



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik Asam Vinil Formiat dari Vinil Aldehid dan Udara dengan Proses Oksidasi Vinil Aldehid”

BAB II

URAIAN DAN PEMILIHAN PROSES

II.1 Macam – Macam Proses

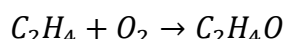
Dalam pembuatan asam vinil formiat terdapat 4 cara pembuatan menurut Kirk-Othmer (1978), yaitu :

1. Pembuatan asam vinil formiat dengan mereaksikan etilen menggunakan oksidasi karbonil
2. Pembuatan asam vinil formiat dengan proses hidrolisis *acrylonitrile*
3. Pembuatan asam vinil formiat dengan cara dehidrasi oksidasi gliserol
4. Pembuatan asam vinil formiat dengan proses oksidasi propilen

II.1.1 Pembuatan asam vinil formiat dengan mereaksikan etilen menggunakan oksidasi karbonil

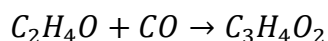
Pembuatan asam vinil formiat dapat dilakukan dengan mereaksikan etilen menggunakan oksidasi karbonil. Proses karbonilasi dijalankan dalam fase cair pada suhu 50-200°C dengan bantuan katalis Palladium Chloride atau Rhenium Chloride. Proses ini berlangsung dalam 2 tahap, yaitu:

- a. Oksidasi etilen menjadi etilen oksida



Reaksi dijalankan pada suhu 200-300°C dan tekanan 10-30 bar (Us Patent 8969602B2, 2015)

- b. Karbonilasi etilen oksida menjadi asam akrilik



Reaksi dijalankan pada suhu 60-100°C dan tekanan operasi sebesar 20-100 bar (Us Patent 5359081,1994)

Kekurangan dari proses ini adalah secara keseluruhan digunakan temperature cukup tinggi dengan tekanan tinggi.



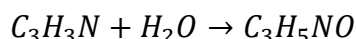
Pra Rencana Pabrik

“Pabrik Asam Vinil Formiat dari Vinil Aldehid dan Udara dengan Proses Oksidasi Vinil Aldehid”

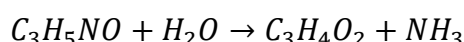
II.1.2 Pembuatan asam vinil formiat dengan proses hidrolisis *acrylonitrile*

Pembuatan asam vinil formiat dapat dilakukan dengan proses hidrolisis akrilonitril dan hidrolisis akrilamida menggunakan katalis natrium hidroksida (NaOH). Reaksi yang terjadi sebagai berikut:

- a. Hidrolisis Akrilonitril



- b. Hidrolisis Akrilamida

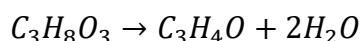


Kekurangan dari proses ini adalah bahan baku yang digunakan mahal dan memiliki tingkat toksisitas yang tinggi.

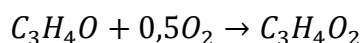
II.1.3 Pembuatan asam vinil formiat dengan cara dehidrasi oksidasi gliserol

Pembuatan asam vinil formiat dengan bahan baku gliserol dapat melalui dua langkah proses yaitu proses dehidrasi dan proses oksidasi gliserol. Tahapan pertama dilakukan reaksi dehidrasi gliserol yang akan menghasilkan produk utama yaitu vinil aldehid atau akrolein dan air. Reaksi pertama dijalankan pada suhu yakni 250-350°C dengan tekanan 1-3 bar. Setelah didapatkan vinil aldehid maka dilakukan proses oksidasi vinil aldehid untuk mendapatkan produk utama yakni asam vinil formiat yang dijalankan dengan suhu 250-320°C dengan tekanan 1-5 bar (Us patent 8212070B2, 2012). Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut.

- a. Reaksi Dehidrasi Gliserol



- b. Reaksi Oksidasi Vinil Aldehid



Proses ini kurang disukai karena hanya menghasilkan konversi reaksi sebesar 72,3% (Us patent 2558520, 1948).

