



BAB II

PEMILIHAN DAN URAIAN PROSES

II.1 Macam-macam Proses

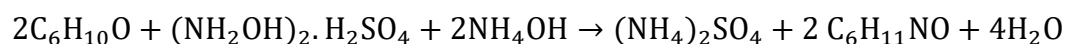
Proses produksi Kaprolaktam terdiri dari berbagai macam proses, diantaranya:

- Rearrangement Beckmann*
- Societa Nazionale Industria Applicazioni-Viscosa* (SNIA-Viscosa)
- Toyo Rayon Photonitrosation* (Toray)

II.1.1 *Rearrangement Beckmann*

Proses pembuatan kaprolaktam dengan metode sikloheksanon-hidroksilamina yang ada meliputi: pembuatan sikloheksanon oksim dari sikloheksanon melalui reaksi amoksimasi, pembuatan kaprolaktam dari sikloheksanon oksim melalui reaksi *Rearrangement Beckmann*, dan netralisasi kaprolaktam menggunakan larutan basa melalui reaksi netralisasi. Proses pembuatan kaprolaktam dengan metode sikloheksanon-hidroksilamina tidak hanya mempersingkat proses persiapan kaprolaktam dan mengurangi kebutuhan kondisi operasi serta bahan baku, namun juga menyederhanakan pengoperasian, mengurangi produk samping amonium sulfat, dan menurunkan biaya produksi.

Pembentukan sikloheksanon oksim (reaksi amoksimasi) terjadi pada reaktor dengan bahan baku masuk berupa hidroksilamin sulfat, ammonia, dan sikloheksanon sangat disarankan pada suhu 100-120°C dan tekanan 1.5-3 atm dengan konversi sebesar 98%. Waktu reaksi pada reaksi amoksimasi yang sangat disarankan yaitu berkisar antara 50-100 menit. Reaksi amoksimasi yang terjadi adalah sebagai berikut:

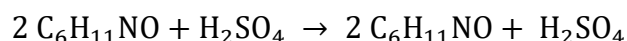


(Ullmann, 2012)



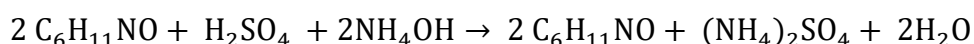
Pra Rencana Pabrik
Pabrik Kaprolaktam dari Sikloheksanon Oksim dan Asam Sulfat
dengan Proses *Rearrangement Beckmann*
Kapasitas 95.000 Ton/Tahun

Sikloheksanon oksim yang terbentuk dari reaksi amoksimasi selanjutnya akan dicampur dengan asam sulfat agar membentuk kaprolaktam (Reaksi *Rearrangement Beckmann*) terjadi pada reaktor dengan suhu berkisar antara 80-120°C dan tekanan 1.5-3 atm dengan konversi hingga 99%. Waktu reaksi pada reaksi amoksimasi yang sangat disarankan yaitu berkisar antara 0.1-2 jam. Reaksi *Rearrangement Beckmann* yang terjadi adalah sebagai berikut:



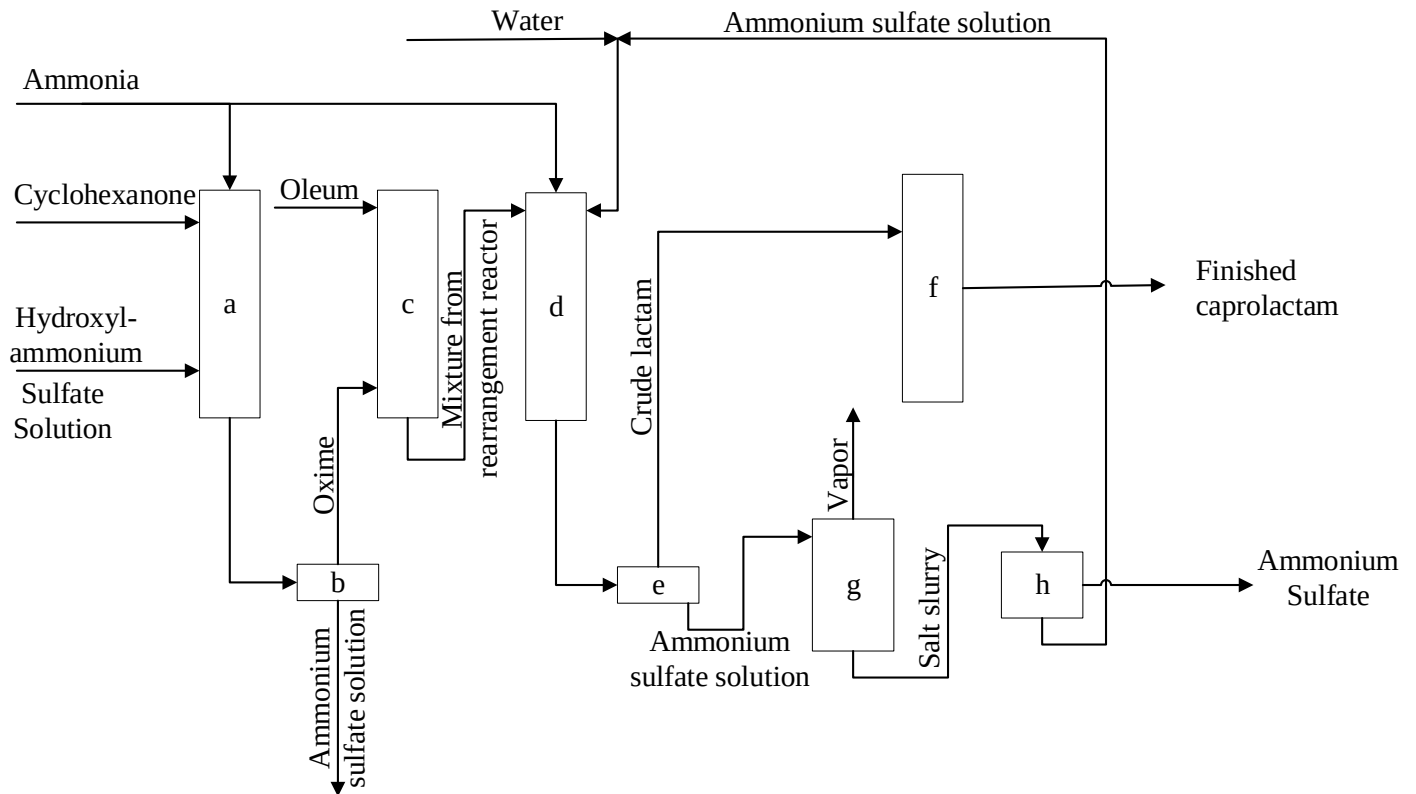
(Ullmann, 2012)

