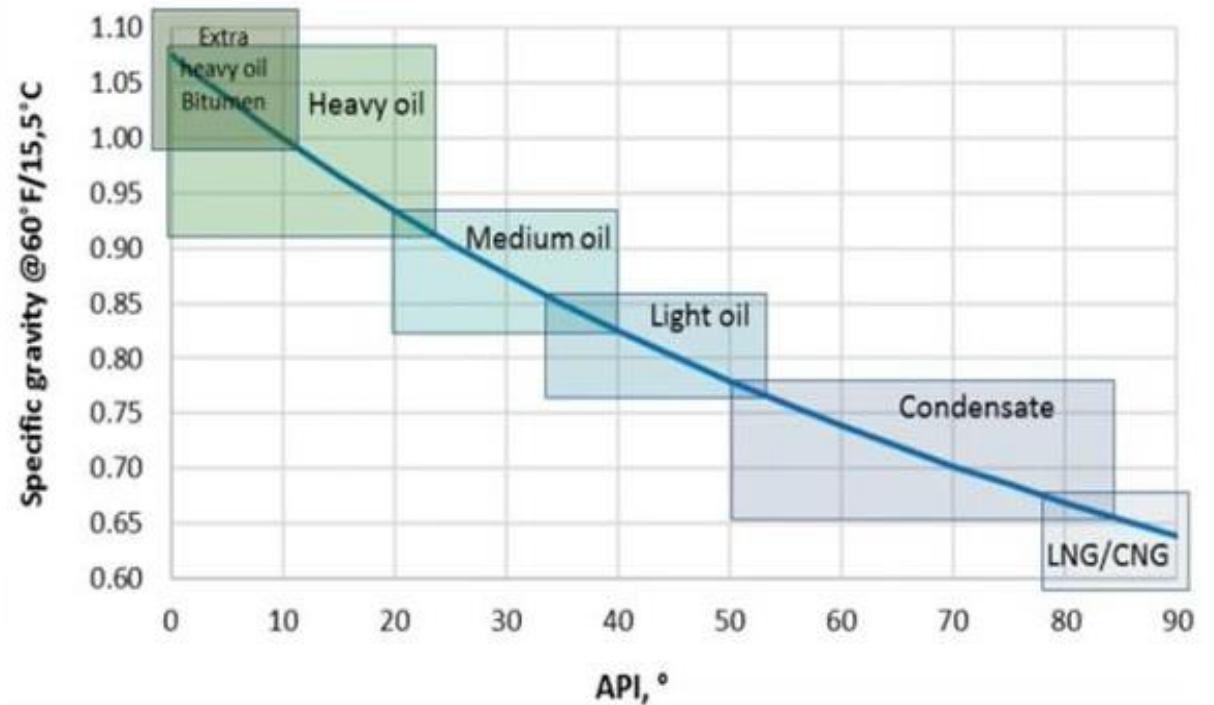
# Specific Gravity vs API

Biasanya, ukuran akademis untuk density dari sebuah cairan adalah specific gravity, yaitu massa cairan tersebut dibagi dengan massa air pada volume yang sama dengan cairan tersebut.

Akan tetapi, penggunaan secara industri lebih banyak menggunakan pendekatan the American Petroleum Institute (API) untuk ukuran densitas crude oil, yang dikenal dengan API Gravity. Ukurannya adalah degrees API.

API semakin rendah bila density senyawa yang diukur semakin tinggi, artinya semakin tinggi API gravity semakin banyak lighter components (senyawa ringan) yang dikandungnya.

API vs specific gravity



## CONTOH PERBANDINGAN

**NAPHTA**  
(lighter/komponen ringan)  
50 degrees API

**ASPHALT**  
(heavier/komponen berat)  
11 degrees API



# API vs Sulfur content vs \$

Biasanya, minyak bumi dari sumur minyak berbeda memiliki kualitas yang berbeda pula.

Karenanya, umumnya kualitas komoditas minyak bumi diidentikkan dengan asal geografis minyak. Sebagai contoh: West Texas Intermediate, Nigerian Bonny Light, North Sea – Brent, dst.

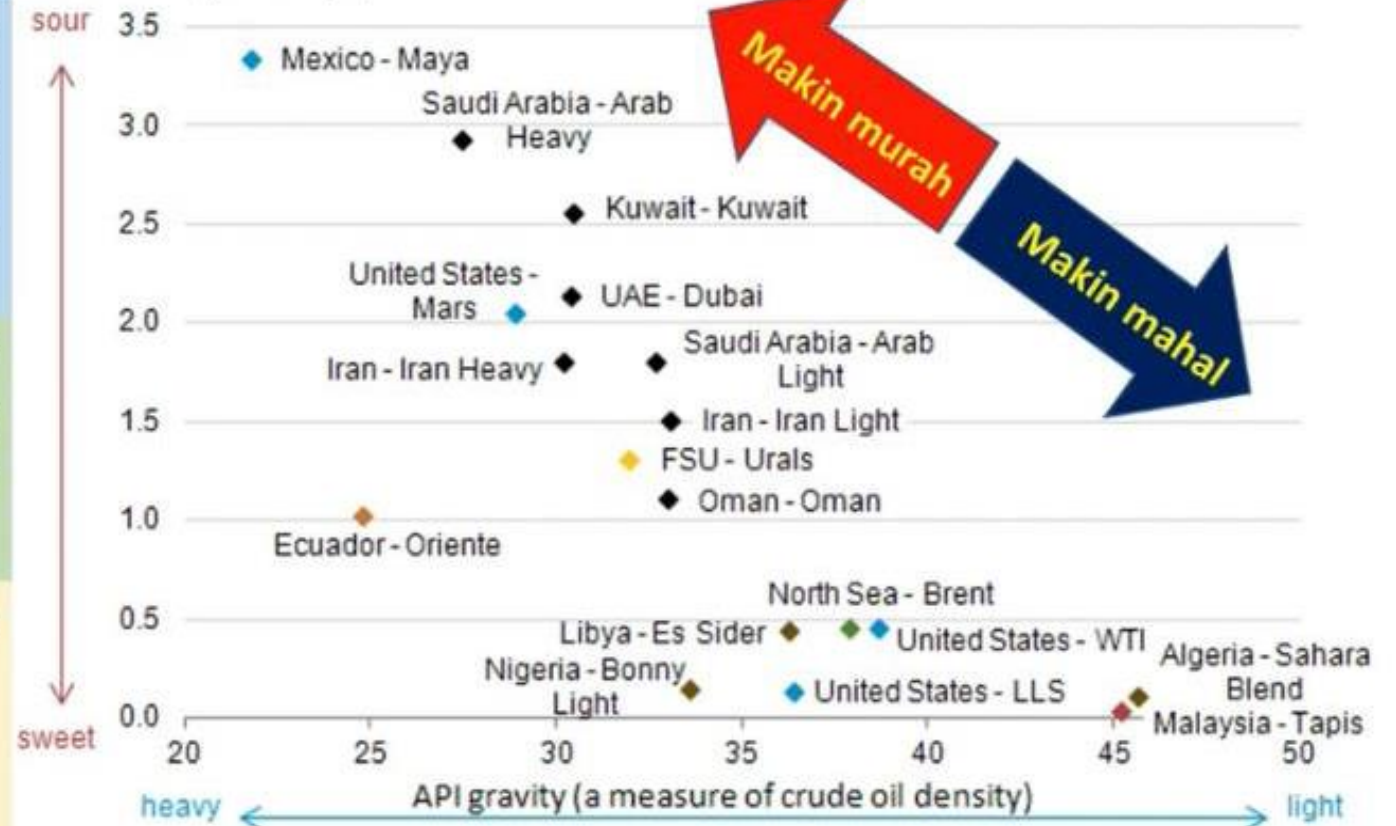
Nilai ekonomi minyak mentah ditentukan dari kadar belerang (sulfur content) dan degrees API, khas tiap-tiap minyak tersebut berdasar asal geografisnya.

Nilai ekonomis minyak mentah akan semakin tinggi jika:

- API density semakin tinggi
- Kandungan belerang semakin rendah

Gambar grafik perbandingan API vs kandungan belerang

Density and sulfur content of selected crude oils  
sulfur content (percentage)



## Secara umum, minyak bumi diklasifikasikan



### 1. Light Crude Oil

Crude oil yang memiliki density yang rendah.  
Memiliki density di bawah  $870 \text{ kg/m}^3$

### 2. Heavy Crude Oil

Crude oil yang memiliki density yang tinggi.  
Memiliki density diatas  $870 \text{ kg/m}^3$

### 3. Sour Crude Oil

Crude oil yang memiliki sulfur content yang tinggi.  
Memiliki sulfur content di atas 2.5 %.

### 4. Sweet Crude Oil

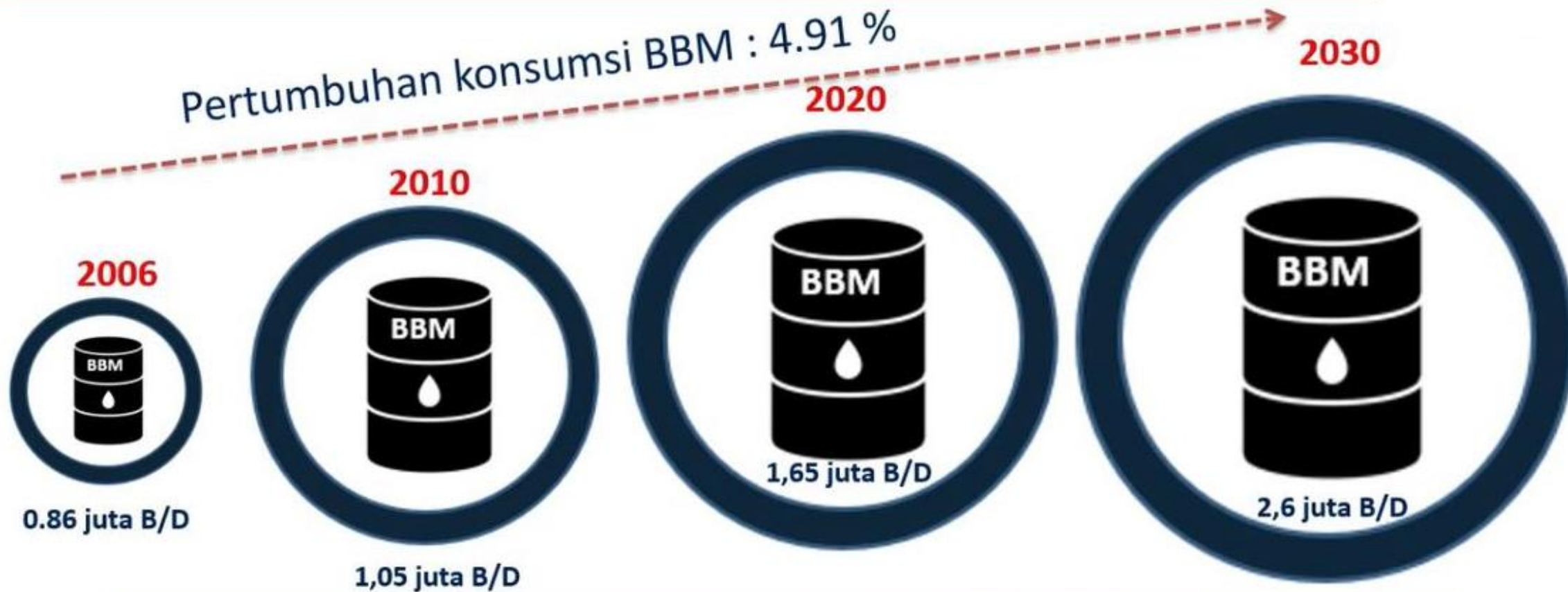
Crude oil yang memiliki sulfur content yang rendah.  
Memiliki sulfur content dibawah 2.5%

# Kilang Minyak Indonesia





# Konsumsi dan Supply Dalam Negeri



**PASOKAN KILANG INDONESIA: 0,7 – 0,75 juta B/D**  
**PERMINTAAN BBM BELUM TERPENUHI OLEH KILANG DALAM NEGERI**

*Szmer: Diadopsi dari Maizar Rahman, 2019*

# How to transport crude oil

## Crude oil :

- Light key :
  - Light Hydrocarbon
  - Impurities Gas
- Heavy key :
  - Sediment (Salt)

## transport:

- Pipeline : Jarak dekat dan moderat namun kapasitas besar.
- Truck : Jarak dekat namun kapasitas kecil
- Tanker : Jarak jauh kapasitas besar.

## Proses crude oil di refinery:

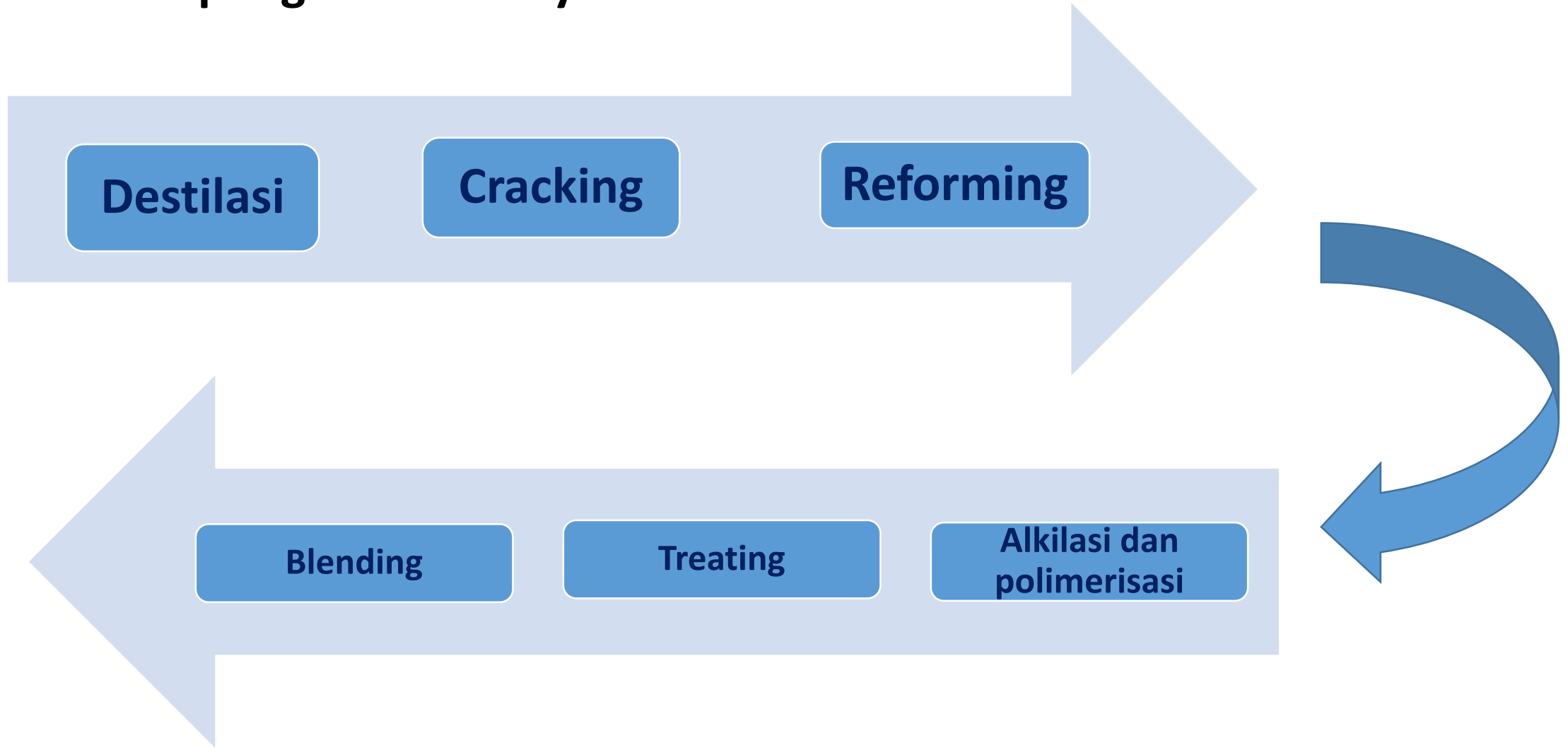


Tahapan pengolahan minyak mentah melalui unit proses menjadi produk

No	Jenis Proses	Unit Proses	Tujuan Proses	Hasil Akhir
1.	Pencampuran minyak bumi	Tangki minyak bumi	Membuat kualitas merata	Minyak bumi siap diolah
2.	Persiapan	Desalter	Menurunkan air dan menurunkan garam	Minyak yang siap di proses
3.	Pemisahan (Destilasi)	CDU, HVU	Pemisahan primer berdasarkan titik didh	LPG,naphtha, kerosene, solar, LVGo, HVGO, long residu, short residu
4.	Konversi (Cracking Reforming )	FCC,RFCC, Dalayed coker, Visbreaker, Platfoming	Perengkahan, pembentuk/ reforming	LPG,napthan, Premiumm, avtur, solar, Bottoms, Propylene, Green Coke
5.	Perbaikan kualitas	HDS	Perbaikan Kualitas	Solar surfur Rendah (kualitas tinggi)
6.	Pencampuran produk	Blending	Memaksimalkan merketable produk	LPG, premuin 88, pertamax pertadex , fuel oil

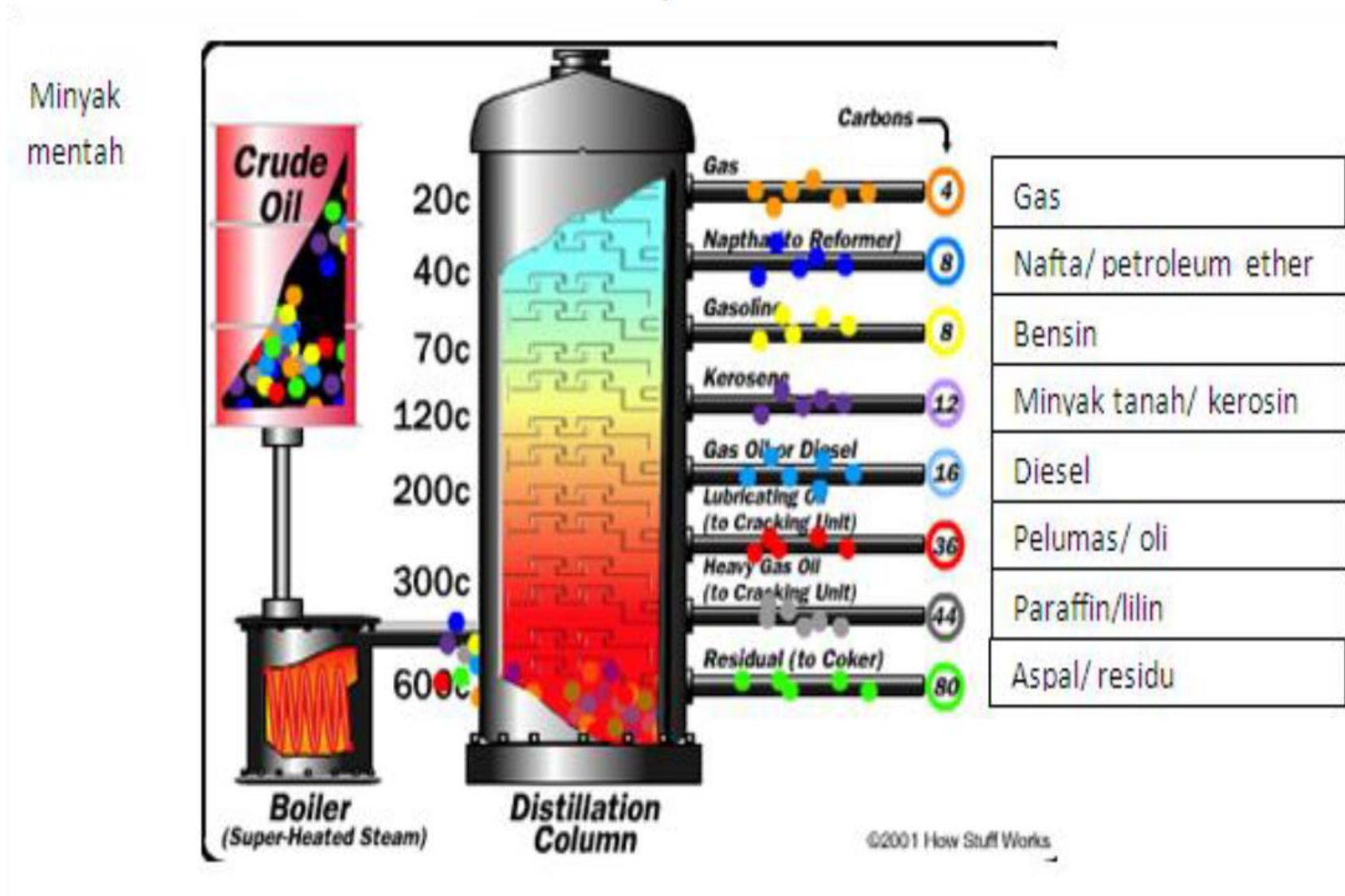
*Crude distillation unit (CDU), High vacuum unit (HVU), Residue fluid catalytic cracking (RFCC) and fluid catalytic cracking (FCC) unit, hydrodesulphurization (HDS)*

# Proses pengolahan minyak bumi



# 1. Destilasi

## Fraksi Minyak Bumi



<https://id.images.search.yahoo.com/yhs/search>

## 2. Cracking

*Cracking* atau perengkahan, proses pembelahan atau penguraian partikel-partikel hidrokarbon yang berukuran besar menjadi partikel-partikel hidrokarbon kecil dalam fraksi minyak bumi. Tiga cara yang digunakan dalam proses *cracking* ialah *thermal cracking*, *catalytic cracking* dan *hydrocracking*. Contohnya ialah pengubahan solar menjadi minyak tanah.

## 3. Reforming

Adalah perubahan struktur molekul dari karbon yang rantainya lurus menjadi karbon yang rantainya bercabang dengan adanya bantuan katalis dan pemanasan. *Reforming* biasanya terjadi pada perubahan mutu bensin dari yang kurang baik menjadi lebih baik walaupun strukturnya berbeda dalam molekul yang sama.



## **4. Alkilasi dan Polimerasi**

*Alkilasi* adalah proses dimana karbon yang rantainya bertambah pada fraksi sehingga molekulnya lebih panjang dan bercabang. Proses alkilasi dilakukan dengan bantuan penambahan katalis seperti asam kuat. *Polimerisasi* merupakan proses dimana partikel-partikel kecil bergabung menjadi partikel-partikel yang besar sehingga menghasilkan produk yang bagus.

## **5. Treating**

Proses setelah eliminasi dari pengotor-pengotornya yang kemudian dilakukan pemurnian terhadap fraksi minyak bumi.

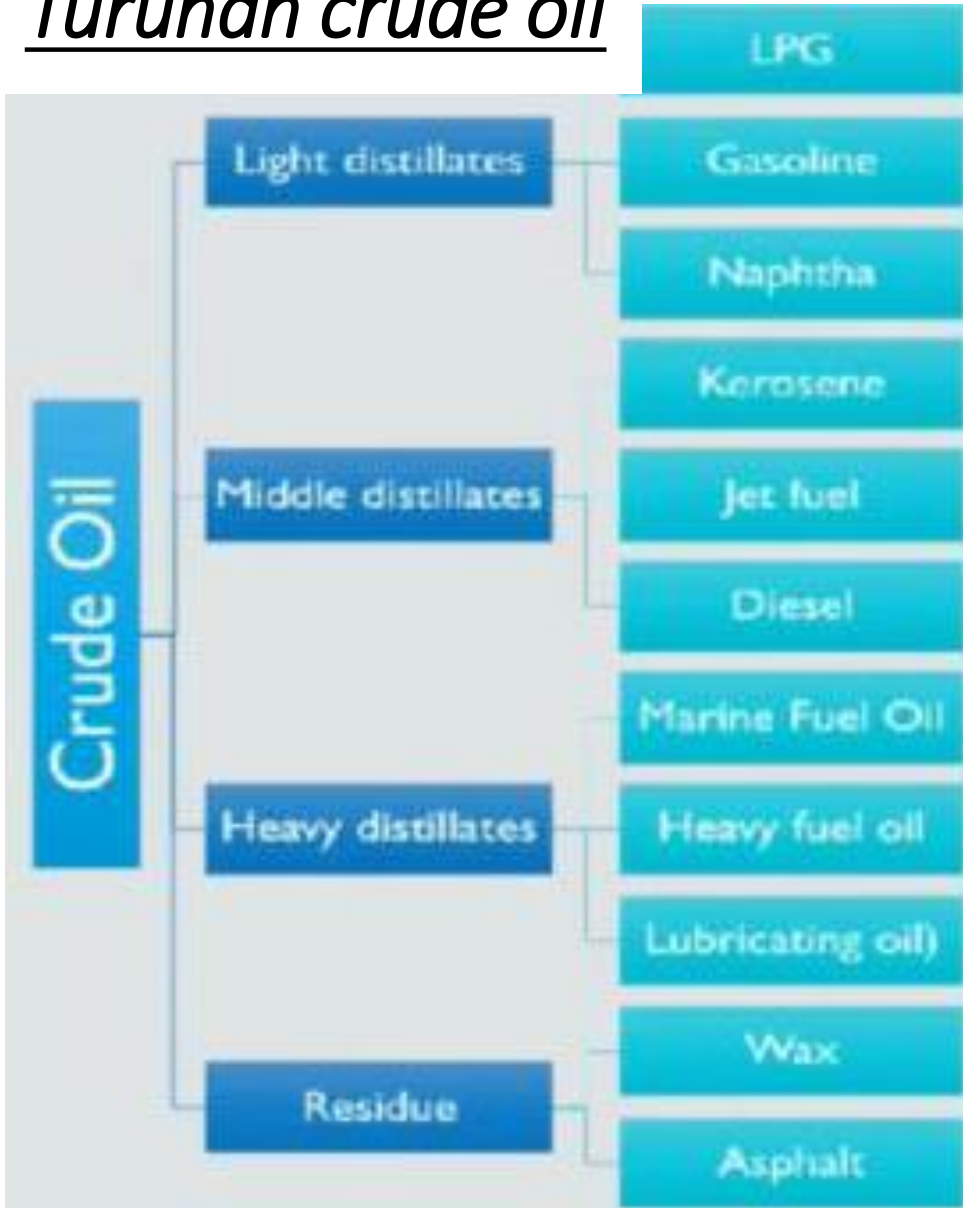
## **6. Blending**

Proses akhir dari pengolahan minyak bumi dimana zat aditif ditambahkan untuk meningkatkan kualitas akhir dari minyak bumi.



