



BAB II

SELEKSI DAN URAIAN PROSES

II.1. Macam-macam Proses

Proses produksi *paraxylene* dapat dilakukan dengan tiga macam proses, diantaranya adalah:

- Ekstraksi Aromatis
- Isomerisasi Xilena dan Kristalisasi
- Disproporsionasi Toluene

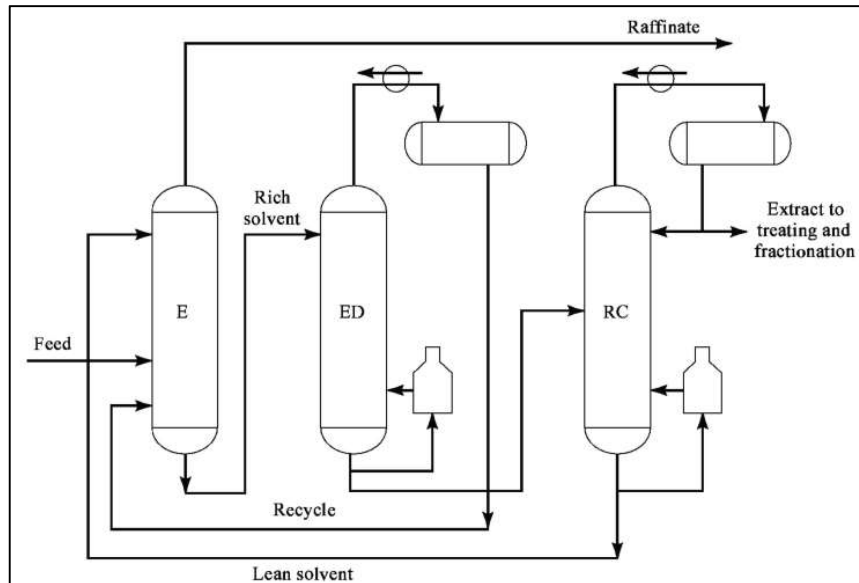
II.1.1. Ekstraksi Aromatis

Karena campuran xilena dihasilkan dari nafta cracker, sangat penting untuk memisahkan isomer xilena, khususnya p-xilena dan m-xilena. Metode ekstraksi cair-cair selektif dikenal sebagai metode yang efektif untuk pemisahan isomer dan azeotrop atau campuran cairan yang memiliki suhu didih dekat. Proses ekstraksi cair-cair terbukti hemat energi dan tidak memakan waktu lama. Jika suatu ekstraktan yang mempunyai selektivitas tinggi dan efisiensi daur ulang dikembangkan, metode ekstraksi akan mempunyai potensi untuk menggantikan pendekatan absorpsi yang banyak digunakan untuk pemisahan isomer xilena.

Ekstraksi selektif cair-cair dari isomer xilena dan etilbenzena dengan glukosil- α -siklodekstrin telah dilaporkan dua puluh tahun yang lalu. Metode ini belum digunakan karena mahalnya harga dan rumitnya proses sintesis glukosil- α -siklodekstrin. (Yang, 2017)

Pada proses ini, feed yang mengandung campuran senyawa aromatis, paraffin, dan nafta setelah dipanaskan dengan rafinat (sebagian besar terdiri dari paraffin, isoparaffin, dan sikloparaffin), dikontakkan secara counter current dengan larutan tetraetilen glikol encer dalam kolom ekstraksi. Solvent panas yang mengandung senyawa aromatis benzene, toluene, xylene (BTX) didinginkan dan dimasukkan melalui puncak kolom stripper. Ekstrak aromatis kemudian

dimurnikan dengan cara distilasi-ekstraktif dan dipisahkan dari solvent dengan cara steam stripping.



Gambar II.1 Proses Ekstraksi Aromatis

Ekstrak yang mengandung benzene, toluene, xylene, dan ethylbenzene kemudian dipisahkan. Benzene dan toluene diperoleh secara terpisah, sedang ethylbenzene dan xylene diperoleh sebagai campuran dan untuk memisahkannya dilakukan dengan teknik superfractionation. Untuk proses pemisahan p-xylene dari isomer-isomer xylene lainnya (ortho-xylene dan metaxylene) dilakukan dengan proses adsorpsi. Melalui proses ini, overall yield p-xylene yang diperoleh dapat mencapai 90%. (Kirk-Othmer, 2002)

II.1.2. Isomerisasi Xilena dan Kristalisasi

Ruang lingkup dari proses khusus ini adalah untuk meningkatkan kemurnian dan hasil produk yang diinginkan yaitu para-xilena. Umpan ke proses adalah campuran xilena dan etilbenzena yang dimasukkan dalam bagian pemulihan. Proses pemulihan melibatkan proses kristalisasi dua tahap dengan beberapa aliran refluks yang dimaksudkan untuk meningkatkan hasil para- pemulihan xilena sehingga produk dari proses kristalisasi adalah aliran murni para xilena.