Kaprolaktam yang masih mengandung asam sulfat akan dinetralkan dengan NH_4OH melalui reaksi netralisasi. Reaksi netralisasi dijalankan dengan suhu reaksi sebaiknya 45-85°C, tekanan absolut reaksi sebaiknya pada tekanan atmosfer, dan nilai pH sebaiknya 4,5-6,5. Waktu yang disarankan yaitu 2-10 jam dengan konversi 99%. Reaksi netralisasi yang terjadi adalah sebagai berikut:



(Ullmann, 2012)

Kaprolaktam yang terbentuk merupakan fase ringan dan dapat dipisahkan dari cairan induk amonium sulfat, yang merupakan fase berat, dan kemudian dapat dimasukkan ke dalam prosedur pemurnian lanjutan untuk menghasilkan produk akhir kaprolaktam (Luo, 2017).



Gambar II.1 Blok Diagram Proses Rearrangement Beckmann

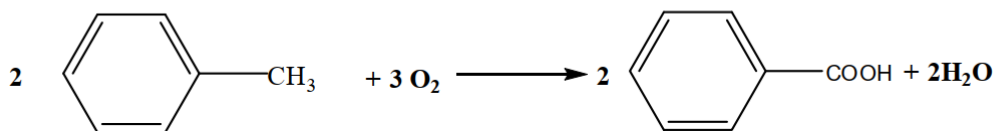
a) Oximation; b) Oxime Separation; c) Rearrangement Beckmann; d) Neutralization; e) Crude-lactam separation; f) Lactam Refinery; g) Crystallization; h) Centrifuge

(Ullmann, 2012)

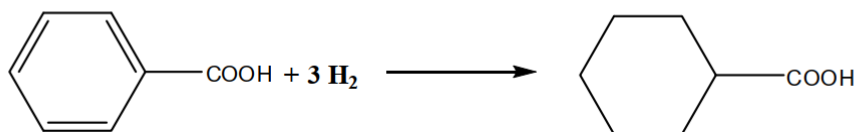


II.1.2 *Societa Nazionale Industria Applicazioni-Viscosa (SNIA-Viscosa)*

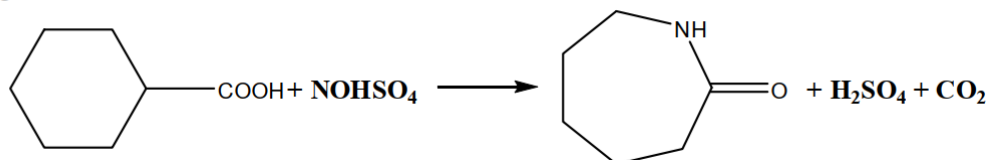
Step :1



Step: 2



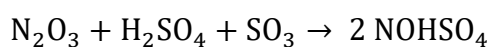
Step :3



(Ullmann, 2012)

Dalam proses ini, toluena diubah dalam fase cair menjadi asam benzoat pada suhu 160-170°C dan tekanan 0,8-1,0 MPa (8 – 10 bar) menggunakan katalis kobalt. Gas-gas dari reaktor oksidasi sebagian besar mengandung nitrogen dengan sejumlah kecil oksigen, karbon dioksida dan karbon monoksida. Gas hasil oksidasi didinginkan hingga suhu 7-8°C untuk mendapatkan kembali toluena yang tidak bereaksi.

