



BAB II

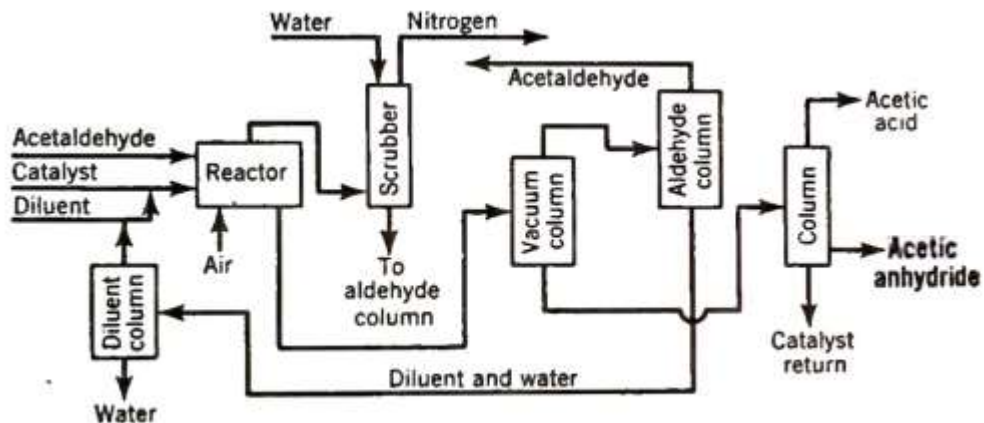
SELEKSI DAN URAIAN PROSES

II.1 Macam-macam Proses

Beberapa proses produksi asetat anhidrida dalam dunia industri yaitu antara lain:

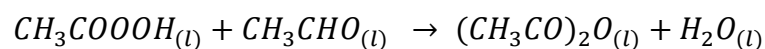
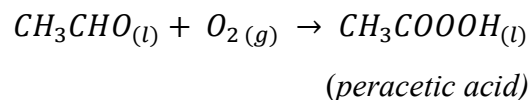
- Proses Oksidasi Asetaldehida
- Proses Karbonilasi Metil Asetat
- Proses Ketene

II.1.1 Proses Oksidasi Asetaldehida



Gambar II. 1 Flowsheet Proses Oksidasi Asetaldehida (Faith, 1975)

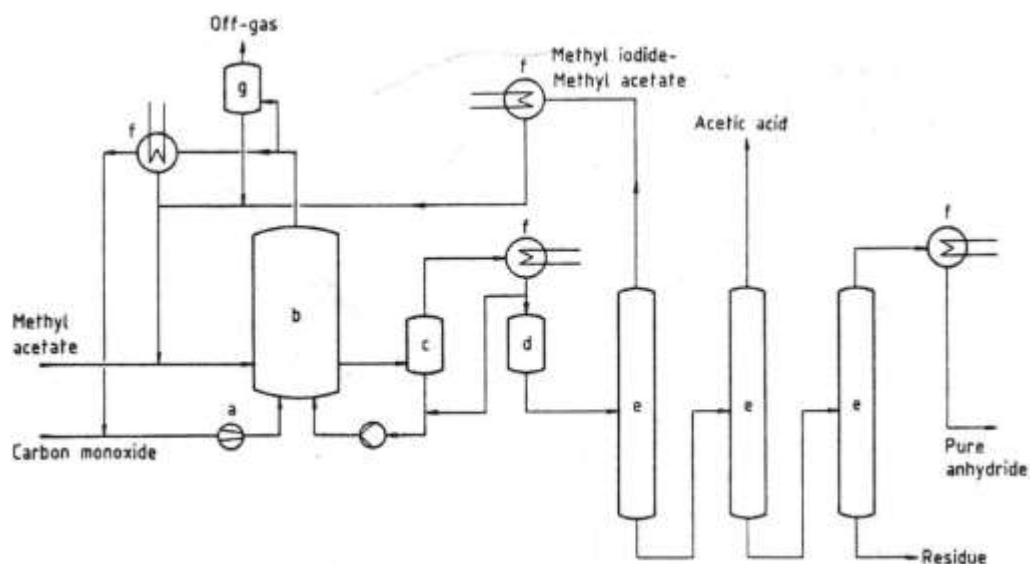
Asetat anhidrida dapat diproduksi melalui proses oksidasi asetaldehida dalam dua tahap reaksi utama. Tahap pertama adalah oksidasi asetaldehida oleh oksigen membentuk asam perasetat (CH_3COOOH). Tahap kedua merupakan reaksi antara asam perasetat dan asetaldehida membentuk asetik anhidrida ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) dan air sebagai produk samping.





