

BAB II

PEMILIHAN DAN URAIAN PROSES

II.1. Macam Proses

Beberapa tahun perkembangan dalam teknologi, pembuatan terephthalic acid ini dapat dilakukan dengan tiga macam cara atau proses dan bahan baku yang dipergunakan juga berbeda pula. Proses pembuatan terephthalic acid dapat dibedakan menjadi tiga bagian utama yaitu pembuatan dengan proses Oksidasi, proses Hercules-Witten (gabungan oksidasi dan esterifikasi), dan proses Hydrolisis. Adapun proses yang dapat digunakan dalam pembuatan terephthalic acid adalah:

- A. Terephthalic acid dari para-Xylene dengan proses Oksidasi
- B. Terephthalic acid dari para-Xylene dengan proses Hercules-Witten
- C. Terephthalic acid dari Dimethyl Terephthalate dengan proses Hydrolysis

A. Terephthalic acid dari p-Xylene dengan proses Amoco

Proses Amoco merupakan proses oksidasi parsial yang digunakan secara luas untuk memproduksi asam tereftalat (PTA) dari p-xylene. Umpan p-xylene terlebih dahulu dicampur dengan udara bertekanan tinggi, kemudian dimasukkan ke dalam reaktor oksidasi pada suhu sekitar 175–225°C dan tekanan 15–30 atm dengan waktu tinggal reactor selama 2 jam. Pada kondisi ini, p-xylene mengalami oksidasi bertahap menjadi asam p-toluic, kemudian menjadi asam 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA), dan akhirnya menjadi asam tereftalat (PTA).

$$C_4H_4(CH_3)_{2(g)} + 2O_2 \rightarrow C_6H_4(COOH)_{2(g)} + 2 H_2O_{(g)}$$
.....(1)
Konversi reaksi = 90%

Udara berperan sebagai sumber oksigen yang sangat penting dalam proses oksidasi, karena oksigen yang bereaksi dengan gugus metil dari p-xilena untuk membentuk gugus karboksilat. Pelarut yang digunakan adalah asam asetat, yang berfungsi tidak hanya sebagai media reaksi agar sistem tetap berada pada fasa cair, tetapi juga untuk menjaga kestabilan suhu serta



Terephthalic Acid dari Dimetil 1,4-benzenedicarboxylate Menggunakan Proses Hidrolisis

mempermudah perpindahan panas di dalam reaktor. Selama proses oksidasi, terbentuk gas buang yang mengandung karbon dioksida (CO₂), karbon monoksida (CO), serta uap pelarut. Campuran gas ini dialirkan menuju sistem kondensor, di mana asam asetat dikondensasikan kembali dan kemudian dikembalikan ke sistem sebagai bagian dari upaya pemulihan pelarut secara efisien.

Produk utama yang dihasilkan berupa *slurry* asam tereftalat (PTA) yang terdispersi dalam pelarut. Campuran ini selanjutnya dipisahkan dari fase cair dengan cara pengkristalan dan penyaringan. Kristal PTA yang terbentuk kemudian dicuci untuk menghilangkan sisa pengotor dan residu katalis, lalu dikeringkan hingga diperoleh produk akhir berupa asam tereftalat murni dengan tingkat kemurnian tinggi.

(Ullmann's, 1985)

B. Terepthalic Acid Dengan proses Dupont

Reaksi dijalankan dalam fase cair (liquid-phase oxidation) menggunakan gas oksigen atau udara sebagai oksidator di bawah tekanan tinggi agar sistem tetap berada dalam fase cair. Pelarut yang digunakan adalah asam asetat atau asam organik rendah lainnya yang berfungsi menjaga homogenitas campuran serta membantu penyebaran oksigen selama reaksi.

Kondisi operasi proses ini meliputi suhu antara 130 hingga 250°C, namun pada beberapa kasus dapat mencapai 320°C, serta tekanan antara 2 hingga 100 atm, cukup tinggi untuk menjaga agar campuran tetap dalam fase cair. Udara atau oksigen disirkulasikan secara kontinu ke dalam reaktor yang berisi campuran pelarut, katalis, dan bahan baku. Reaksi berlangsung secara bertahap, di mana gugus metil pada p-xylene teroksidasi menjadi gugus karboksilat membentuk *p-toluic acid*, dan kemudian dapat dilanjutkan hingga terbentuk *terephthalic acid*. Waktu tinggal reaksi dapat bervariasi antara dua hingga tiga puluh jam tergantung jenis substrat dan kondisi operasi. Proses ini menggunakan katalis logam polivalen seperti kobalt, mangan, tembaga, serium, atau uranium, biasanya dalam bentuk asetat atau oksida.