Asam benzoat selanjutnya dihidrogenasi menjadi asam sikloheksanoat dengan menggunakan katalis paladium (Pd) dalam reactor pada suhu 170°C dan tekanan 1,0-1,7 Mpa. Asam sikloheksanon karboksilik yang dihasilkan dicampur dengan asam sulfat kemudian direaksikan dengan asam nitrosilsulfurik (NOHSO₄). Asam nitrosilsulfurik diperoleh dengan menyerap nitrogen oksida campuran (NO+NO₂) dalam asam sulfat:

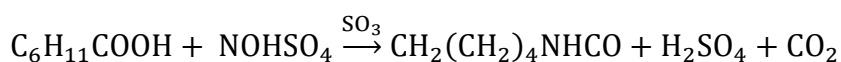
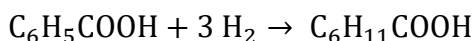
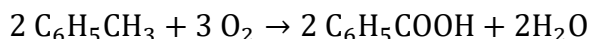


(Ullmann, 2012)



Pra Rencana Pabrik
Pabrik Kaprolaktam dari Sikloheksanon Oksim dan Asam Sulfat
dengan Proses *Rearrangement Beckmann*
Kapasitas 95.000 Ton/Tahun

Dengan bantuan asam nitrosilsulfat dalam oleum, asam sikloheksanoat dapat diubah menjadi campuran anhidrida pada suhu reaksi 80°C. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



(Ullmann, 2012)

Konversi reaksi sebesar 88%. Katalis dipisahkan secara sentrifugal dari produk reaksi cair, dicampur dengan asam benzoat, dan digunakan kembali dalam hidrogenasi. Asam sikloheksanakarboxilat didistilasi pada tekanan rendah. Produk dari tahap nitrosasi/penataan ulang dihidrolisis dengan air pada suhu rendah. Sikloheksana mengekstrak asam sikloheksanakarboxilat yang tidak bereaksi. Residu akhir diekstraksi dari larutan asam sulfat, yang telah diencerkan dengan air, melalui ekstraksi berlawanan arah menggunakan sikloheksana sebagai pelarut. Asam sikloheksanakarboxilat yang diperoleh kembali dibebaskan dari pelarut dan didaur ulang ke proses.

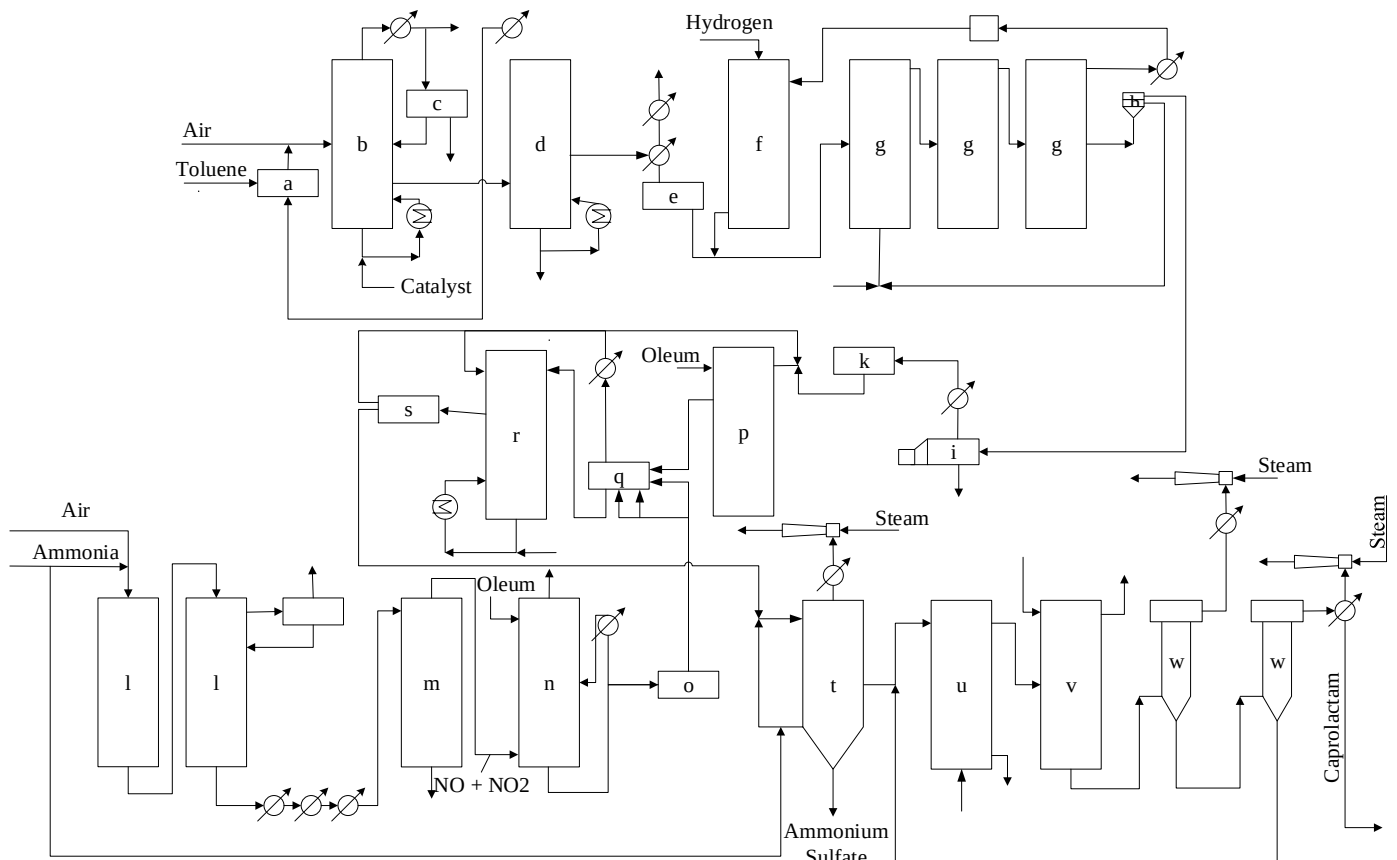
Larutan asam kaprolaktam yang mengandung asam sulfat berlebih kemudian dimasukkan ke tahap netralisasi, di mana ia dinetralkan dengan amonia. Netralisasi dilakukan langsung dalam alat kristalisasi dengan tekanan rendah. Dua lapisan cair terbentuk, larutan amonium sulfat jenuh dan larutan kaprolaktam berair pekat. Larutan kaprolaktam dimurnikan dalam beberapa tahap. Produk samping yang larut dalam toluena tetap berada di lapisan organik. Air dikeluarkan dari larutan kaprolaktam berair dan produk disuling untuk menghasilkan kaprolaktam murni. Pada proses ini terjadi pembentukan NO_x dengan konsentrasi yang tinggi dalam gas proses limbah yang diperoleh dari reaksi pembentukan asam nitrosilsulfurik yang berpotensi mencemari lingkungan (Ullman, 2012).