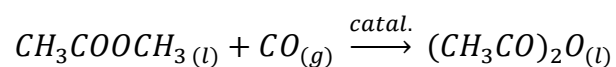
Reaksi ini menghasilkan *yield* asetat anhidrida sebesar 70-75% dan kemurnian asetat anhidrida sebesar 52,8%. Reaksi berlangsung di dalam sebuah reaktor yang dioperasikan pada suhu antara 50 hingga 70°C dan tekanan sekitar 60 psi (410 kPa). Untuk mempercepat reaksi dan mencegah pembentukan senyawa peroksida yang berbahaya, digunakan katalis berupa campuran tembaga asetat dan kobalt asetat (atau bisa juga mangan asetat) (Faith, 1975). Proses oksidasi asetaldehida memiliki kelebihan berupa *yield* yang cukup tinggi, yaitu sekitar 70–75%, serta kondisi operasi yang ringan pada suhu 50–70°C dan tekanan 4 atm. Namun, kekurangan dari proses ini adalah kemurnian produk yang dihasilkan masih rendah (58,2%) dan memerlukan katalis logam transisi untuk berlangsungnya reaksi.

II.1.2 Proses Karbonilasi Metil Asetat



Gambar II. 2 Flowsheet Proses Karbonilasi Metil Asetat (Ullman, 2003)

Asetat anhidrida dapat diproduksi melalui proses karbonilasi metil asetat dalam fase cair, pada suhu antara 160–190 °C dan tekanan parsial karbon monoksida sebesar 2–5 MPa. Reaksi utamanya adalah sebagai berikut:





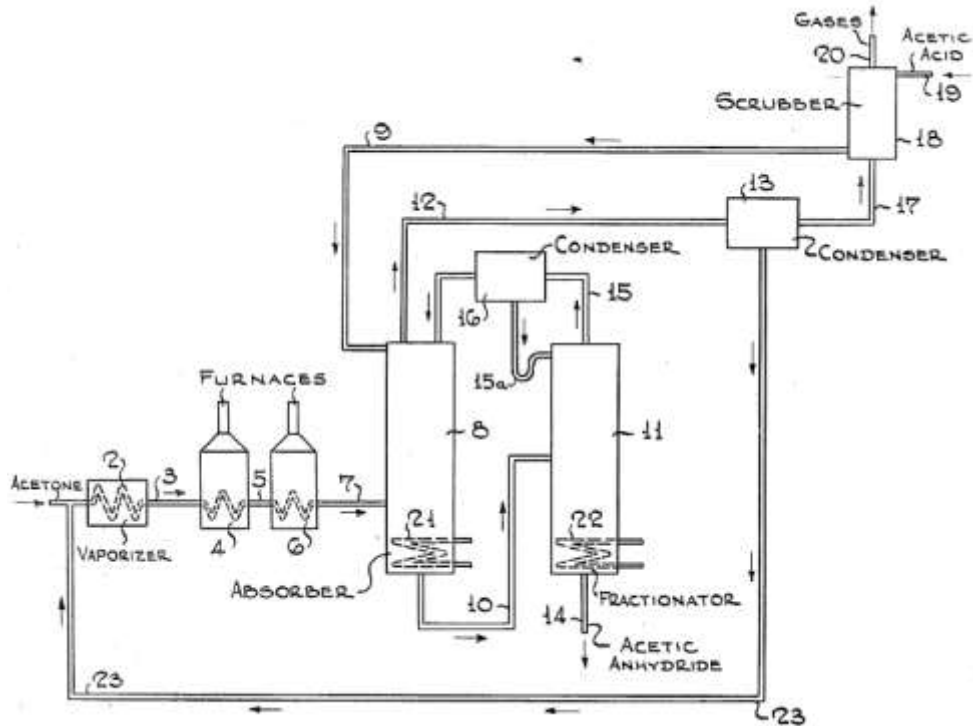
PRA RENCANA PABRIK

PABRIK ACETIC ANHYDRIDE DARI ACETONE DAN ACETIC ACID DENGAN PROSES KETENE

Reaksi ini berlangsung dengan bantuan katalis logam seperti rhodium atau nikel yang diaktivasi oleh senyawa iodida, seperti metil iodida (CH_3I), litium iodida (LiI), atau hidrogen iodida (HI). Katalis berbasis rhodium menunjukkan aktivitas tinggi dan selektivitas lebih dari 95% terhadap pembentukan asetat anhidrida. Secara industri, reaksi dilakukan secara kontinu pada 175°C dengan campuran katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CH_3I , dan LiI . Karbon monoksida yang tidak bereaksi didinginkan untuk memisahkan senyawa terkondensasi, lalu disirkulasikan kembali. Produk reaksi dipisahkan dari katalis melalui distilasi kilat dan uapnya dimurnikan lebih lanjut melalui adsorber. Tahap pemurnian akhir dilakukan dalam tiga kolom distilasi untuk memisahkan metil iodida, metil asetat, dan asam asetat, hingga diperoleh asetat anhidrida murni. Untuk menurunkan kandungan iodida dalam produk akhir, larutan kalium asetat ditambahkan pada tahap akhir distilasi. (Ullman, 2003). Proses karbonilasi metil asetat memiliki kelebihan dalam menghasilkan kemurnian produk yang sangat tinggi, yaitu mencapai 99%, dan dapat menggunakan katalis yang berbeda sesuai kebutuhan proses. Kekurangannya adalah yield yang dihasilkan sangat rendah, hanya sekitar 15%, serta membutuhkan kondisi operasi yang berat pada suhu $160\text{--}190^\circ\text{C}$ dan tekanan $19,7\text{--}49,3\text{ atm}$.

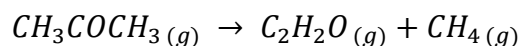


II.1.3 Proses Ketene



Gambar II. 3 Flowsheet Proses Ketene (Nicolai, 1950)

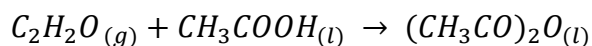
Salah satu metode komersial dalam sintesis asetat anhidrida adalah melalui reaksi antara ketena dan asam asetat. Ketena diperoleh dari pirolisis aseton pada temperatur tinggi dan waktu tinggal yang sangat singkat. Aseton diuapkan dan dipanaskan dalam preheater hingga mencapai suhu 1150°F ($\approx 621^{\circ}\text{C}$), kemudian dialirkan ke dalam reaktor pirolisis (pyrolyzer) di mana suhu dinaikkan hingga 1300°F ($\approx 704^{\circ}\text{C}$). Pada kondisi operasi ini, dengan kecepatan massa sekitar 25 lb/dtk-ft² dan waktu tinggal 0,3–0,5 detik, sekitar 15% aseton dikonversi dengan selektivitas 80% terhadap ketene (Nicolai, 1950). Persamaan reaksinya sebagai berikut.



Gas hasil pirolisis yang mengandung ketena, aseton yang tidak bereaksi, dan gas-gas tetap (seperti CH₄, CO, dan etilena) segera diarahkan ke menara absorpsi



untuk mencegah polimerisasi ketena. Di dalam menara absorpsi, aliran gas dialirkan secara countercurrent terhadap asam asetat glasial dingin. Reaksi antara ketena dan asam asetat membentuk asetat anhidrida.