Proses kedua yang melibatkan produksi para-xilena melalui isomerisasi melalui katalis diumpankan dengan aliran yang kaya akan meta-xilena dari proses kristalisasi. Limbah dari reaksi ini selanjutnya dapat dipisahkan untuk mengekstraksi senyawa aromatik dengan permintaan tinggi melalui berbagai teknik pemisahan, senyawa ini dapat mencakup etilbenzena, benzena, toluena dan aromatik yang lebih tinggi. (Qamar, 2019)

Pada suatu proses katalitik menggunakan bahan baku utama yaitu hidrokarbon C_8-C_{10} termasuk toluene, paraffin dan olefin. Campuran bahan baku tersebut kemudian masuk ke dalam reaktor bersamaan dengan penambahan katalis alumina silika dan antimoni oksida. Di dalam proses kristalisasi dan isomersasi xylene digunakan untuk memisahkan paraxylene dari C_8 yang mengandung etilbenzene dan xylene. Bahan baku yang masuk mengandung 22-23% paraxylene yang selanjutnya akan didinginkan dengan alat precooler pada temperatur $-40^{\circ}C$, setelah itu dikristalisasi secara seri dimana masing-masing dari crystallizer didinginkan umpan yang masuk hingga mencapai suhu $-70^{\circ}C$.

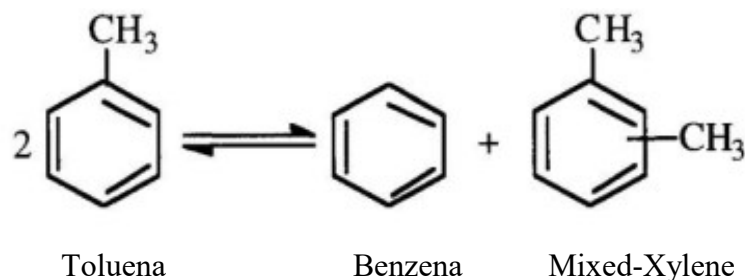
Slurry kristal paraxylene dilewatkan holding tank, selanjutnya secara bertahap dilewatkan ke dalam centrifuge. Kristal-kristal dari centrifuge mengandung 80% paraxylene yang selanjutnya dilelehkan dan dikristalkan kembali agar mendapatkan tingkat kemurnian mencapai 95%. Pada mother liquor yang masih mengandung paraxylene dilakukan proses ke tahap pertama kembali, sedangkan untuk sisa mother liquor dari centrifuge pada tahapan pertama dilewatkan ke reaktor fixed bed dengan menggunakan penambahan katalis silica alumina yang mempunyai tingkat selektivitas yang tinggi terhadap paraxylene serta mampu memperoleh kembali kemurnian hingga 95% pada tekanan atmosfer. (Kirk-Othmer, 2002)

II.1.3. Disproporsionasi Toluene

Transalkilasi, seperti yang digunakan oleh industri petrokimia, sering digunakan untuk mengubah toluena menjadi benzena dan xilena. Ini dicapai melalui

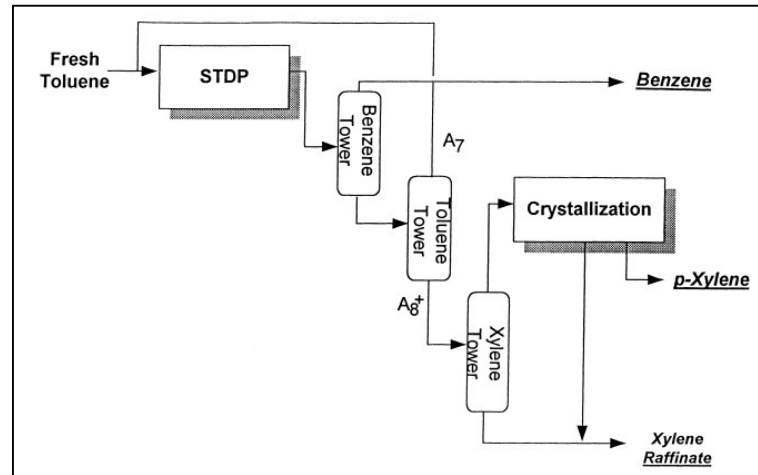
reaksi disproporsi toluena dimana satu molekul toluena mentransfer gugus metilnya ke gugus metil lainnya.

Disproporsi katalitik toluena dengan adanya hidrogen menghasilkan benzena dan campuran xilena. Disproporsionasi adalah reaksi kesetimbangan dengan konversi 58% per lintasan yang secara teori dimungkinkan. Reaksi kebalikannya adalah transalkilasi xilena dengan benzena.