Pra Rencana Pabrik

Pabrik Kaprolaktam dari Sikloheksanon Oksim dan Asam Sulfat dengan Proses *Rearrangement Beckmann*

Kapasitas 95.000 Ton/Tahun



Gambar II.2 Blok Diagram SNIA Viscosa Process

a) Toluene tank; b) Oxidation; c) Separation; d) Rectification; e) Benzoic acid tank ; f) Benzoic acid/hydrogen mixture; g) Benzoic acid hydrogenation; h) Removal of catalyst; i) Cyclohexanecarboxylic acid distillation; k) Cyclohexanecarboxylic acid tank; l) Ammonia combustion; m) Separation; n) Nitrosylsulfuric acid generator; o) Nitrosylsulfuric acid tank; p) Cyclohexanecarboxylic acid/oleum mixture; q) Rearrangement; r) Hydrolysis; s) Solution of cyclohexanecarboxylic acid in cyclohexane; t) Neutralization and ammonium sulfate crystallization; u) Solvent extraction; v) Water extraction; w) Lactam distillation

(Ullmann, 2012)

II.1.3 Toyo Rayon Photonitrosation (Toray)

Proses Toray mengubah sikloheksana menjadi sikloheksanon oksim dihidroklorida melalui reaksi dengan nitrosil klorida dengan adanya cahaya merkuri (lampu uap merkuri bertekanan sedang). Toray merancang lampu imersi dengan

