



BAB II

SELEKSI DAN URAIAN PROSES

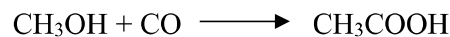
II.1. Jenis – Jenis Proses

Macam – macam proses pembuatan asam asetat di industri dapat dilakukan dengan cara berikut, yaitu :

1. Proses Karbonilasi Methanol
2. Proses Oksidasi Acetaldehid
3. Proses Oksidasi n-Butana

II.1.1. Proses Karbonilasi Metanol

Asam asetat dibuat dengan cara karbonilasi langsung terhadap methanol dengan reaksi sebagai berikut :



Ada 2 macam proses dalam pembuatan asam asetat dengan cara Karbonilasi Methanol ini, yaitu Proses BASF dan Proses Monsanto :

A. Proses BASF

Suatu campuran gas yang terdiri dari 90-95% karbon monoksida 0-5% hidrogen, dan 5% metanol dilewatkan dalam reaktor yang berisi katalis *Cobalt Iodine*. Berikut proses BASF, Karbon monoksida, metanol (mengandung hingga 60% dimetil eter), daur ulang katalis, susunan katalis, dan daur ulang metil iodida (dari kolom pencuci) dikirim ke reaktor bertekanan tinggi yang bahannya adalah baja tahan karat yang dilapisi dengan Hastelloy. Bagian dari panas reaksi yang relatif rendah digunakan untuk memanaskan umpan dan sisanya dibuang melalui lubang reaksi. Produk reaksi didinginkan dan dikirim ke pemisah bertekanan tinggi. *Off-gas* masuk ke kolom pencuci dan cairan diekspansi ke tekanan 0,5 – 1,0 MPa di pemisah tekanan menengah. Gas yang dilepaskan juga dikirim ke kolom pencucian. Cairan dari pemisah tekanan menengah dikirim ke ruang ekspansi. Gas dari *chamber* masuk ke *scrubber*. Gas dari *scrubber* dan kolom pencuci dibuang sebagai *off-gas*. Baik *scrubber* dan kolom pencuci menggunakan umpan metanol untuk memulihkan metil iodida dan senyawa volatil yang

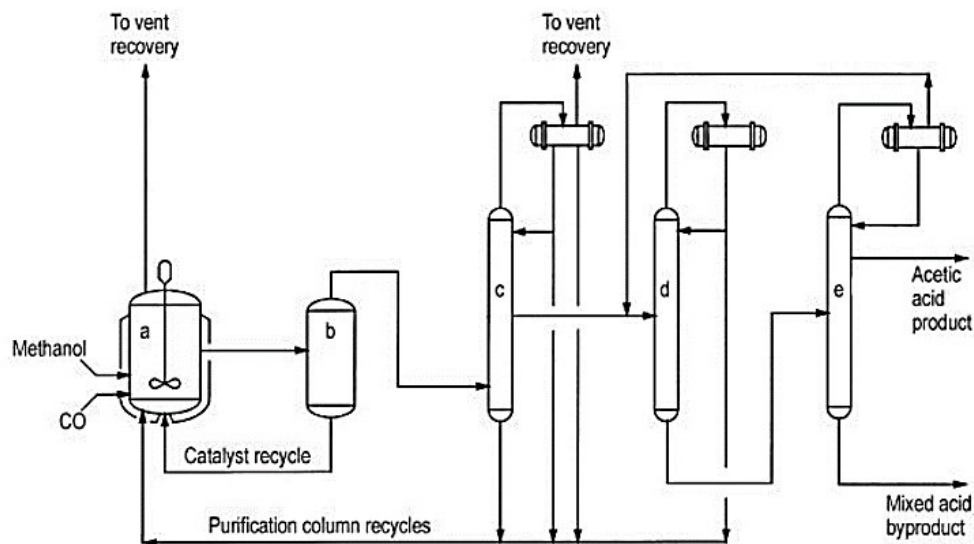


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

mengandung yodium lainnya; larutan metanol ini dikembalikan ke reaktor. Komposisi off-gas dalam vol % adalah 65 – 75 CO, 15 – 20 CO₂, 3 5CH₄ , dan keseimbangan CH₃OH. (Ullmann, 1972)

B. Proses Monsanto

Proses Monsanto hampir serupa dengan proses BASF namun dengan penggunaan katalis yang lain, yaitu *Rhodium Iodine*, reaktor yang digunakan pada proses Monsanto ini yaitu *Back-Mixed Liquid Phase Reactor* dengan menggunakan suhu dan tekanan operasi dapat diturunkan menjadi 175°C dan tekanan 25 atm. Selain itu proses pemisahan lebih dikembangkan sehingga dapat menghasilkan asam asetat yang lebih murni.



