BAB II

SELEKSI DAN URAIAN PROSES

II.1 Macam-macam Proses

Anthraquinone, atau disebut juga sebagai antrasenediona atau dioksoantrasen merupakan salah satu senyawa kuinon yang secara struktural dibangun dari cincin antrasena dengan gugus keton pada posisi 9, 10 sebagai inti basa dan gugus fungsi yang berbeda seperti –OH, -CH₃, -OCH₃, -CH₂OH, -CHO, -COOH dan sebagainya yang dapat menggantikan di berbagai posisi

Gambar II.2 Struktur General Senyawa Anthraquinone

Anthraquinone dan turunannya terdapat dalam bentuk bebas atau sebagai glikosida. Glikosida ini terbentuk ketika satu atau lebih molekul gula terikat pada aglikon melalui ikatan O-Glikosida ke gugus Hidroksil (Fouillaud, 2017). Anthraquinone dapat di aplikasikan pada bidang industri pewarnaan tekstil dan pulp (PubChem, 2021). Anthraquinone merupakan obat penting dan tersebar luas sebagai bahan baku pembuatan warna tekstil yang tidak mudah larut dalam air. Selama bertahun-tahun Anthraquinone merupakan salah satu bahan penyusun penting bagi industri zat warna (Kirk, 1951). Proses pembuatan Anthraquinone yang paling umum digunakan adalah proses oksidasi dari antrasena, proses friedelcrafts, dan proses diels-alder. Ketiga proses tersebut seringkali digunakan pada industri Anthraquinone karena hasil efisiensi produksinya mampu meminimalkan biaya produksi dan kebutuhan energi. Berikut ini adalah penjelasan proses pembuatan Anthraquinone:

II.1.1 Proses Oksidasi dari Antrasena

Secara historikal proses ini merupakan proses pertama yang digunakan untuk miengubah Antrasena menjadi Anthraquinone pada skala industri. Proses ini dilakukan dengan cara menambahkan air dan asam sulfat ke dalam tangki yang bersifat tahan asam. Tangki tersebut dilengkapi dengan pengaduk baja dengan lapis timbal serta koil pemanas. Selanjutnya dilakukan penambahan 94% - 95% Antrasena dan 20% Natrium Dikromat yang telah dilarutkan. Selanjutnya dilakukan proses pengadukan selama 6 jam. Campuran tersebut dipanaskan hingga suhunya mencapai 100°C. Senyawa Dikromat ditambahkan secara berkala dan dilakukan hingga Dikromat berlebih. Hal tersebut dipertahankan selama satu setengah jam. Selanjutnya hasil reaksi disaring melalui kotak penyaring tahan asam dilakukan pencucian dan dikeringkan. Filtrat yang mengandung Krom ditambahkan ke dalam bejana besar berlapis timah yang mana garam Kromium tersebut diendapkan dengan menambahkan alkali. Selanjutnya endapan tersebut disaring dan dicuci sehingga terbebas dari alkali kemudian dilakukan pengeringan. Anthraquinone melalui proses ini secara murni diperoleh sebesar 95%. Selanjutnya Anthraquinone mentah akan dimurnikan ke dalam bejana berjaket yang dilengkapi dengan pengaduk. Anthraquinone mentah tersebut ditambahkan NitroBenzene dan dilakukan pengadukan pada suhu pemanasan sebesar 130°C −140°C dan diperoleh larutan sempurna. Selanjutnya larutan akan didinginkan pada suhu 30°C. Anthraquinone yang dihasilkan akan disaring menggunakan filter bertekanan dan dicuci dengan menggunakan NitroBenzene sebanyak 2 kali lalu dilarutkan kembali pada filter dengan NitroBenzene. Reaksi pembuatan Anthraquinone melalui proses oksidasi dapat dilihat melalui Gambar 2.1

Gambar II.3 Pembuatan Anthraquinone melalui proses Oksidasi Antrasena

Program Studi S-1 Teknik Kimia

Selanjutnya dilakukan proses penyulingan untuk dapat memperoleh kemurnian Anthraquinone sebesar 99%.