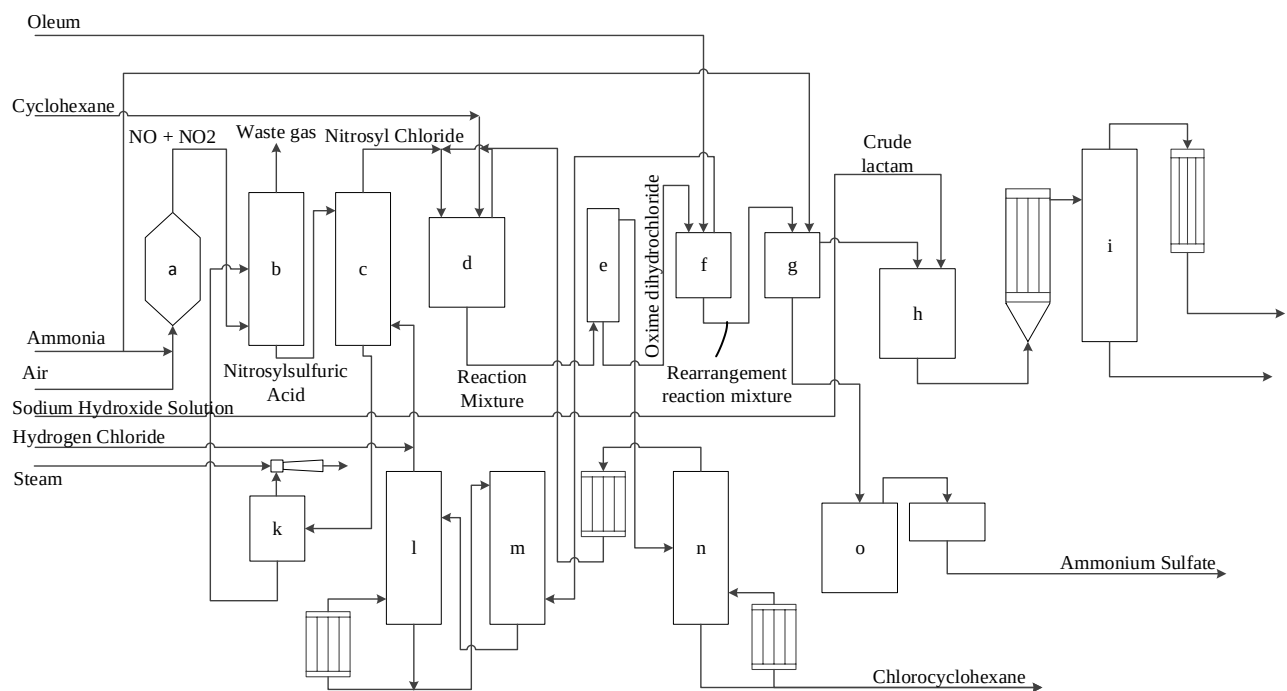


Pra Rencana Pabrik

Pabrik Kaprolaktam dari Sikloheksanon Oksim dan Asam Sulfat dengan Proses *Rearrangement Beckmann*

Kapasitas 95.000 Ton/Tahun

efisiensi dan kapasitas radiasi yang tinggi serta masa pakai yang lama. Proses fotonitrosasi sikloheksana dilakukan pada panjang gelombang 350 hingga 550 nm, radiasi matahari (300-700 nm) akan menjadi alternatif ideal terhadap radiasi dari lampu merkuri. Salah satu cara untuk menghilangkan radiasi gelombang pendek di bawah 365nm, yang berkontribusi terhadap pembentukan tar pada lampu, maka dapat menambahkan penyerap ke air pendingin, atau sumber cahaya dikelilingi oleh filter kaca.



Gambar II.3 Blok Diagram Proses Toray

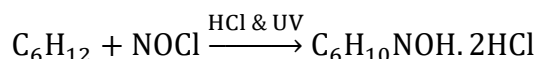
a) Ammonia Combustion; b) Nitrosylsulfuric acid generator; c) Nitrosyl chloride generator; d) Photonitrosation; e) Cyclohexane/cyclohexanone oxime separation; f) Rearrangement; g) Neutralization; h) Chemical Treatment; i) Drying and lactam distillation; k) Dewatering of sulfuric acid; l) Hydrogen chloride regenerator; m) Hydrogen chloride recovery; n) Cyclohexane recovery; o) Ammonium sulfate recovery

(Ullmann, 2012)



Pra Rencana Pabrik
Pabrik Kaprolaktam dari Sikloheksanon Oksim dan Asam Sulfat
dengan Proses *Rearrangement Beckmann*
Kapasitas 95.000 Ton/Tahun

Reaksi fotokimia keseluruhan adalah konversi sikloheksana menjadi sikloheksanon oksim hidroklorida dengan hasil reaksi sebesar 86%. Reaksi dapat dinyatakan sebagai:

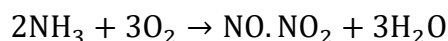


(Ullmann, 2012)

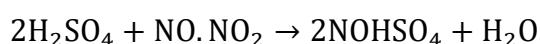
Sikloheksanon oksim kemudian diubah langsung menjadi kaprolaktam mentah dengan mengubah gas hidrogen klorida melalui penataan ulang dengan penambahan oleum, konversi yang dihasilkan dari reaksi ini sebesar 86%. Hidrogen klorida yang dihasilkan akan diperoleh kembali dan didaur ulang menjadi generator nitrosil klorida. Pada pembentukan nitrosilklorida, terjadi pembentukan NO_x dengan konsentrasi yang tinggi sehingga berpotensi mencemari lingkungan.

Nitrosil klorida yang diperlukan untuk reaksi di atas diperoleh sebagai berikut:

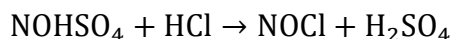
1. Pembakaran ammonia di udara untuk menghasilkan nitrogen oksida:



2. Penyerapan nitrogen oksida dalam asam sulfat untuk membentuk asam nitrosil sulfat:



3. Memasukkan hidrogen klorida ke dalam asam nitrosil sulfat untuk menghasilkan nitrosil klorida:



(Ullmann, 2012)

Reaksi fotokimia ini mengurangi jumlah langkah kimia dibandingkan dengan proses lainnya, sehingga mengurangi biaya bahan baku secara signifikan. Namun, perlu dilakukan pemindahan radiasi solar ke fotoreaktor sehingga proses ini sulit untuk diterapkan di luar pabrik milih perusahaan tersebut. Selain itu, banyak kesulitan untuk mendirikan pabrik ini, terutama karena tingginya biaya penggantian lampu dan listrik. Radiasi yang diperlukan pada proses ini merupakan



radiasi fotoefektif, dimana sangat sulit memisahkan radiasi fotoefektif dari radiasi matahari secara keseluruhan, selain itu sifat matahari yang terputus-putus juga menjadi salah satu penyebab sulitnya proses ini untuk diterapkan (Ullmann, 2012).

