



PRA RANCANGAN PABRIK
PRA RANCANGAN PABRIK ADIPONITRIL DARI ASAM ADIPAT
DAN AMMONIA DENGAN PROSES DEHIDRASI DENGAN
KAPASITAS 50.000 TON/TAHUN

BAB II

URAIAN DAN PEMILIHAN PROSES

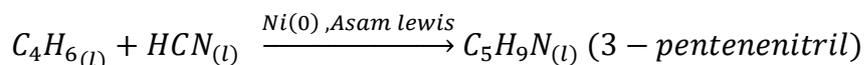
II.1 Jenis-Jenis Proses

Pada proses pembuatan adiponitril dikenal beberapa macam proses yaitu :

1. Proses hidrokyanasi butadiene
2. Proses elektrolisis akrilonitrilpetrokimi
3. Proses dehidrasi dari asam adipat dan amoniak

II.1.1 Proses Hidrokyanasi Dichlorobutene

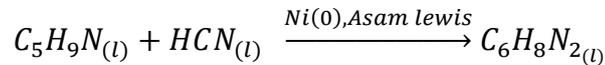
Bahan baku utama dari proses ini adalah Butadiena (C_4H_6) dan asam sianida (HCN). Reaksi ini menggunakan katalis kompleks nikel dengan ligan fosforus bidentate atau polydentate. Bahan pendukung lainnya seperti asam lewis biasanya berupa zinc chloride atau ferric chloride untuk meningkatkan efisiensi reaksi (Ullmann, 2005). Proses pertama yaitu Hidrokyanasi butadiene, dimana butadiene direaksikan dengan asam sianida dengan katalis nikel dan asam lewis menghasilkan 3-pentenenitril dan produk samping 2-metil-3-butenitril dan cis2-pentenenitril. Kondisi reaksi berada pada suhu $40^\circ C - 150^\circ C$ (optimal pada suhu $60^\circ C - 70^\circ C$) dengan tekanan 0,49 atm – 1,97 atm menggunakan reactor jenis *fluidized bed reactor*. Reaksi pertama yaitu :



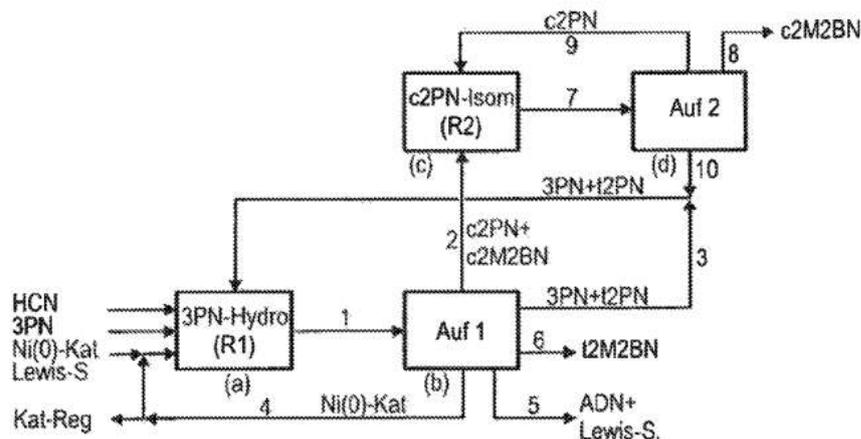
Pada reaksi pertama terdapat produk samping berupa 2-metil-3-butenitril yang terbentuk karena butadiene merupakan diena konjugasi. Sehingga ikatan rangkapnya memberikan dua kemungkinan reaksi untuk HCN . Hal ini menyebabkan terbentuknya produk isomer seperti cis2-pentenenitril dan 2-metil-3-butenitril. Proses selanjutnya yaitu hidrokyanasi 3-pentenenitril bereaksi dengan asam sianida menghasilkan adiponitrile. Kondisi reaksi pada suhu $120 - 200^\circ C$ dengan tekanan 0,98 atm-14,8 atm dan menggunakan reactor jenis *fixed bed reactor*.