Kondisi umum untuk reaksi disproporsionasi adalah 450°C–530°C (840°F–985°F) dan 300 psi. Campuran katalis kobalt-molibdenum (CoO-MoO₃) aluminosilikat/alumina dapat digunakan. Konversi sekitar 40% digunakan untuk menghindari lebih banyak reaksi samping dan penonaktifan katalis lebih cepat. Tetapan kesetimbangan untuk reaksi ini tidak berubah secara signifikan dengan pergeseran dari fase cair ke fase uap atau dengan perubahan temperatur yang besar. Saat ini, zeolit, terutama tipe ZSM-5, lebih disukai karena aktivitas dan selektivitasnya yang lebih tinggi. Mereka juga lebih stabil secara termal. Memodifikasi zeolit ZSM-5 dengan senyawa fosfor, boron, atau magnesium menghasilkan campuran xilena yang kaya akan p-isomer.

Turunan dietilbenzena diproduksi sebagai produk samping dari alkilasi benzena dengan etilena. Karena hanya ada pasar terbatas untuk dietilbenzena, sebagian besar didaur ulang dengan transalkilasi menghasilkan etilbenzena. (Speight, 2019)



Gambar II.2 Disproporsionasi Toluene

Selama konsentrasi p-xilena dalam campuran meningkat, maka suhu campuran eutektik turun, sementara kontaminasi isomer dalam produk p-xilena juga turun. Tidak ada persyaratan bagi campuran yang diperkaya p-xilena dalam kristalisasi untuk mendinginkan hingga suhu eutektik, seperti untuk campuran dengan komposisi keseimbangan termodinamika, laju pemulihan yang tinggi, dan kualitas tinggi (99,5%) p-xilena dicapai dalam satu tahap. Suhu operasi tipikal untuk metode kristalisasi berada dalam kisaran -20 hingga 48°C , dengan laju pemulihan tinggi hingga sekitar 90%, dan oleh karena itu biaya produksi berkurang secara signifikan. (Wang, 1999)



II.2. Pemilihan Proses

Perbandingan proses pembuatan *Paraxylene* disajikan pada Tabel II.1 berikut :

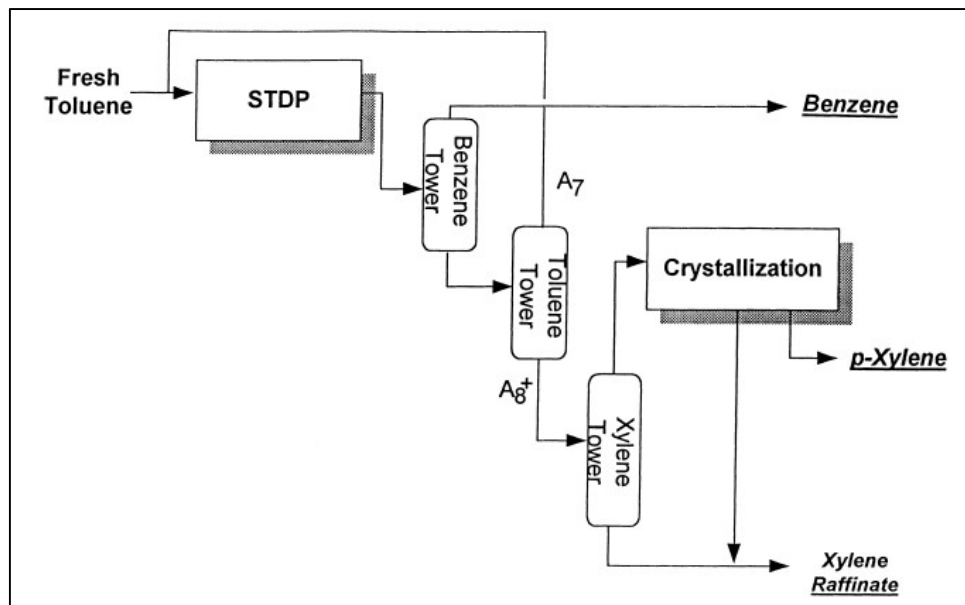
Tabel II. 1. Perbandingan Proses

Parameter	Macam Proses		
	Ekstraksi Aromatis	Isomerisasi Xilena dan Kristalisasi	Disproporsionasi Toluena
Bahan Baku	C Aromatis	Xilena dan C Aromatis	Toluena
Katalis	-	$\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$	Zeolit (ZSM-5)
Alat Utama	Reaktor	Kolom Isomerisasi	Reaktor
Suhu Operasi	330-370 °C	400-500 °C	450-530 °C
Tekanan Operasi	10-20 atm	15-30 atm	10-50 atm
Reaksi yang terjadi	Pemisahan dengan <i>Continuous liquid-phase adsorption</i>	Proses isomerisasi <i>mixed</i> xilena dan kristalisasi	Reaksi disproporsionasi dengan katalis pada <i>reactor</i>
Hasil Samping	Etilbenzena, Benzena, Toluena	Ortoxylene, Metaxylene	Benzena
Konversi	70-90 %	95 %	99,5 %