II.2 Pemilihan Proses

Perbandingan proses pembuatan Kaprolaktam disajikan pada tabel II.1 berikut.

Tabel II.1 Perbandingan Pada Proses Pembuatan Kaprolaktam

Parameter	Macam-Macam Proses		
	<i>Rearrangement Beckmann</i>	SNIA-Viscosa	Toray
Bahan Baku	Sikloheksanon Oksim dan Asam Sulfat	Toluena dan Nitrosilsulfat	Sikloheksana dan Nitrosilklorida
Alat Utama	Reaktor	Reaktor	Photoreaction vessel
Suhu Operasi	80-120°C	160-170°C	panjang gelombang cahaya 350-550 nm
Tekanan Operasi	1.5-3 atm	10-17 atm	
Konversi	99%	88%	86%
Hasil Samping	Ammonium Sulfat	Ammonium Sulfat	Ammonium Sulfat
Kekurangan	Bahan baku lebih sulit diperoleh di Indonesia	Suhu operasi tinggi yaitu berkisar antara 160-170 °C	Sifat sinar matahari yang terputus-putus
			Sulitnya melakukan pemisahan radiasi fotoefektif dari radiasi matahari keseluruhan
		Bahan baku lebih banyak daripada 2 proses lainnya	Sulitnya melakukan pemindahan radiasi solar ke fotoreaktor
		Alat yang digunakan sangat banyak sehingga menyebabkan biaya produksi besar	Mahalnya biaya penggantian lampu serta biaya listrik yang dibutuhkan untuk menjalankan proses



Pra Rencana Pabrik

Pabrik Kaprolaktam dari Sikloheksanon Oksim dan Asam Sulfat dengan Proses *Rearrangement Beckmann*

Kapasitas 95.000 Ton/Tahun

		Konsentrasi NO _x yang tinggi dalam gas proses limbah	Konsentrasi NO _x yang tinggi dalam gas proses limbah
Kelebihan	Suhu operasi lebih rendah dari proses SNIA yaitu berkisar antara 80-120 °C	Bahan baku lebih mudah diperoleh di Indonesia	Suhu operasi dan tekanan rendah
	Instalasi alat lebih sederhana		
	Bahan baku lebih sedikit dibandingkan dengan proses SNIA	Harga bahan baku lebih murah dari proses <i>rearrangement Beckmann</i>	Bahan baku lebih sedikit dari 2 proses lainnya
	Tekanan operasi lebih rendah dari SNIA Viscosa		

(Sumber : Luo, 2017 ; Ulmann, 2012)

Berdasarkan tabel diatas, dapat diketahui bahwa proses *Rearrangement Beckmann* lebih menguntungkan jika dibandingkan dengan proses SNIA-Viscosa dan Toray. Keuntungan yang dipertimbangkan yaitu alat-alat yang digunakan lebih sedikit sehingga biaya yang digunakan untuk alat dan instalasi alat lebih murah daripada proses lain. Keuntungan lainnya yaitu kondisi operasi lebih rendah jika dibandingkan dengan proses SNIA-Viscosa serta proses *Rearrangement Beckmann* menghasilkan konversi yang paling tinggi daripada proses lain yaitu sebesar 99%.

II.3 Uraian Proses

Pada proses pembuatan kaprolaktam terdiri dari beberapa tahapan proses, yaitu antara lain :

1. Tahap Persiapan Bahan Baku
2. Tahap Reaksi Amoksimasi
3. Tahap Reaksi *Rearrangement Beckmann*
4. Tahap Reaksi Netralisasi
5. Tahap Pemurnian Kaprolaktam



II.3.1 Persiapan Bahan Baku

Sebelum melaksanakan tahapan proses reaksi, bahan baku perlu disiapkan terlebih dahulu. Tujuan dari tahap persiapan bahan baku yaitu untuk mengolah bahan baku agar dapat digunakan sebelum masuk ke dalam reaktor atau proses selanjutnya. Bahan baku utama yang digunakan dalam proses produksi kaprolaktam yaitu asam sulfat dan sikloheksanon oksim. Adapaun pH adjustment yang digunakan yaitu asam sulfat, terdapat juga bahan baku pembantu yaitu ammonium hidroksida, serta toluena yang berfungsi sebagai bahan pengekstrak kaprolaktam.

a. Sikloheksanon Oksim

Sikloheksanon oksim merupakan bahan baku utama yang diperoleh dari Tercents Enterprise LLP yang diimpor dari China. Sikloheksanon oksim dengan konsentrasi 99% dan 1% air akan diumpankan langsung ke Reaktor 1 (R-210) dengan kondisi tekanan yang dinaikkan menjadi 2 atm melewati pompa (L-121) kemudian dipanaskan terlebih dahulu sampai suhu 115 °C pada *heater* (E-122), kemudian dimasukkan dalam Reaktor 1 (R-210).

b. Asam Sulfat

Asam sulfat sebagai pH regulator yang diperoleh dari PT. Indonesian Acid Industry. Asam sulfat dengan konsentrasi 98% dan 2% pengotor dipanaskan terlebih dahulu sampai suhu 115°C pada *heater* (E-223) sebelum diumpankan menuju Reaktor 1 (R-210) dengan kondisi tekanan 2 atm, menggunakan pompa (L-111).