II.1.4 Pembuatan Asam Vinil Formiat dengan Proses Oksidasi Propilen

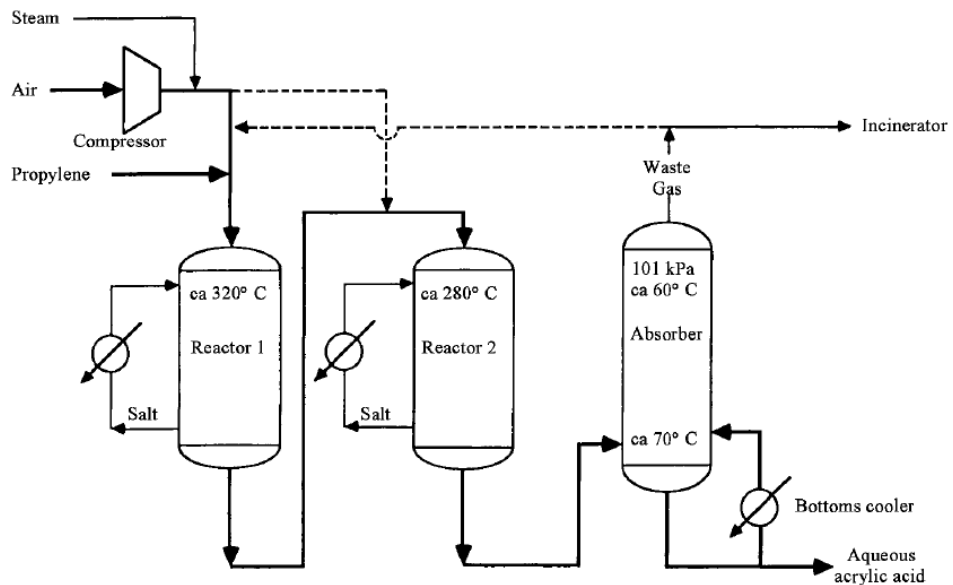


Fig. 2. Oxidation process. To convert kPa to mm Hg, multiply by 7.5.

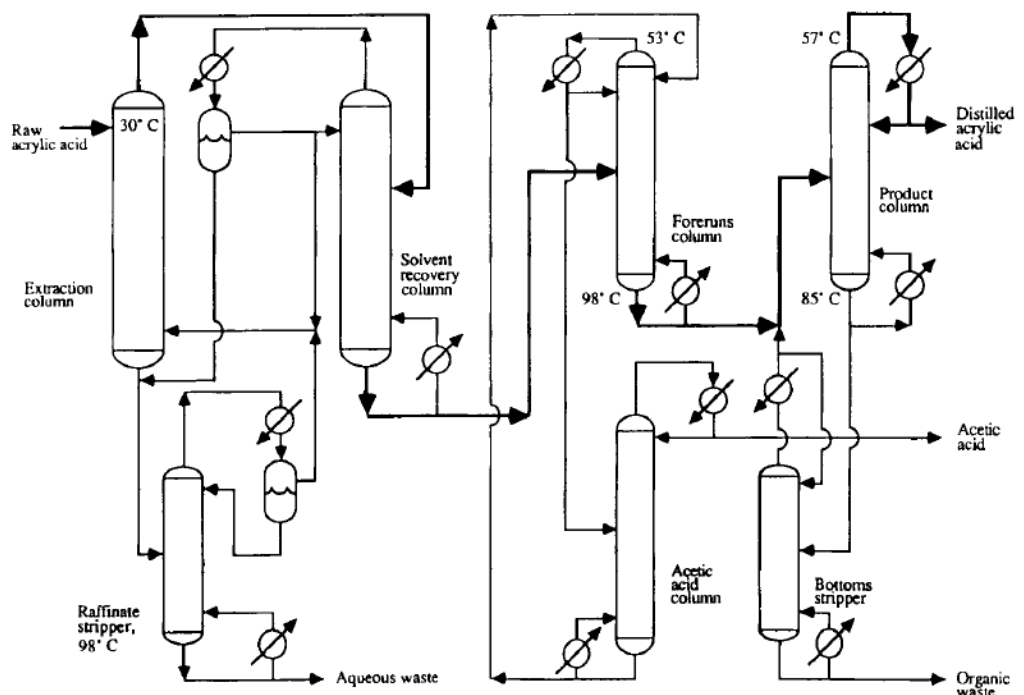


Fig. 3. Separations process.