II.1.2 Proses Friedel-Crafts

Selanjutnya terdapat proses pembuatan Anthraquinone di Amerika Serikat yang dilakukan dengan menggunakan reaksi Friedel-Crafts. Pada reaksi ini Benzene dan Phthalic Anhydride dikondensasi dengan menambahkan Aluminium Chloride sebagai katalis untuk bisa membentuk o-benzoilbenzoat yang selanjutnya akan ditambahkan asam sulfat untuk menghasilkan kemurnian tinggi. Benzene dan Phthalic Anhydride dapat dikondensasikan menjadi o-benzoilbenzoat dengan menggunakan Asam Fluorida dan Boron Trifluorisa sebagai pengganti Aluminium Chloride Anhidrat. Berikut ini adalah reaksi pembuatan Anthraquinone dengan menggunakan reaksi Friedel-Crafts:

Gambar II.4 Pembuatan Anthraquinone melalui proses Friedel-Crafts

Proses ini dilakukan dengan menggunaka ball mill atau hanya dengan pelarutan. Proses ball mill dilakukan dengan mencampurkan Benzene kering kedalam reaktor pada suhu ruangan bersama dengan Phthalic Anhydride serta butiran Aluminium Chloride menggunakan perbandingan molekul 1:1:2. Campuran ini perlahan dipanaskan hingga mencapai suhu 50°C — 60°C dan proses dilakukan sampai tidak ada lagi Hidrogen Klorida yang terbentuk. Selama proses kondensasi Hidrogen Klorida dilewatkan kondensor guna menghilangkan Benzene yang masih terperangkap. Asam Sulfat dapat ditambahkan kedalam proses ini guna menutup cincin asam o-benzoilbenzoat. Produk setengah jadi akan dimasukkan kedalam tangki tahan asam berisikan Asam Sulfat untuk mendekomposisikan kompleks Aluminium Chloride. Aluminium Chloride dari asam o-benzoilbenzoat yang terurai akan menghasilkan Benzene, larutan Asam o-benzoilbenzoat dan larutan Garam Aluminium. Selanjutnya Benzene akan difilter dan dikeringkan.

Pada metode pelarut, senyawa Benzene, Phthalic Anhydride dan Aluminium Chloride dimasukkan ke dalam reaktor tahan asam. Suhu dipertahankan pada $60^{\circ}\text{C}-70^{\circ}\text{C}$. Akhir reaksi akan menghasilkan Aluminium Chloride dan asam o-benzoilbenzoat berupa serbuk yang kemudian di dekomposisi menggunakan larutan senyawa asam.

II.1.3 Proses Diels-Alder

Proses ini ditemukan oleh Diels dan Alder pada tahun 1928 yang menemukan bahwa senyawa organik tak jenuh 1,3 bereaksi dengan sistem kuinoid menghasilkan senyawa siklik terhidrogenasi parsial. Pada penelitiannya mereka menemukan bahwa 1 mol 1,4-naftokuinon mudah bereaksi dengan 1 mol 1,3-butadiena menghasilkan Anthraquinone terhidrogenasi parsial 1,4,4a,9a-tetrahydro-9,10-anthracenedione yang jika dioksidasi dengan oksida dikromat akan menghasilkan Anthraquinone. Untuk lebih jelasnya proses Diels-Alder dapat dilihat melalui reaksi berikut:

Gambar II.5 Pembuatan Anthraquinone melalui proses Diels-Alder

Meskipun telah dikeluarkan paten untuk pembuatan dengan metode ini, paten tersebut tidak banyak di praktikkan karena penggunaan bahan naftakuinon dan utadiena memiliki harga yang terlalu tinggi (Kirk, 1951).