Gambar II.2 Proses Pembuatan Asam Asetat dengan Proses Karbonilasi Metanol

Dari gambar diatas dijelaskan sebagai berikut, Karbon monoksida dan metanol dimasukkan terus menerus ke dalam reaktor fase cair *Back-Mixed Liquid Phase Reactor* pada temperatur 150 – 200°C dan 30 – 60 bar. Produk sampingan yang tidak dapat dikondensasikan seperti CO₂, H₂, dan CH₄ dikeluarkan dari reaktor untuk mengontrol tekanan parsial karbon monoksida dalam reaktor. Gas lepas dari reaktor dan bagian pemurnian dari proses digabungkan dan dikirim ke sistem pemulihan ventilasi di mana ujung lampu, termasuk iodida organik seperti metil iodida, dibersihkan dari ventilasi sebelum gas yang tidak dapat dikondensasikan dibakar. Lampu berakhir dari sistem pemulihan ventilasi didaur



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

ulang ke reaktor. Larutan reaktor diteruskan ke mesin pencuci dimana katalis dipisahkan sebagai aliran residu dari produk asam asetat mentah dan didaur ulang ke reaktor. Asam asetat mentah, yang mengandung metil iodida, metil asetat, dan air, diambil dari atas dan dikirim ke kolom *lightends*. Komponen ringan seperti metil iodida, metil asetat, dan air didaur ulang ke reaktor sebagai aliran atas dua fase, sedangkan asam asetat basah dikeluarkan sebagai aliran samping dari dan dikirim ke kolom dehidrasi. Aliran atas asam asetat berair dari didaur ulang ke reaktor dan aliran residu produk asam asetat kering diteruskan ke kolom ujung berat. Sebagai aliran residu, asam propionat, yang merupakan produk sampingan cair utama dari proses dihilangkan dengan asam karboksilat bertitik didih lebih tinggi lainnya. Produk asam asetat dikeluarkan sebagai aliran samping, dan aliran atas didaur ulang ke bagian pemurnian dari proses. (Ullmann, 1972)

Tabel II.2. Perbandingan Proses BASF dan Proses Monsanto

No.	Pertimbangan	BASF	Monsanto
1	Bahan baku	Methanol dan CO	Metanol dan CO
2	Yield	90 %	90 – 99%
3	Kondisi operasi	500 bar, 455-515 K	30-60 bar, 425-475 K
4	Katalis	Co / HI tidak efektif	Rh / HI Efektif
5	Alat Pemurnian	3 kolom destilasi	4 kolom destilasi
6	Biaya investasi	Tinggi	Tinggi
7	Biaya operasi	Rendah	Rendah

(Ulrich, 1984)

II.1.2. Proses Oksidasi Asetaldehid

Pembuatan asam asetat meliputi proses oksidasi uap alkohol dengan udara dalam reaktor menjadi acetaldehid liquid yang kemudian dioksidasikan dengan udara dalam reaktor bubble menjadi asam asetat. (Acidatama, 2017)

Asam Asetat dapat diperoleh dengan cara mengoksidasikan acetaldehid pada fase cair. Acetaldehid dioksidasikan dengan oksigen dari udara dengan perbandingan 4 mol udara yang masuk untuk setiap 1 mol acetaldehid. Reaksi ini

terjadi dalam reaktor dengan tekanan 10 atm dan suhu 70° - 90°C. Dan untuk mempercepat terjadinya reaksi digunakan katalis Mangan Asetat.

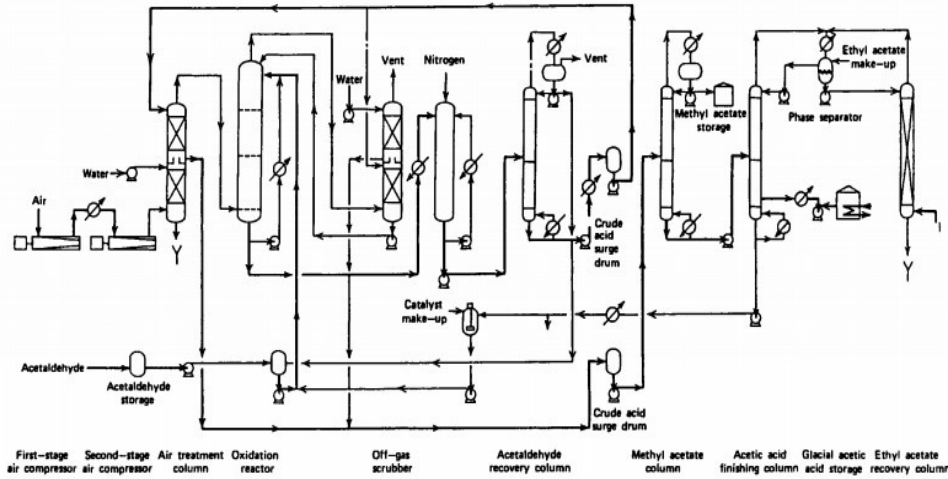
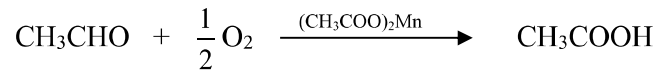