Gambar II. 1 Flowsheet Dasar Pembuatan Asam Vinil Formiat dengan Proses Oksidasi Propilen

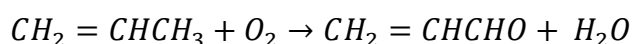


Pra Rencana Pabrik

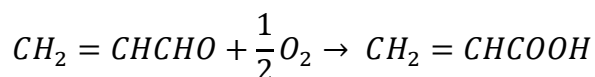
“Pabrik Asam Vinil Formiat dari Vinil Aldehid dan Udara dengan Proses Oksidasi Vinil Aldehid”

Pembuatan asam vinil formiat dengan proses oksidasi propilen dianggap menarik karena ketersediaan katalis yang sangat efisien dan spesifik, serta biaya propilen yang terjangkau. Proses oksidasi propilen terdiri dari dua tahap, dimulai dari produksi akrolein (vinil aldehid) pada tahap pertama dengan suhu berkisar 330 - 430 °C, yang selanjutnya dioksidasi menjadi asam vinil formiat pada tahap kedua dengan suhu berkisar 280 - 360 °C (Othmer,1978). Berikut reaksi yang terjadi:

- a. Oksidasi propilen



- b. Oksidasi vinil aldehid



Dalam pelaksanaannya, pembuatan asam vinil formiat hanya didasarkan pada oksidasi tahap ke-2, yaitu oksidasi vinil aldehid menjadi asam vinil formiat. Pada proses ini digunakan katalis yaitu Molybdenum-Vanadium (Mo-V-Sb-Ni-Cu-Si-O) yang menghasilkan konversi mencapai 95% dengan tekanan 1 – 3 bar dan rentang suhu 200 – 350 °C (Us Patent 5739391,1998).

II.2 Seleksi Proses

Berdasarkan macam-macam proses yang telah dijelaskan, maka proses yang dipilih adalah proses oksidasi vinil aldehid. Alasan pemilihan proses dapat ditabelkan perbandingan masing-masing proses sebagai berikut:



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik Asam Vinil Formiat dari Vinil Aldehid dan Udara dengan Proses Oksidasi Vinil Aldehid”

Tabel II. 1 perbandingan proses pembuatan asam vinil formiat

| Parameter | Proses | | | |
|-------------------|--|--|--|---|
| | Pembuatan asam vinil formiat dengan mereaksikan etilen menggunakan oksidasi karbonil | Pembuatan asam vinil formiat dengan proses hidrolisis <i>acrylonitrile</i> | Pembuatan asam vinil formiat dengan cara dehidrasi oksidasi gliserol | Pembuatan asam vinil formiat dengan proses oksidasi vinil aldehid |
| Suhu | 50-200°C | 80-100 °C | 250-320°C | 200 – 350 °C |
| Tekanan | 20-100 bar | - | 1-5 bar | 1 – 3 bar |
| Bahan baku | Etilen oksida dan karbon monoksida | Akrilamida dan air | Gliserol | Vinil aldehid dan udara |
| Konversi | - | <58% | 72,3% | >95% |

Berdasarkan perbandingan keempat proses, maka pembuatan asam vinil formiat direncanakan menggunakan proses oksidasi vinil aldehid dengan pertimbangan sebagai berikut:

1. Bahan baku lebih murah
2. Konversi yang dihasilkan dari proses ini lebih tinggi yaitu >95%
3. Kondisi operasi yang tidak terlalu ekstrim jika dibandingkan dengan proses lain.

Pada proses oksidasi vinil aldehid menjadi asam vinil formiat menggunakan katalis untuk mempercepat jalannya reaksi. Beberapa katalis yang dapat digunakan diantaranya katalis dengan basis Molybdenum-Vanadium-titanium, katalis dengan basis Vanadium-Antimony, dan katalis dengan basis Cobalt-Molybdenum Oxide. Pertimbangan pemilihan katalis disajikan pada tabel II.2



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik Asam Vinil Formiat dari Vinil Aldehid dan Udara dengan Proses Oksidasi Vinil Aldehid”

Tabel II. 2 Perbandingan Katalis yang digunakan pada proses Oksidasi Vinil Aldehid

| Katalis | Komposisi katalis | Suhu reaksi | Tekanan reaksi | Selectivity Asam Vinil Formiat | Konversi Vinil Aldehid |
|--|--|--------------------|-----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Molybdenum-Vanadium-Titanium (Us Patent 4208306, 1980) | $Mo_{15}V_{5,76}Cr_{0,72}Cu_{2,79}Ti_{1,39}$ | 290°C | 1 - 3 bar | 95,2% | 99,2% |
| Vanadium-Antimony (Andrushkevich, 1993) | - | 300°C | - | 45% | 30% |
| Cobalt Molybdenum Oxide (Andrushkevich, 1993) | - | 390°C | - | 80% | 50% |

Berdasarkan tabel di atas, maka digunakan katalis dengan basis Molybdenum-Vanadium-Titanium dikarenakan nilai konversi vinil aldehid dan selektivitas terhadap asam vinil formiat cukup tinggi apabila dibandingkan dengan katalis yang lain. Berdasarkan Us Patent 4208306,1980 kondisi operasi untuk menghasilkan konversi vinil aldehid 99,2% yaitu pada suhu 290 °C dan tekanan 2 bar.