II.2 Pemilihan Proses

Berikut ini terdapat perbandingan dari ketiga proses yang telah dijelaskan diatas yakni Proses Oksidasi Dengan Antrasena, Proses Friedel-Crafts Dan Proses Diels-Adler yang akan disajikan melalui Tabel II.1

Tabel II.1 Perbandingan Proses Pembuatan Anthraquinone

No.	Parameter	Nama Proses Pembuatan Anthraquinone		
		Oksidasi Antrasena	Friedel- Crafts	Diels-Adler
1.	Bahan	AntrasenaNatriumDikromidaAsamSulfat	 Phthalic Anhydride Benzene Aluminiu m Chloride 	- Butadiene - Naftakuino n
2.	Hasil Konversi (%)	95	96 - 99	92
3.	Aspek Teknis - Suhu (°C) - Tekanan (atm) - Katalis	100 – 400 1 atm Asam Sulfat	30 – 150 1 atm Aluminium Chloride	30 – 150 1 atm
4.	Alat	Tangki berpengaduk Vaporizer Mixer Dryer Heater	Reaktor Kondensor Scrubber Filter Dryer Mixer Heater	Kondensor

Berdasarkan uraian diatas, pada prarancangan pabrik Anthraquinone dari Phthalic Anhydride dan Benzene ini menggunakan proses friedel-craft yang dinilai memiliki konversi tertinggi serta proses dan bahan yang mudah ditemukan. Proses ini menggunakan bahan baku sebagai berikut:

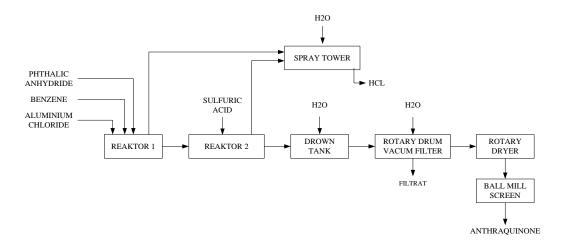
A. Bahan baku utama

- 1. Phthalic Anhydride 99,8%
- 2. Benzene 99,5%

B. Bahan baku pendukung

- 1. Aluminium Chloride 100%
- 2. Asam Sulfat 98%

II.3 Uraian Proses



Gambar II.6 Uraian Proses Produksi Anthraquinone

Bahan baku Phthalic Anhydride (C₈H₄O₃) dengan kemurnian 99,8% disimpan dalam gudang dengan fasa padat pada suhu 30°C dan tekanan 1 atm. Benzene (C₆H₆) dengan kemurnian 99,5% disimpan dalam tangki penyimpanan suhu 30°C dan tekanan 1 atm. Aluminium Chloride (AlCl₃) dengan kemurinian 99% disimpan dalam gudang dengan fasa padat pada suhu 30°C dan tekanan 1 atm. Asam sulfat (H₂SO₄) dengan kemurnian 98% disimpan dalam tangki penyimpanan pada suhu 30°C dan tekanan 1 atm.

Reaksi Friedel-crafts terjadi dengan reaksi yang berantai, mula – mula Pada Reaktor 1 (R-110) terjadi reaksi pembentukan senyawa kompleks o-benzoil benzoid acid pada fase cair yang terbentuk dari hasil reaksi antara senyawa Benzene (C₆H₆) dengan Phthalic Anhydride (C₈H₄O₃) dan juga Aluminium Chloride (AlCl₃). Hasil samping yang terbentuk adalah gas HCl. Reaksi terjadi pada fase cair dengan suhu 50°C, tekanan 1,6 atm dan berlangsung secara eksotermis. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

$$C_8H_4O_{3(s)} + C_6H_{6(l)} + 2AlCl_{3(s)} \rightarrow C_{14}H_9O_3Al_2Cl_{5(aq)} + HCl_{(g)}$$

Ftalat Anhidrat Benzena Aluminium o – Benzoil Benzoid Acid Asam Klorida

Pada reaksi ini diperoleh hasil samping berupa gas asam klorida (HCl) yang akan dialirkan menuju Spray Tower (D-810) untuk dimurnikan sebelum udara dibuang ke lingkungan dan HCl dapat diperoleh sebagai hasil samping berupa

liquid. Produk utama keluaran Reaktor pertama (R-110) akan diumpankan menuju reaktor kedua.