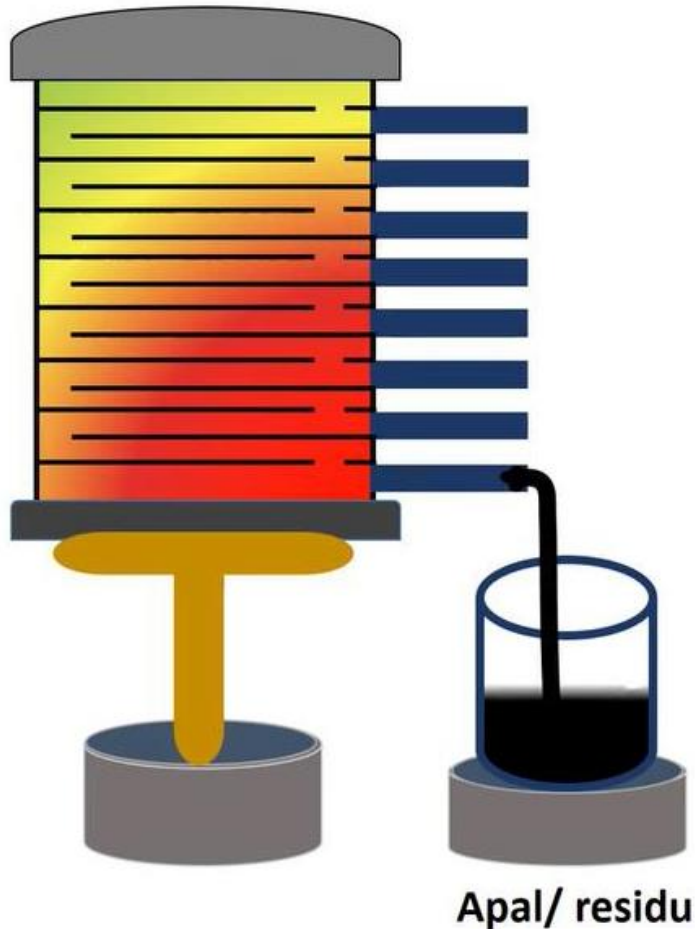


# Turunan crude oil



# Hasil pengolahan minyak bumi

## 1. Aspal

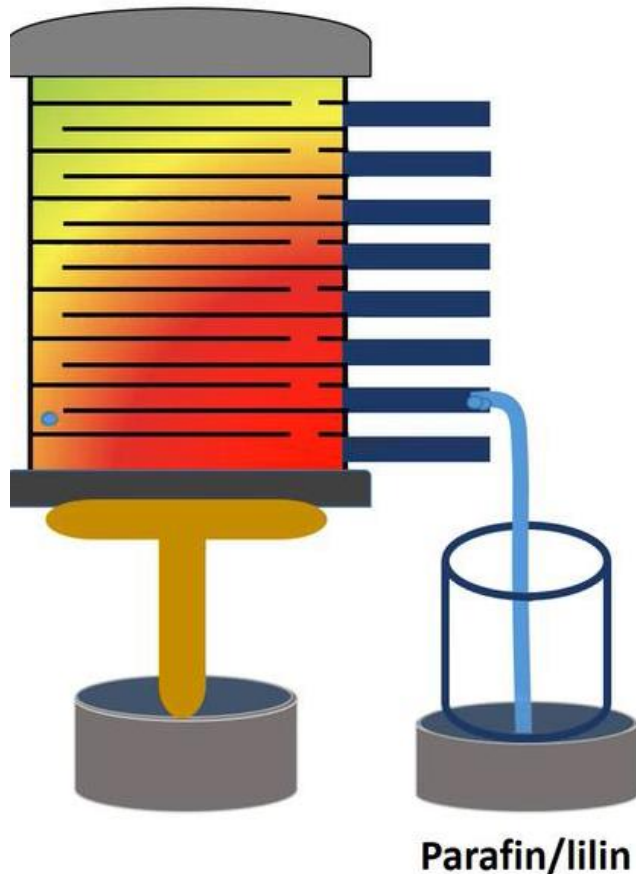


Keterangan:

- Aspal merupakan residu hasil destilasi minyak bumi yang diapanskan pada suhu  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Kandungn utama: senyawa karbon jenuh dan tak jenuh, alifatik dan aromatik, serta nitrogen, oksigen, belerang, dan beberapa unsur lain.
- Kegunaan aspal adalah untuk melapisi jalan.

# Hasil pengolahan minyak bumi

## 2. Parafin

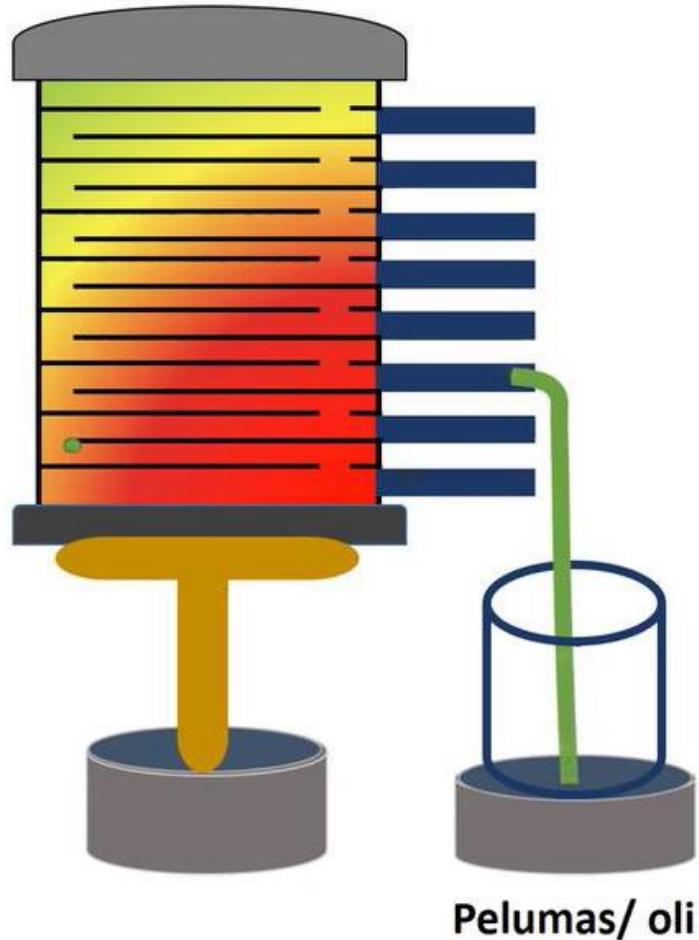


Keterangan:

- Parafin wax adalah zat berwarna berbentuk kristal dan tidak berbau, dapat berbentuk padat atau setengah padat.
- Wax yang dihasilkan digolongkan dalam beberapa jenis menurut titik cairnya yaitu :  $45-52^{\circ}\text{C}$ ,  $55-57^{\circ}\text{C}$  dan  $63-66^{\circ}\text{C}$
- Kegunaan parafin antara lain :
  - a. bahan dasar pembuatan lilin yang biasanya dicampur dengan lemak hewan.
  - b. bahan pelapis tahan air
  - c. bahan isolasi listrik

# Hasil pengolahan minyak bumi

## 3. Pelumas /oli



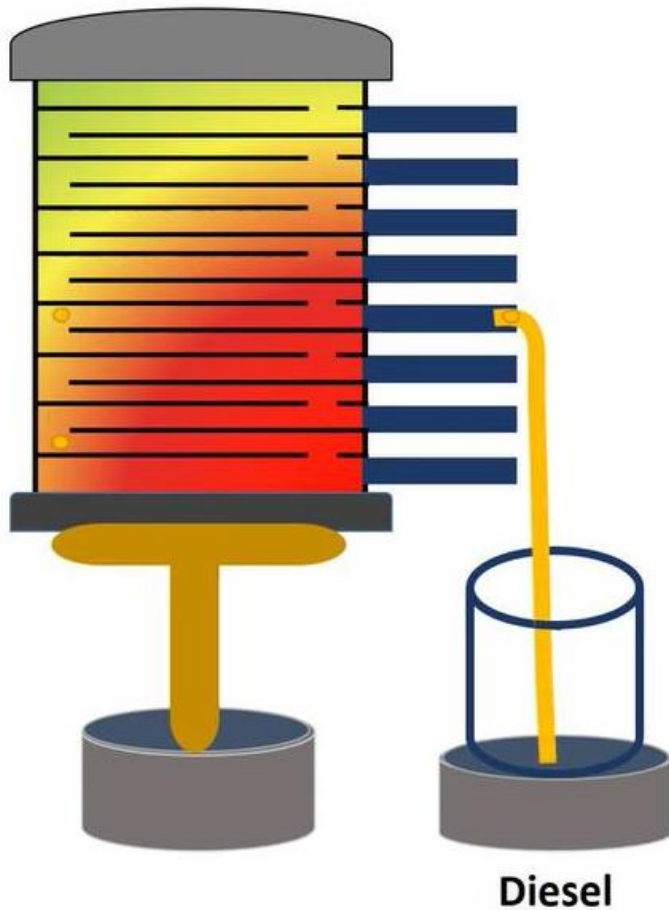
Keterangan:

- Minyak pelumas adalah bagian dari minyak bumi yang mempunyai titik didih lebih tinggi dari pada minyak gas.
- Fraksi minyak pelumas dipisahkan dari residu hasil distilasi minyak mentah dengan dengan distilasi hampa



# Hasil pengolahan minyak bumi

## 4. Diesel

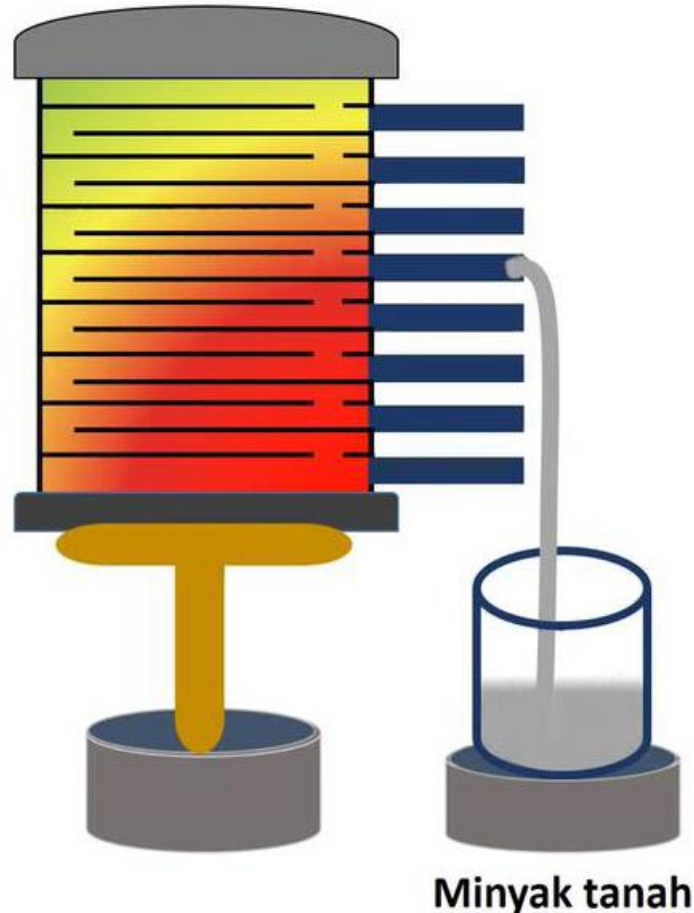


Keterangan:

- Minyak diesel termasuk minyak bakar (fuel oil)
- Titik nyala 100°C -130°C/38°C - 55°C.
- Kadar belerang maksimum 0,5%
- Karbon residu maksimum 0,5%.

# Hasil pengolahan minyak bumi

## 5. Minyak tanah

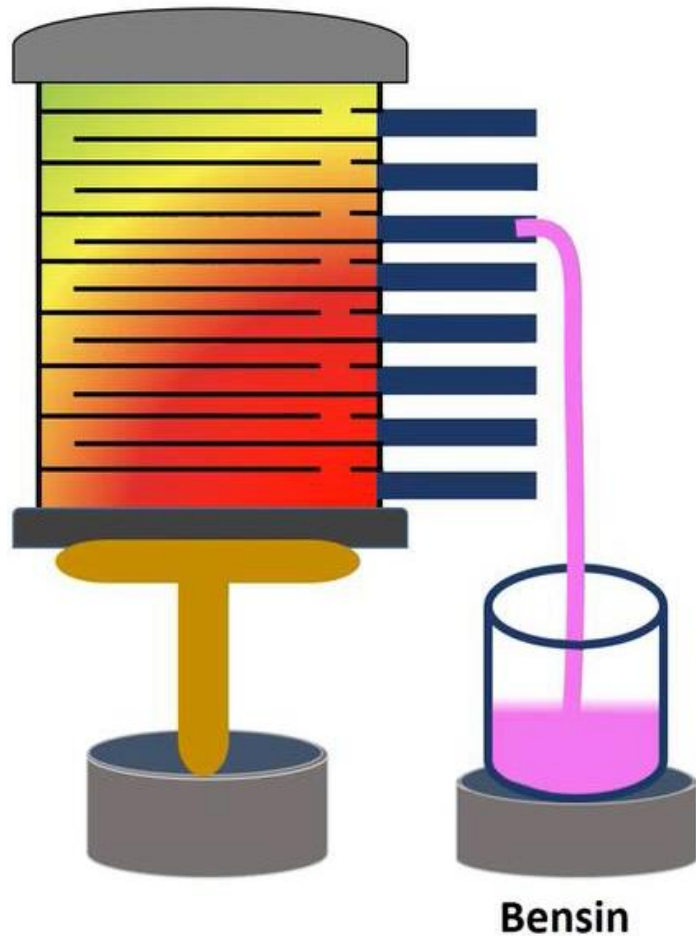


Keterangan:

- Minyak tanah/ kerosen (parafin) adalah cairan hidrokarbon yang tak berwarna dan mudah terbakar, mengandung parafin, naften, aromatik, dan senyawa belerang
- Titik didih : 175-284 °C
- Berat jenis : 0,7-0,83 g.cm<sup>3</sup>
- Kegunaan : lampu minyak dan kompor, bahan bakar mesin jet, bahan bakar roket.

# Hasil pengolahan minyak bumi

## 6. Bensin

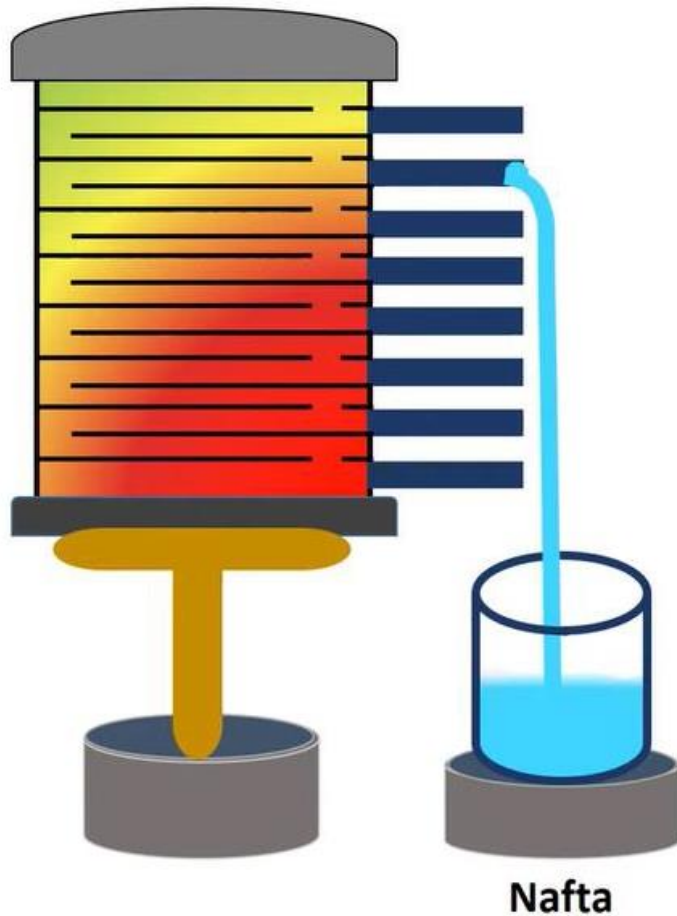


Keterangan:

- Memiliki titik didih tertentu
- Semakin tinggi angka oktan makin baik
- Kadar belerang harus rendah agar tidak korosif.
- Bensin tidak boleh mengandung senyawa tidak jenuh karena senyawa ini mudah dioksidasi atau mengalami polimerisasi sehingga terjadi gum.
- Warna dan bau yang khas disebabkan oleh belerang dan senyawa tidak jenuh.

# Hasil pengolahan minyak bumi

## 7. Nafta



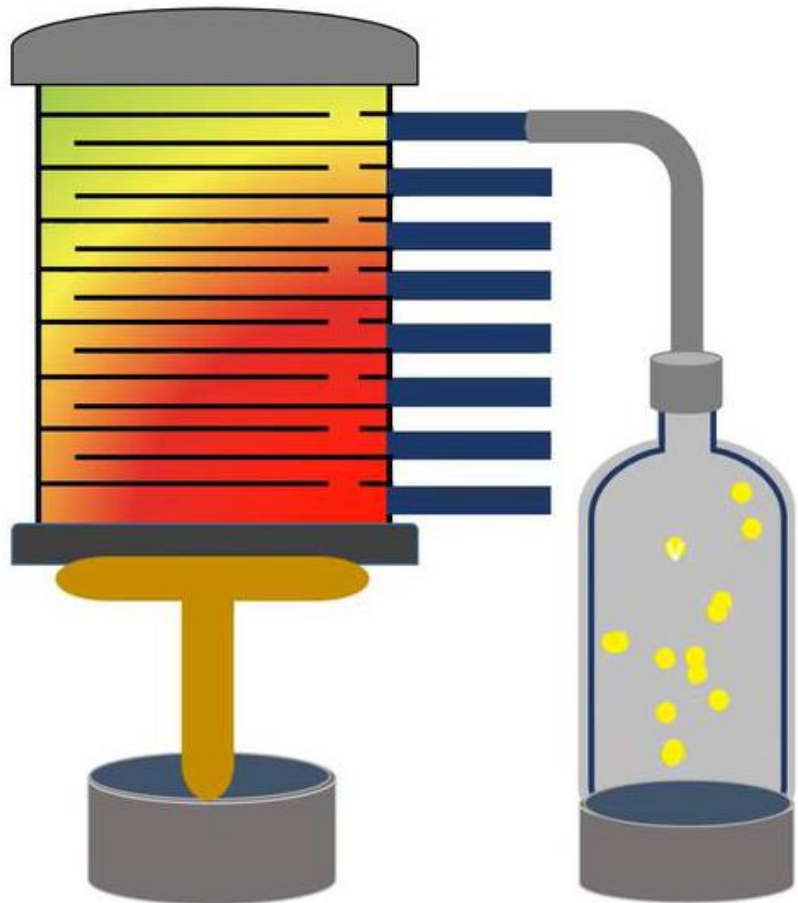
Keterangan:

- Nafta adalah campuran senyawa hidrokarbon dengan atom C6-C10
- Nafta dihasilkan dari destilasi minyak bumi pada suhu 70-170 °C
- Kegunaan nafta adalah bahan baku industri petrokimia



# Hasil pengolahan minyak bumi

## 8. Gas petroleum



Gas petroleum

Keterangan:

- Gas petroleum sebagian besar terdiri dari metana, etana, propana dan butana serta sebagian kecil pentana, gas karbon dioksida, nitrogen dan belium.
- Kegunaan:  
bahan bakar, bahan pembuat karbon, bahan pembuat bensin (khusus dari gas basah) dan bahan pembuat zat-zat kimia lain seperti  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , dan asetilen.

## B. Gas Bumi

- Gas bumi atau gas alam atau "*natural gas*" terdiri dari bermacam-macam senyawa hidrokarbon yang pada kondisi atmosferis berupa gas. Disamping itu juga terdapat senyawa non hidrokarbon sebagai impurities misalnya Nitrogen (N<sub>2</sub>), carbon dioksida (CO<sub>2</sub>), hidrogen sulfida (H<sub>2</sub>S) dan uap air.
- Gas-gas hidrokarbon yang biasanya ditemukan di dalam gas alam ketika diproduksi biasanya disebut wet gas terdiri dari methane, ethane, propane, butane, pentane dan dalam tingkat yang lebih kecil yaitu hexane, heptane, octane dan komponen yang lebih berat. Fraksi berat ini dihilangkan kemudian gas kering (dry gas) disalurkan melalui pipa.

# Pemanfaatan gas alam



Pembangkit listrik



Industri Kimia dan Petrokimia



Transportasi

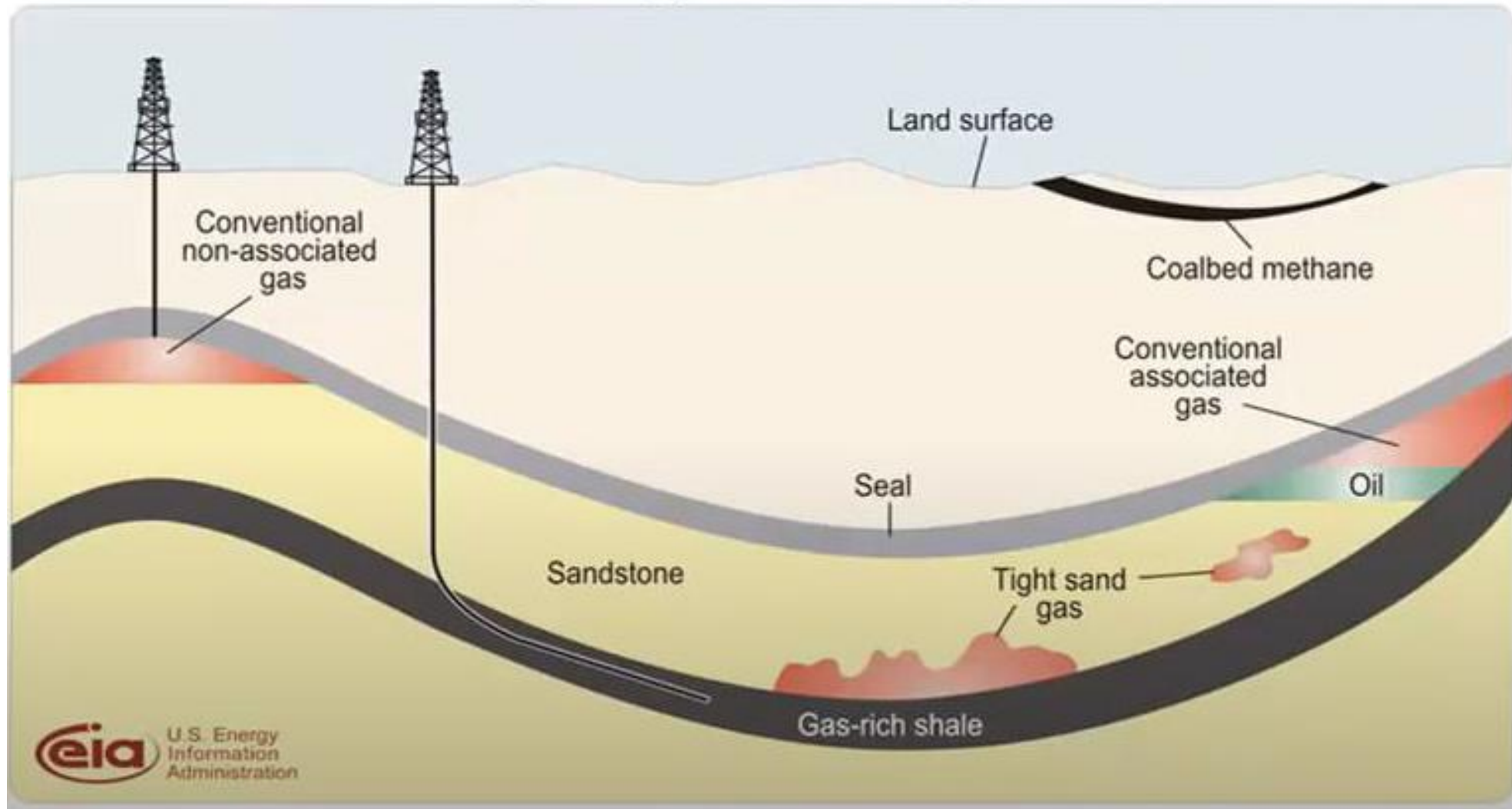


Rumah Tangga dan Pemukiman



# Summer gas alam

Schematic geology of natural gas resources



- Non associated gas : yang terjadi secara alamiah berupa fase gas dan tidak berasosiasi dengan sumber minyak bumi.
- Associated gas : gas tersebut larut dalam minyak bumi pada sumbernya
- *Sour gas* (gas asam) : Gas alam yang masih mengandung banyak kontaminan gas asam
- *Sweet gas* : gas alam yang mempunyai kandungan kontaminan gas asam rendah.

Kontaminan/impurities gas asam :

- a. Hidrogen Sulfida ( $H_2S$ ) Adalah suatu gas tak berwarna, lebih berat dari udara, sangat beracun, korosif dan berbau.
- b. Carbon Dioksida ( $CO_2$ ) Adalah suatu gas inert yang tidak berwarna dan tidak berbau. Gas ini akan menurunkan nilai pembakaran (heating value) dari gas alam bila dikombinasi dengan adanya air akan membentuk senyawa korosif.  $CO_2$  tidak beracun dan mudah larut dalam air.
- c. Merkaptan sulfur dan senyawa sulfur yang lain. Adanya senyawa merkaptan dan senyawa sulfur yang lain akan menyebabkan korosi, bau dan pencemaran lingkungan bila gas tersebut dibakar.



# Cadangan gas alam dunia

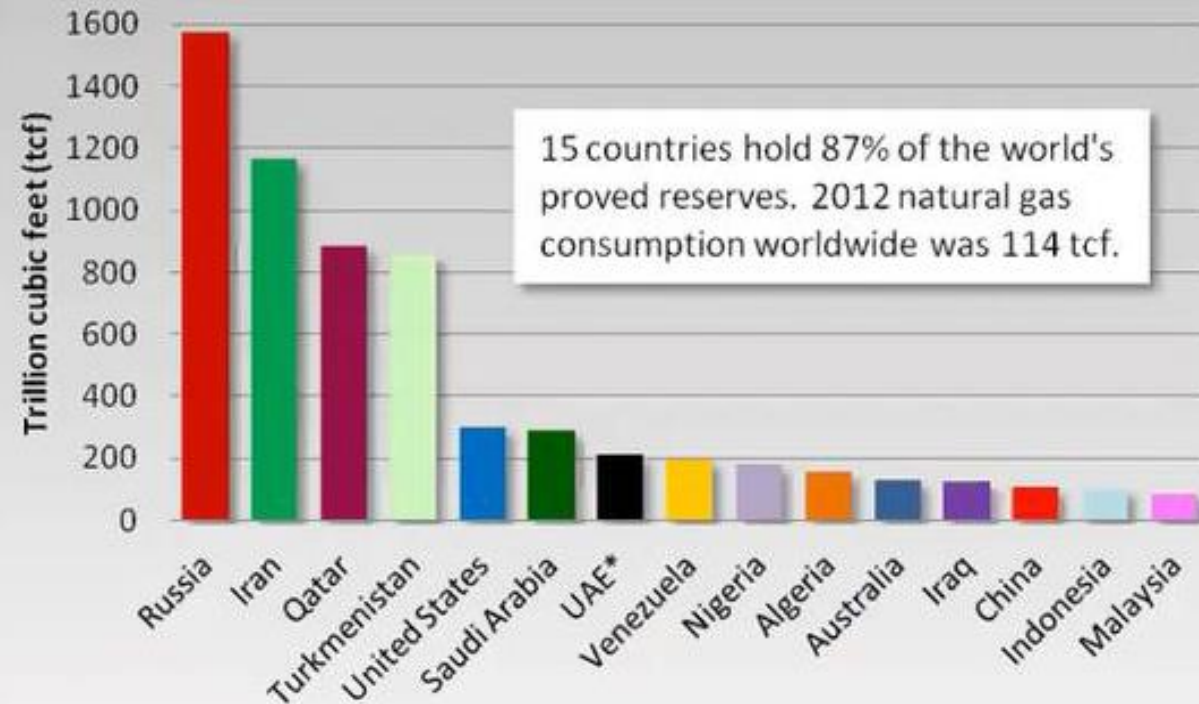
## WORLD'S MAJOR GAS RESERVES

Table 3

Country	Est. proved reserves, tcf	Share, %
Russia	1,688.2	24.9
Iran	1,187.0	17.5
Qatar	890.0	13.1
Saudi Arabia	287.8	4.2
US	272.5	4.0
Turkmenistan	265.0	3.9
Abu Dhabi	200.0	2.9
Venezuela	195.1	2.9
Nigeria	182.0	2.7
Algeria	159.1	2.3
China	124.2	1.8
Iraq	111.5	1.6
Indonesia	108.4	1.6
Kazakhstan	85.0	1.3
Malaysia	83.0	1.2
Egypt	77.2	1.1
Norway	73.0	1.1
Canada	68.2	1.0
Uzbekistan	65.0	1.0
Kuwait	63.0	0.9
Libya	54.6	0.8
Netherlands	43.4	0.6
Australia	43.0	0.6
Ukraine	39.0	0.6
Oman	30.0	0.4
Argentina	13.4	0.2
UK	8.7	0.1
Subtotal	6,417.3	94.5
Others	376.1	5.5
<b>Total</b>	<b>6,793.4</b>	<b>100.0</b>

Source: OGI, Dec. 3, 2012, p. 30

## World's largest natural gas reserves



\* United Arab Emirates

Rasio cadangan gas terhadap produksi dapat dilihat di <http://chartsbin.com/view/kkp>