PRA RANCANGAN PABRIK
PRA RANCANGAN PABRIK ADIPONITRIL DARI ASAM ADIPAT
DAN AMMONIA DENGAN PROSES DEHIDRASI DENGAN
KAPASITAS 50.000 TON/TAHUN



Pada proses hidrokyanasi 3-pentenenitril, adisi HCN dapat terjadi pada posisi yang berbeda menghasilkan senyawa bercabang seperti 2-metilglutaronitril. Setelah proses reaksi terdapat proses isomerisasi dengan katalis alumina untuk mengisomerisasi cis 2-pentenenitril menjadi 3-pentenenitril yang akan dikembalikan ke reactor pertama. Selanjutnya terdapat proses pemisahan produk samping dengan produk utama menggunakan kolom distilasi reaktif. Yield yang didapat dari proses ini yaitu diatas 90%.



Gambar II. 1 Proses pembuatan adiponitrile dengan metode hidrokyanasi butadiene

(US PATENT 9,890 ,113)

II.1.2 Proses Elektrolisis Akrilonitril

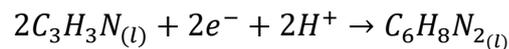
Pada proses ini terjadi elektrolisis akrilonitril menggunakan sel elektrolitik dengan kompartemen yang terpisah (divided cell). Dalam proses ini, akrilonitril dihidrodimerisasi di katoda untuk membentuk adiponitril dengan bantuan elektrolit berbasis garam amonium kuarterner, seperti tetrametilammonium toluenasulfonat (Ullmann, 2005). Sel ini memiliki anolit berupa larutan asam mineral encer, seperti asam sulfat, yang membantu menjaga stabilitas pH katolit di kisaran 7–9,5. Membran ion selektif (kation exchange membrane) digunakan untuk memisahkan



PRA RANCANGAN PABRIK
PRA RANCANGAN PABRIK ADIPONITRIL DARI ASAM ADIPAT
DAN AMMONIA DENGAN PROSES DEHIDRASI DENGAN
KAPASITAS 50.000 TON/TAHUN

anodit dan katodit, memungkinkan migrasi ion H^+ yang diperlukan untuk reaksi tetapi mencegah campuran larutan.

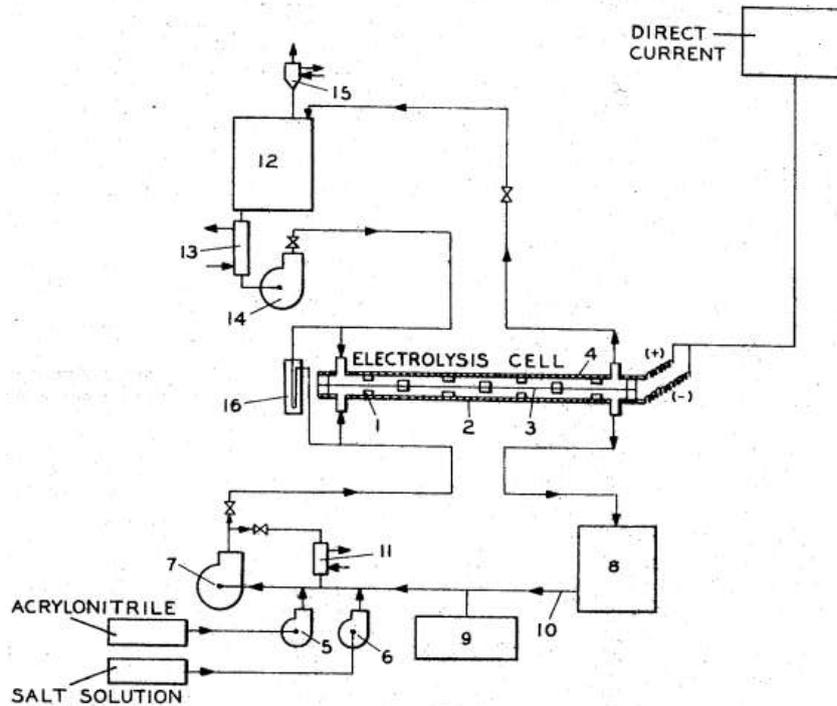
Reaksi utama terjadi di katoda, di mana dua molekul akrilonitril bergabung dengan bantuan arus listrik, menghasilkan adiponitril. Proses ini dioperasikan pada densitas arus 15–40 A/dm² dan tegangan 5–20 volt, dengan suhu dikontrol untuk mencegah polimerisasi akrilonitril. Katoda biasanya terbuat dari timbal atau paduannya, sementara anoda menggunakan platinum pada titanium untuk mencegah korosi. Selama operasi, adiponitril dipisahkan dari katodit melalui sistem overflow dan larutan yang tersisa dikembalikan ke sel untuk siklus berikutnya. Reaksinya yaitu :