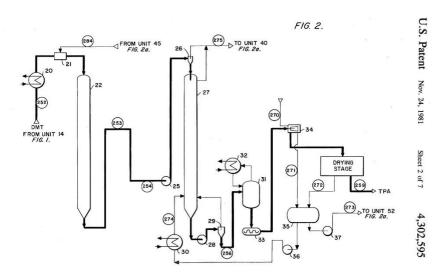


Terephthalic Acid dari Dimetil 1,4-benzenedicarboxylate Menggunakan Proses Hidrolisis

Setelah reaksi selesai, campuran reaksi didinginkan sehingga terbentuk kristal padatan asam aromatik, seperti *p-toluic acid* atau *terephthalic acid*, yang kemudian dipisahkan dari pelarut dengan proses penyaringan dan pencucian. Pelarut asam asetat yang tersisa dapat dikembalikan (direcycle) ke sistem untuk digunakan kembali dalam reaksi berikutnya. Proses ini dirancang agar dapat dijalankan secara kontinu dengan sirkulasi udara dan pelarut yang berulang.

(US. Patent no. 2,245,528)

C. Terepthalic Acid Dari Dimethyl Terephthalate Dengan Proses Hydrolysis



Gambar II.2 Terepthalic Acid Dari Dimethyl Terephthalate Dengan Proses Hydrolysis

Pada proses ini, bahan baku yang digunakan adalah Dimethyl Terephthalate yang dapat diperoleh secara mudah dipasaran. Pertama Dimethyl Terephthalate dileburkan dengan cara melarutkan dalam air pada mixer. Larutan Dimethyl Terephthalate kemudian dihydrolysis secara bertahap pada 2 buah reaktor hydrolysis. Hydrolysis berlangsung pada tekanan tinggi antara 6 atm sampai 200 atm dan dilakukan pada suhu antara 140°C sampai 350°C.

Reaksi yang terjadi:

$$C_{10}H_{10}O_{4(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_9H_8O_{4(l)} + CH_3OH_{(g)}$$
(3)
Konversi reaksi = 100%



Terephthalic Acid dari Dimetil 1,4-benzenedicarboxylate Menggunakan Proses Hidrolisis

$$C_9H_8O_{4(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_8H_4O_{4(l)} + CH_3OH_{(g)}$$
(4)
Konversi reaksi = 98%

Produk atas berupa uap methanol bisa langsung dijual mentah dipasaran atau bisa diolah kembali sesuai dengan kadar yang ada dipasaran. Produk bawah reaktor hydrolysis berupa larutan Terephthalic Acid kemudian diumpankan pada evaporator untuk menguapkan kandungan air yang terlalu banyak lalu diumpankan pada crystallizer untuk proses kristalisasi. Kristal basah Terephthalic Acid kemudian dikeringkan pada dryer dan siap untuk dipasarkan.

(US. Patent no. 4,302,595)

II.2 Seleksi Proses

Berdasarkan uraian macam proses diatas , maka dapat ditabelkan perbandingan masing masing proses sebagai berikut :

Tabel II.1 Perbandingan macam macam proses produksi DMT

| Parameter | Proses Amoco (Oksidasi) | Proses Dupont | Proses Hydrolysis |
|------------------------|---|--|---------------------------------|
| Bahan Baku Utama | p-Xylene | p-Xylene | Dimethyl Terephthalate (DMT) |
| Bahan Baku Pembantu | Udara (O ₂), Asam Asetat | Udara/O ₂ , Asam Asetat | Air |
| Konversi Reaksi | 90% | Bervariasi | 98-100% |
| Suhu Operasi | 175-225°C | 130-320°C | 140-350°C |
| Tekanan Operasi | 15-30 atm | 2-100 atm | 6-200 atm |
| Waktu Tinggal | 2 jam | 2-30 jam | Relatif singkat |
| Katalis | Kobalt, Mangan,Br | Kobalt, Mangan, Tembaga, Serium, Uranium | Tidak diperlukan |
| Produk Samping | CO ₂ , CO, Uap Pelarut | Gas buang, Intermediet | Methanol (bernilai ekonomis) |
| Kemurnian Produk | Tinggi | Tinggi | Tinggi |

Pra Rancangan Pabrik Terephthalic Acid

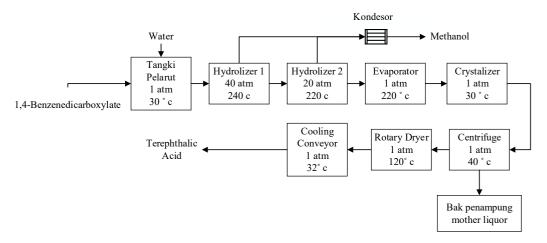
Terephthalic Acid dari Dimetil 1,4-benzenedicarboxylate Menggunakan Proses Hidrolisis

| Kompleksitas Proses | Rumit | Sedang-Rumit | Sederhana |
|----------------------------|---------------------|------------------|------------------|
| Peralatan | Kompleks | Kompleks | Sederhana |
| Utilitas | Tidak Ekonomis | Tidak Ekonomis | Ekonomis |
| Instrumentasi | Kompleks | Kompleks | Sederhana |
| Recovery Pelarut | Ya (Asam Asetat) | Ya (Asam Asetat) | Tidak diperlukan |
| Biaya Investasi | Tinggi | Tinggi | Rendah |
| Ketersediaan Bahan Baku | Bergantung impor | Bergantung impor | Mudah didapat |
| Yields Produk | 90% | 90% | >90% |

Dari uraian diatas, maka dipilih pembuatan terephthalic acid dengan proses hydrolysis, dengan beberapa pertimbangan :