# Fasilitas gas plant di Indonesia



3

Cadangan gas bumi Indonesia: 144,06 TCF

- Cadangan terbukti (P1) 101,22 TSCF
- Cadangan potensial (P2) 42,84 TSCF

1 East Java FSRU by Nusantara Regas Capacity 3 MTPA

2 Lampung FSRU by PGN Capacity 3 MTPA

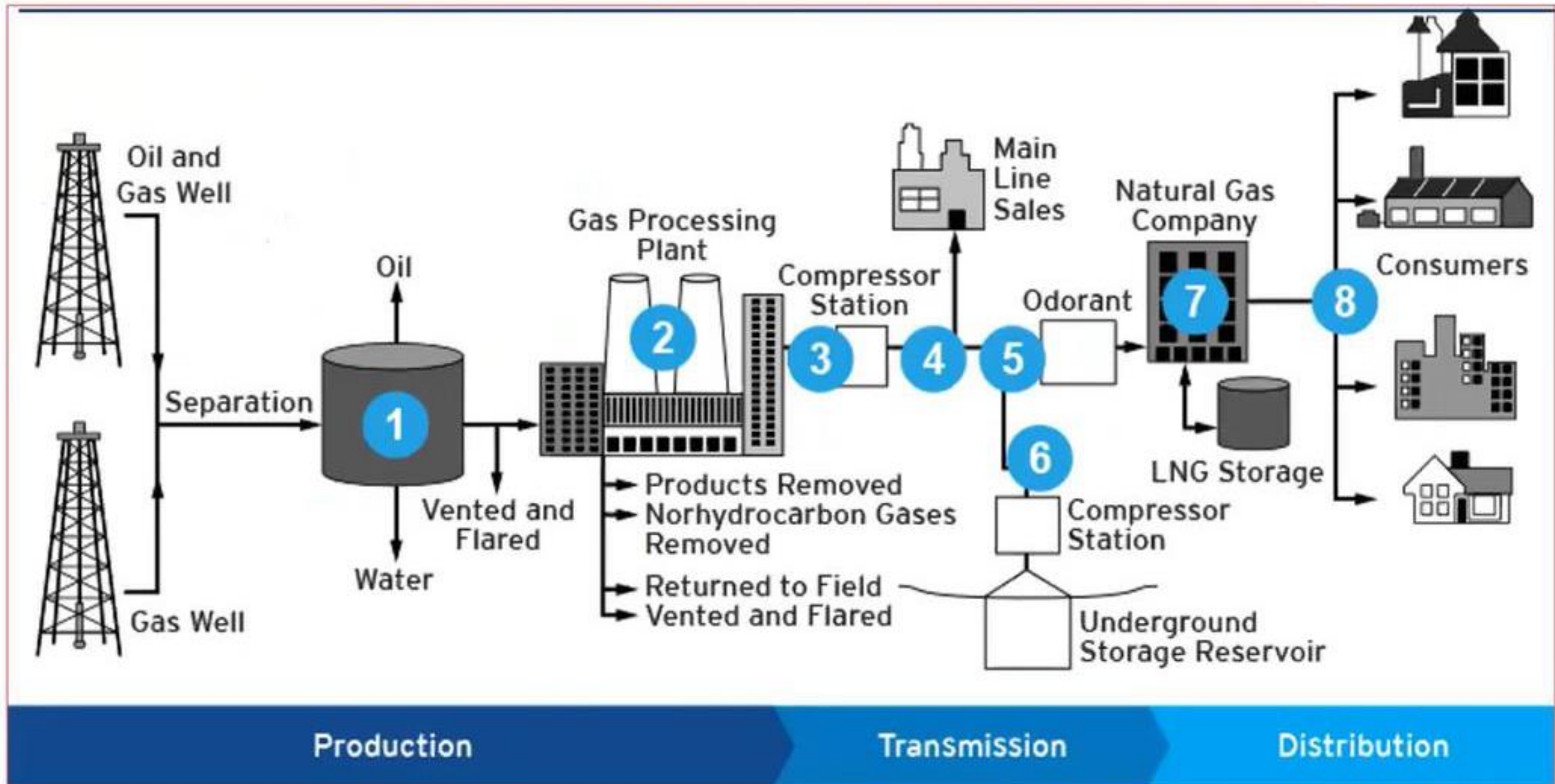
3 Arun Regasification by Pertamina Capacity 1.5 MTPA

- Transmission Pipeline (Existing)
- Transmission Pipeline (Planning)
- LNG Plant
- LNG Receiving Terminal
- Surplus
- Deficit

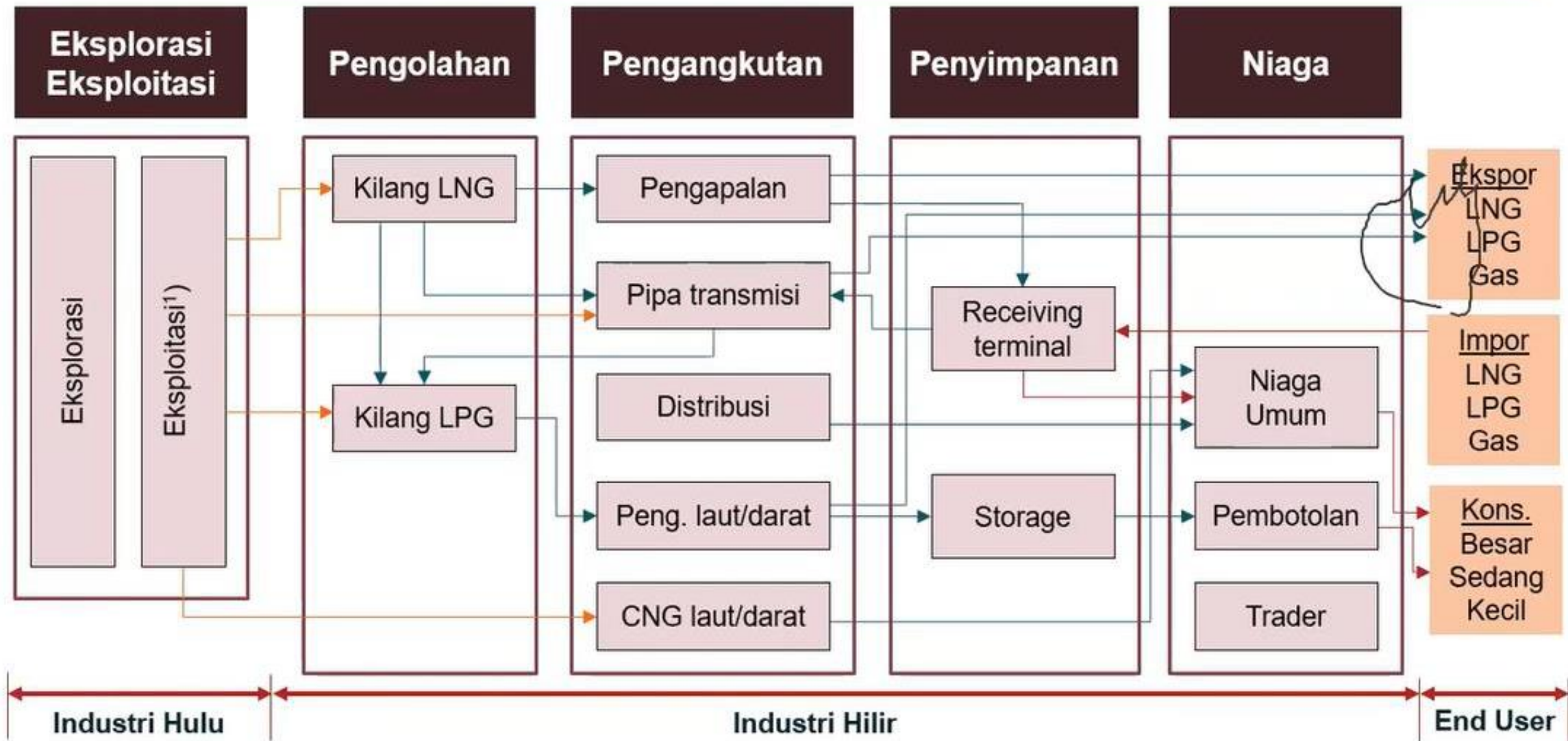
Source: Dirjen MIGAS 2012



# Mata rantai bisnis gas



# Taksonomi industri gas di Indonesia



# Tipikal komposisi gas alam

Component	Range (% mole)
Methane	87.0 - 96.0
Ethane	1.8 - 5.1
Propane	0.1 - 1.5
Iso- Butane	0.01 -0.3
Normal - Butane	0.01- 0.3
Iso – Pentane	Trace - 0.14
Normal –Pentane	Trace - 0.04
Hexane –Plus	Trace - 0.06
Nitrogen	1.3 - 5.6
Carbon dioksida	0.1 - 1.0
Oxygen	0.01 - 0.1
Hydrogen	Trace - 0.02
Specific Gravity	0.57 - 62.0
Gross Heating Value (MJ/m <sup>3</sup> ),dry basis	36.0 - 40.2

## Contoh Komposisi Gas Bumi di Indonesia

Komponen	Lokasi Sumur Gas		
	Belida Field Laut Natuna Barat (% mol)	Cepu Field (% mo)	Arun Field Daerah Aceh (% mol)
Methane, CH <sub>4</sub>	97,89	68,95	85,59
Ethane, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,65	5,25	4,69
Propane, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,14	8,27	3,11
Iso Butane (I-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0,08	2,64	0,59
Normal Butane (n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0,015	3,75	0,64
Iso Pentane (I-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0,016	1,54	0,21
Normal Pentane (n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0,0029	1,19	0,11
Hexane Plus (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ) Plus	0,012	2,18	0,20
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	0,57	Trace	0,04
Carbon dioksida (CO <sub>2</sub> )	0,58	6,23	4,88
Hydrogen sulfide (H <sub>2</sub> S)	0,00	0,00	0,00

# Sifat Gas Alam

Dalam proses pengolahan gas, sifat-sifat fisis gas merupakan parameter yang penting untuk memprediksi perilaku gas dalam tiap kondisi operasi. Dimana nantinya dapat dibuat cara penanganannya yang sesuai dan aman. Beberapa sifat-sifat fisik gas yang penting yaitu :

- |                                    |                      |                   |
|------------------------------------|----------------------|-------------------|
| a. Kompresibilitas                 | b. Berat molekul     | c. Density        |
| d. Specific gravity                | e. Bubble point      | f. Dew point      |
| g. Tekanan uap                     | h. Temperatur kritis | i. Tekanan kritis |
| j. Specific heat (panas jenis) gas |                      | k. Kalor laten    |
| l. Viskositas                      | m. Panas peleburan   | N. nilai kalori   |



# Satuan dan Harga

---

## Satuan Volume gas

- Volume gas dinyatakan dengan *standard cubic feet* (scf), yaitu kondisi standar pada 60<sup>o</sup>F dan 14,7 psia.

## Satuan flow rate

- satuan yang biasa dijumpai adalah **MMSCF** (Million Standard Cubic Feet) atau **MMSCFD** (Million Standard Cubic Feet per Day).

## Satuan Energi

- Satuan umum yang biasa digunakan untuk energi adalah **MMBTUD** dan **BBTU**

## Harga

Gas alam tidak dijual berdasarkan nilai volume atau molar flow nya, tetapi berdasarkan nilai energi atau Heating Value-nya (US\$/MMBTU).

# Definisi yang sering digunakan

- Heat of Combustion (Heating Value)

- Jumlah panas yang diperoleh sebagai hasil pembakaran sempurna satu unit kuantitas material.
- **Gross, or higher, heating value** adalah jumlah panas yang diperoleh dimana uap air sebagai hasil pembakaran terkondensasi.
- **Net, atau lower, heating value** adalah jumlah panas yang diperoleh dimana uap air sebagai hasil pembakaran tidak terkondensasi.
- Umumnya dinyatakan dalam satuan Btu/scf

- **Lean Gas**

- Gas alam dengan komponen utama gas metana

- **Wet Gas**

- Gas alam yang mengandung sejumlah tertentu gas dengan berat molekul yang lebih tinggi ( $C_2+$ )

- **Sour Gas**

- Gas alam yang mengandung Hidrogen Sulfida ( $H_2S$ )

- **Sweet Gas**

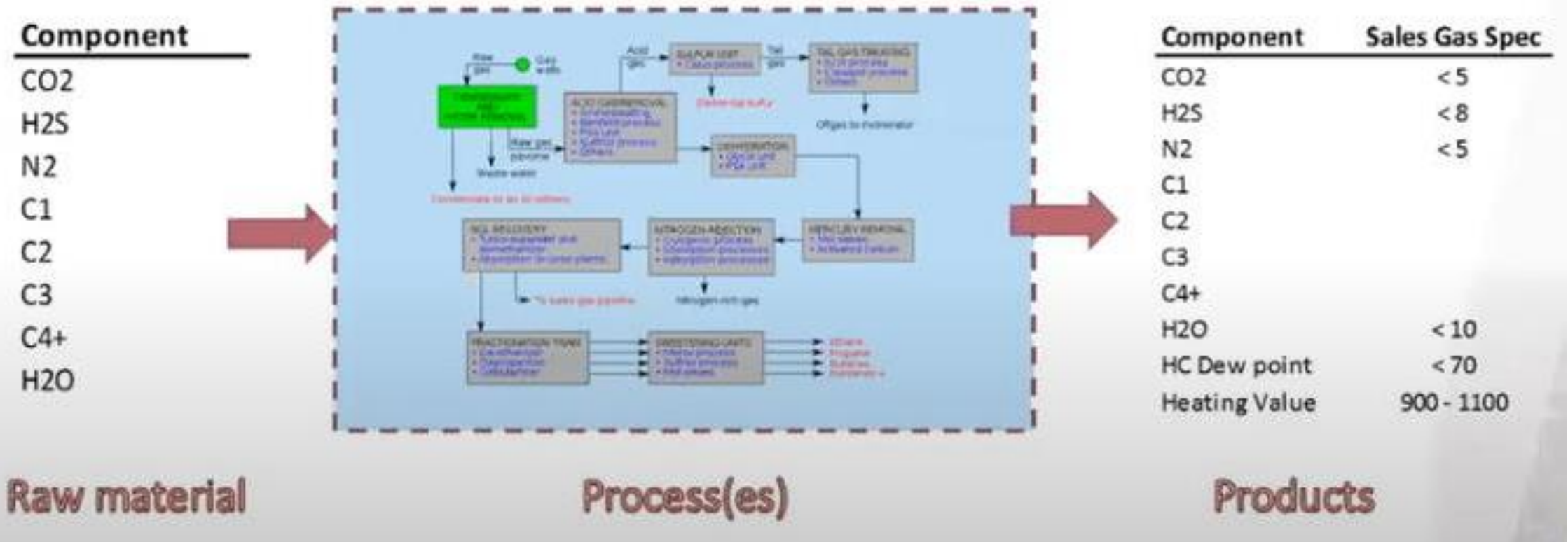
- Gas alam yang mengandung sangat sedikit gas Hidrogen Sulfida ( $H_2S$ )

- **Residue Gas**

- Gas alam yang komponen hidrokarbon beratnya sudah di-ekstrak

# How to process natural gas ?

- Tipe processing tergantung pada 2 hal, yaitu original gas composition dan customer's specification



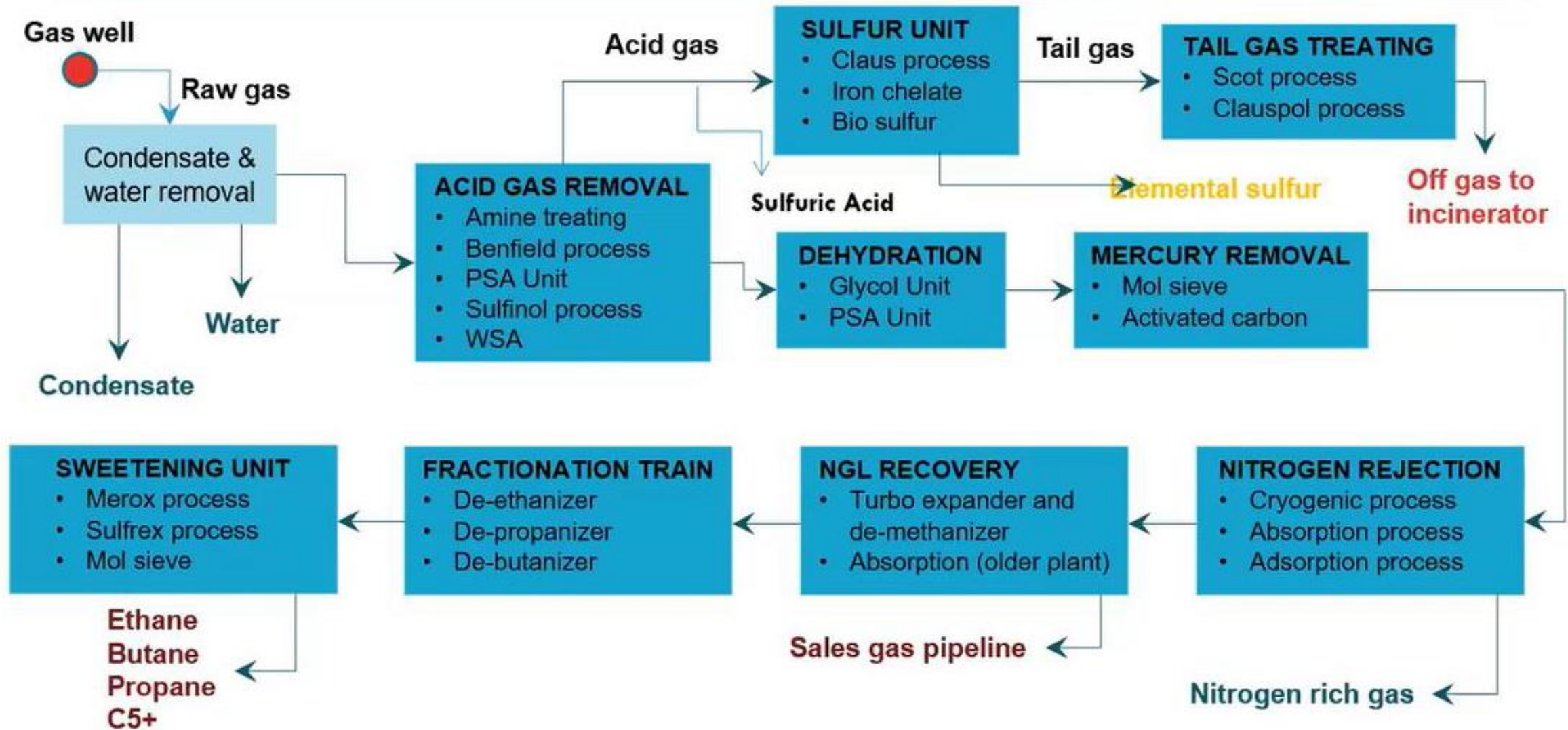


# Blok Diagram Proses Pengolahan Gas

---



# Blok diagram proses pengolahan gas



# Gas Treating / Purification

- Suatu proses untuk mengurangi kandungan  $\text{CO}_2$  dan/atau  $\text{H}_2\text{S}$  dari gas alam
- Proses ini diperlukan untuk:
  - Memenuhi spesifikasi kandungan Acid Gas ( $\text{CO}_2$  dan/atau  $\text{H}_2\text{S}$ ) dalam gas alam
  - Mencegah korosi •
- Ada 4 skenario purifikasi:
  - $\text{CO}_2$  removal dari gas alam yang tidak mengandung  $\text{H}_2\text{S}$
  - $\text{H}_2\text{S}$  removal dari gas alam yang tidak mengandung  $\text{CO}_2$
  - *Simultaneous removal*  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{S}$
  - *Selective removal*  $\text{H}_2\text{S}$  dari gas alam yang mengandung  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{S}$



# Pemilihan Gas Treating / Purification

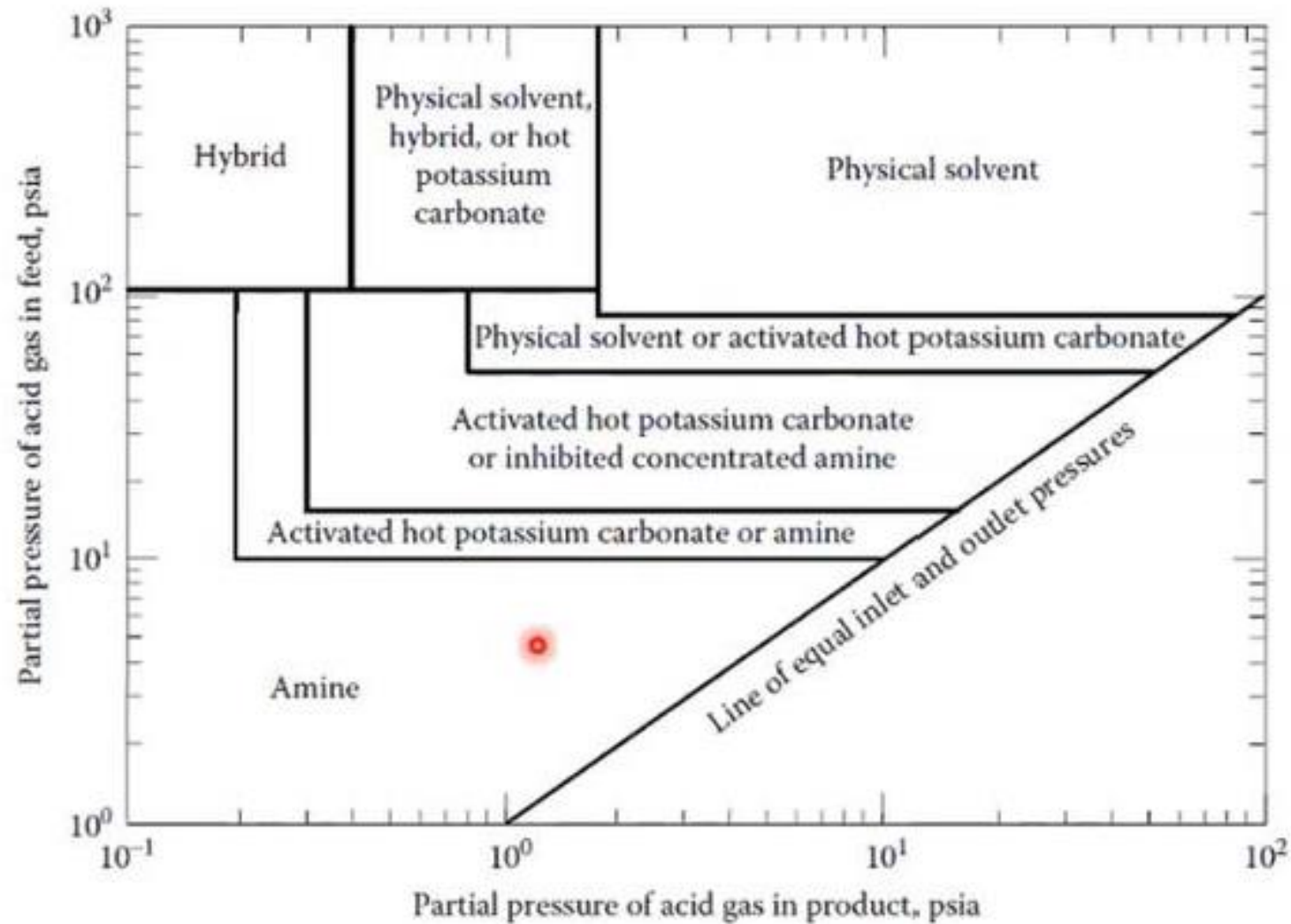


FIGURE 5.1 Process selection chart for CO<sub>2</sub> removal with no H<sub>2</sub>S present. (Adapted from Tennyson and Schaaf, 1977.)

# Pemilihan Gas Treating / Purification

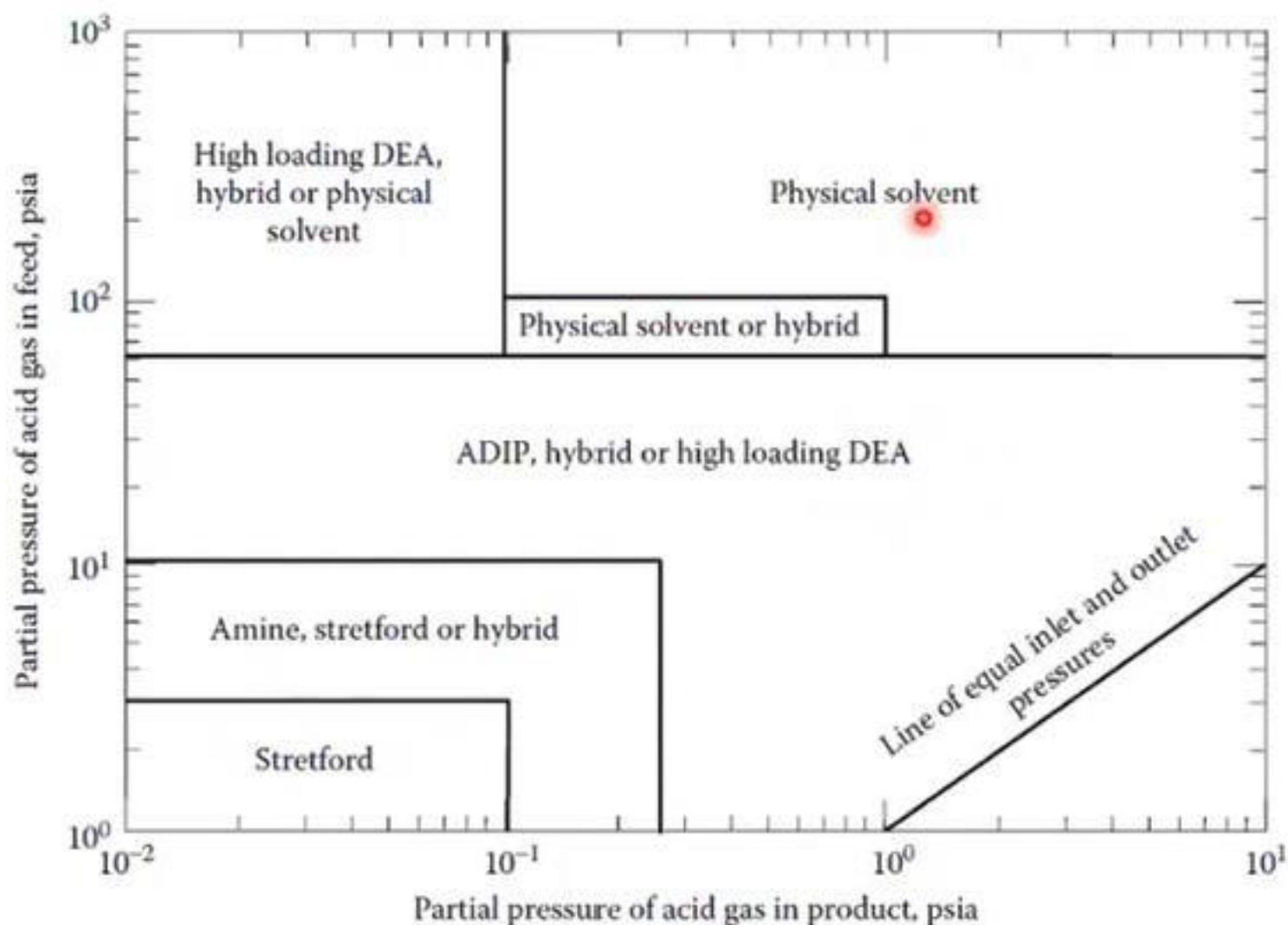


FIGURE 5.2 Process selection chart for  $H_2S$  removal with no  $CO_2$  present. (Adapted from Tennyson and Schaaf, 1977.)