Elektroin diperoleh dari arus Listrik dan Ion H^+ berasal dari anodit yang bermigrasi melalui membran ion selektif. Keunggulan proses ini meliputi selektivitas tinggi dengan yield adiponitril lebih dari 90%, stabilitas operasi yang baik, dan pengendalian pH yang efektif melalui membran selektif. Dengan desain yang efisien, proses ini dapat diterapkan dalam skala industri untuk menghasilkan adiponitril dalam jumlah besar dengan produk samping yang minimal.



PRA RANCANGAN PABRIK
PRA RANCANGAN PABRIK ADIPONITRIL DARI ASAM ADIPAT
DAN AMMONIA DENGAN PROSES DEHIDRASI DENGAN
KAPASITAS 50.000 TON/TAHUN



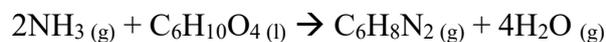
Gambar II. 2 Sistem elektrolisis acrylonitrile Dimana anolit dan katolit diedarkan secara terpisah melalui elektrolisis

(US Patent 3,193,480)

II.1.3 Proses Dehidrasi Dari Asam Adipat Dan Amoniak

Pada proses ini adiponitrile dihasilkan oleh reaksi antara asam adipat dengan ammonia yang menghasilkan senyawa adiponitrile dan air dalam fase gas/uap dengan bantuan katalis asam fosfat atau boron fosfat (Ullmann, 2005).

Persamaan reaksi kimia dapat dituliskan sebagai berikut :



Reaktor yang digunakan adalah reactor fixedbed multitubular. Konversi reaksi dari asam adipat sebesar 94,85%. Kondisi operasi antara 370-410°C dengan tekanan atmosferis, Reaksi bersifat endotermis, sehingga untuk mempertahankan suhu reaksi tetap dalam range terjaga dilakukan pemanasan dengan menggunakan Dowterm A. Umpan reaktor selain bahan baku utama berupa asam adipat dan ammonia juga dibutuhkan air dalam sistem reaksinya. Diharapkan dengan adanya air dalam



PRA RANCANGAN PABRIK
PRA RANCANGAN PABRIK ADIPONITRIL DARI ASAM ADIPAT
DAN AMMONIA DENGAN PROSES DEHIDRASI DENGAN
KAPASITAS 50.000 TON/TAHUN

bentuk uap bisa mengurangi reaksi samping yang tidak diinginkan semisal dekomposisi asam adipat dan lainnya. Proses yang dilakukan dalam satu unit terintegrasi ini memungkinkan terjadinya pemuaihan dan reaksi secara cepat, sehingga mengurangi pembentukan produk samping serta degradasi asam adipat, dan pada akhirnya menghasilkan adiponitril berkualitas tinggi. Pada saat reaksi, kedua komponen asam adipat dan amonia dalam fase gas berada dalam keadaan homogen di reaktor yang diisi dengan katalis dehidrasi (misalnya, campuran boric acid dan phosphoric acid). Di sini, pada suhu reaktor yang tinggi (sekitar 390°C untuk konverter), terjadi reaksi dehidrasi di mana masing-masing gugus karboksil (-COOH) pada asam adipat bereaksi dengan amonia untuk membentuk gugus nitril (-CN), dengan penghilangan molekul air sebagai hasil samping. Reaksi ini berlangsung di fase gas sehingga meminimalkan waktu kontak dan mencegah pembentukan produk samping serta degradasi bahan.