Fig. 1. A typical acetaldehyde oxidation flow sheet.

Gambar II.1 Proses Pembuatan Asam Asetat dengan Proses Oksidasi Acetaldehid

(Ullmann, 1972)

Reaksi yang terjadi dalam reaktor adalah :



Gas oksigen dan acetaldehid yang tidak ikut bereaksi dimasukkan ke scrubber dengan bantuan air dari bagian atas scrubber maka terjadi pelepasan nitrogen ke atmosfer, sedangkan larutan acetaldehid akan keluar pada bagian bawah scrubber dan menuju kolom untuk direcovery. Asam asetat yang dihasilkan dari reaktor dimurnikan lebih lanjut dalam kolom distilasi sehingga didapatkan larutan asam asetat dengan kemurnian 95%. (Ulrich, 1984)

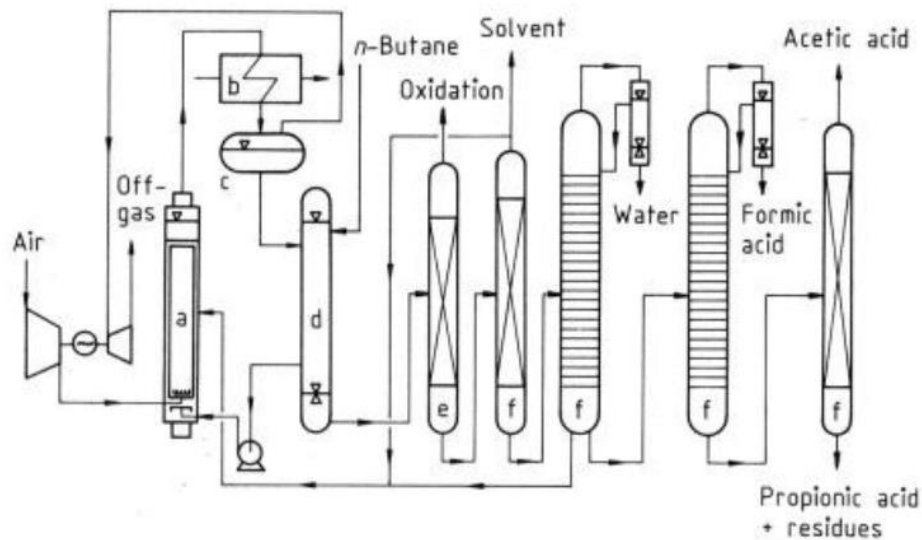
II.1.3. Proses Oksidasi n-Butana

Oksidasi fase cair atau *Liquid-phase Oxidation* (LPO) dari hidrokarbon alifatik sudah dilakukan diseluruh dunia. Karena banyaknya peminat dan persaingan teknologi karbonilasi. Ketersediaan bahan baku termasuk n-butana serta nafta ringan. Oksidasi hidrokarbon mengikuti kinetika yang sama, baik



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

dalam fase gas dan cair, terutama dalam pelarut yang sedikit polar. Namun, mekanisme reaksinya sangat rumit. Misalnya, oksidasi butana berlangsung melalui langkah inisiasi, oksidasi, propagasi, dan dekomposisi. Katalis, agitasi, dan suhu tinggi mempercepat dekomposisi. Katalis logam dapat mempengaruhi distribusi produk, periode induksi, dan suhu operasi. Mangan dan kobalt adalah katalis umum untuk LPO. Logam-logam ini mempercepat dekomposisi dari hidroperoksida. Beberapa penemuan bahwa Mangan dapat meningkatkan oksidasi zat antara keton melalui mekanisme yang melibatkan enol.