# Pemilihan Gas Treating / Purification

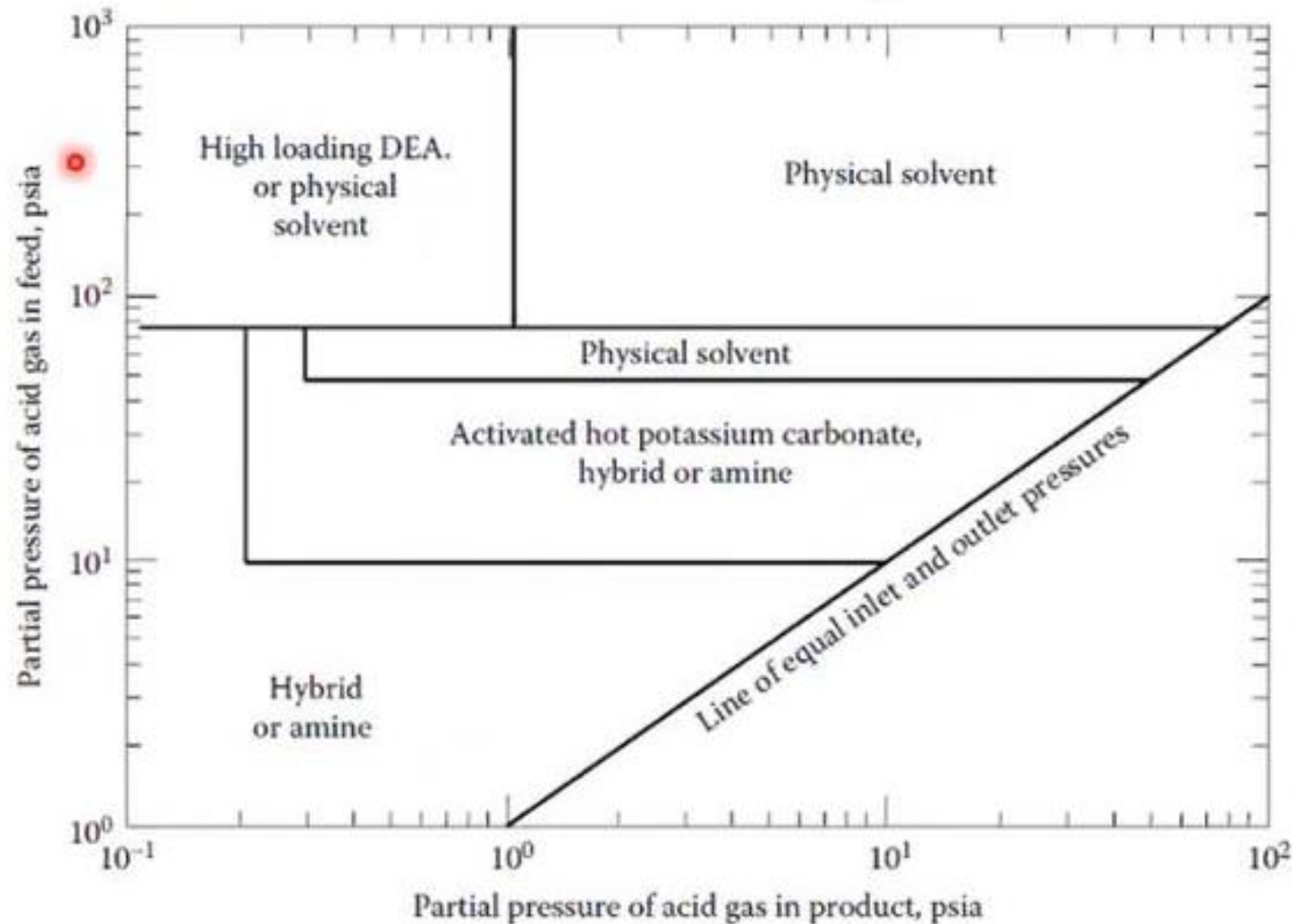


FIGURE 5.3 Process selection chart for simultaneous  $H_2S$  and  $CO_2$  removal. (Adapted from Tennyson and Schaaf, 1977.)



# Pemilihan Gas Treating / Purification

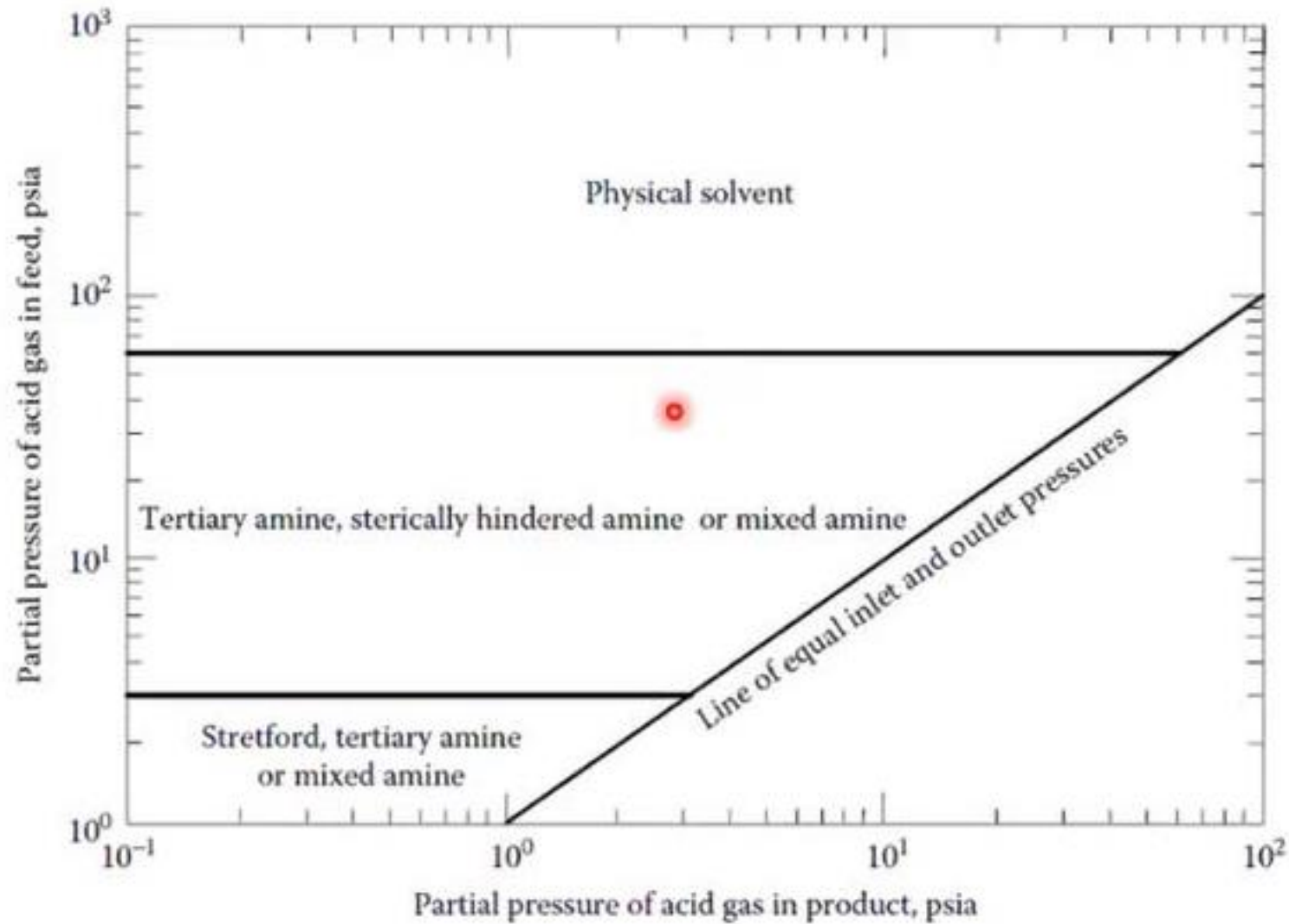



FIGURE 5.4 Process selection chart for selective H<sub>2</sub>S removal with CO<sub>2</sub> present. (Adapted from Tennyson and Schaaf, 1977.)

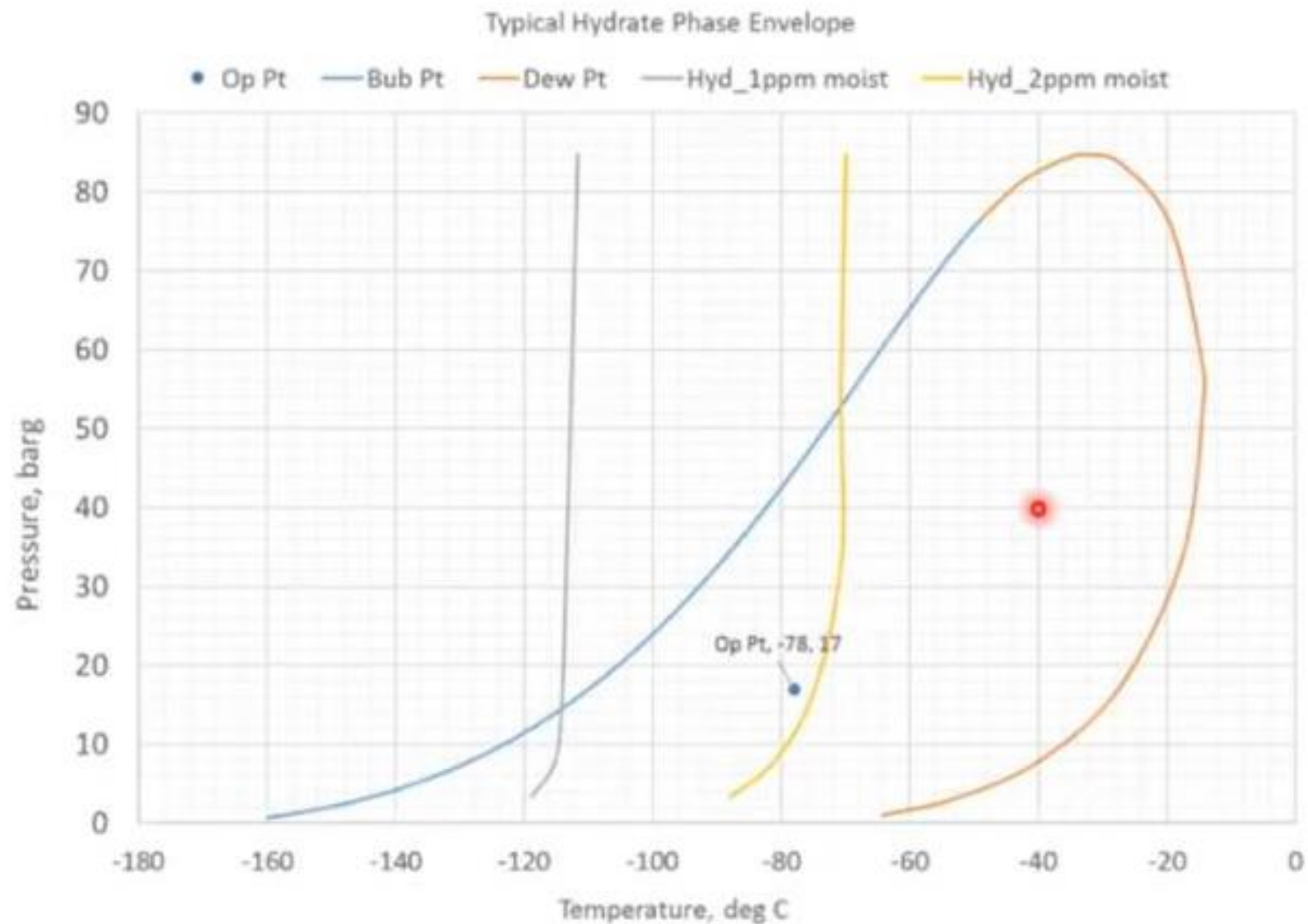
# Acid Gas Disposal

- Gas CO<sub>2</sub> :
  - Jika jumlahnya sedikit, umumnya di-venting
  - Sepanjang memenuhi peraturan lingkungan
  - Jika jumlahnya besar, bisa digunakan untuk Enhanced Oil Recovery 
- Gas H<sub>2</sub>S :
  - Incineration dan venting
  - Direaksikan dengan H<sub>2</sub>S scavengers
  - Dikonversi menjadi elemental sulfur dengan proses Claus yang semisal
  - Proses biologis dengan mikroorganismes

# Gas Dehydration

- Suatu proses untuk mengurangi kandungan uap air dari gas alam
- Proses ini diperlukan untuk:
  - Mencegah terbentuknya hidrat gas dan kondensasi free-water dalam fasilitas processing atau fasilitas transportasi gas
  - Memenuhi spesifikasi kandungan air dalam gas alam
  - Mencegah korosi

# Kurva phase envelope - Dehydration





# Gas Dehydration

- Dehidrasi gas alam bisa dicapai dengan:
  - Pemisahan/separasi secara fisika melalui proses pendinginan gas sampai di bawah titik embunnya, lalu dipisahkan secara gravitasi
  - Melakukan kontak gas alam dengan cairan yang mengabsorb air seperti larutan *glycol*
  - Melakukan kontak gas alam dengan *solid drying agent* seperti silica, alumina

# Hydrocarbon Recovery – Tujuan

- Untuk memproduksi hidrokarbon ringan dalam bentuk cair yang layak jual
  - NGL dan produk LPG
- Dalam beberapa kasus, hidrokarbon berat dipisahkan untuk
  - mengontrol *hydrocarbon dew point* dari gas dan
  - mencegah terjadinya kondensasi pada sistem transmisi gas atau sistem *fuel gas*.

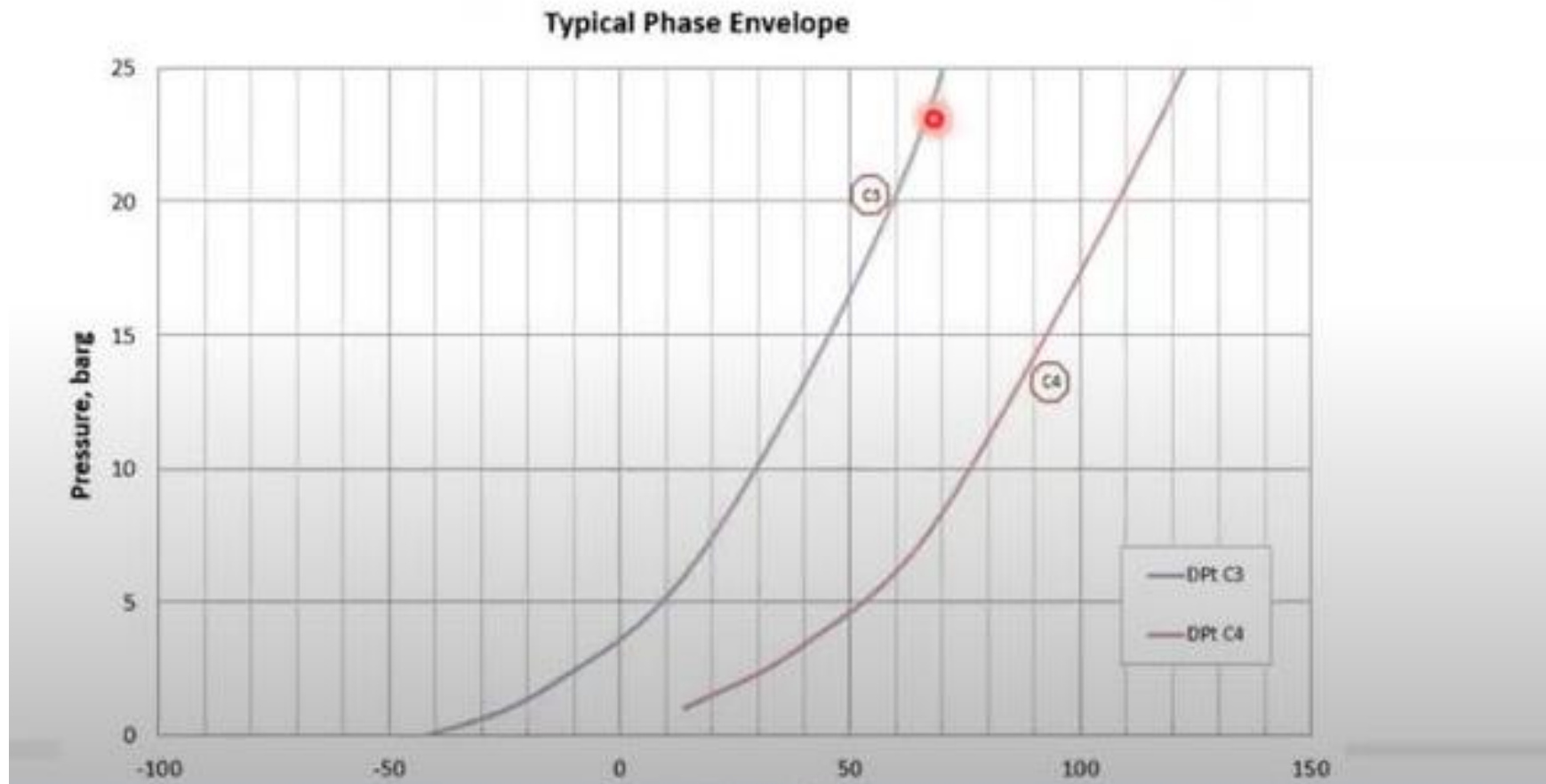


# Hydrocarbon Recovery – Tujuan

- NGL (Natural Gas Liquids)
  - Istilah umum untuk liquid yang di-recover dari natural gas, yaitu etana ( $C_2$ ) dan produk hidrokarbon yang lebih berat
- LPG (Liquefied Petroleum Gas)
  - Campuran hidrokarbon liquid dengan komponen utama  $C_3$ ,  $i-C_4$  dan  $n-C_4$
- Mengapa me-*recover* NGL?
  - \$/gal of NGLs vs Shrinkage value of \$/Btu
- Tiga metode umum NGL *recovery*:
  - J-T expansion: dibatasi oleh delta pressure available
  - Turbo expander (pilihan yang umum digunakan)
  - Mechanical refrigeration: dibatasi oleh suhu terendah refrigerant

# Proses Fractionation

- Unit operasi yang digunakan untuk memisahkan campuran gas menjadi produk-produk gas dengan menggunakan perbedaan *relative volatility*



# Produk-produk gas alam dalam fase gas

---

## **Gas PIPA , SALES GAS**

Gas pipa merupakan gas bumi yang langsung dialirkan dari lapangan gas setelah proses pemurnian untuk digunakan sebagai bahan bakar maupun bahan baku industri.

**SPESIFIKASI TERTENTU**

## **Compressed Natural Gas atau CNG**

Gas alam yang dikompresi (dalam kondisi bertekanan). Disimpan dalam tangki bertekanan tinggi : 20 to 25 MPa (200 to 250 bar, or 3,000 to 3,600 psi)

Terdiri dari methane (komponen utama) dan sejumlah komponen HC lain seperti ethane dan propane

Menggunakan odoran senyawaan sulfur yang ditambahkan pada fasilitas CNG untuk mendeteksi kebocoran.

**SPESIFIKASI SESUAI DITJEN MIGAS**

# Tipikal Spesifikasi Gas Pipa

Example Pipeline Quality Natural Gas

	Minimum	Maximum
<b>Major and Minor Components, mol%</b>		
Methane	75	–
Ethane	–	10
Propane	–	5
Butanes	–	2
Pentanes and heavier	–	0.5
Nitrogen and other inerts	–	3-4
Carbon Dioxide	–	3-4
<b>Trace Components</b>		
Hydrogen sulfide	–	0.25-1.0 gr/100 scf
Mercaptan sulfur	–	0.25-1.0 gr/100 scf
Total sulfur	–	5-20 gr/100 scf
Water vapor	–	4.0-7.0 lb/mmcf
Oxygen	–	0.2-1.0 ppmv
<b>Other Characteristics</b>		
Heating value, Btu/scf-gross saturated	950	1150
Liquids: Free of liquid water and hydrocarbons at delivery temperature and pressure.		
Solids: Free of particulates in amounts deleterious to transmission and utilization equipment.		



# Tipikal Spesifikasi CNG

Komponen	Satuan	Min	Max
$C_1+C_2$	%vol	62,0	-
$C_3$	% vol	-	8,0
$C_4$	% vol		4,0
$C_5$	% vol		1,0
$N_2$	% vol		2,0
$H_2S$	ppm vol		14
Hg (Mercury)	ppb vol		9,0
$O_2$	% vol		0,2
$H_2O$	% vol		0,035
$CO_2$	% vol		5,0
Relatif density Pada suhu 28°C		0,56	0,89
Nilai Kalori pada suhu 15°C dan tekanan 1 atmkj/kg	kJ/kg	44.000	-

# Produk gas alam dalam fasa cair

## Liquefied Natural Gas (LNG)

LNG (*liquefied natural gas*) adalah gas metana dengan komposisi 90% metana ( $\text{CH}_4$ ) yang dicairkan pada tekanan atmosferik dan suhu  $-163$  derajat celcius.

Sebelum proses pencairan, gas harus menjalani proses pemurnian terlebih dahulu untuk menghilangkan kandungan senyawa yang tidak diharapkan seperti  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , Hg,  $\text{H}_2\text{O}$  dan hidrokarbon berat.

**SPEKIFIKASI TERTENTU**

## Liquefied Petroleum Gas (LPG)

LPG (*liquefied petroleum gas*) atau gas bumi yang dicairkan dengan komponen utama propana ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) dan butana ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ).

LPG dapat dari penyulingan minyak mentah atau dari kondensasi gas bumi dalam kilang pengolahan gas bumi.

LPG dikelompokkan menjadi

LPG propana,

LPG butana dan

LPG campuran (*mix*) yang merupakan campuran dari kedua jenis LPG tersebut.

**SPEKIFIKASI TERTENTU**



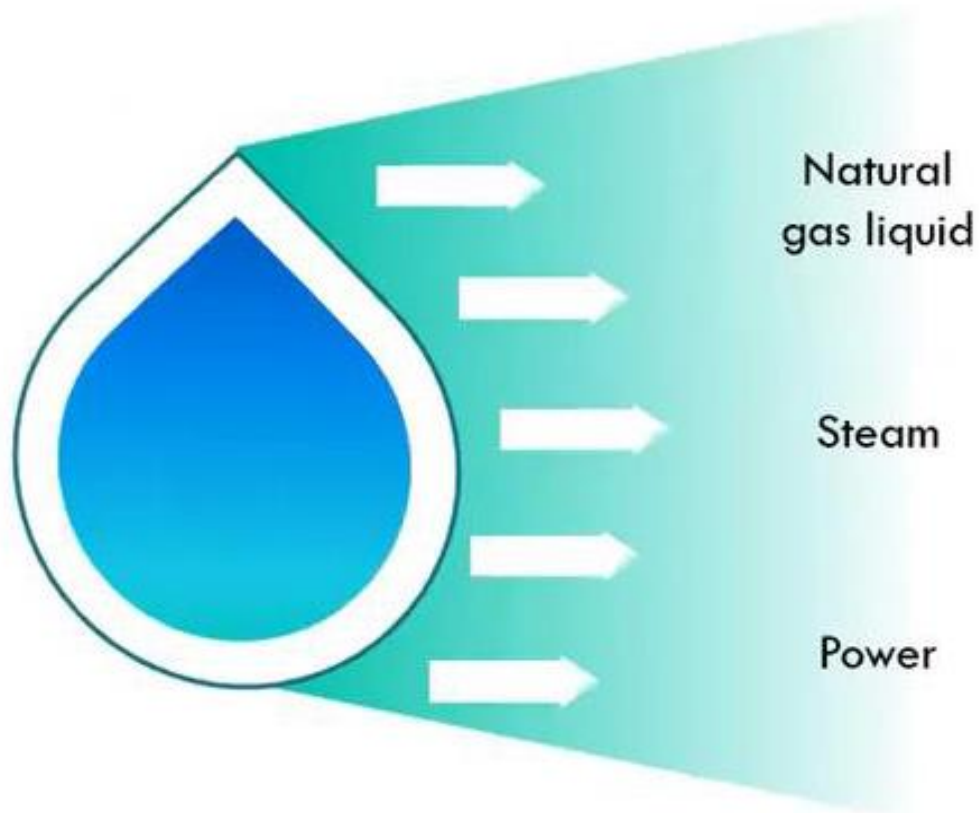
# TIPIKAL SPESIFIKASI LNG

<b>Komponen</b>	<b>Satuan</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
Methana	% mol	82,2	
Ethana + Propana	% mol	-	17,8
Butana (C <sub>4</sub> )	% mol	-	1,9
Pentana Plus (C <sub>5</sub> +)	% mol	-	0,09
Hidrogen Sulfida	mg/nm <sup>3</sup>	-	6.0
Total sulfur	mg/mm <sup>3</sup>	-	314
Heating Value	BTU/ SCF	1025	

# Spsifikasi LPG

No	Sifat - Sifat	Batasan		Test methode	
		Min	Maks	ASTM	Lain
1.	Specific Gravity at 60/60 °F	To Be Reported		D-1657	-
2.	Vapour pressure 100°F,psig	-	145	D-1267	-
3.	Weathering test at 36°F,%vol	95	-	D-1837	-
4.	Cooper corrosion,1hr/100°F	-	ASTM No.1	D-1838	-
5.	Total Sulfur ,grains/1000 cuft		15	D-2784	-
6.	Water content	No Free water		-	Visual
7.	Komposisi C2 %vol C3 dan C4 %vol C5+ (C5 and heavier) %vol	- 97,0 -	0,8 - 2	D-2163	-
8.	Ethyl or Buthyl Mercaptan added ml/1000 AG	50			

# Produk turunan gas alam

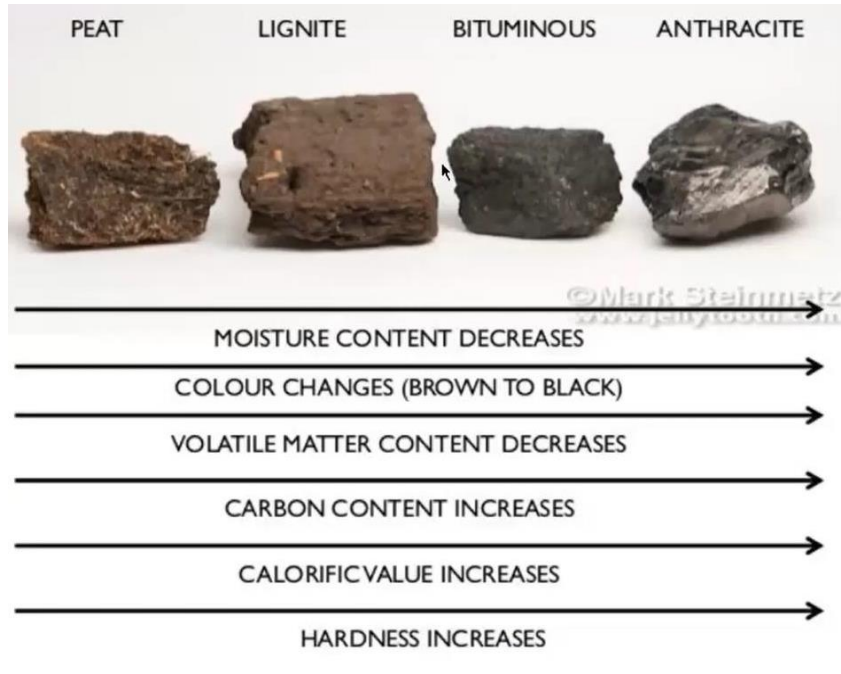


Chlor-alkali	<ul style="list-style-type: none"><li>• Siding, pipe, flooring</li><li>• Solvents, metal cleaning, electronics, polymers</li><li>• Pipe, shower curtains</li><li>• Dry cleaning, metal cleaning, degreasing</li><li>• Coating, adhesives, printed circuit board</li><li>• Toothpaste, cosmetics, food</li></ul>
Ethylene and propylene	<ul style="list-style-type: none"><li>• Food packaging, film, trash bags, diapers, toys, housewares</li><li>• Crates, drums, food containers, bottles</li><li>• Siding, window frames, swimming pool liners, pipes</li><li>• Automotive antifreeze</li><li>• Pantyhose, carpets, clothing</li><li>• Bottles, film</li><li>• Insulation, cups, models</li><li>• Instrument lenses</li><li>• Tires, footwear, sealants</li><li>• Carpet backing, paper coatings</li></ul>
Hydrogen	<ul style="list-style-type: none"><li>• Cleaner gasoline/heating oil</li><li>• Fuel cells</li></ul>
Ammonia	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fertilizer, feeds, explosives, chemicals</li><li>• Carpet, home furnishings, apparel</li></ul>
Methanol	<ul style="list-style-type: none"><li>• Gasoline</li><li>• Plywood, particle board, insulation</li><li>• Latex paints, other coatings, adhesives, textile finishing</li><li>• Electronics, metal cleaning, paint remover, silicones, insulation</li><li>• Glazing, signs, other acrylics</li></ul>

# Perbandingan emisi dari pembakaran : natural gas, oil dan batubara

Pollutant/(lb/million Btu)	NG	Oil	Coal
Carbon dioxide	117	164	208
Carbon monoxide	0.040	0.033	0.208
Sulfur dioxide	0.001	1.122	2.591
Nitrogen oxide	0.092	0.448	0.457
Particulates	0.007	0.084	2.744
Mercury	0	0.000007	0.000016