Setelah reaksi katalitik selesai, produk berupa adiponitril yang terbentuk masih berada dalam fase gas. Produk gas ini kemudian diarahkan ke sistem pendinginan dan kondensasi untuk diubah menjadi fase cair dan dikumpulkan sebagai adiponitril murni. Rasio mol asam adipat terhadap ammonia dan air adalah 1:2:4 (US Patent 3,153,084).

II.2 Seleksi Proses

Berdasarkan uraian ketiga proses diatas, dipilih proses dehidrasi asam adipat dan amoniak. Pemilihan proses tersebut dilakukan berdasarkan perbandingan parameter seperti Teknik, bahan, ekonomi dan lingkungan. Adapun perbandingannya dapat dilihat pada table berikut:

Tabel II. 1 Perbandingan proses pembuatan adiponitrile

Parameter	Proses Hidrokyanasi	Proses Elektrolisis	Proses Dehidrasi
-----------	---------------------	---------------------	------------------



PRA RANCANGAN PABRIK
PRA RANCANGAN PABRIK ADIPONITRIL DARI ASAM ADIPAT
DAN AMMONIA DENGAN PROSES DEHIDRASI DENGAN
KAPASITAS 50.000 TON/TAHUN

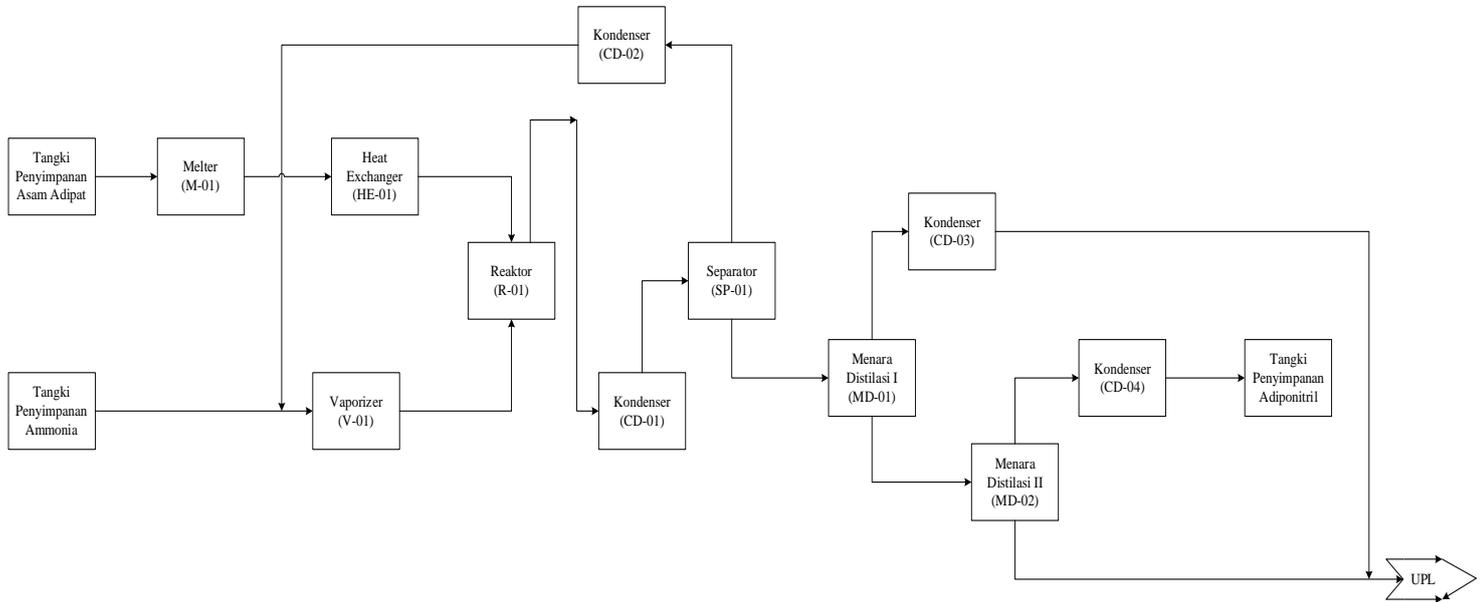
Bahan baku	Butadiena, Asam sianida	Akronitril, tetrametilammonium toluenasulfonat	Asam adipat, Amoniak
Katalis	nikel (0) dengan ligan fosforus bidentate	-	Boron fosfat
Jenis Reaktor	Reactor fluidized bed dan reactor fixed bed	Electrolytic Reactor	Reaktor fixed bed multitubular
Jenis reaksi	Reaksi Jamak (Multiple reaction)	Reaksi Tunggal	Reaksi Tunggal
Kondisi Operasi	Reaksi 1= 40-150°C dan 0,49 – 1,97 atm Reaksi 2= 120-200°C dan 0,98 - 14,8 atm	< 20 °C 1 atm	370-410°C 2 atm
Yield	>90%	>90%	>94%
Kekurangan	Banyak produk samping, katalis sulit dicari	Biaya energi yang tinggi, desain reactor yang kompleks, proses pemurnian rumit	Kondisi operasi tinggi