Selain berfungsi sebagai reaktor absorpsi, menara ini juga bertindak sebagai penukar panas, di mana panas reaksi diserap oleh aliran asam asetat dingin. Campuran produk yang terdiri dari asam asetat dan asetat anhidrida ditarik dari dasar menara dan dikirimkan ke kolom distilasi (fraksionator) untuk pemisahan. Asam asetat direcycle ke menara absorpsi, sedangkan asetat anhidrida diambil sebagai produk murni (Nicolai, 1950). Kondisi operasi konvensional menghasilkan selektivitas terhadap *ketene* sebesar 90–95% mol. Reaksi ini efisien dan telah menjadi topik yang umum dalam studi teknik kimia karena konsumsi energi yang relatif lebih rendah dibandingkan metode lainnya (Kirk-Othmer, 1998). Proses menggunakan ketene memiliki kelebihan berupa yield yang tinggi, yaitu sekitar 80–95%, dan tidak memerlukan katalis dalam reaksinya. Namun, kekurangan dari proses ini adalah kemurnian hasilnya hanya sekitar 99%, yang masih lebih rendah dibandingkan dengan kemurnian proses karbonilasi metil asetat yang mencapai 99,9%.

II.2 Pemilihan Proses

Berikut ini terdapat perbandingan dari ketiga proses yang telah dijelaskan di atas, yaitu Proses Oksidasi Asetaldehida, Proses Karbonilasi Metil Asetat, dan Proses *Ketene* yang akan disajikan melalui tabel II.1.



Tabel II 1 Perbandingan Proses Pembuatan Asetat Anhidrida

No	Parameter	Proses Pembuatan Asetat Anhidrida		
		Oksidasi Asetaldehida	Karbonilasi Metil Asetat	Ketene
1.	Bahan	Asetaldehida dan oksigen	Metil asetat dan karbon monoksida	Aseton dan asam asetat
2.	Katalis	Tembaga asetat-kobalt asetat	Rhodium atau nikel	Tidak diperlukan
3.	Kondisi Proses - Yield (%) - Kemurnian Hasil (%)	70-75 ^[a] 58,2 ^[d]	15 ^[b] 99 ^[c]	80-95 ^[a] 90 ^[a]
4.	Kondisi Operasi - Suhu (°C) - Tekanan (atm)	50-70 ^[a] 4 ^[a]	160-190 ^[c] 19,7-49,3 ^[c]	80 ^[e] 1 ^[e]
5.	Kelebihan	d. Yield cukup tinggi (70-75%) e. Kondisi operasi ringan (50-70°C; 4 atm)	a. Kemurnian produk sangat tinggi (99%) b. Bisa menggunakan katalis yang berbeda	a. Yield tinggi (80-95%) b. Tidak membutuhkan katalis



PRA RENCANA PABRIK

PABRIK ACETIC ANHYDRIDE DARI ACETONE DAN ACETIC ACID DENGAN PROSES KETENE

6.	Kekurangan	a. Kemurnian produk rendah (58,2%) b. Membutuhkan katalis logam transisi	a. Yield sangat rendah (15%) b. Kondisi operasi berat (160-190°C; 19,7-49,3 atm)	a. Kemurnian hasil 99%, masih di bawah proses karbonilasi metil asetat yang mencapai 99,9%
----	------------	---	---	--

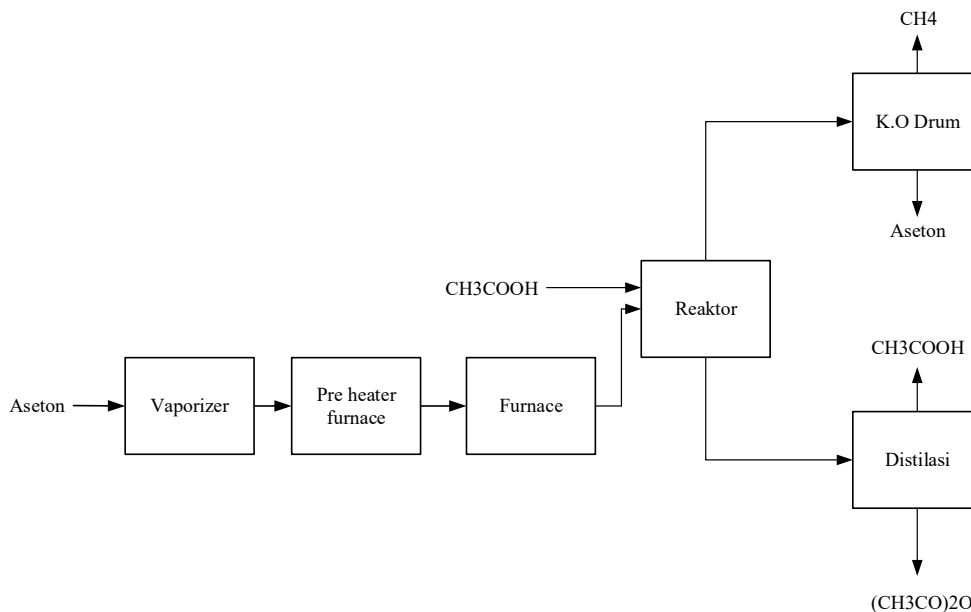
(Sumber: [a] Faith, Keyes, 1975; [b] Shikada, 1985; [c] Ullman, 1984; [d] Erpenbach, 1981; [e] Khambali, 2021)