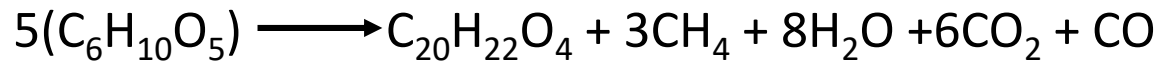
# PROSES INDUSTRI KIMIA

## Batubara

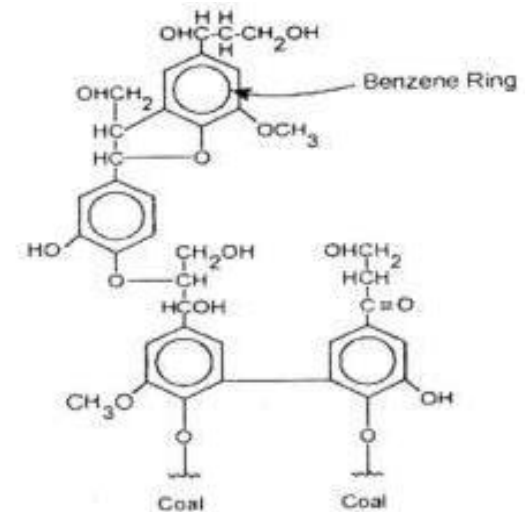
*Oleh : Indah Prihatiningtyas D.S*

# Batubara – Emas hitam

- Batubara bisa didefinisikan sebagai batuan karbonat berbentuk padat, rapuh, berwarna coklat tua sampai hitam, dapat terbakar, yang terjadi akibat perubahan tumbuhan secara kimia dan fisik.
- Proses pembentukan batubara >>> pembatubaraan atau *coalification*. Faktor fisika dan kimia yang ada di alam akan mengubah cellulose menjadi lignit, subbitumina, bitumina, atau antrasit. Reaksi pembentukan batubara dapat diperlihatkan sebagai berikut:



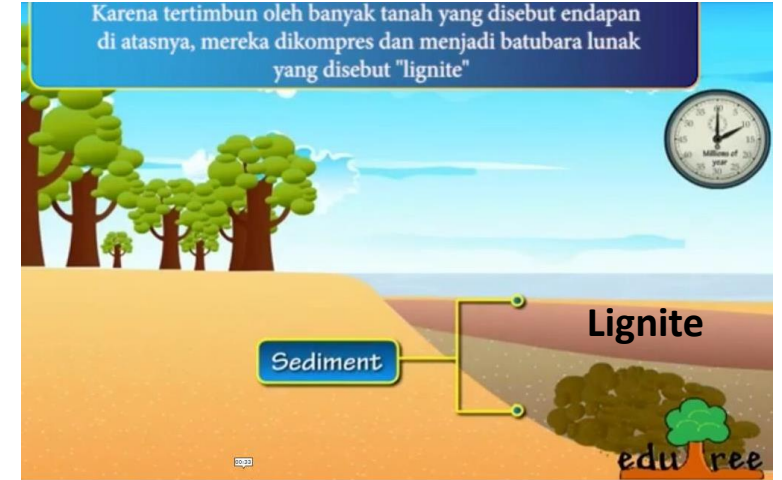
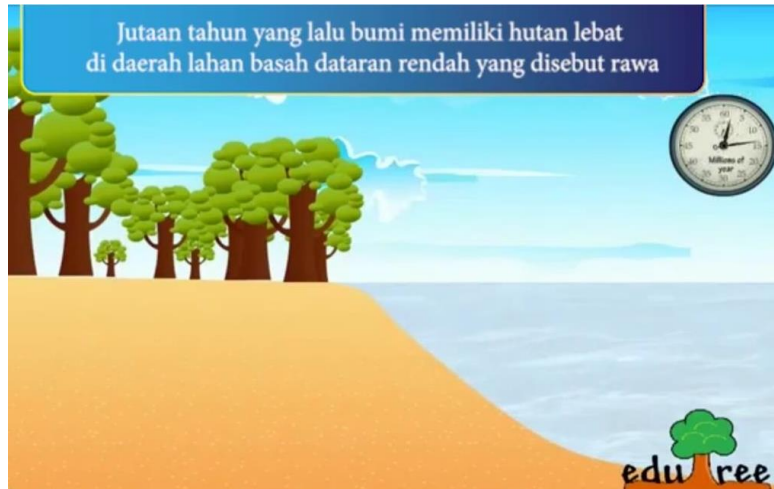
- ❑ Cellulosa (senyawa organik), merupakan senyawa pembentuk batubara
- ❑ Unsur C pada lignit jumlahnya relative lebih sedikit dibandingkan jumlah unsur C pada bitumina, semakin banyak unsur C pada lignit, semakin baik kualitasnya
- ❑ Unsur H pada lignit jumlahnya relative banyak dibandingkan jumlah unsur H pada bitumina semakin banyak unsur H pada lignit, semakin rendah kualitasnya
- ❑ Senyawa gas metan ( $\text{CH}_4$ ) pada lignit jumlahnya relative lebih sedikit dibandingkan dengan pada bitumina, semakin banyak  $\text{CH}_4$  lignit semakin baik kualitasnya



**Gambar: Rumus bangun batubara**



# Proses pembentukan batu bara



- **Proses pembentukan batubara :**

1. Tahap biokimia (penggambutan) adalah tahap ketika sisa-sisa tumbuhan yang terakumulasi tersimpan dalam kondisi bebas oksigen (anaeorobik) didaerah rawa dengan sistem penisiran (drainage system) yang buruk dan selalu tergenang air beberapa inci dari permukaan air rawa. Material tumbuhan yang busuk tersebut melepaskan unsur H, N, O, dan C dalam bentuk senyawa  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{NH}_3$  untuk menjadi humus. Selanjutnya oleh bakteri anaerobic dan fungi, material tumbuhan itu diubah menjadi gambut.
2. Tahap pembatubaraan (coalification) merupakan proses diagenesis terhadap komponen organik dari gambut yang menimbulkan peningkatan temperature dan tekanan sebagai gabungan proses biokimia, kimia dan fisika yang terjadi karena pengaruh pembebanan sedimen yang menutupinya dalam kurun waktu geologi. Pada tahap tersebut, persentase karbon akan meningkat, sedangkan persentase hidrogen dan oksigen akan berkurang sehingga menghasilkan batubara dalam berbagai tingkat maturitas material organiknya.

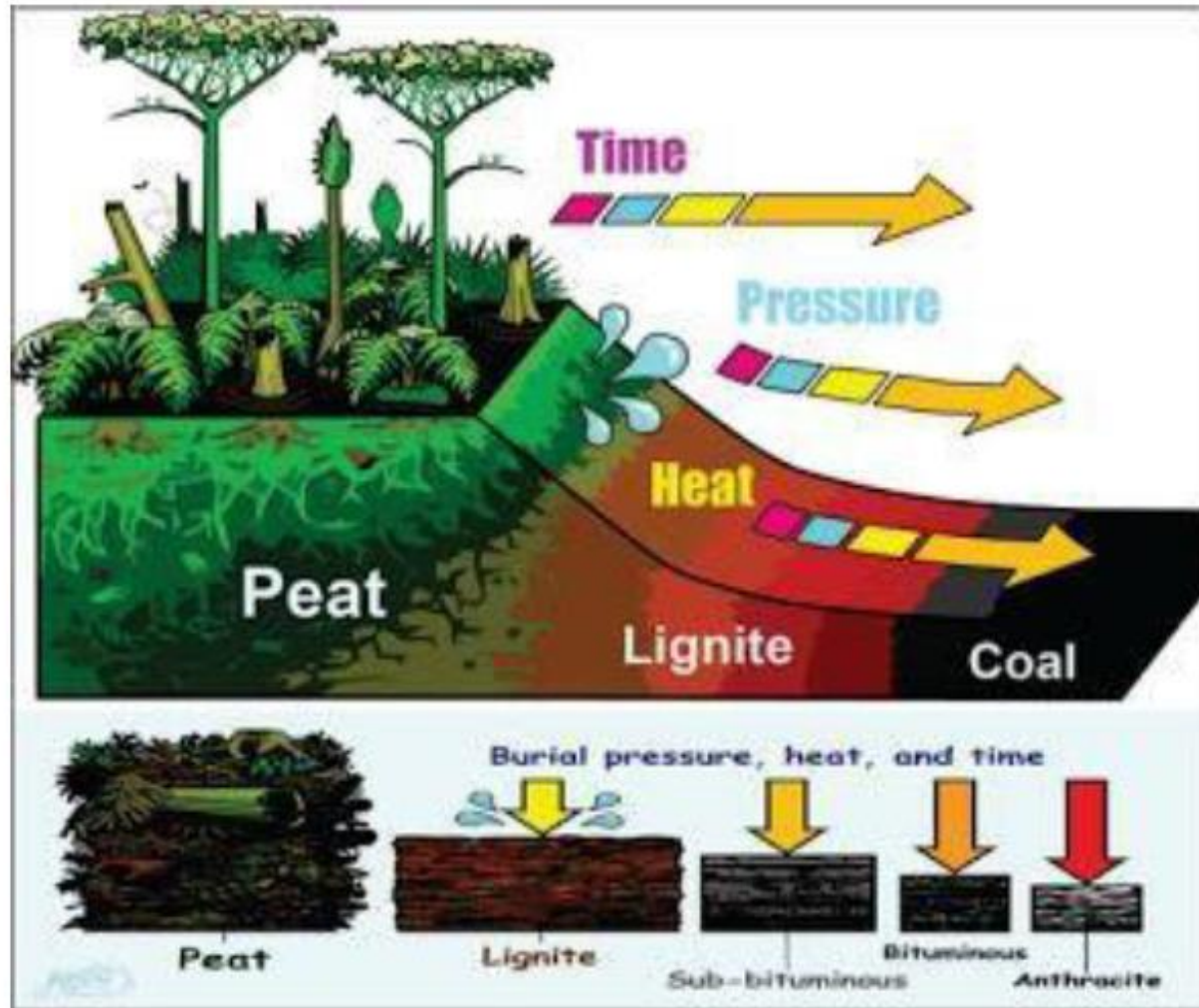
- **Teori yang menerangkan terjadinya batubara yaitu :**

- a. Teori In-situ

Batubara terbentuk dari tumbuhan atau pohon yang berasal dari hutan ditempat dimana batubara tersebut. Batubara yang terbentuk biasanya terjadi di hutan basah dan berawa, sehingga pohon-pohon di hutan tersebut pada saat mati dan roboh, langsung tenggelam ke dalam rawa tersebut dan sisa tumbuhan tersebut tidak mengalami pembusukan secara sempurna dan akhirnya menjadi fosil tumbuhan yang membentuk sedimen organik.

- b. Teori Drift

Batubara terbentuk dari tumbuhan atau pohon yang berasal dari hutan yang bukan ditempat dimana batubara tersebut. Batubara yang terbentuk biasanya terjadi di delta mempunyai ciri-ciri lapisannya yaitu tipis, tidak menerus (*splitting*), banyak lapisannya (*multiple seam*), banyak pengotor (kandungan abu cenderung tinggi).



Sumber : <https://neededthing.blogspot.com/2017/10/proses-pembentukan-batubara.html>

**Gambar : Proses Pembentukan Batubara Menjadi Jenis-jenis Batubara**



# Jenis batubara

## 1. Gambut/ Peat

Merupakan fase awal dari proses pembentukan batubara sehingga masih memperlihatkan sifat awal dari bahan dasarnya (tumbuh-tumbuhan).



## 2. Lignit

Disebut juga *brown-coal*, bila dikeringkan, maka gas dan airnya akan keluar. Seringkali digunakan sebagai bahan bakar untuk pembangkit listrik.



# Jenis batubara

## 3. Subbituminous/ Bitumen Menengah

Warna yang kehitam-hitaman dan sudah mengandung lilin. Umum sebagai pembangkit listrik tenaga uap, juga sumber bahan baku pembuatan hidrokarbon aromatis dalam industri kimia sintetis.



## 4. Bituminous

Merupakan mineral padat, berwarna hitam dan kadang coklat tua, rapuh (*brittle*) dengan membentuk bongkah-bongkah prismatic berlapis dan tidak mengeluarkan gas dan air bila dikeringkan. Sering digunakan untuk kepentingan transportasi dan industri serta untuk pembangkit listrik tenaga uap.





# Jenis batubara

## 5. Antrasit

Berwarna hitam, keras, kilap tinggi, dan pecahannya memperlihatkan pecahan chocooidal. Pada proses pembakaran memperlihatkan warna biru dengan derajat pemanasan yang tinggi. Digunakan untuk berbagai macam industri besar yang memerlukan temperatur tinggi.



Semakin tinggi kualitas batubara : kadar karbon akan meningkat, sedangkan hidrogen dan oksigen akan berkurang, semakin keras dan kompak, serta warnanya akan semakin hitam mengkilap, kelembabannya pun akan berkurang.



## Coal Quality

Those chemical and physical properties of a coal that influence its potential use

*Thomas, 2002*

### Chemical properties:

- **Grade** (ash yield and/or mineral matter content and composition)
- **Rank** (degree of coalification or thermal maturity)
- **Type** (composition described either by lithotype or maceral content)

### Physical properties:

- Density
- Abrasion index
- Hardness or grindability
- Particle size distribution
- Flotation behaviour
- Degree of oxidation

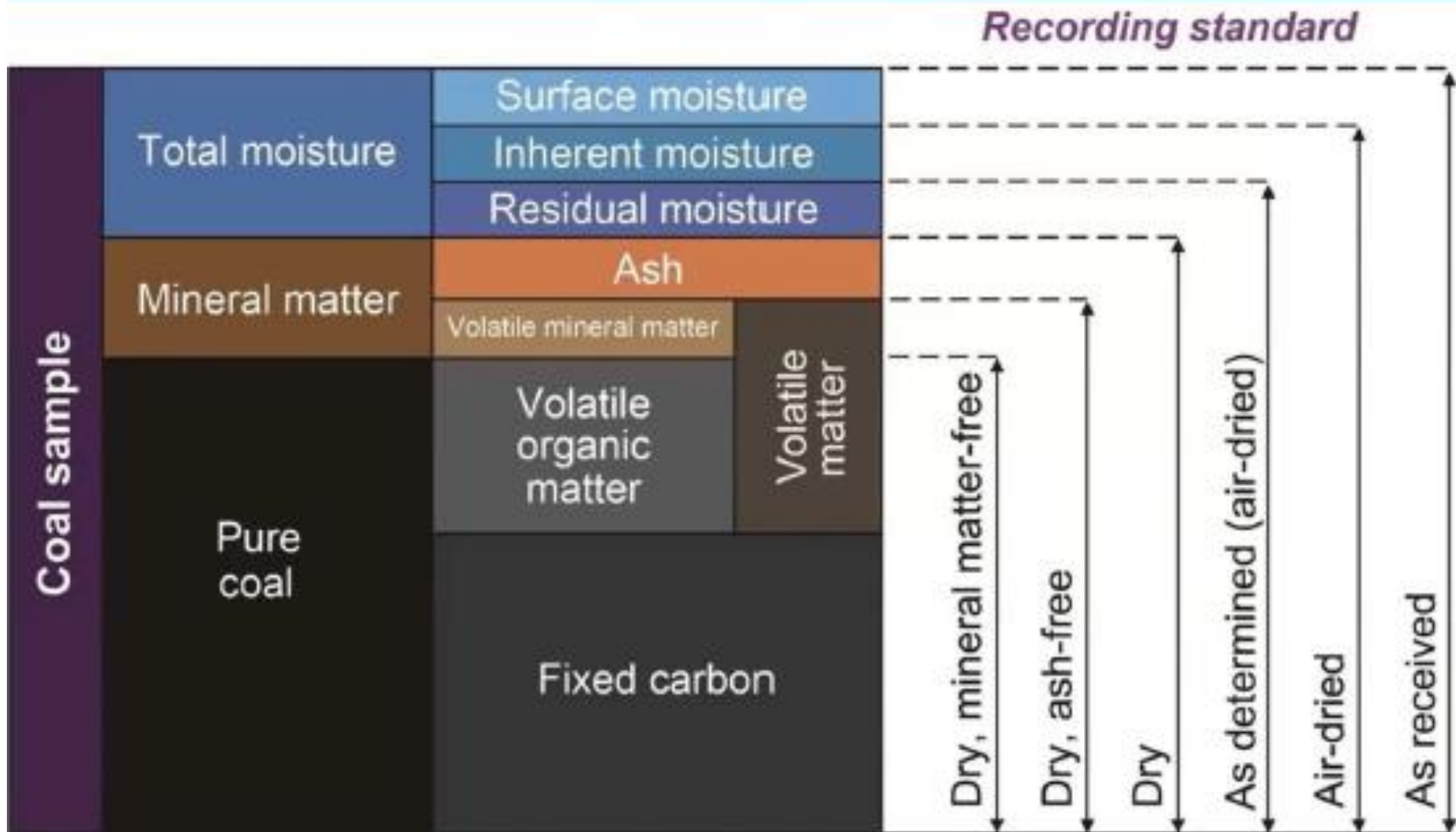
### Performance properties:

- Calorific value/specific energy
- Ash fusion temperatures
- Caking tests (free swelling index, Roga index)
- Coking tests (Gray-King coke type, Fischer assay, Gieseler plastometer, dilatometer)



**ANALYTICAL TESTS**

# Komposisi Batubara



Coal Rank	Proximate Analysis (wt % ar)				Ultimate Analysis (wt % maf)					Net Heating Value (maf) (MJ/kg)
	Fixed carbon	Volatile matter	Moisture	Ash	C	H	O	N	S	
Anthracite	81.8	7.7	4.5	6.0	91.8	3.6	2.5	1.4	0.7	36.2
Bituminous	54.9	35.6	5.3	4.2	82.8	5.1	10.1	1.4	0.6	36.1
Subbituminous	43.6	34.7	10.5	11.2	76.4	5.6	14.9	1.7	1.4	31.8
Lignite	27.8	24.9	36.9	10.4	71.0	4.3	23.2	1.1	0.4	26.7

**Notes:**

- wt % = percent by weight ar = as received maf = moisture and ash free
- C = Carbon H = Hydrogen O = Oxygen N = Nitrogen S = Sulfur
- Multiply Net Heating Values in MJ/kg by 430.1 to convert to Btu/lb.

Source: Chris Higman and Maarten van der Burgt (2008). Coal Gasification, 2nd Edition. Gulf Professional Publishers.

**Examples of Proximate and Ultimate Analyses**

# Klasifikasi batubara

Untuk dapat memperoleh beda variasi kelas / mutu dari batubara yaitu :

1. Amerika oleh Bureau of Mines yang akhirnya dikenal dengan Klasifikasi menurut ASTM D388. Klasifikasi ini berdasarkan rank dari batubara itu atau berdasarkan derajat metamorphism nya atau perubahan selama proses *coalifikasi* (mulai dari *lignite* hingga *antrasit*). Untuk menentukan *rank* batubara diperlukan data *fixed carbon* (dmmf), *volatile matter* (dmmf) dan nilai kalor dalam Btu/lb dengan basis mmmf (moist, mmf)

## 2. *National Coal Board* (NCB )

Dikembangkan di Eropa pada tahun 1946 oleh suatu organisasi *Fuel Research* dari *departemen of Scientific and Industrial Research* di Inggris. Klasifikasi ini berdasarkan *rank* dari batubara, dengan menggunakan parameter *volatile matter (dry, mineral matter free)* dan *cooking power* yang ditentukan oleh pengujian *Gray King*.

## 3. Menurut International

Dikembangkan oleh *Economic Commision for Europe* pada tahun 1956.



Tabel 1. 2 Spesifikasi ASTM untuk Bahan Bakar Padat

Class	Group		Fixed carbon	Volatile matter	Heating values
	Name	Symbol	Dry %	Dry %	Dry basis (Kcal/kg)
I. Anthracite	meta-anthracite	ma	> 98	>2	7740
	anthracite	an	92-98	2.0-8.0	8000
	semianthracite	sa	86-92	8.0-15	8300
II. Bituminous	low-volatile	lvb	78-86	14-22	8741
	medium volatile	mvb	89-78	22-31	8640
	high-volatile A	lvAb	<69	>31	8160
	high-volatile B	lvBb	57	57	6750 - 8160
	high-volatile C	lvCb	54	54	7410 - 8375
				6765 - 7410	
III. Subbituminous	subbituminous A	subA	55	55	6880 - 7540
	subbituminous B	subB	56	56	6540 - 7230
	subbituminous C	subC	53	53	5990 - 6860
IV. Lignite	lignite A	ligA	52	52	4830 - 6360
	lignite B	ligB	52	52	<5250

Sumber : Kirk-Othmer, Volume 6

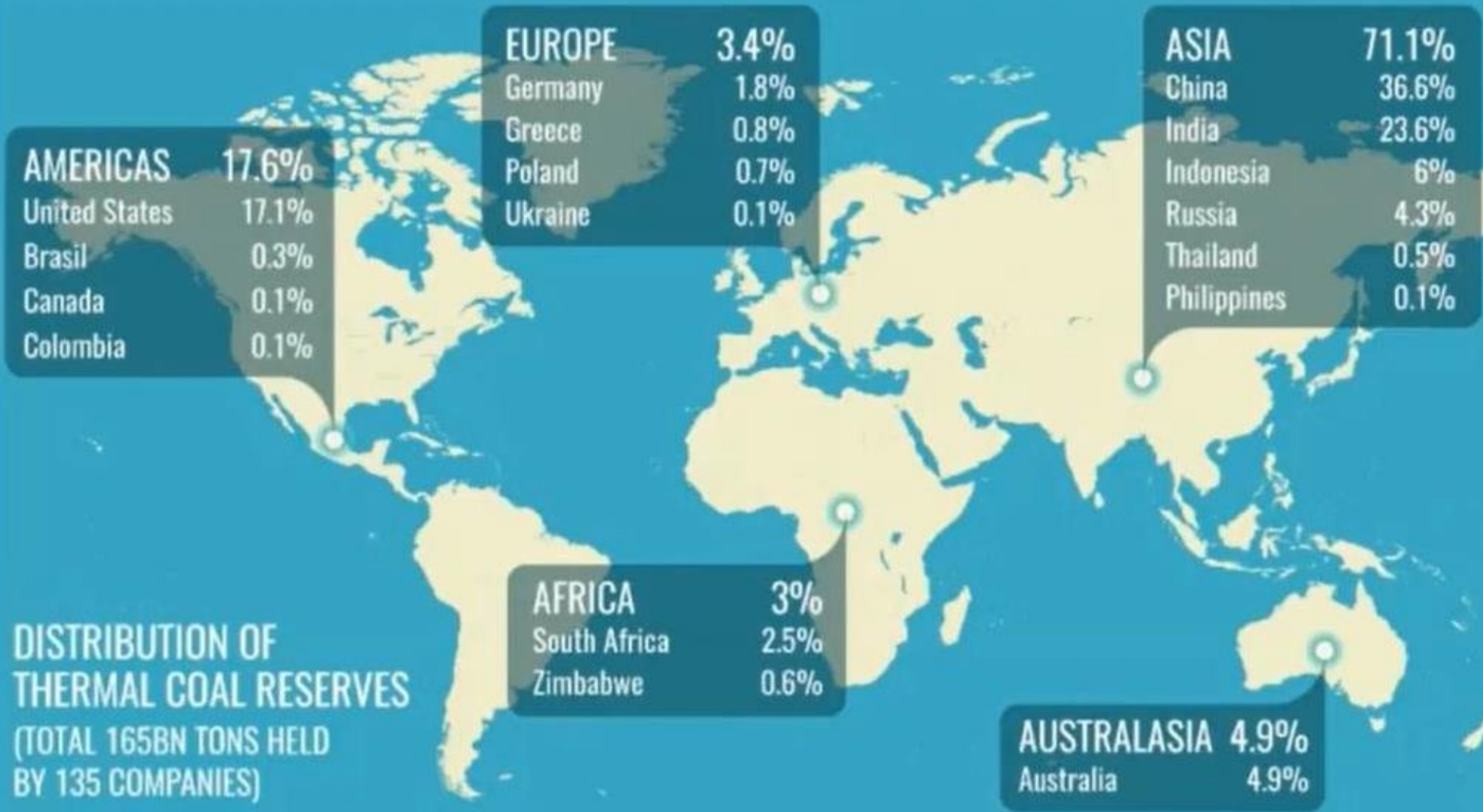
Tabel 1. 3 Jenis Batubara Berdasar Nilai Kalor

	Penggunaan	Nyala (menit)	Nilai kalori (kal/gr)
1	Antrasit	5-10	7.222 - 7.778
2	Semi antrasit	9-10	5.100 - 7.237
3	Bituminous	10-15	4.444 - 6.111
4	Sub-bituminus	10-20	4.444 - 8.333
5	Lignit	15-20	3.056 - 4.611