c. Ammonium Hidroksida

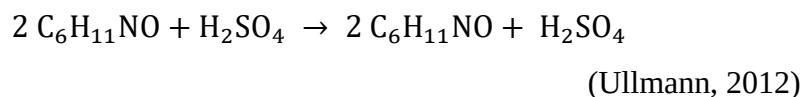
Ammonium Hidroksida merupakan bahan baku pembantu yang diperoleh dari PT. Pupuk Kujang Cikampek. Ammonium Hidroksida dengan konsentrasi 30% akan diumpankan menuju Reaktor Netralisasi (R-220) dengan kondisi tekanan yang dinaikkan menjadi 2 atm melewati pompa (L-222), ammonium hidroksida dipanaskan terlebih dahulu



hingga suhu 80°C pada *heater* (E-112) sebelum masuk ke dalam Reaktor 2 (R-220).

II.3.2 Tahap Reaksi *Rearrangement Beckmann*

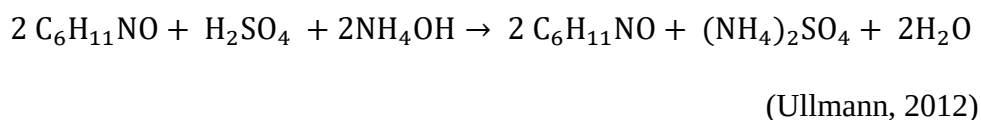
Reaksi *Rearrangement Beckmann* bertujuan untuk mencampurkan sikloheksanon oksim dengan asam sulfat yang bertujuan agar reaksi berjalan pada pH asam dan akan membentuk kaprolaktam dan asam sulfat dengan reaksi sebagai berikut:



Sikloheksanon oksim akan direaksikan dengan asam sulfat pada reaktor 1 (R-210) dimana reaksi yang terjadi dalam Reaktor 1 (R-210) merupakan reaksi eksotermis. Reaktor 1 (R-210) yang digunakan, yaitu reaktor alir tangki berpengaduk dengan suhu 115 °C dan tekanan 2 atm selama 60 menit. Setelah reaksi akan terbentuk kaprolaktam dan asam sulfat yang kemudian akan di netralkan pada reaktor netralisasi (R-220). Reaksi yang terjadi dalam reaktor merupakan reaksi eksotermis, sehingga memerlukan pendingin untuk mempertahankan termperatur. Zat pendingin menggunakan air pada suhu 30 °C yang berada dalam jaket pendingin. Hasil reaksi akan dipompa menuju ke Reaktor Netralisasi (R-220).

II.3.3 Tahap Reaksi Netralisasi

Reaksi netralisasi bertujuan untuk menetralkan kaprolaktam dan asam sulfat sisa Reaktor 1 (R-210) yang tidak bereaksi, dengan reaksi sebagai berikut :



Uraian proses reaksi netralisasi yaitu hasil keluaran Reaktor 1 (R-210) akan dipompa menuju Reaktor 2 atau Reaktor Netralisasi (R-220).



Sebelum masuk ke Reaktor 2 (R-220), suhu hasil keluaran Reaktor 1 (R-210) didinginkan menggunakan *Cooler* (E-212) hingga suhu 80 °C. Pada saat yang bersamaan ammonium hidroksida dipompakan dari tangki penyimpanan (F-130). Pada Reaktor 2 (R-220) terjadi reaksi netralisasi antara ammonium hidroksida dengan kaprolaktam dan asam sulfat, dimana reaksi pada proses ini merupakan reaksi eksotermis. Hasil reaksi pada Reaktor 2 (R-220) membentuk produk kaprolaktam mentah dan produk samping ammonium sulfat yang akan dipisahkan pada Dekanter 1 (H-225). Ammonium sulfat akan disimpan pada tangki penyimpanan (F-420) sedangkan hasil lainnya akan dialirkan menuju Reaktor 3 atau Reaktor Ekstraksi (R-310) untuk memisahkan kaprolaktam dari pengotor lainnya menggunakan pelarut toluene.

II.3.4 Tahap Pemurnian

Tujuan dari tahap pemurnian yaitu untuk memisahkan kaprolaktam dari komponen yang tidak diinginkan ataupun komponen yang tidak bereaksi pada proses sebelumnya (sisa reaksi).

Kaprolaktam yang dihasilkan akan dipompa menuju Reaktor Ekstraksi (R-310) dimana kaprolaktam akan dipisahkan dari komponen lain menggunakan toluene pada suhu 50 °C dan tekanan 1 atm. Hasil pencampuran akan dialirkan menuju dekanter 2 (H-314). Hasil bawah dari dekanter 2 (H-314) berupa senyawa pengotor akan dialirkan menuju UPL sementara itu untuk kaprolaktam yang terekstrak dalam toluene akan menuju menara distilasi (D-320) untuk dimurnikan. Suhu masuk ke dalam distilasi 113 °C dengan tekanan 1 atm. Distilat yang dihasilkan berupa toluene yang akan di kondensasi di kondensor (E-321) dengan suhu *dew point* sebesar 105 °C dan dikumpulkan di Akumulator (F-322), selanjutnya toluene akan di *recycle* menuju Reaktor 3 (R-310). Bottom pada distilasi berupa kaprolaktam akan dialirkan ke *reboiler* (E-325) untuk dipanaskan kembali dengan suhu 186 °C. Hasil keluaran dari *reboiler* (E-325) sebagian