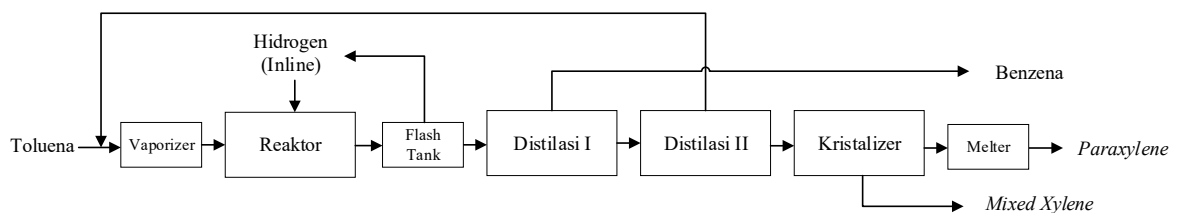
Berdasarkan beberapa proses pembuatan *paraxylene* di atas, maka dipilih proses Disproporsionasi Toluena karena memiliki beberapa keunggulan, antara lain:

1. Konversi produk yang dihasilkan lebih tinggi dari proses yang lain.
2. Bahan baku toluena lebih mudah diperoleh dari bahan baku lainnya.
3. Memiliki hasil samping benzena yang dapat dijual dipasaran tanpa proses tambahan.

II.3. Uraian Proses dan Flowsheet Dasar



Gambar II.3 Flowsheet Produksi Paraxylene dengan Metode Disproporsionasi Toluene (Wang, 1999)



Gambar II.4 Flowsheet Dasar

Uraian proses berdasarkan Gambar II.4 adalah bahan baku toluena melalui proses tahap penyesuaian yakni perubahan fase cair menjadi gas melalui *vaporizer* dengan suhu 200°C dan tekanan diatur pada 20 atm, sedangkan untuk bahan baku



samping hidrogen hanya melalui proses penyesuaian suhu 200°C dan tekanan pada 20 atm. Kemudian bahan baku masuk ke dalam reaktor untuk proses Disproporsionasi Toluena dengan menggunakan katalis zeolit ZSM-5. Proses berlangsung secara *non-isothermal* dan *non-adiabatis*. Suhu proses reaksi pada 450°C dan tekanan 20 atm.

Produk yang dihasilkan berupa fase gas yang selanjutnya suhu dan tekanan diturunkan menjadi 75°C dan tekanan 6 atm. Kemudian Produk dimasukkan kedalam *flash tank* untuk melalui proses pemisahan antara fraksi gas hidrokarbon dengan fraksi cairan BTX (benzena, toluena, xilena). Setelah itu didapatkan gas H₂ sebagai produk atas dan kemudian dikeluarkan untuk *recycle* sebagai bahan baku kembali, sedangkan produk bawah akan dilanjutkan ke proses selanjutnya.

Fraksi cair yakni BTX (Benzena, Toluena, Xilena) dinaikkan suhunya menjadi 105°C dan tekanan 1 atm. Kemudian dialirkan ke dalam kolom distilasi I untuk proses pemisahan benzena dari campurannya. Hasil atas berupa destilat benzena dan hasil bawah berupa campuran xilena dan toluena. Benzena yang diperoleh sebagai hasil atas merupakan hasil samping. Hasil bawah kolom distilasi I dengan suhu 111°C dan tekanan 1 atm lalu dimasukkan ke dalam kolom distilasi II untuk memisahkan toluena dari campuran xilena. Diperoleh hasil atas berupa destilat toluena dan hasil bawah berupa cairan *mixed-xylene* dengan suhu 144°C dan tekanan 1 atm. Cairan *mixed-xylene* ini diturunkan suhunya menjadi 100°C dan tekanan 1 atm sebelum dimasukkan ke *kristalizer*.

Pada tahap pemurnian ini digunakan untuk mendapatkan *paraxylene* dengan proses kristalisasi. *paraxylene* dipisahkan dari cairan *mixed-xylene* dengan menggunakan *kristalizer* berdasarkan titik beku. Titik beku *paraxylene* pada suhu 13,26°C sedangkan *orto* dan *meta-xylene* titik bekunya dibawah -25°C dengan pendingin nitrogen (N₂). Kemudian hasil kristal *paraxylene* kemudian diumpan ke dalam *melter* untuk diubah fase menjadi cair sebelum di transportasikan menuju tangki penyimpan *paraxylene*, sehingga diperoleh *paraxylene* dalam fasa cair dengan kemurnian ±99,5 %wt.