Sumber : achmadinblog.wordpress.com



# Coal Reserve di Dunia

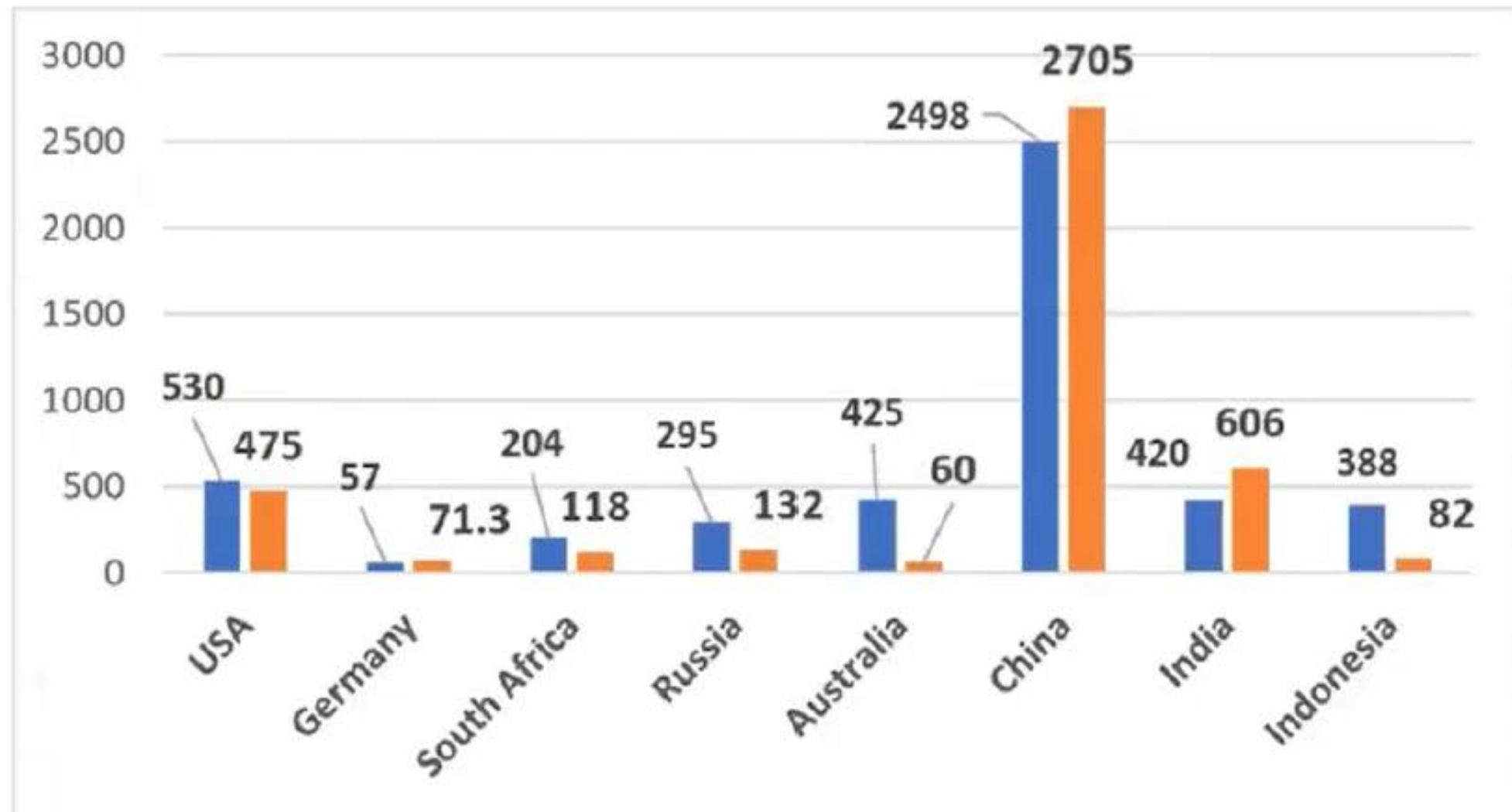


**DISTRIBUTION OF THERMAL COAL RESERVES**  
(TOTAL 165BN TONS HELD BY 135 COMPANIES)

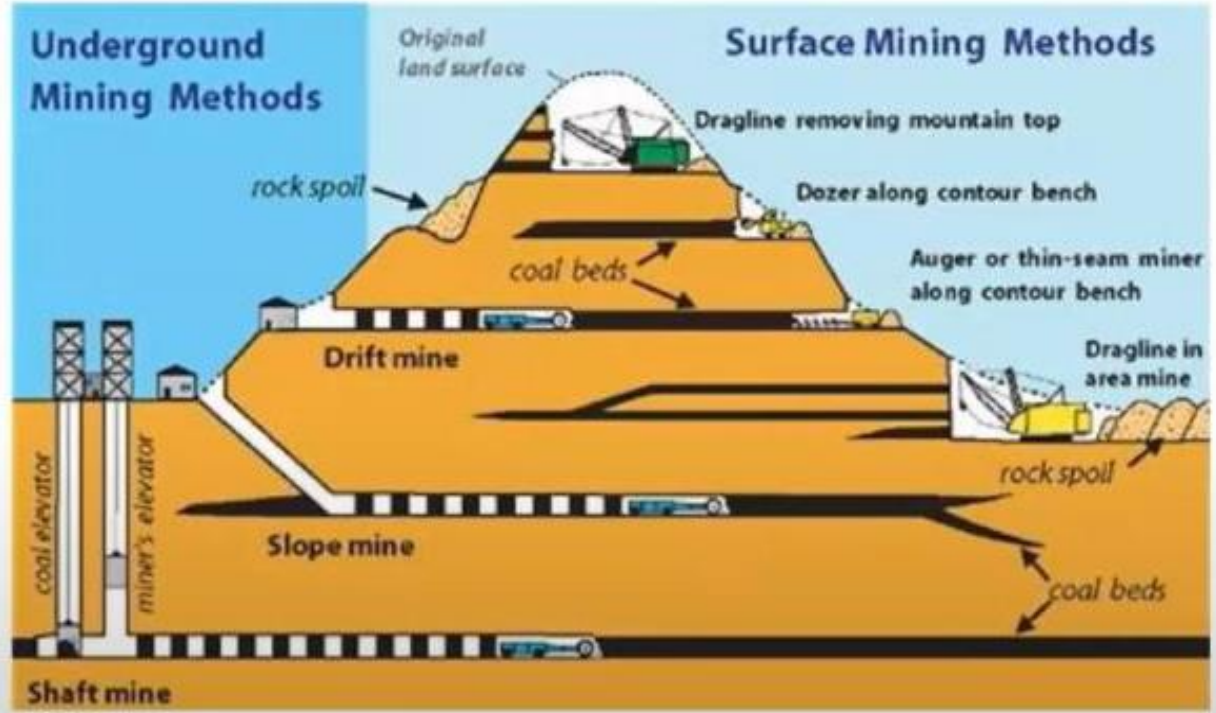
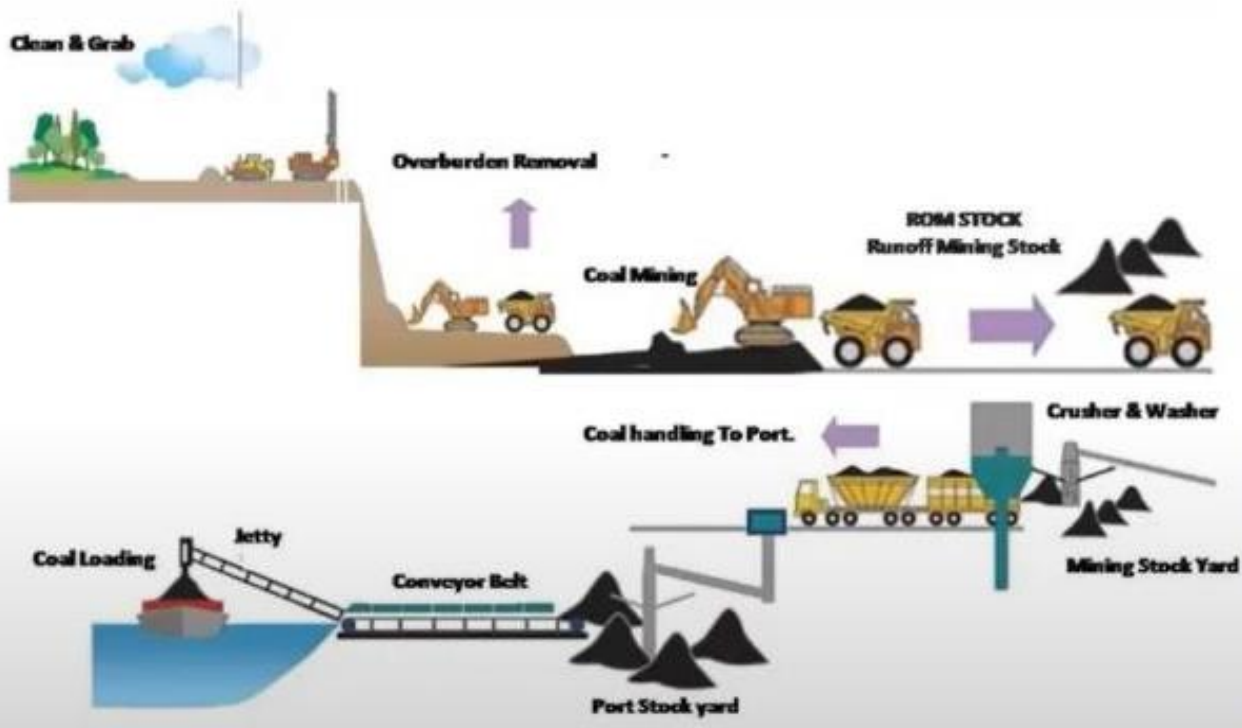




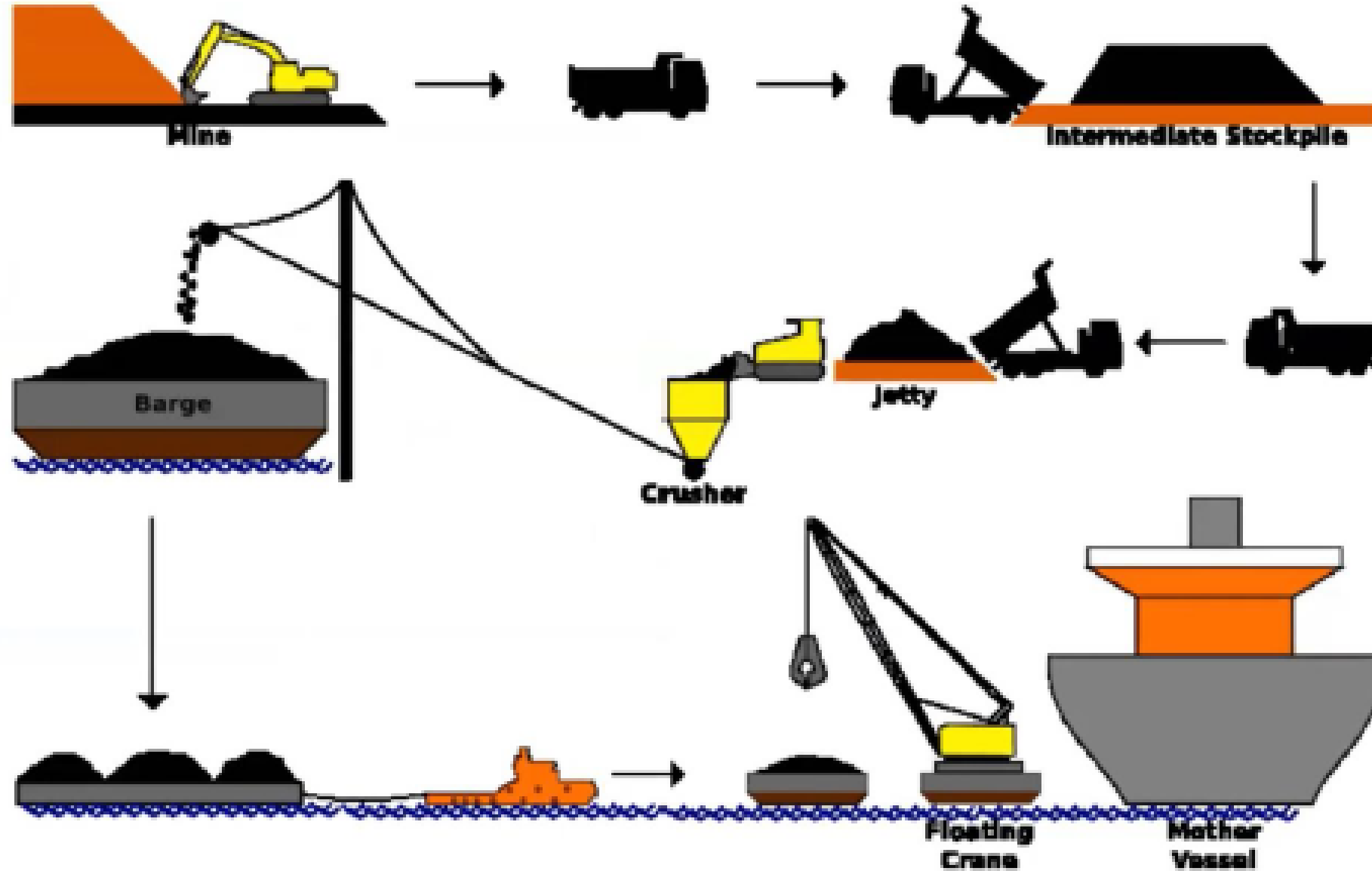
## Produksi dan Konsumsi Batubara di beberapa Negara di Dunia



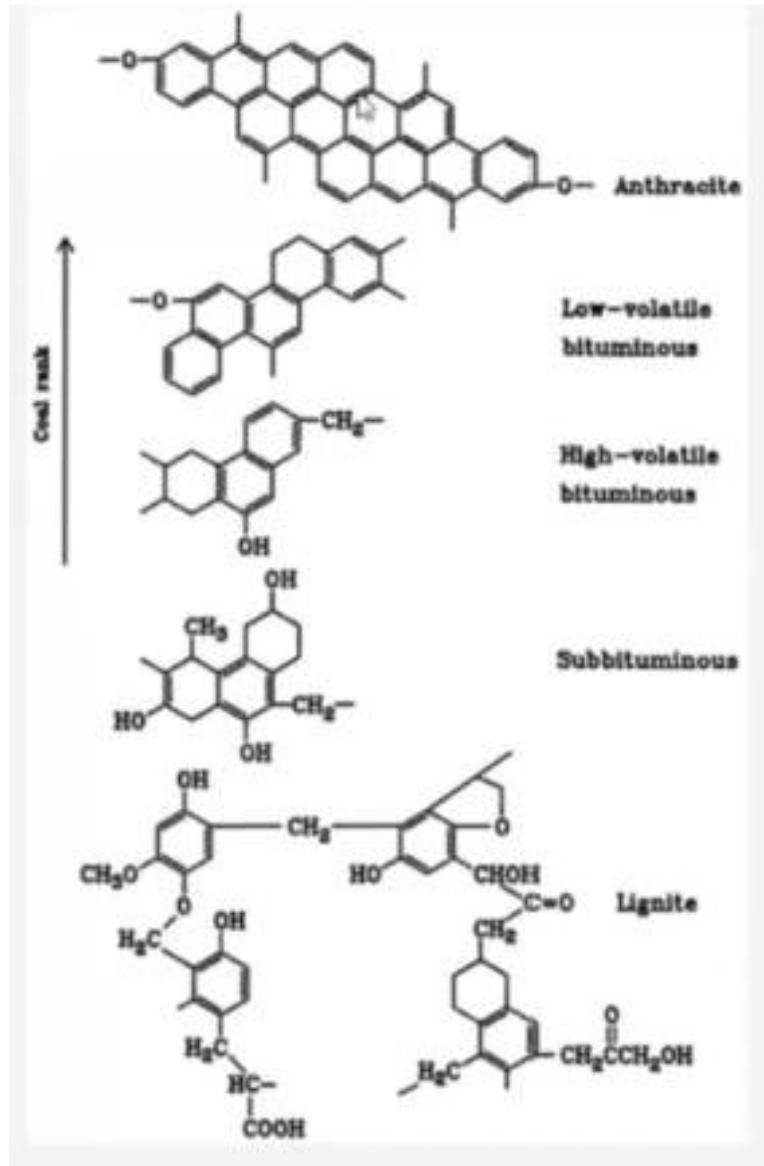
# Penambangan Batubara



# Transportasi Batubara



# Molekul batubara

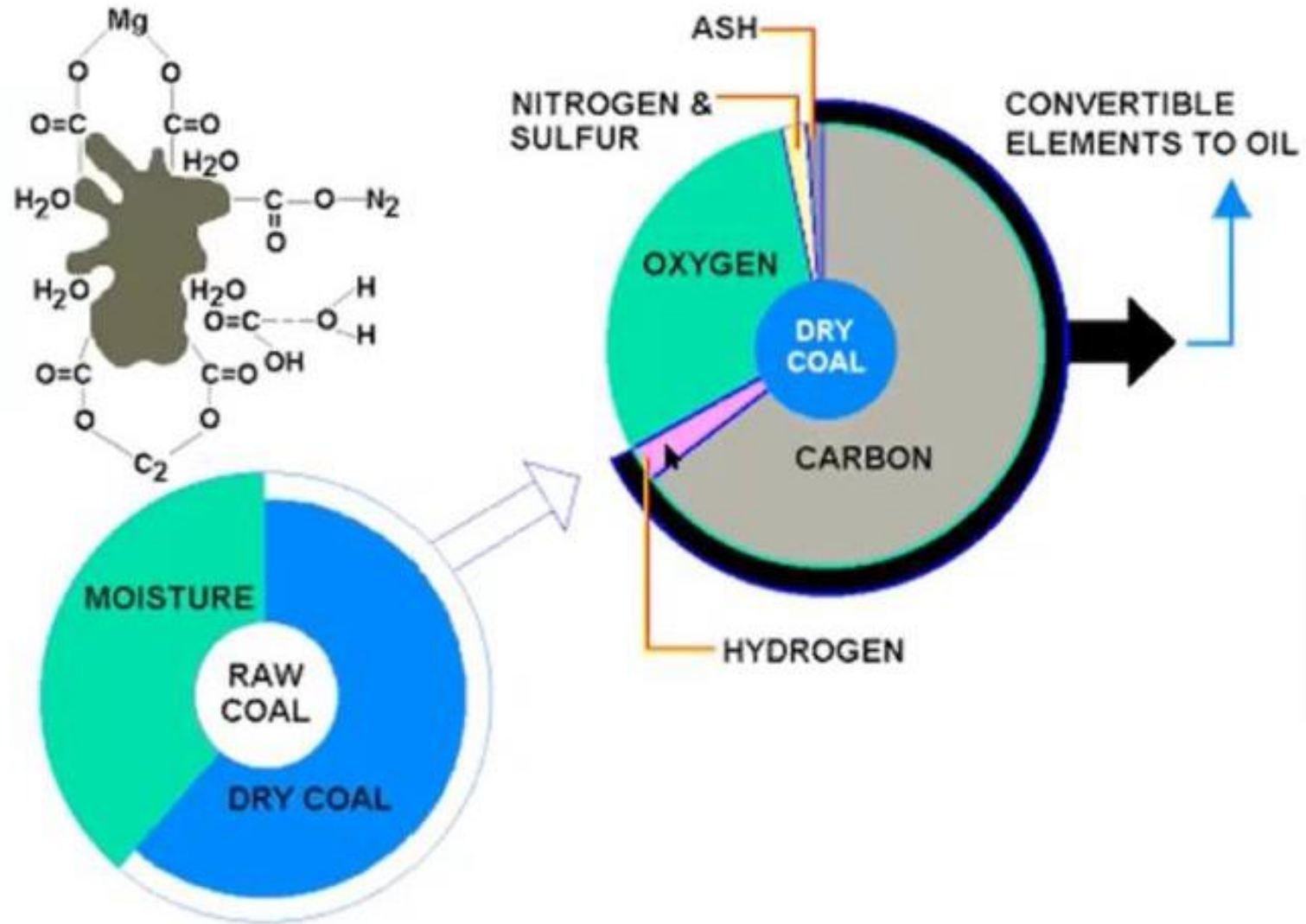


## Batubara :

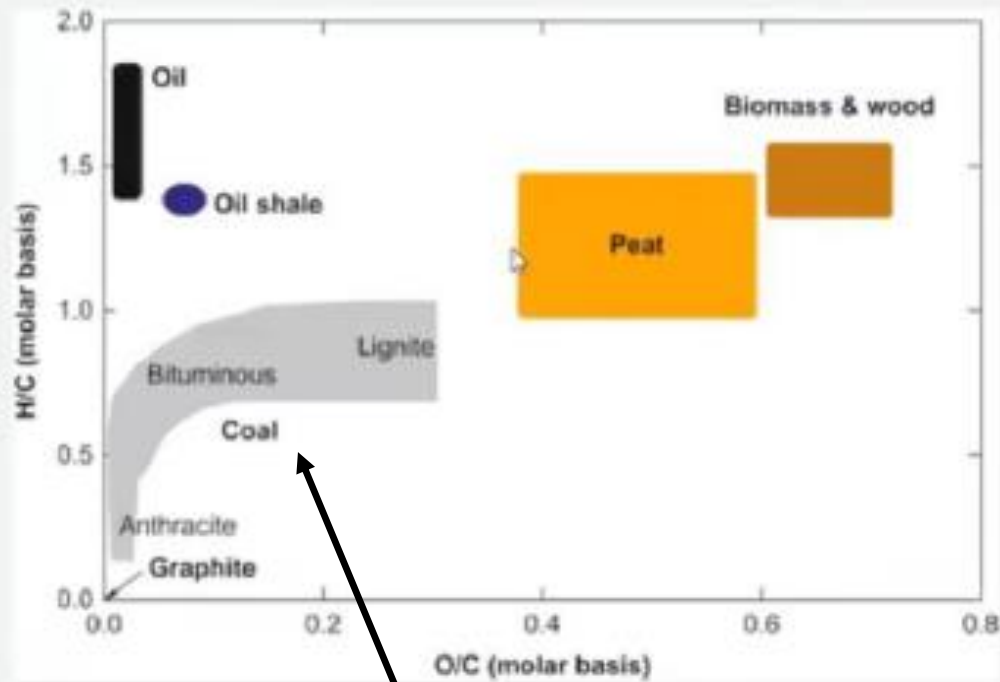
- Poly-aromat
- Semakin muda banyak ikatan-ikatan, semakin tua makin banyak aromatnya



# Elemen Batubara yang bisa Terkonversi jadi *Oil*

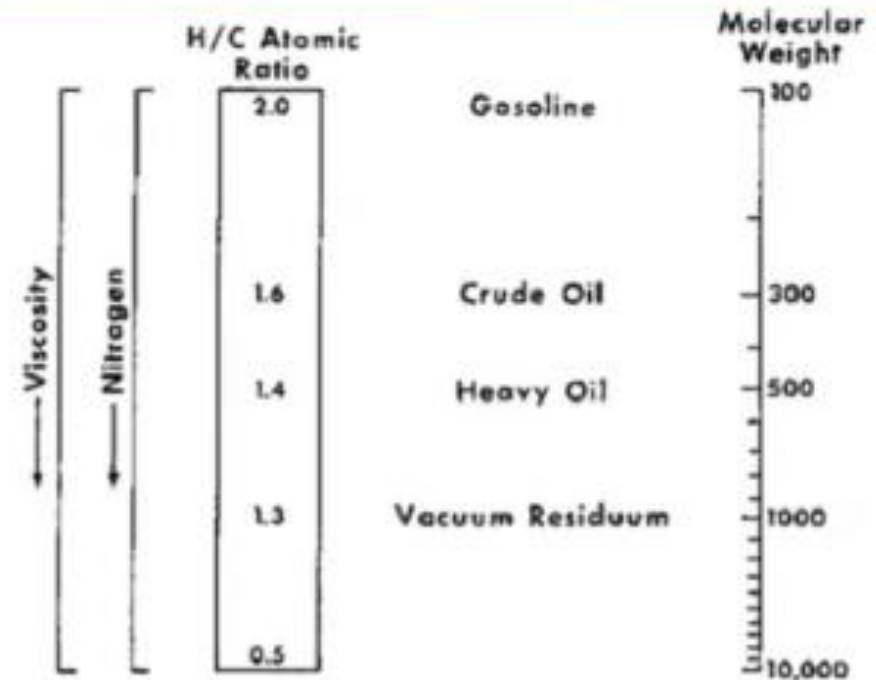


## Rasio Atom H/C Beberapa Hidrokarbon

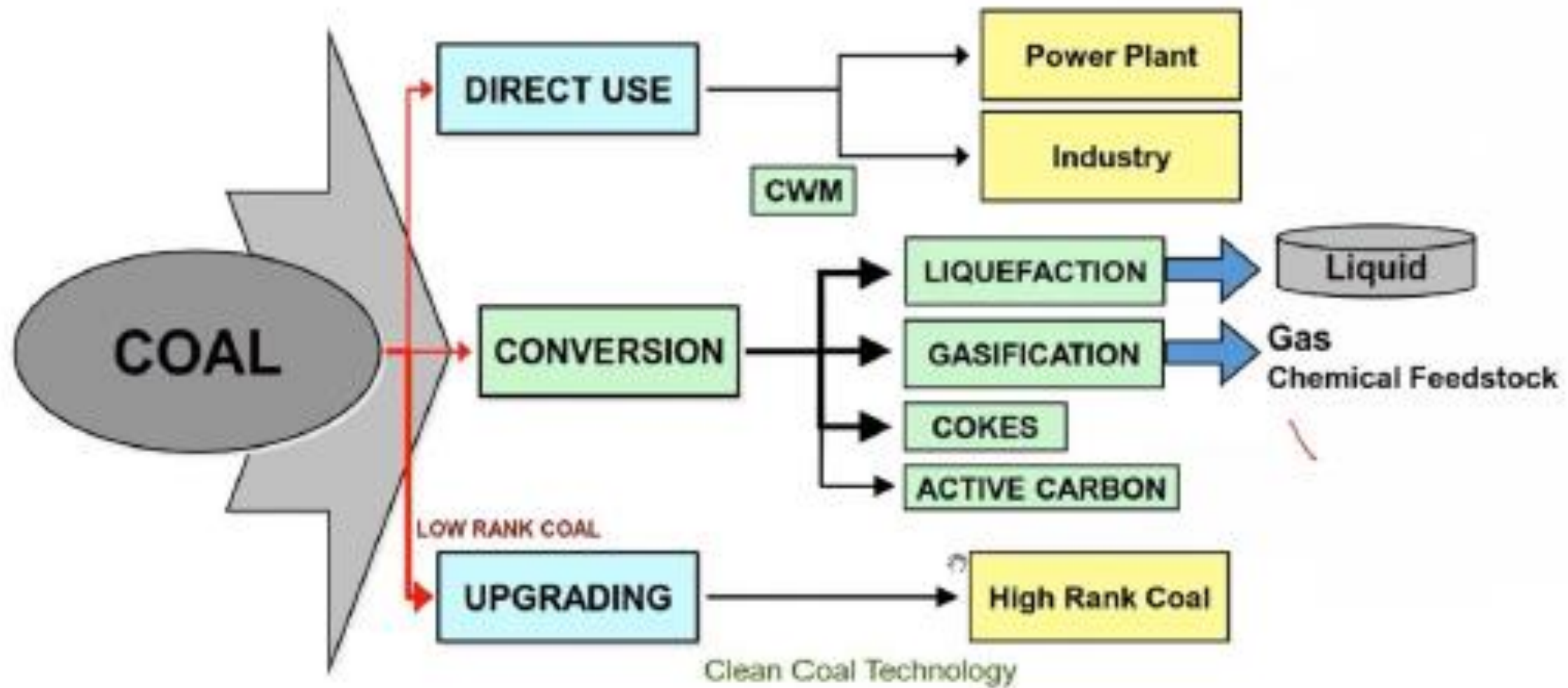


Untuk konversi batubara, perlu suntikan/naikkan H<sub>2</sub>

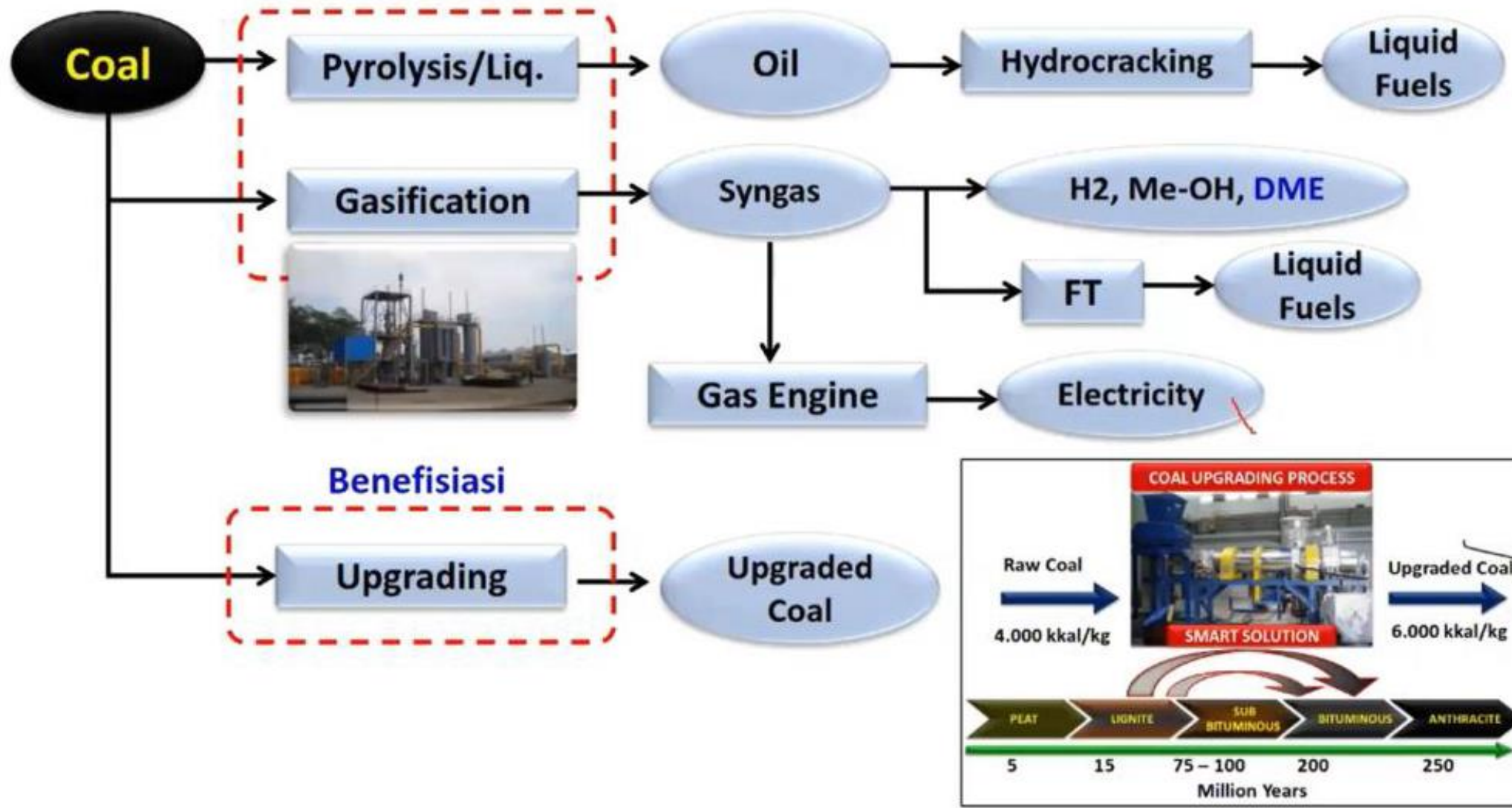
## Atomic H/C ratios of various species [9]



# COAL UTILIZATION TECHNOLOGY



# Teknologi Pencairan, gasifikasi dan coal upgrading





# Gasification

**It is the process of generating syngas. Syngas is a mixture consisting carbon monoxide i.e. CO, hydrogen i.e. H<sub>2</sub>, carbon dioxide i.e. CO<sub>2</sub>, natural gas i.e. CH<sub>4</sub>, and water vapour i.e. H<sub>2</sub>O.**

# Coal gasification

**In the process of gasification, coal is blown with oxygen and steam while also being heated under high pressure. During the reaction, oxygen and water molecules oxidize the coal and generate syngas.**

# Kelebihan gasification

**Transportation of gas is much cheaper in comparison to transportation of coal.**

**Actually, first the impurities are removed from the coal gases and then fired in a turbine to produce electricity.**

**It helps mitigate local pollution problems. Since it can effectively use the gases twice, hence it has greater efficiency compared to conventional coal-burning.**

**The exhaust heat from the gas turbine can be stored to produce steam for a steam turbine-generator.**



# Coal liquefaction

**Coal liquefaction is an alternative way to produce diesel and gasoline. It is economically feasible only in a world of high crude oil prices.**

**The process involves gasification of coal, which in turn will generate synthetic gas. Synthetic gas is a mix of Carbon monoxide and water vapour.**