Reaksi selanjutnya yang terjadi pada reaktor kedua (R-210) adalah dekomposisi senyawa o-benzoil benzoid acid menjadi senyawa Anthraquinone yang dibantu oleh penambahan katalis berupa senyawa H₂SO₄. Reaksi ini berlangsung pada suhu 130°C dengan tekanan 1,6 atm, dan berlangsung secara endotermis. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

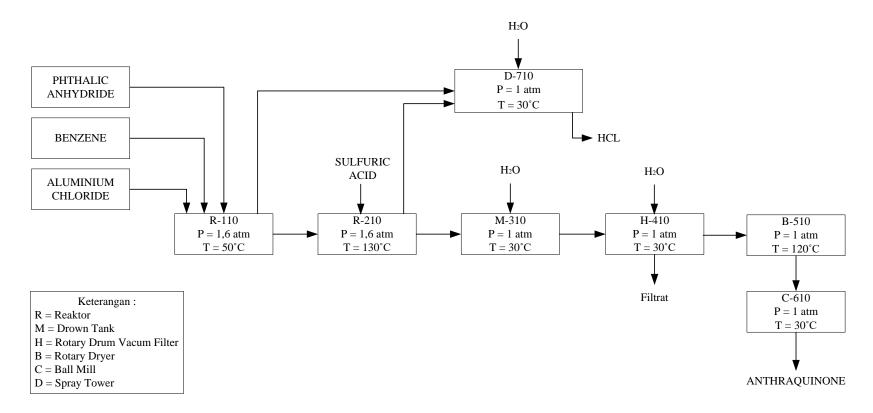
$$C_{14}H_{9}O_{3}Al_{2}Cl_{5 (aq)} + 3H_{2}SO_{4(l)} \rightarrow C_{14}H_{8}O_{2(s)} + Al_{2}(SO_{4})_{3(s)} + 5HCl_{(g)} + H_{2}O_{(l)}$$
o – Benzoil Benzoid Acid Sulfuric Acid Anthraquinone Aluminium Asam Air
Sulfat Klorida

Keluaran utama dari reaktor kedua (R-210) adalah Anthraquinone yang masih larut dalam asam sulfat, sehingga produk akan diumpankan menuju Drown Tank Mixer yang berisi air dengan suhu 30°C guna mempresipitasi Anthraquinone. Selanjutnya produk akan dipompa menuju Rotary Vacum Filter (H-310), guna memisahkan serta mencuci padatan Anthraquinone dari filtrat yang berupa asam sulfat encer, larutan garam dan zat sisa. Sedangkan hasil samping berupa gas Asam Klorida yang terbentuk pada reaktor kedua akan dialirkan menuju Spray Tower (D-810) untuk bisa ditampung dalam bentuk liquid.

Pada keluaran Rotary Vacum Filter, padatan Anthraquinone yang terbentuk pada cake akan diumpankan menuju Rotary Dryer (B-510) dengan alat Screw Conveyor. Cake Basah produk Anthraquinone akan dikeringkan hingga kadar airnya tersisa 0.01%. Sedangkan filtrat yang berupa larutan garam dan asam sulfat encer akan dialirkan menuju UPL.

Pada Rotary Dryer (B-610) akan diumpankan udara panas dengan suhu 120°C untuk menguapkan kandungan air yang masih terperangkap pada padatan Anthraquinone. Selanjutnya akan diperoleh serbuk Anthraquinone dengan kemurnian hingga 99%. Produk yang telah dimurnikan selanjutnya akan diumpankan menuju Ball Mill Screen (C-710) untuk diseragamkan ukurannya hingga menjadi ukuran 80 mesh. Selanjutnya hasil screening akan dibawa menggunakan Screw Conveyor menuju ke bagian pengemasan.

II.3.1 Blok Diagram Alir



Gambar II.7 Uraian Proses



II.3.2 Flowsheet Pengembangan Pabrik