Berdasarkan perbandingan tiga proses pembuatan asetat anhidrida yang diuraikan di atas, dapat dinyatakan bahwa proses yang dipilih dalam perancangan pabrik ini yaitu proses *ketene*. Pemilihan proses tersebut didasarkan oleh beberapa kelebihan yaitu di antaranya:

1. Proses tidak memerlukan katalis.
2. Yield yang dihasilkan lebih tinggi dibandingkan oksidasi asetaldehida dan karbonilasi metil asetat.
3. Proses beroperasi pada kondisi yang lebih rendah.



II.3 Uraian Proses



Gambar II. 4 Blok Diagram Alir Pabrik Acetic Anhydride

Proses produksi asetat anhidrida dengan menggunakan proses *ketene* terbagi menjadi beberapa tahap, yaitu sebagai berikut (Nicolai, 1950).

1. Tahap Persiapan Bahan Baku

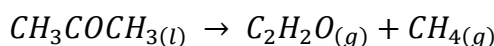
Tahap awal proses adalah persiapan bahan baku, di mana bahan baku aseton dan asam asetat disimpan di dalam tangki penyimpanan pada suhu 30°C dan tekanan 1 atm. Tahap ini bertujuan untuk menyiapkan bahan baku dalam kondisi siap proses. Aseton cair dari tangki penyimpanan aseton (F-110) dipompa menggunakan pompa aseton (F-111) menuju *vaporizer* aseton (V-130) untuk diubah menjadi uap. Uap aseton kemudian dialirkan menuju *preheater furnace* (Q-140) untuk meningkatkan suhunya hingga 621°C sebelum diumpungkan ke dalam *furnace* (R-210). Aseton cair yang tidak menguap akan dikembalikan dan dicampur kembali dengan *fresh feed* aseton sebelum melalui proses penguapan ulang. Bahan selanjutnya yaitu asam asetat cair dengan suhu 30°C dan tekanan 1 atm dari tangki penyimpanan asam asetat (F-120) juga dialirkan dan dicampur terlebih dahulu dengan asam asetat hasil *recycle*. Campuran tersebut kemudian



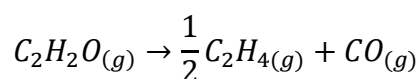
didinginkan di dalam *cooler* asam asetat (E-232) hingga mencapai suhu 30°C sebelum dialirkan ke dalam reaktor-2 (R-230).

2. Tahap Dekomposisi Aseton

Tahap ini bertujuan untuk mendekomposisi uap aseton menjadi gas ketena, metana, etilena, dan karbon monoksida dengan reaksi pirolisis pada suhu 706°C. Reaksi dekomposisi yang terjadi adalah sebagai berikut.



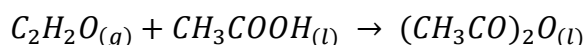
Terjadi reaksi samping dari dekomposisi ketena yang terbentuk menjadi gas etilena dan karbon monoksida, yaitu sebagai berikut.