**Coal liquefaction is also called Coal to Liquid i.e. CTL technology.**

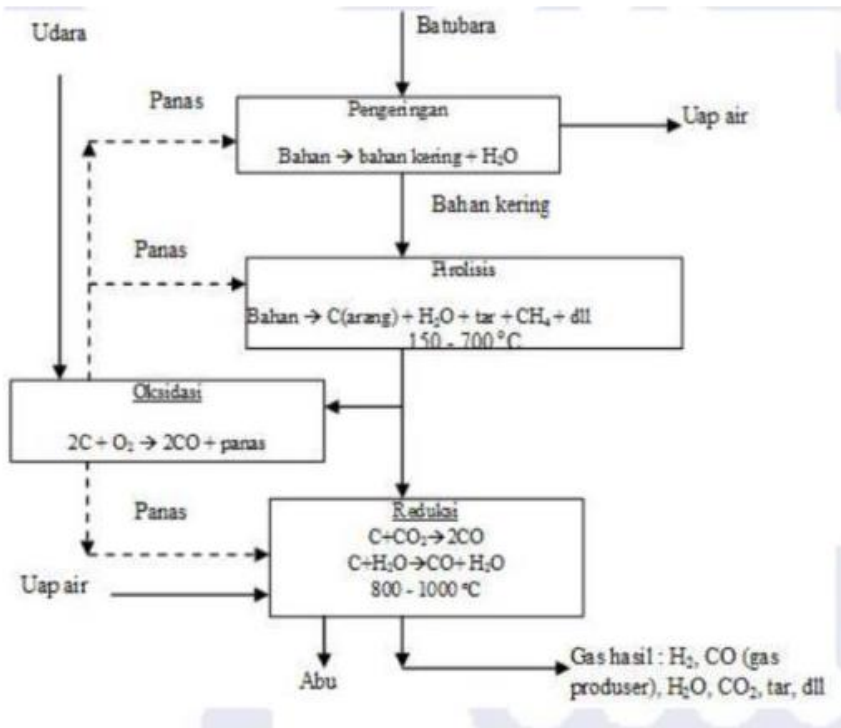
**The synthetic gas can be liquefied to its fuel equivalent in presence of cobalt or iron-based catalysts at higher temperature and pressure.**

**However, liquefied coal releases twice as much CO<sub>2</sub> as burning oil. It also releases a large volume of SO<sub>2</sub>.**

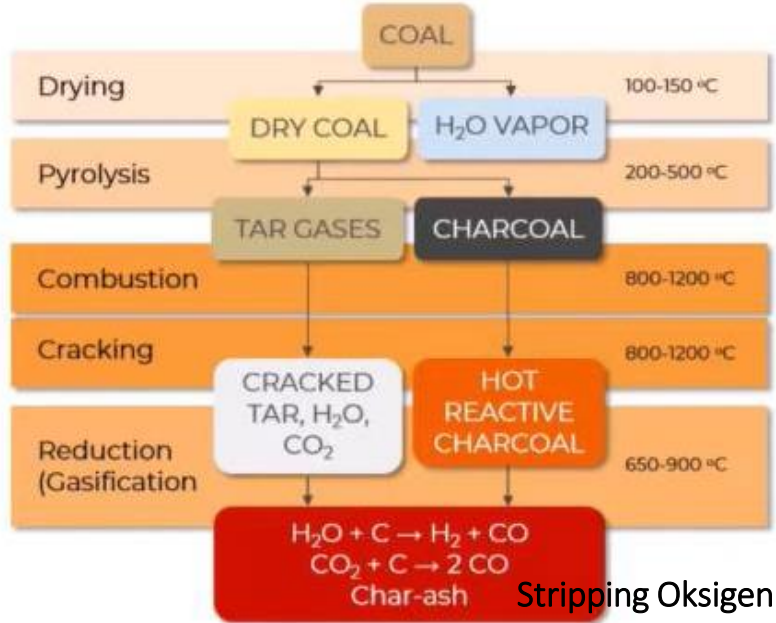
# Kelebihan liquefaction

**The CO<sub>2</sub> emissions can easily and cheaply be captured from CTL plants in comparison to conventional coal-fired power stations. The captured CO<sub>2</sub> can be transported and stored into underground storage reservoirs. The process of storing and capturing carbon is called geosequestration.**

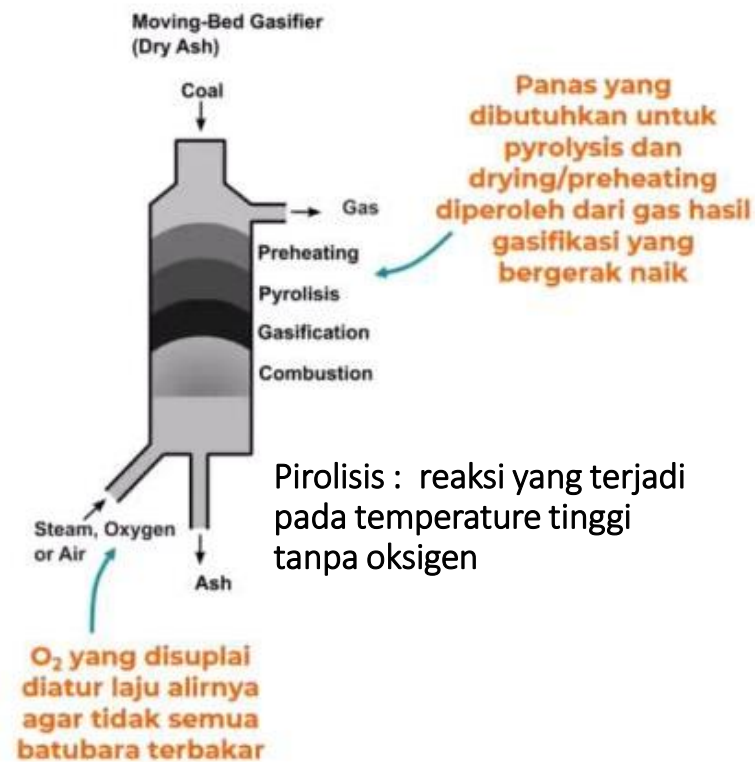
# Tahapan proses gasifikasi



## 5 Steps of Gasification



Reaksi yang terjadi bukan hanya ini



Pirolisis : reaksi yang terjadi pada temperature tinggi tanpa oksigen



## Reaksi-Reaksi dalam Proses Gasifikasi

Combustion with Oxygen:  $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$

Gasification with Oxygen:  $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$

Gasification with Carbon Dioxide:  $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$

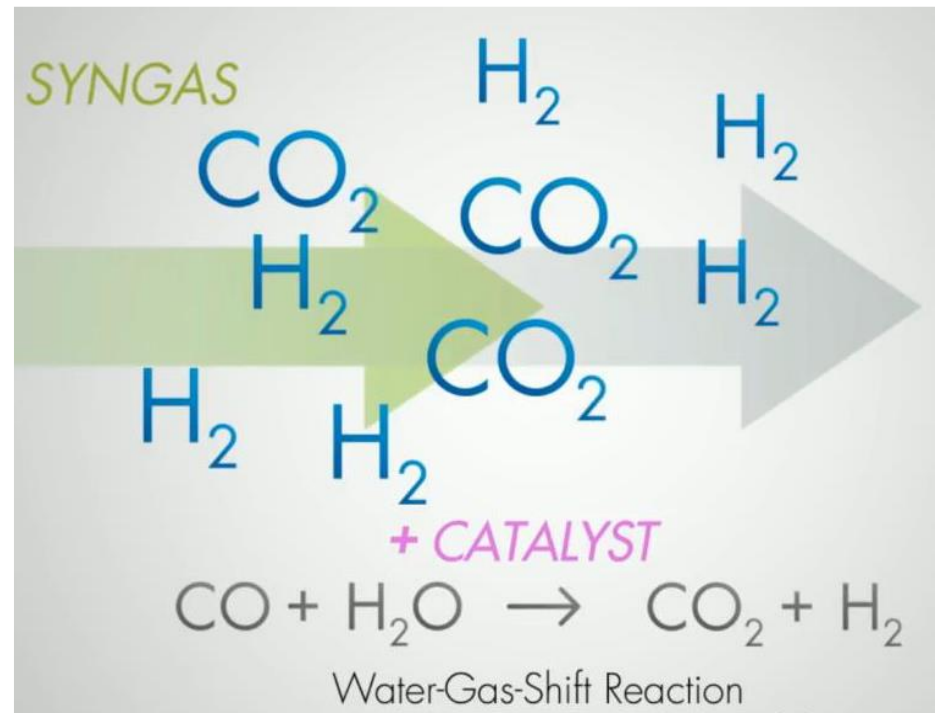
Gasification with Steam:  $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$

Gasification with Hydrogen:  $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$

Water Gas Shift Reaction:  $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$

Methanation Reaction:  $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$

## Hasil gasifikasi

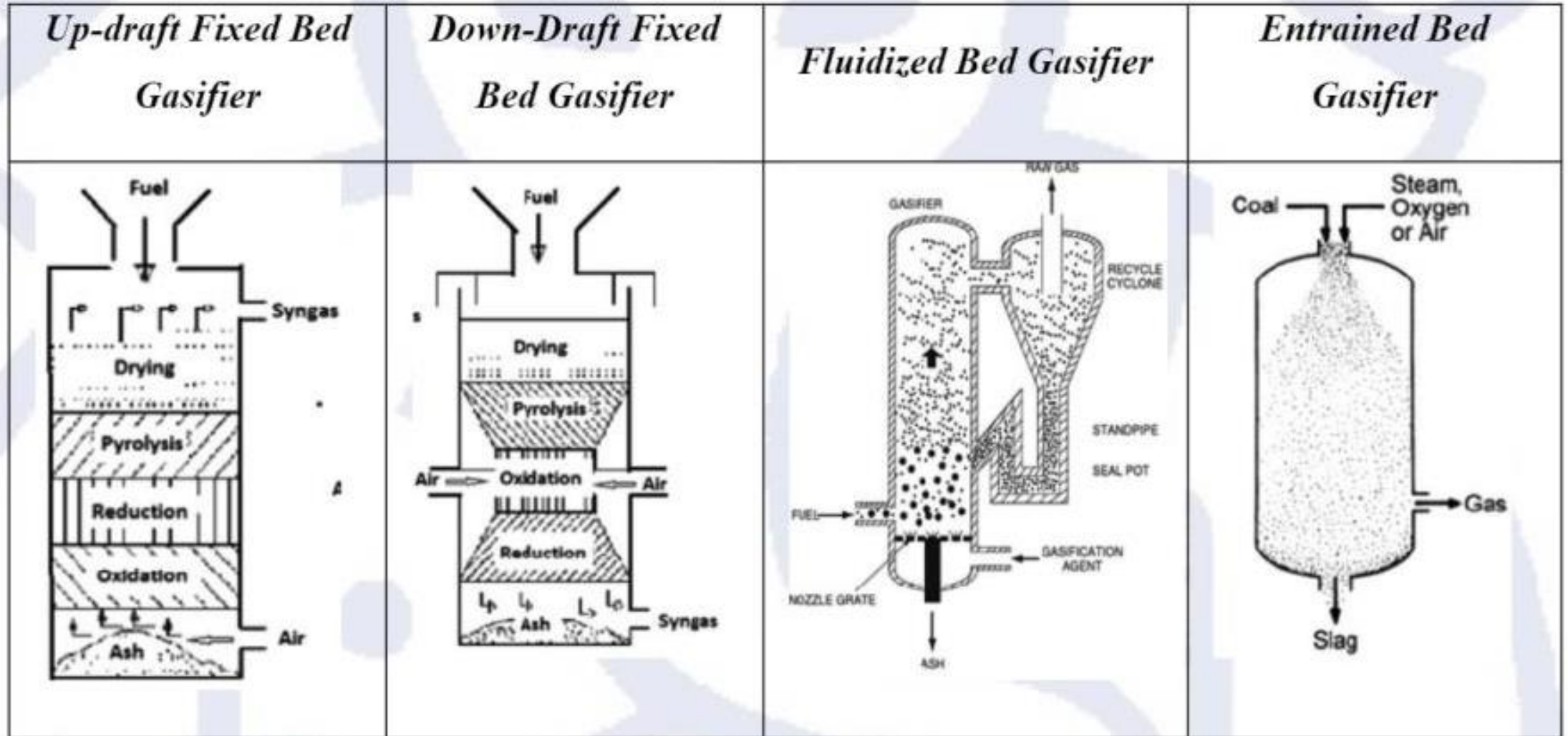


Syngas dapat diproses lebih lanjut untuk menghasilkan energi listrik dan *chemical feedstocks*



**BukitAsam**

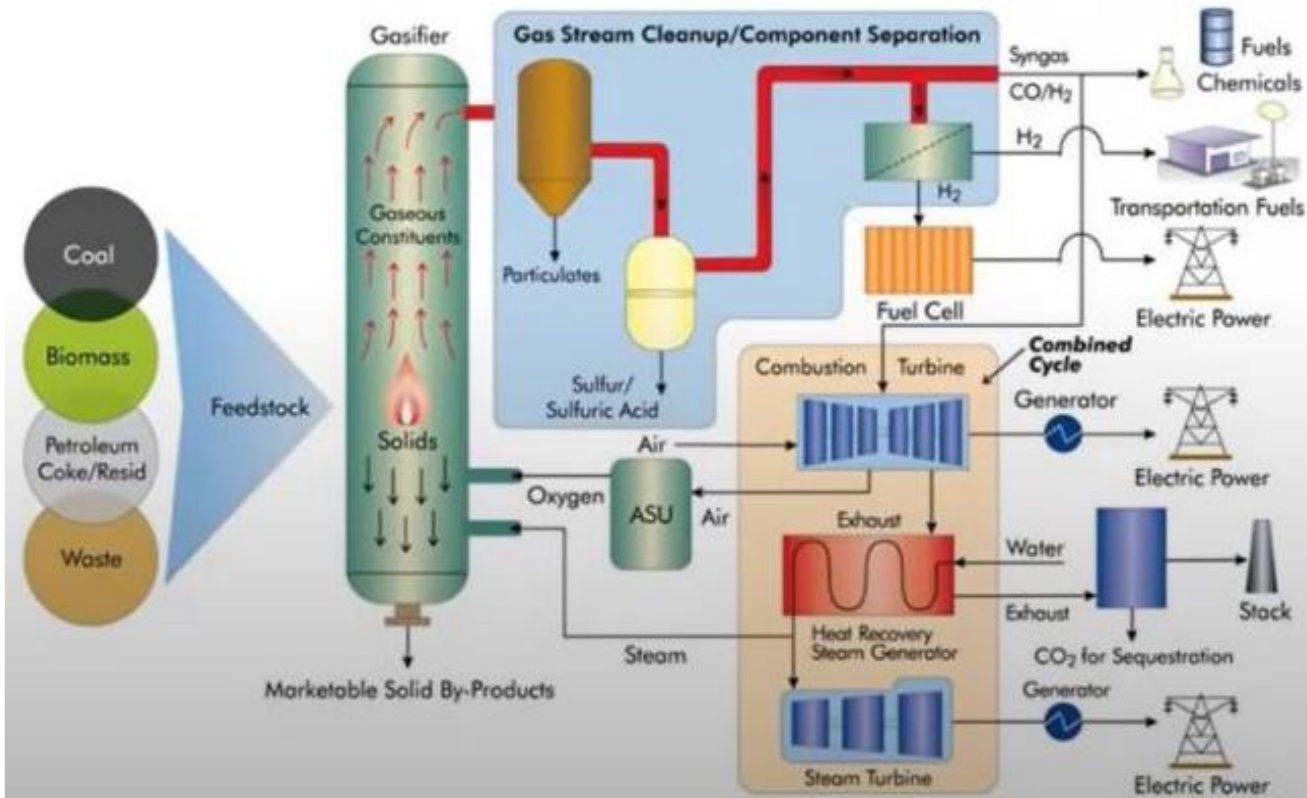
Tahun 2020 PT Bukit Asam akan mulai mengoperasikan pabrik gasifikasi batubara untuk menghasilkan syngas



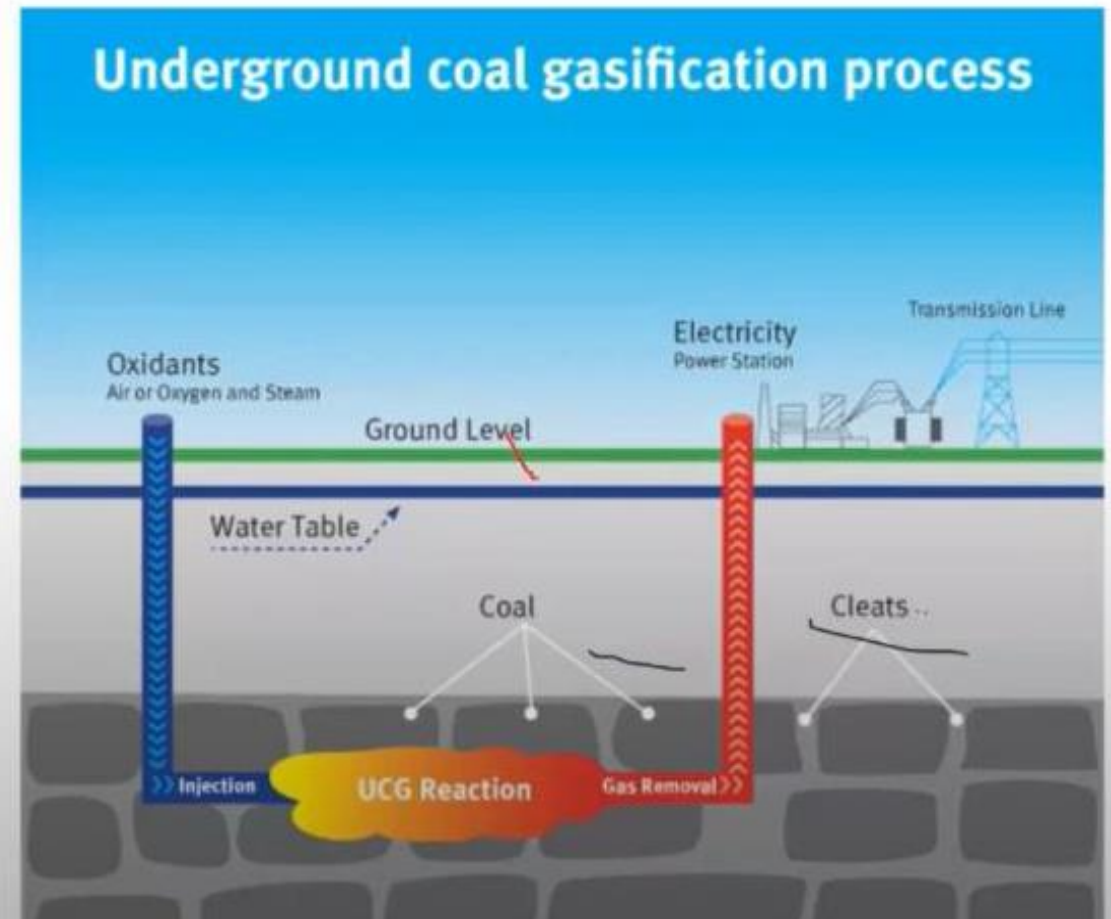
**Jenis Reaktor Gasifikasi Batubara**

# Gasifikasi batubara

## Surface Coal Gasification



## Underground coal gasification process







Underground Coal Gasifi  
Offering environmentally friendly  
and economically sustainable  
energy on a large scale.

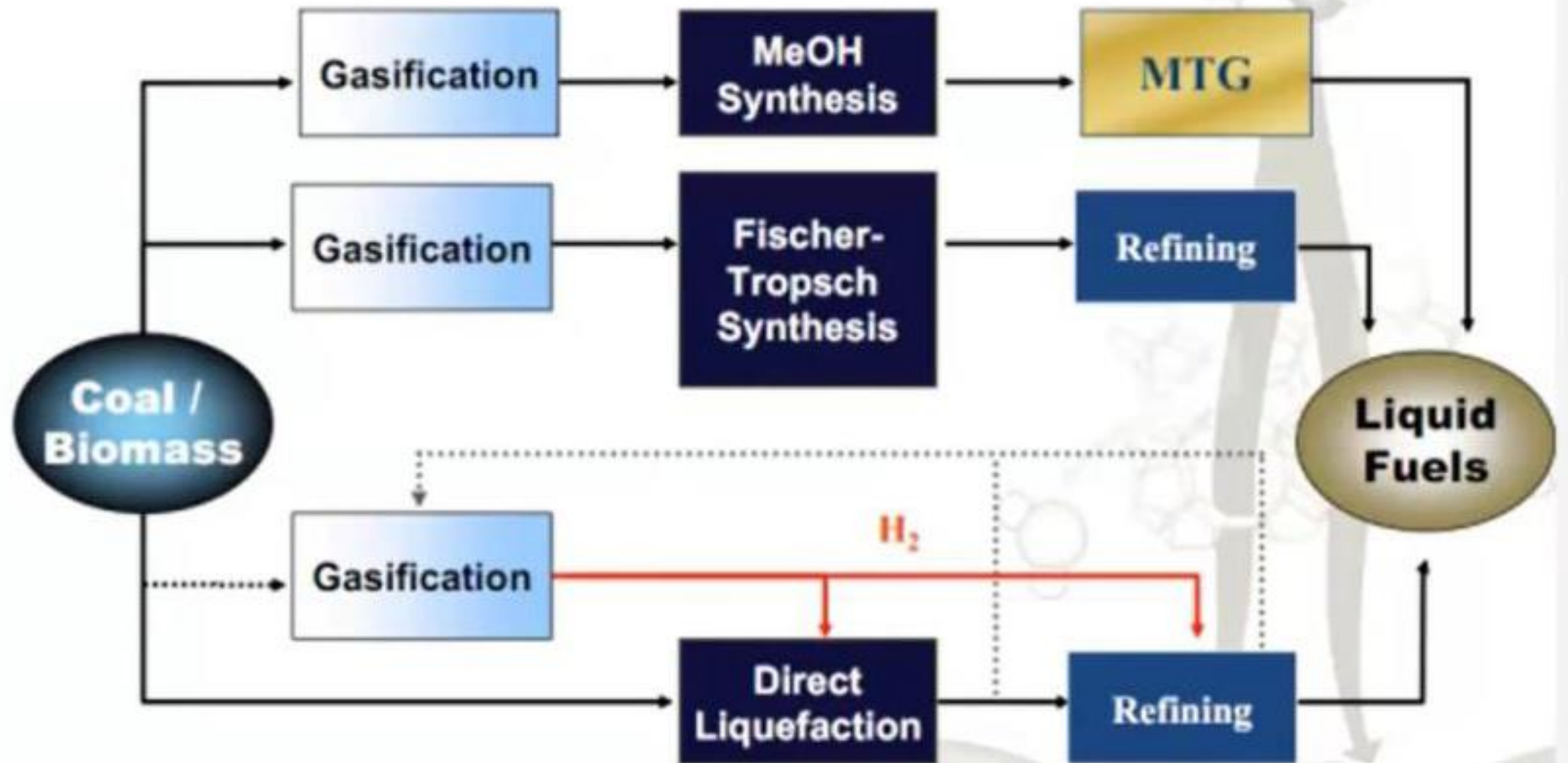
00:35 00:33 06:40

100%

# NEGARA PENGGUNA UCG

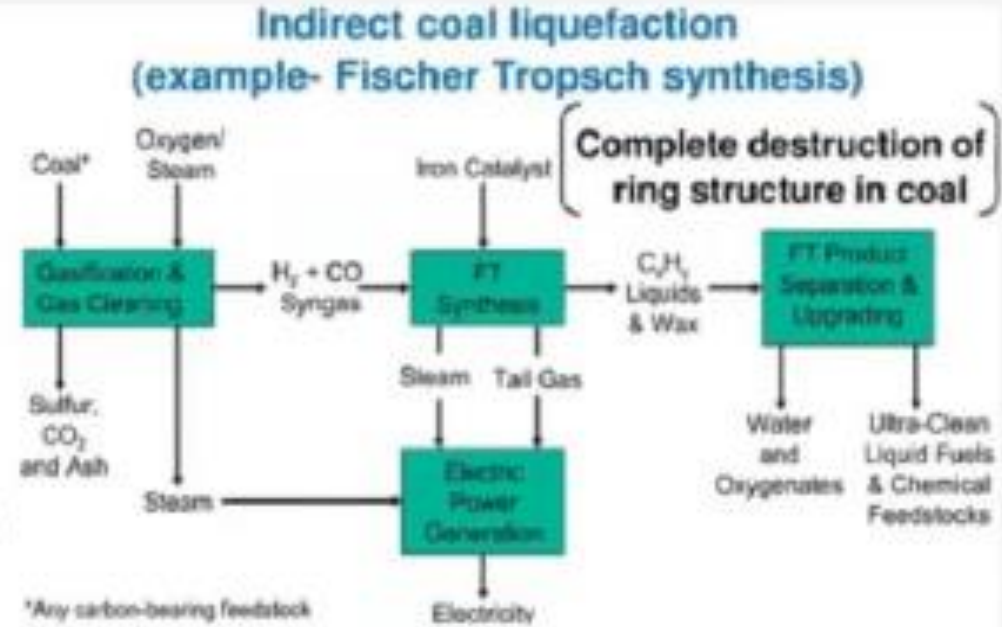
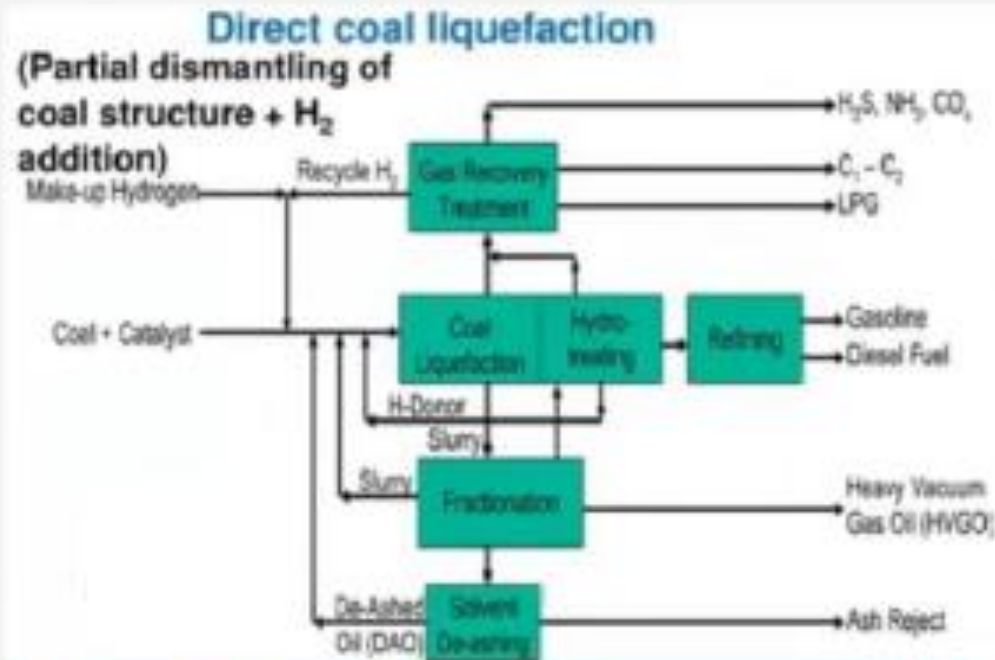