Dari perbandingan proses diatas dipilih metode dehidrasi karena yield yang didapatkan lebih tinggi. Meskipun kondisi operasi pada reaktor tinggi tetapi keuntungan lainnya seperti bahan yang lebih murah dan katalis yang mudah didapat menjadi alasan dipilihnya proses tersebut.



PRA RANCANGAN PABRIK
PRA RANCANGAN PABRIK ADIPONITRIL DARI ASAM ADIPAT
DAN AMMONIA DENGAN PROSES DEHIDRASI DENGAN
KAPASITAS 50.000 TON/TAHUN

II.3 Uraian Proses



Gambar II. 3 Diagram uraian proses produksi adiponitril

Asam adipat dari gudang penyimpanan dengan konsentrasi 99,99% akan diumpankan menuju hopper melalui belt conveyor dan bucket elevator. Kemudian dari hopper, asam adipat akan diumpankan menuju melter dengan suhu 160 °C. Kemudian akan diteruskan menuju heater I melalui centrifuge pump dengan suhu 216°C dan tekanan 1 atm. Sedangkan umpan ammonia dari Gudang penyimpanan pada kondisi 30°C dan 14 atm fase cair akan dialirkan menuju heater II untuk diubah menjadi fase uap dengan suhu 390 °C dan diturunkan tekanannya melalui *pressure reducing valve* menjadi 1 atm. Setelah itu, ammonia akan diumpankan menuju reaktor. Pada reaktor fixed bed multitulbular terjadi proses reaksi asam adipat dengan ammonia yang akan menghasilkan adipamida. Kemudian oleh katalis boron fosfat dan steam, adipamida akan diubah menjadi adiponitril dan air. Oleh karena itu, reaksi di reaktor wajib untuk dijaga suhunya sebesar 390°C, aliran steam digunakan karena reaksi didalam reaktor adala reaksi endotermis. Keluaran reaktor, yaitu campuran adiponitril yang masih mengandung air, asam adipat dan ammonia akan dipisahkan pada separator menuju kondensor. Aliran keluar reaktor akan



PRA RANCANGAN PABRIK
PRA RANCANGAN PABRIK ADIPONITRIL DARI ASAM ADIPAT
DAN AMMONIA DENGAN PROSES DEHIDRASI DENGAN
KAPASITAS 50.000 TON/TAHUN

masuk ke kondensor untuk di dinginkan sehingga suhu menjadi 157°C. Pendinginan ini membantu dalam pemisahan senyawa di separator. Dimana di separator ammonia dan sebagian air akan dipisahkan mnejadi produk atas, untuk kemudian akan didinginkan di kondensor sebelum menuju pemrosesan limbah WWT. Sedangkan adiponitril dengan campuran sedikit asam adipat akan dipanaskan terlebih dahulu pada heater III untuk kemudian diteruskan menuju menara distilasi, yang akan dipisahkan sesuai dengan titik didihnya. suhu yang digunakan sebesar 295°C untuk didapatkan produk dengan komposisi 99% adiponitril dan 1% asam adipat. Sedangkan produk bawah asam adipat akan direcycle menuju heater I. Produk atas kemudian didinginkan menggunakan condenser dan disimpan di tangki penyimpanan dengan suhu 25°C dan tekanan 1 atm.