Reaksi dekomposisi aseton berlangsung di dalam reaktor alir pipa yang beroperasi dalam sebuah *furnace* (R-210) yang berfungsi sebagai pemanas. Reaksi ini bersifat *non-isothermal* dan non-adiabatis. Hasil reaksi berupa gas ketena, metana, etilena, dan karbon monoksida keluar dari *furnace* pada suhu 706°C. Untuk menghindari terjadinya polimerisasi ketena, campuran gas tersebut segera didinginkan hingga mencapai suhu 120°C dengan menggunakan *waste heat boiler* (E-220) dan *cooler* (E-221).

3. Tahap Pembentukan Asetat Anhidrida

Tahap ini bertujuan untuk mereaksikan ketena dengan asam asetat menjadi aserar anhidrida. Gas hasil keluaran dari *cooler* (E-221) selanjutnya dialirkan ke dalam reaktor 2 yang merupakan *reactive absorber* (R-230), di mana gas tersebut bereaksi dengan asam asetat untuk membentuk asetat anhidrida. Reaksi pembentukan asam asetat anhidrida terjadi pada tahap ini.



Reaksi berlangsung pada suhu 80°C dan tekanan 1 atm, serta bersifat eksotermis. Di dalam *reactive absorber* (R-230), terjadi reaksi heterogen antara fase gas dan cair. Gas hasil dari *cooler* (E-221) dialirkan melalui *inlet* di bagian bawah reaktor, sedangkan asam asetat sebagai reaktan cair sekaligus pelarut



dimasukkan melalui *inlet* bagian atas. Produk yang keluar dari bagian bawah reaktor berupa campuran asam asetat-asetat anhidrida (*crude product*), sedangkan gas sisa reaksi seperti aseton serta *fixed gas* (metana, etilena, dan karbon monoksida) keluar melalui bagian atas reaktor.

4. Tahap Pemisahan dan Pemurnian

Tahap ini bertujuan untuk pemisahan campuran (*crude product*) untuk menghasilkan asetat anhidrida dengan kemurnian tinggi. *Crude product* yang dihasilkan dari *reactive absorber* (R-230) dialirkan menuju menara distilasi (D-310). Sebelum memasuki menara distilasi, *crude product* terlebih dahulu dipanaskan hingga 126°C menggunakan *heater* MD (E-311). Di dalam menara distilasi (D-310) terjadi pemisahan antara asam asetat dan asam asetat anhidrida. Produk bawah dari menara ini berupa asam asetat anhidrida cair, yang kemudian dialirkan ke *reboiler* MD (E-317) untuk dipanaskan kembali dan sebagian disirkulasikan ke dalam menara distilasi. Sisa produk bawah selanjutnya dialirkan ke *cooler* asetat anhidrida (E-411) untuk didinginkan hingga 30°C sebelum disimpan di tangki penyimpanan asam asetat anhidrida (F-410). Sementara itu, produk atas dari menara distilasi, yang sebagian besar terdiri dari uap asam asetat, dikondensasikan menjadi bentuk cair menggunakan kondenser MD (E-312), lalu dialirkan ke akumulator (F-313). Dari akumulator, sebagian asam asetat cair dikembalikan ke menara distilasi (D-310), dan sisanya dialirkan ke cooler asam asetat (E-232).

Adapun aliran atas dari *reactive absorber* (R-230) yang terdiri dari campuran aseton dan *fixed gas* (metana, etilena, dan karbon monoksida) diarahkan ke *knock-out drum* (KO drum) (H-320) untuk dilakukan pemisahan. Sebelum memasuki KO drum, campuran ini terlebih dahulu melewati kondenser KO drum (E-321) untuk mengkondensasi aseton sebelum dipisahkan pada KO drum (H-320). Hasil bawah dari KO drum yang merupakan aseton dialirkan kembali menuju *vaporizer* aseton (V-130) untuk diuapkan kembali. Sedangkan hasil atas KO drum yang merupakan *fixed gas* yang terdiri dari



PRA RENCANA PABRIK

PABRIK ACETIC ANHYDRIDE DARI ACETONE DAN ACETIC ACID DENGAN PROSES KETENE

metana, etilena dan karbon monoksida dialirkan ke dalam *preheater furnace* (Q-140) dan *furnace* (R-210) untuk digunakan sebagai bahan bakar.