# Batubara untuk Bahan Bakar Cair





# Teknologi Pencairan Batubara untuk Bahan Bakar Sintetis

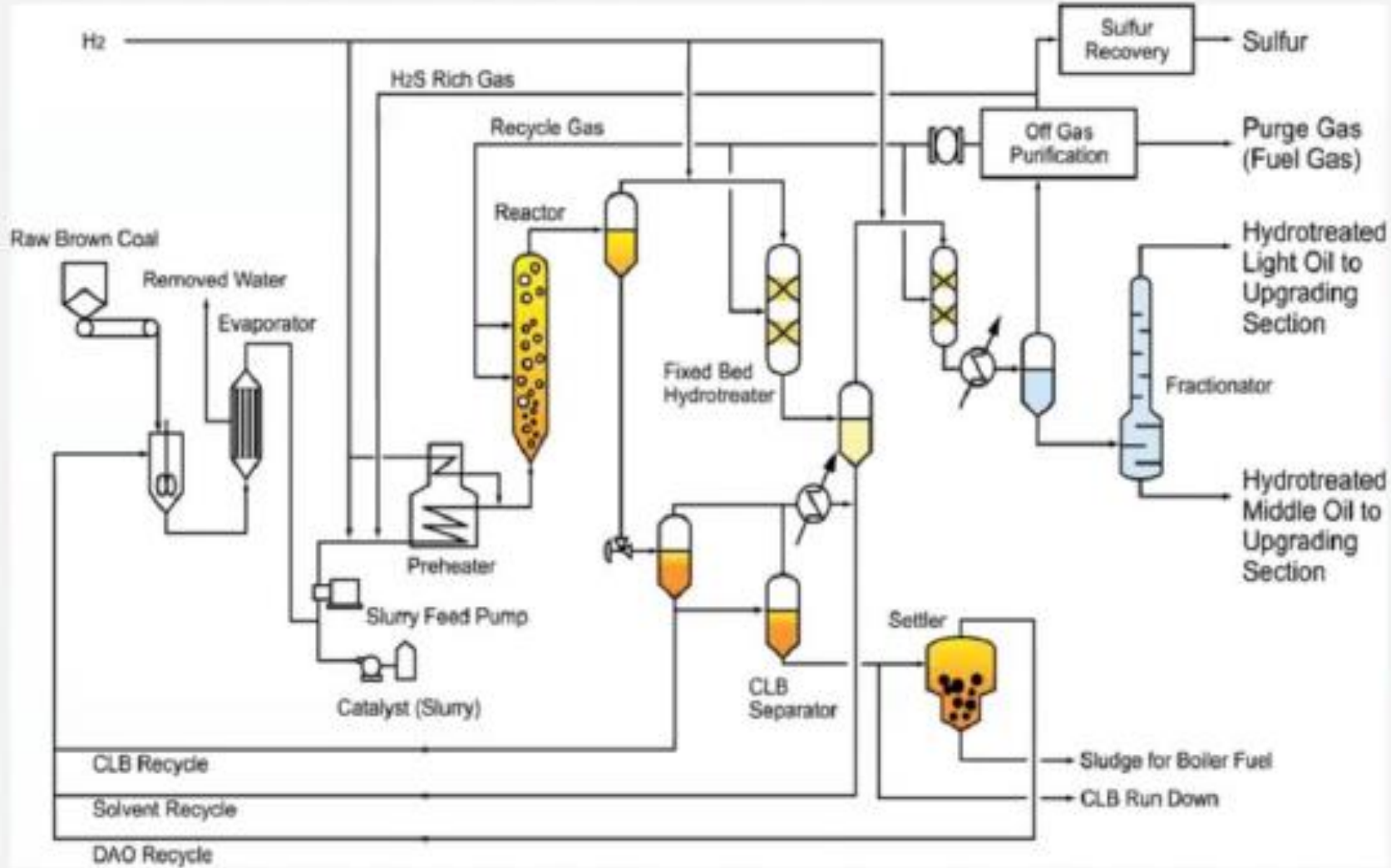


- High efficiency potential
- No aromatics, high-octane gasoline, low-cetane diesel
- Products w/ higher energy density
- Water & air emissions issues
- Higher operating expenses
- 1 Commercial plant at China by Shenhua (~US\$1.5 billion)
- (~25000 BPD , 3.5 million t/a coal)

- Mature & established but complex, less efficient - fewer BTUs per gallon
- Low-octane gasoline, ultra-clean diesel
- $CO_2$  capture & power co-production
- Use existing refining technologies
- Meet all current & projected specifications for sulfur & aromatic
- Production capacity >390000 bpd w/ largest operation by Sasol, South Africa

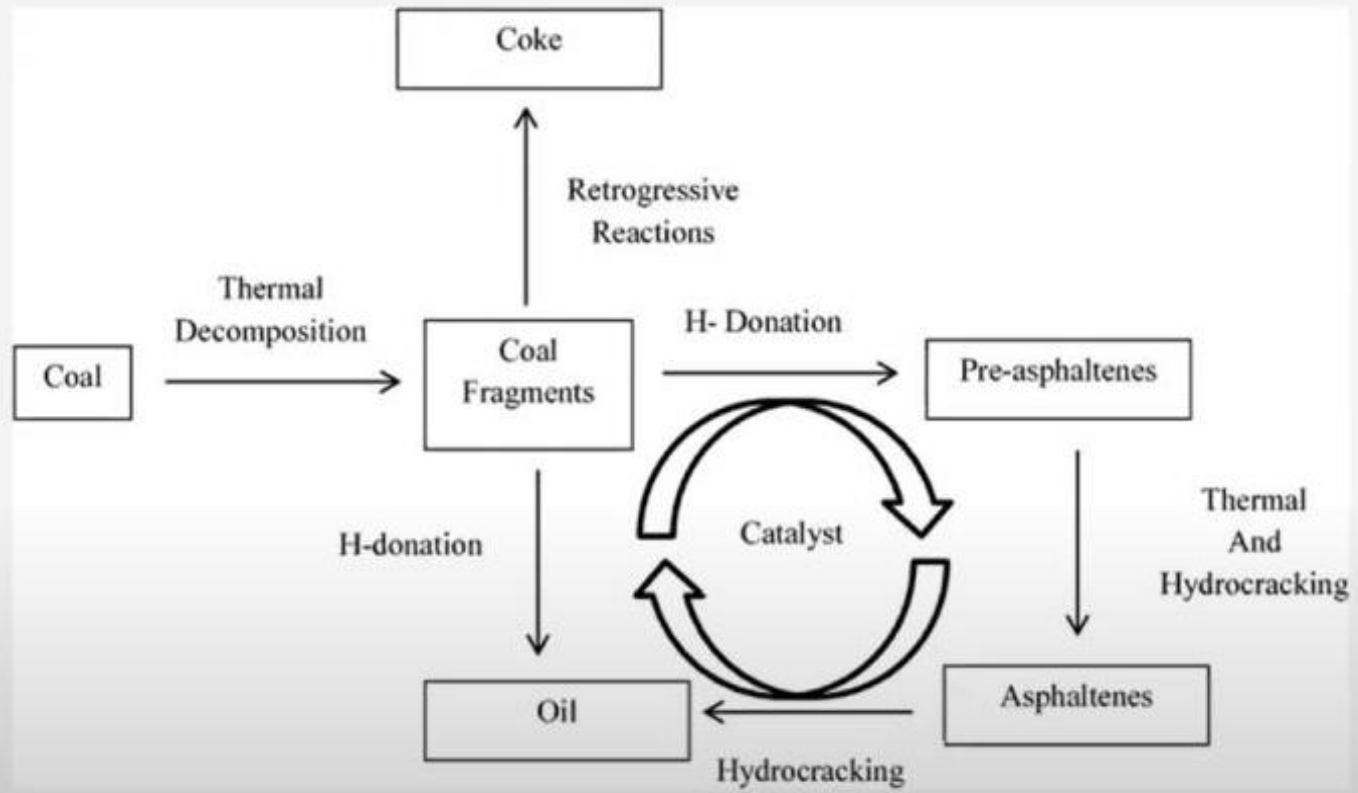
Batu bara banyak, lebih bersih

# Direct Coal Liquefaction (BCL Process)

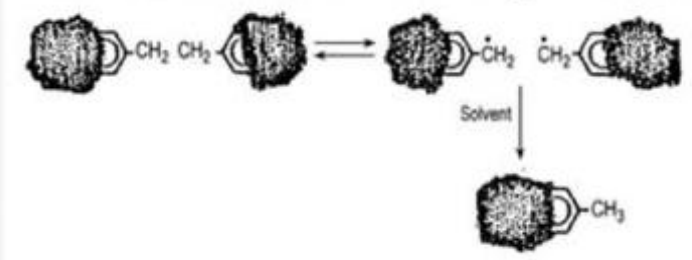




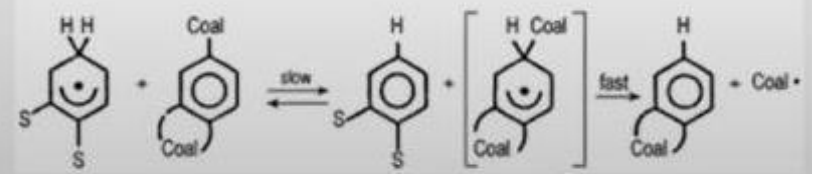
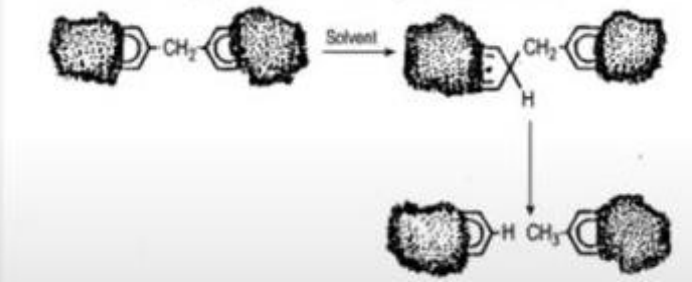
# Mekanisme Reaksi



• Conventional mechanism: H-donor solvent stabilizes thermally generated free radicals

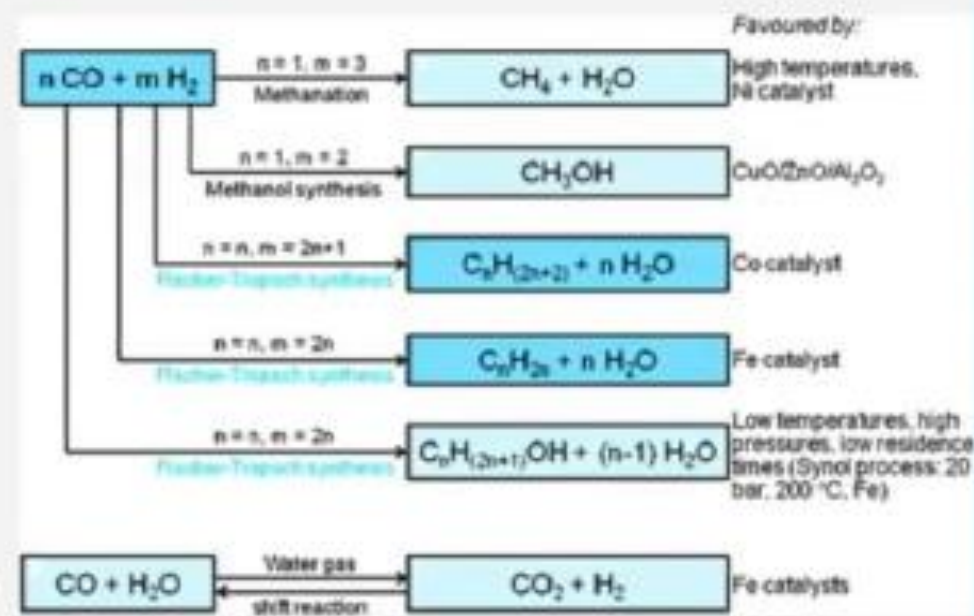
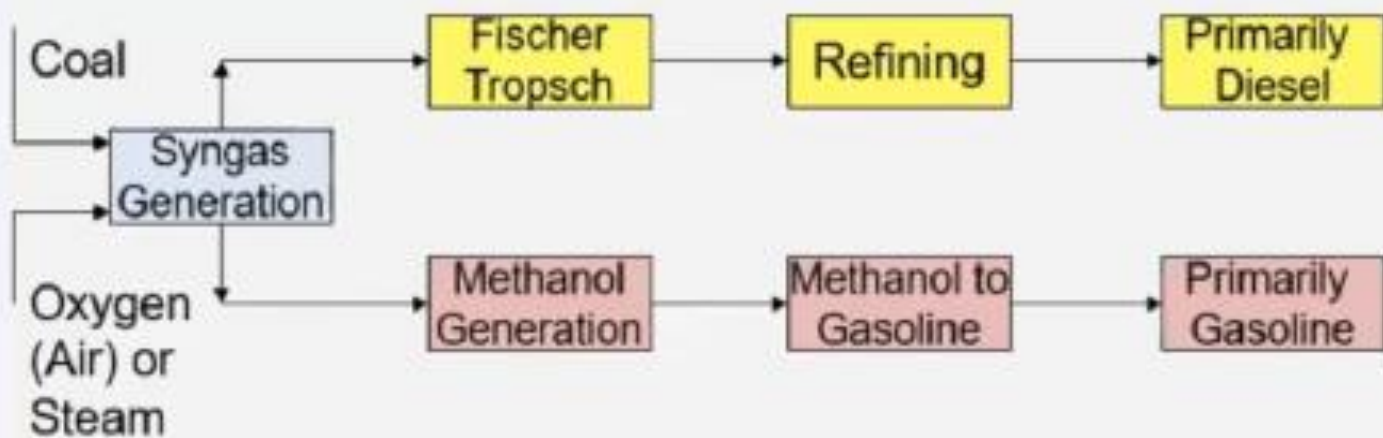


• Solvent-mediated hydrogenolysis: H-donor engenders bond scission



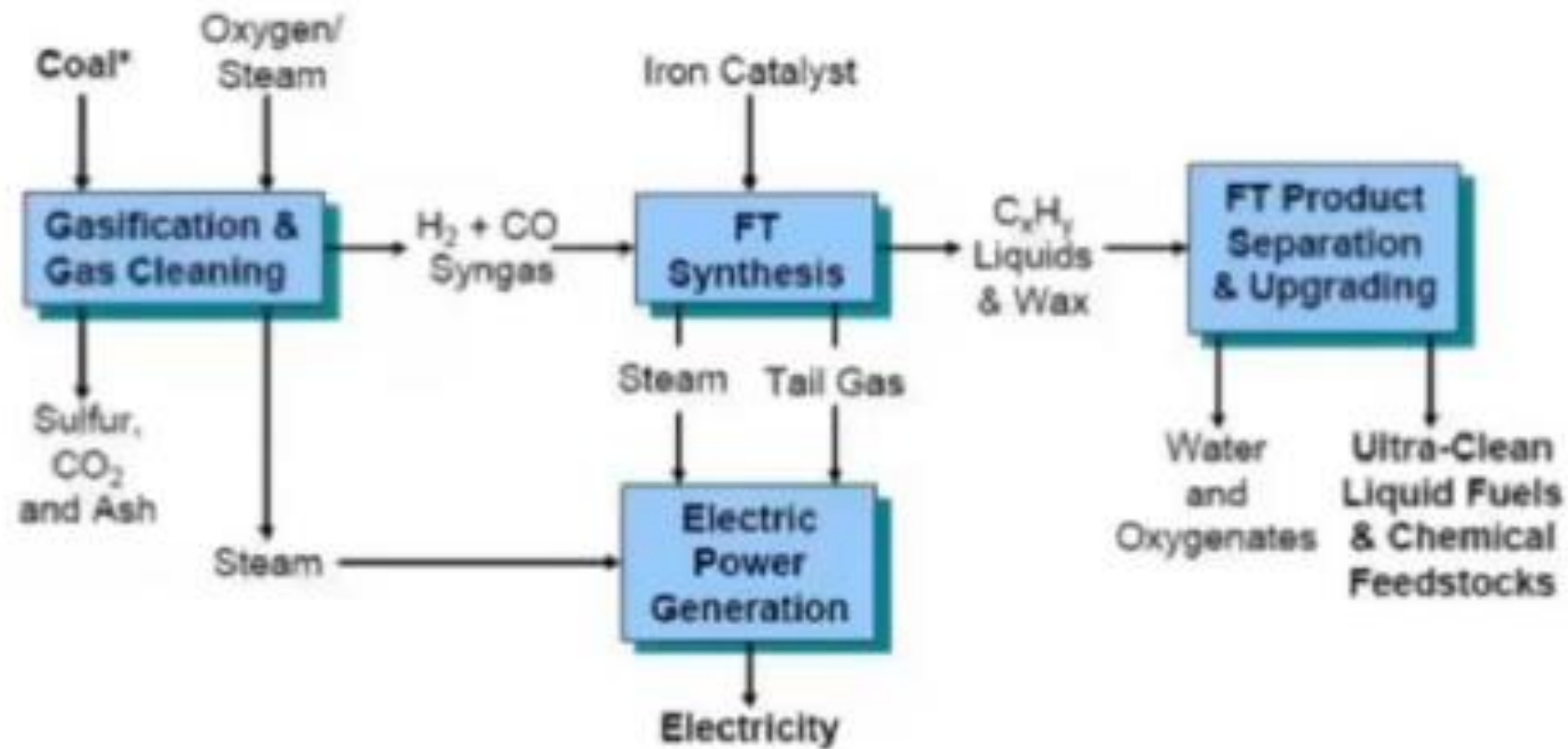
Solven : menstabilkan hasil cracking >> hydrogen. Sehingga solven sebagai mediasi antara katalis, hidrogen dan batubara, juga sebagai mediasi pemutusan ikatan.

# Routes for Indirect Coal Liquefaction



- Both are 3 Step Process
- Thermal Efficiencies are Essentially Governed by Coal C/H Ratios

## Pencairan Batubara Tidak Langsung (Indirect)



- **Fischer-Tropsch Indirect Liquefaction Process**
  - Yields high quality transportation fuels plus other products

# The Fischer Tropsch Process

## 1) Synthesis Gas Formation



## 2) Fischer-Tropsch Reaction

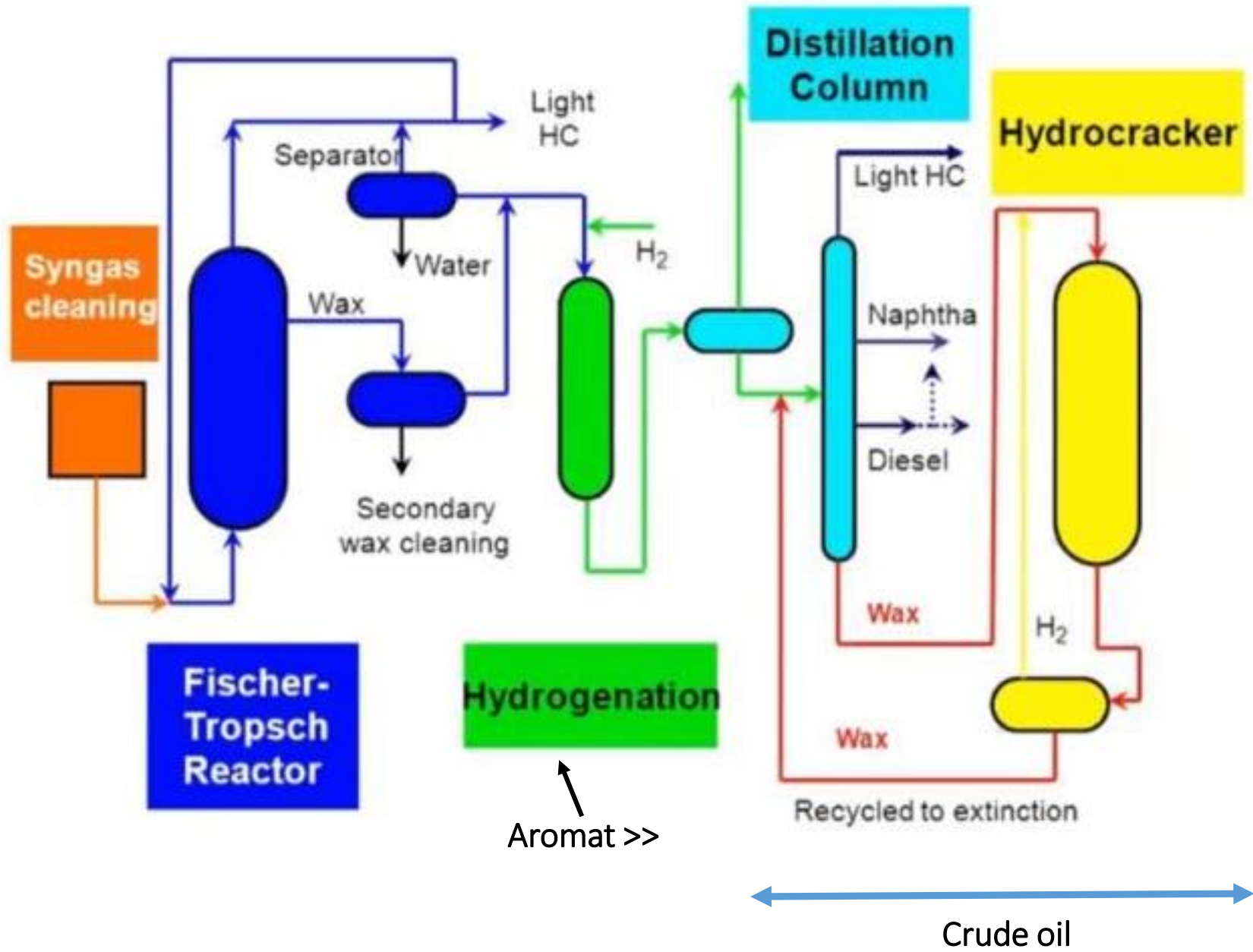


## 3) Refining



## Development of Fischer-Tropsch Process

- Improved integration of gasification with liquefaction
- Improved selectivity by use of shape-selective catalysts.
- More thermally efficient liquefaction reactions
- Simplified product-upgrading methods

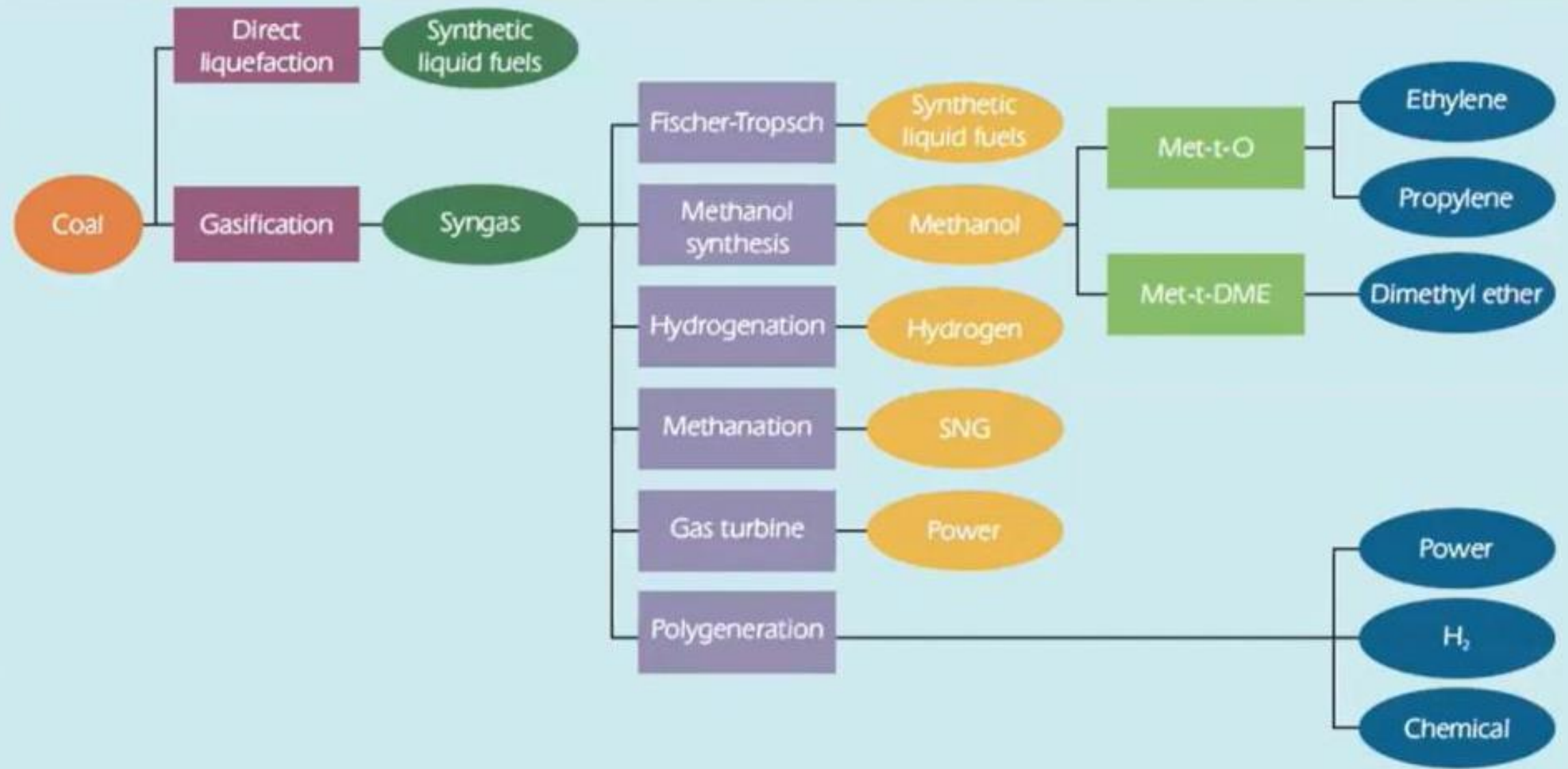


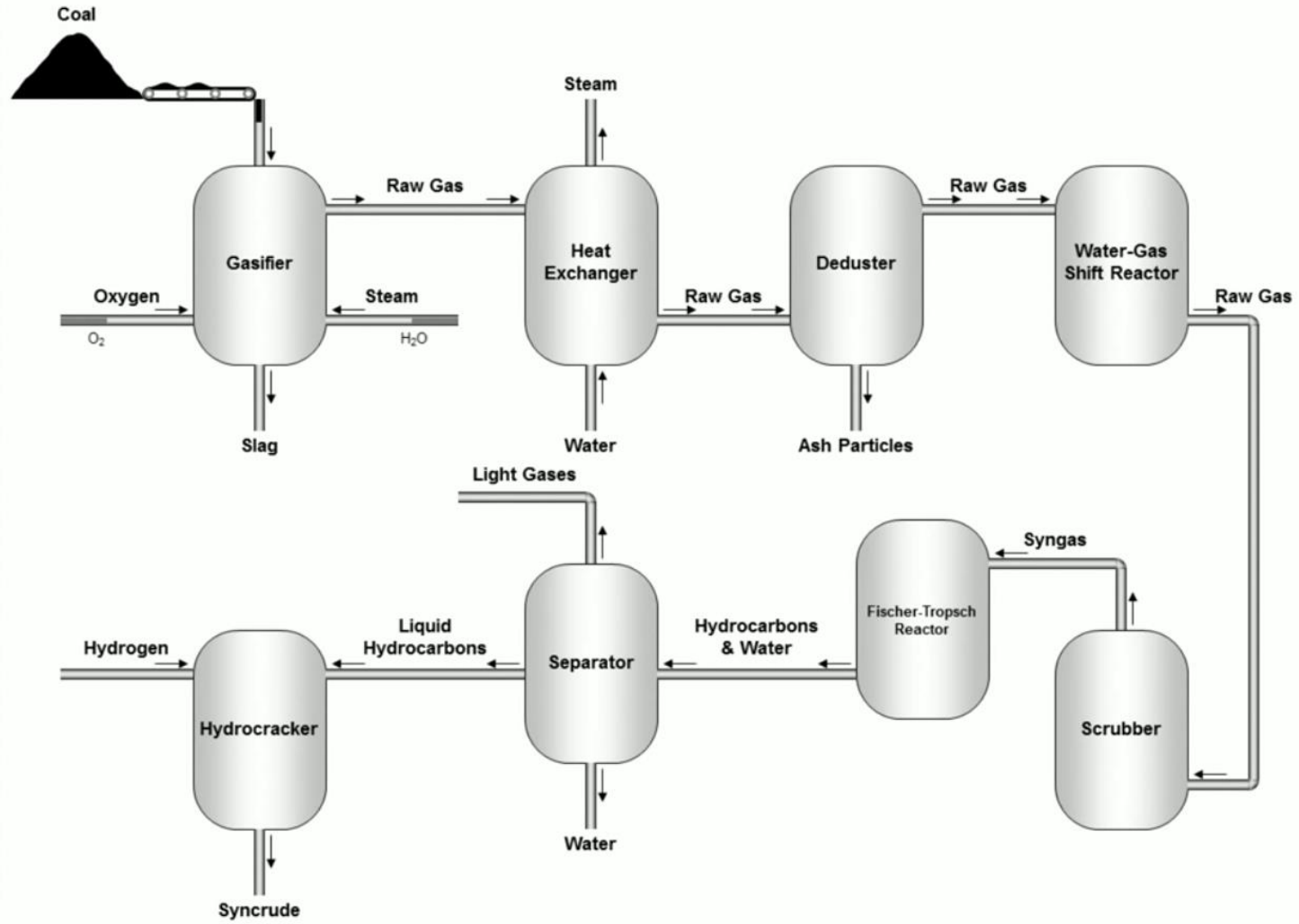
Batubara ke minyak  
rutanya panjang

Aromat >>



# Proses Konversi Batubara





00:21

00:22

03:45