- a. Bahan baku mudah didapat di dalam negeri
- b. Biaya investasi lebih ekonomis dibanding proses lainnya
- c. Biaya peralatan dan instrumentasi lebih ekonomis
- d. Produk yang dihasilkan memenuhi kebutuhan pasar (yield 90%)

II.3 Uraian Proses



Gambar II. 3 Blok Diagram TerepthalicAcid

Pra rencana pabrik terephthalic acid ini, dapat dibagi menjadi 3 unit pabrik, dengan pembagian :



Terephthalic Acid dari Dimetil 1,4-benzenedicarboxylate Menggunakan Proses Hidrolisis

- 1. Unit Pengendalian Bahan Baku
- 2. Unit Hydrolysis & Pemisahan
- 3. Unit Pengendalian Produk

Adapun uraian proses pembuatan terephthalic acid dengan proses hydrolysis ini adalah sebagai berikut :

(uraian proses berdasarkan US. Patent no. 4,302,595 figure 2)

Pertama dimethyl terephthalate (DMT) dari supplier dibeli dalam bentuk flake (sepihan) ditampung pada gudang dalam bentuk stock pile yang dilengkapi dengan sistem conveyor dan crane. DMT kemudian diumpankan pada silo dengan belt conveyor dan bucket elevator. Dari silo DMT, DMT diumpankan pada tangki pelarut. Pada tangki pelarut, DMT dilarutkan dalam air dengan penambahan air proses dari utilitas. Larutan DMT kemudian dipompa menuju ke hydrolizer-1 yang sebelumnya dikompresi tekanannya hingga 40 atm oleh kompresor serta dipanaskan pada sampai dengan suhu 240°C (berdasarkan suhu hydrolizer-1).

Pada hydrolizer-1, DMT dihydrolysis membentuk terephthalic acid. Kondisi operasi pada hydrolizer-1 dipertahankan pada tekanan 40 atm dan suhu 240°C.

Reaksi yang terjadi:

$$C_{10}H_{10}O_{4(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_9H_8O_{4(l)} + CH_3OH_{(g)}$$
(5)
Konversi reaksi = 100%

Produk atas hydrolizer-1 berupa methanol dan air kemudian diumpankan pada condenser untuk proses kondensasi. Produk bawah berupa campuran produk terephthalic acid dan sisa DMT yang tidak bereaksi diumpankan pada hydrolizer-2 untuk proses hydrolizer tahap kedua. Tekanan dikompresi hingga 20 atm oleh kompresor serta didinginkan pada cooler sampai dengan suhu 220°C (berdasarkan kondisi operasi hydrolizer-2).

Pada hydrolizer-2, sisa DMT pada hydrolizer-1 dihydrolysis kembali membentuk terephthalic acid. Kondisi operasi pada hydrolizer-2 dipertahankan pada tekanan 20 atm dan suhu 220°C.

Reaksi yang terjadi:



Terephthalic Acid dari Dimetil 1,4-benzenedicarboxylate Menggunakan Proses Hidrolisis

$$C_9H_8O_{4(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_8H_4O_{4(l)} + CH_3OH_{(g)}$$
(6)
Konversi reaksi = 98%

Produk atas hydrolizer-2 berupa methanol dan air kemudian diumpankan pada condenser untuk proses kondensasi. Produk bawah berupa campuran terephthalic acid dan impuritis diumpankan pada evaporator untuk menguapkan kadar air yang tinggi sehingga larutan terephthalic acid yang masuk pada crystallizer kandungan air tidak banyak untuk proses kristalisasi.

Kristalisasi berlangsung pada tekanan atmospheric dengan suhu $40^{\circ}\mathrm{C}$ dan dibantu dengan pengadukan. Campuran kristal keluar dengan ukuran 100-130 µm kemudian diumpankan pada centrifuge untuk proses pemisahan cake (kristal) dan filtrate (mother liquor). Filtrat berupa mother liquor, sedangkan cake berupa kristal basah dikeringkan pada rotary dryer dengan bantuan screw conveyor .

Pada rotary dryer, kristal TPA dikeringkan dengan bantuan udara panas secara counter-current (berlawanan arah). Udara panas dihembuskan oleh blower dan dipanaskan pada heater udara. Produk TPA kering kemudian diumpankan pada cooling conveyor, sedangkan udara panas dan padatan ikut dipisahkan pada cyclone, dimana udara panas dibuang ke udara bebas, sedangkan padatan yang terungkap diumpankan pada cooling conveyor.

Produk TPA kering dari cooling conveyor kemudian diumpankan ke bucket elevator untuk ditampung pada silo sementara kemuadian diumpankan ke screw konveyor untuk menuju ke rotary packer untuk pengemasan dengan kemasa sak 50 kg setelah itu diumpankan ke gudang terepthalic dengan belt conveyor sebagai produk akhir. Untuk pengolahan produk samping berupa methanol, campuran uap methanol dan air dari hydrollizer-1 dan hydrollizer-2 dikondensasi pada condensor pada suhu kamar. Kondensasi kemudian ditampung pada tangki dan langsung dijual mentahan di pasaran