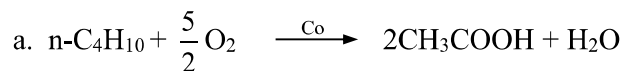


Gambar II.3. Pembuatan Asam Asetat dengan Proses Oksidasi n-Butana

(Ullmann, 1972)

Pembuatan Asam Asetat dengan proses oksidasi n-Butana dilakukan dalam fase cair dan menggunakan katalis *Cobalt* untuk mempercepat terjadinya reaksi. Hidrokarbon yang berupa butana cair akan dioksidasi dengan oksigen dalam sebuah reaktor dengan tekanan 55 atm dan suhu 170°C.

Reaksi yang terjadi di dalam reaktor adalah :



Pada proses ini oksigen untuk oksidasi diambil dari udara dengan perbandingan 5-6 bagian udara yang masuk untuk setiap 1 bagian butana (faith



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

keyes 1963). Asam asetat yang keluar reaktor didinginkan dalam *cooler* dan masuk *separator* untuk dipisahkan kandungan gasnya dan sisa butana yang tidak ikut bereaksi. Gas akan dibuang ke atmosfer sedangkan butana *direcycle* ke reaktor sebagai bahan baku, selanjutnya dilakukan pemurnian asam asetat dalam kolom distilasi sehingga didapatkan asam asetat dengan kemurnian 99% dan produk samping berupa larutan formiat. (Ulrich, 1984)

II.2. Pemilihan Proses

Tabel 1. Perbandingan beberapa proses pembuatan asam asetat

Kriteria	Jenis Proses		
	Karbonilasi Metanol	Oksidasi Asetaldehid	Oksidasi n - Butane
Yield	88-95%	90-95 %	90-99%
Bahan Baku	Metanol dan CO	Asetaldehid	n-Butana
Suhu	250°C	70-90°C	150-180°C
Tekanan	650 atm	10-15 atm	45-55 atm
Limbah	Sisa methanol, air.	Sisa asetaldehid, metil asetat, aseton, CO ₂ , air.	Sisa n-Butana, air, CO, CO ₂ , H ₂ , asam formiat.
Katalis	Cobalt Iodine	Mangan Asetat	Cobalt

Dari keterangan Tabel 1. tersebut maka dipilih proses pembuatan Asam Asetat melalui proses oksidasi n-butana karena mempunyai beberapa keunggulan, di antaranya :

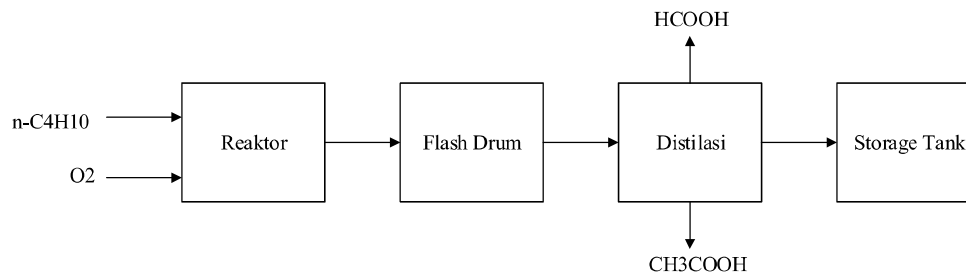
- Prosesnya tidak terlalu rumit
- Kemurnian produknya relatif tinggi
- Menghasilkan hasil samping yang masih mempunyai nilai ekonomis yang tinggi
- Meningkatkan nilai ekonomis dari n-butana untuk bahan kimia selain bahan bakar



II.3. Uraian Proses

Proses pembuatan asam asetat dari n-butana cair melalui proses oksidasi dapat dilakukan melalui 4 tahapan proses yaitu :

1. Proses persiapan bahan baku
2. Proses reaksi
3. Proses pemisahan dan pemurnian
4. Proses penanganan produk



Gambar II.4. Blok Diagram Alir Proses Oksidasi n-Butana

II.3.1. Proses Persiapan Bahan Baku

Bahan baku yang digunakan dalam proses pembuatan asam asetat ini adalah hidrokarbon yang berupa butana cair. Biasanya butana yang dipakai merupakan komersial butana dari PT. Badak NGL dengan komposisi sebagai berikut :

- a. n – Butana ($n - C_4H_{10}$) = 97,5%
- b. pentana (C_5H_{12}) = 2,5%

Sedangkan kebutuhan oksigen untuk proses oksidasi didapatkan dari udara dan untuk mempercepat reaksi digunakan *cobalt* sebagai katalis. Pada konsentrasi rendah, katalis ini memperpendek periode induksi. Katalis kobalt diregenerasi dengan menguraikan asam perasetat. Dalam studi kinetik, CH_3CO_3 adalah radikal bebas utama dalam fase cair. (Ullmann, 1972)