Pra Rencana Pabrik

Pabrik Kaprolaktam dari Sikloheksanon Oksim dan Asam Sulfat
dengan Proses *Rearrangement Beckmann*

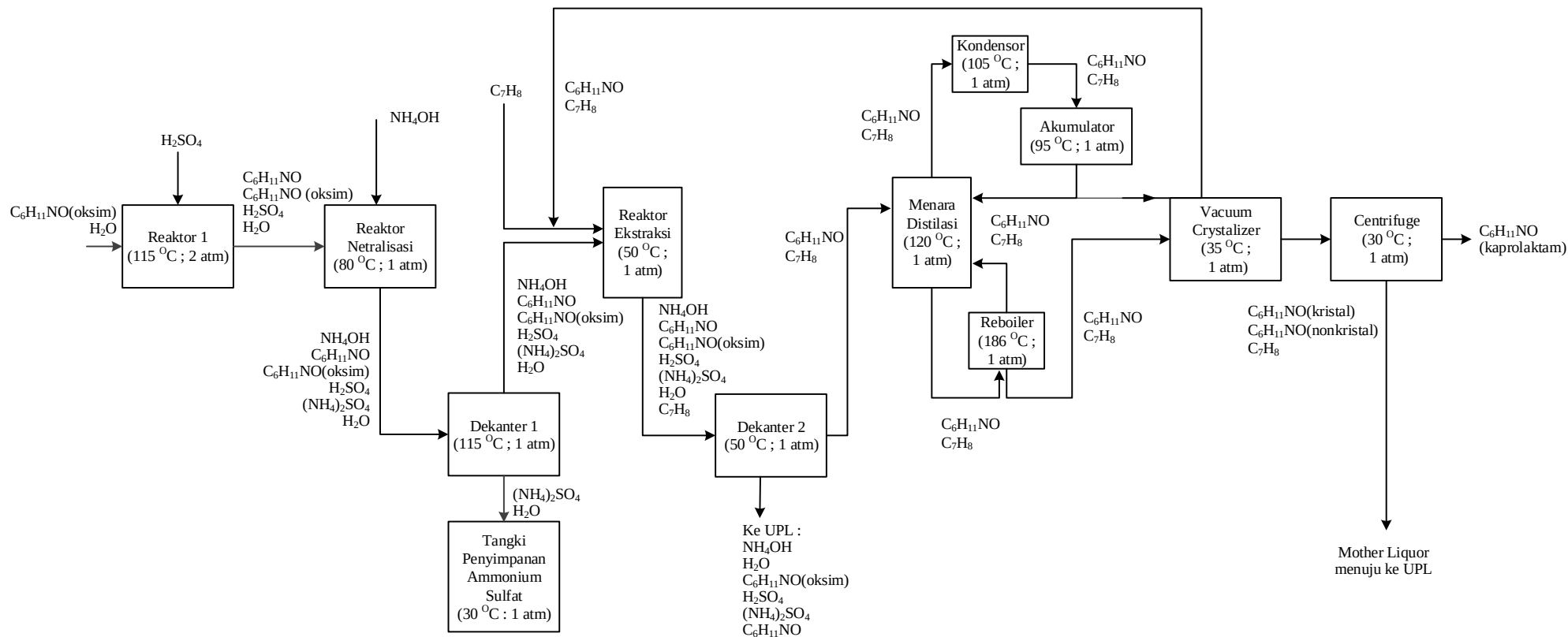
Kapasitas 95.000 Ton/Tahun

dikembalikan ke menara distilasi (D-320) dan ada yang dialirkan menuju ke *Crystallizer* (G-330). Di dalam *Crystallizer* (G-330), kaprolaktam yang berupa larutan akan membentuk kristal dengan adanya pendinginan. Setelah keluar dari *Crystallizer* (G-330), kristal kaprolaktam akan menuju *centrifuge* (H-331) untuk dipisahkan dari *mother liquor*, *mother liquor* yang terbentuk akan dialirkan ke UPL. Kristal kaprolaktam keluaran *centrifuge* (H-331) akan disimpan pada gudang kaprolaktam (F-410) sebelum akhirnya dilakukan pengemasan dan didistribusikan dengan truk pengangkut.



Pra Rencana Pabrik
Pabrik Kaprolaktam dari Sikloheksanon Oksim dan Asam Sulfat
dengan Proses *Rearrangement Beckmann*
Kapasitas 95.000 Ton/Tahun

II.4 Diagram Alir Proses



Gambar II.4 Diagram Alir Pengembangan



Pra Rencana Pabrik

Pabrik Kaprolaktam dari Sikloheksanon Oksim dan Asam Sulfat
dengan Proses *Rearrangement Beckmann*

Kapasitas 95.000 Ton/Tahun