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik Asam Vinil Formiat dari Vinil Aldehid dan Udara dengan Proses Oksidasi Vinil Aldehid”

II.3 Uraian Proses

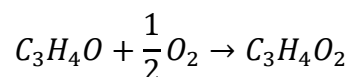
Proses pembuatan asam vinil formiat dari vinil aldehid dan udara dengan proses oksidasi vinil aldehid dibagi menjadi 3 tahap, yaitu:

1. Tahap persiapan bahan baku

Vinil aldehid disimpan pada tangki penyimpanan (F-110) pada tekanan 1 atm dan suhu 30 C kemudian dipompa hingga tekanannya 2 atm. Sebelum masuk *vaporizer*, umpan vinil aldehid yang mengandung air dicampur di *mixing point 1* dengan arus recycle dari *separator drum* (H-120) dan hasil atas menara distilasi 1 yang mengandung vinil aldehid dan air. Umpan vinil aldehid dan air diuapkan di *vaporizer* dan menghasilkan campuran gas-cair yang selanjutnya dipisahkan di *separator drum* (H-120). Hasil atas *separator drum* (H-120) yang berupa uap kemudian dicampurkan dengan *steam* pada *mixing point 2*. Pada proses reaksi dibutuhkan oksigen yang diambil dari udara sekitar kemudian dinaikkan tekanannya hingga mencapai 2 atm dengan kompresor. Umpan tersebut dipanaskan dahulu dengan *furnace* hingga mencapai suhu operasi yaitu 290°C (Us Patent 5739391,1998).

2. Tahap sintesis

Tahap sintesis ini, umpan berupa vinil aldehid dan oksigen yang sudah dipanaskan direaksikan di dalam reaktor *fixed bed multitube* dengan katalis berbasis molybdenum, vanadium, dan titanium. Proses yang terjadi di dalam reaktor adalah oksidasi katalitik antara vinil aldehid fasa gas dengan oksigen. Reaksi dijalankan pada suhu 290°C dan tekanan 2 atm. Adapun reaksi yang terjadi di dalam reaktor sebagai berikut.



Hasil reaksi kemudian didinginkan dan diembunkan dahulu menggunakan *condensor*. Setelah diembunkan, campuran gas-cair yang masih mengandung bahan baku dan *inert* kemudian dimasukkan ke dalam *separator drum* yang ke 2 (H-220) untuk memisahkan *non-condensable* gas yaitu oksigen dan nitrogen. Hasil bawah H-220 kemudian diumpankan ke



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik Asam Vinil Formiat dari Vinil Aldehid dan Udara dengan Proses Oksidasi Vinil Aldehid”

dalam *mixer* untuk ditambahkan *polymer inhibitor* untuk mencegah polimerisasi lanjutan.

3. Tahap pemurnian

Tahap pemurnian ini, produk yang telah dicampur di *mixer* kemudian dilakukan proses pemurnian dengan metode distilasi untuk memisahkan bahan baku berupa air dan vinil aldehid dari produk utama yaitu asam vinil formiat. Hasil atas dari distilasi 1 (D-310) berupa vinil aldehid yang kemudian akan diumpukan ke *mixing point* 1. Hasil bawah dari distilasi 1 (D-310) yang berupa asam vinil formiat yang masih mengandung beberapa air dan *polymer inhibitor* kemudian dilakukan proses distilasi ke 2 untuk meningkatkan kemurnian dari produk. Hasil atas dari distilasi 2 (D-320) berupa air yang akan diolah di unit pengolahan limbah sebelum dilepas ke lingkungan. Hasil bawah distilasi 2 (D-320) yaitu asam vinil formiat 99% akan didinginkan dahulu dan diturunkan tekanannya menjadi 1 atm sebelum dialirkan menuju tangki penyimpanan produk.