II.3.2. Proses Reaksi

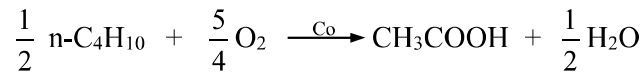
Di reaktor terjadi reaksi oksidasi antara butana cair dan oksigen dengan menggunakan katalis *cobalt* yang menghasilkan asam asetat dan produk samping berupa larutan formiat. Kondisi operasi pada reaktor harus tetap stabil pada suhu



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

sekitar 160°C - 170°C dan tekanan 55 atm. Agar katalis yang digunakan tidak rusak dan produk yang dihasilkan sesuai dengan fase yang diharapkan.

Reaksi yang terjadi dalam reaktor adalah :



Reaksi tersebut merupakan reaksi eksotermis dimana reaksi melepas panas dari dalam reaktor. *Steam* berfungsi untuk menjaga suhu di dalam reaktor agar tetap konstan. (Ullmann, 1972)

II.3.3. Tahap Pemisahan dan Pemurnian

Pada tahap ini hasil dari reaksi dari reaktor akan di destilasi dengan menggunakan 2 (dua) kolom destilasi yang berfungsi untuk memurnikan produk yang di kehendaki. Distilasi pertama digunakan untuk memisahkan air dan asam formiat yang akan di distilasi kembali. Dan distilasi kedua untuk memisahkan asam asetat sebagai produk utama dan ada juga asam formiat sebagai hasil samping. Residu, produk bebas hidrokarbon terdiri dari volatil, turunan oksigen netral yaitu, aldehida, keton, ester, dan alkohol, air, asam monokarboksilat yang mudah menguap (seperti format, asetat, dan butirat dari butana), dan bahan non – volatil (asam difungsional, *butyrolactone*, produk kondensasi, residu katalis, dll).

Dalam beberapa kasus, hidrokarbon seperti heptana dan isooctane dapat ditambahkan ke reaktor untuk meningkatkan pemisahan. Bahan kimia ini membentuk azeotrop dengan titik didih tinggi dengan asam format. (Ullmann, 1972)

II.3.4. Tahap Penanganan Produk

Asam asetat yang dihasilkan ditampung dalam *storage* produk, karena sifatnya yang korosif maka untuk pendistribusian ke konsumen digunakan drum yang terbuat dari aluminium dan *stainless steel*. Begitu pula untuk hasil samping seperti larutan formiat yang ditempatkan dalam drum-drum plastik. (Kirk, Othmer, 1982)



II.3.5. Kegunaan Produk

Asam asetat dapat digunakan pada banyak industri maupun kehidupan sehari – hari, sebagai berikut, berdasarkan penelitian (Albert dkk., 2014) asam asetat dapat digunakan sebagai penentu kualitas produksi cuka anggur (*wine*). Kemudian dapat digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan *Vinyl acetat*, *Terephthalic acid*, *acetat esters*, *acetic anhydride* (Bildea, dkk., 2019). Selain itu, berdasar penelitian (Lipnizki, 2010) asam asetat juga dapat digunakan sebagai bahan baku sistetis untuk produk diindustri. Kemudian juga sebagai adsorben berdasarkan penelitian (Pambudi, dkk., 2021) untuk *Eriochrome Black T Dye* yg merupakan limbah zat berwarna yg dapat mengurangi pencemaran lingkungan dengan penggunaan asam asetat sebagai adsorbennya. Kemudian, sebagai pengaruh kuat tekan dan tekstur geo metris permukaan beton, Kerusakan elemen beton, terutama terjadi pada lingkungan dengan penurunan pH, menyangkut daerah perkotaan dan pedesaan. Solusi berbagai asam dengan peningkatan konsentrasi dapat terjadi terutama di industri, pertanian, atau air limbah. Asam organik bereaksi dengan senyawa terhidrasi dan anhidrat dalam bubuk beton untuk membentuk terutama garam kalsium. Tingkat kelarutannya menentukan apakah garam-garam ini akan mengendap atau larut dalam larutan. Asam asetat, laktat, dan format adalah contoh asam organik asam yang agresif terhadap beton. (joanna, dkk., 2021). Dan asam asetat juga sangat penting dalam pembuatan karet, plastik, serat sintetis, pestisida, pelapis tekstil, pelapis kertas, emulis polimer (Annamalai, dkk., 2020)