



BAB II

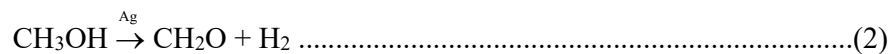
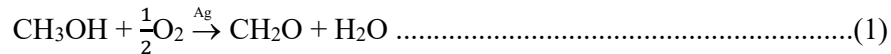
SELEKSI DAN URAIAN PROSES

II.1 Macam- Macam Proses

Proses pembuatan Formaldehid dapat diproduksi dengan 3 (tiga) proses, antara lain yaitu menggunakan proses *silver catalyst Complete Conversion*, *silver catalyst Incomplete Conversion*, dan proses *metal dioxide (Formox)*. Berikut merupakan penjelasan dari setiap proses :

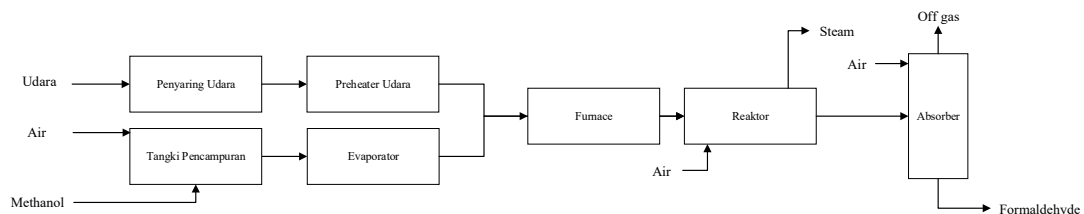
II.1.1. Proses Silver Catalyst Complete Conversion

Formaldehida dapat dibentuk dari metanol secara oksidatif (Persamaan. (1)) atau dehidrogenasi nonoksidatif [Persamaan. (2)].



Proses Silver Catalyst – Complete Conversion merupakan pengembangan dari proses perak konvensional yang bertujuan untuk menghasilkan formaldehid dengan selektivitas yang tinggi serta kandungan metanol residu yang rendah. Proses ini berlangsung dalam fase gas dengan menggunakan katalis perak (Ag) pada tekanan atmosfer dan suhu operasi pada kisaran 600–720°C. Pada kondisi tersebut, reaksi dehidrogenasi dan oksidasi parsial metanol berlangsung secara simultan dan terkontrol (Ullmann, 2012). Reaksi utama yang terjadi meliputi dehidrogenasi metanol menjadi formaldehid dan hidrogen, serta oksidasi parsial metanol oleh oksigen menjadi formaldehid dan air. Perbandingan molar oksigen terhadap metanol diatur pada kisaran 0,6:1 untuk menjaga komposisi campuran tetap berada pada batas aman terhadap potensi ledakan (Millar, 2017). Pada Complete conversion, metanol dalam proses produksi formaldehida hampir seluruhnya bereaksi dalam satu kali melewati reaktor. Pada proses ini, campuran umpan diatur sedemikian rupa sehingga konversi metanol mencapai nilai yang tinggi yaitu 99% (Ullmann, 2012). Hal ini dicapai dengan penggunaan rasio udara yang cukup tinggi serta kondisi operasi yang sesuai, sehingga reaksi oksidasi dan dehidrogenasi metanol berlangsung secara optimal. Dengan tingginya konversi tersebut, kandungan metanol sisa dalam larutan formaldehida menjadi sangat kecil, sehingga produk dapat langsung digunakan tanpa memerlukan tahap pemisahan lanjutan seperti distilasi (McKetta, 1985).

Pada proses ini, reaksi berlangsung di dalam reaktor yang berisi katalis perak dengan ketebalan sekitar 25–30 mm. Campuran gas metanol dan udara akan dialirkan melewati lapisan katalis tersebut sehingga terjadi kontak langsung antara reaktan dengan permukaan aktif katalis. Selain itu, reaktor dioperasikan pada suhu tinggi dan tekanan atmosfer guna mendukung berlangsungnya reaksi secara optimal serta mencapai konversi metanol yang tinggi dalam satu tahap proses. Dengan kondisi operasi tersebut, proses complete conversion mampu menghasilkan konversi metanol hingga 99%, dengan yield formaldehida berkisar antara 89,5–90,5 mol%. Namun, selain menghasilkan produk utama berupa formaldehida, proses ini juga menghasilkan beberapa produk samping sebagai akibat dari reaksi sekunder yang terjadi selama proses berlangsung. Reaksi samping ini umumnya disebabkan oleh kondisi suhu tinggi dan keberadaan oksigen berlebih yang dapat mendorong terjadinya oksidasi lanjutan, sehingga formaldehida atau metanol dapat teroksidasi lebih lanjut menjadi karbon monoksida (CO) dan karbon dioksida (CO₂). Selain itu, reaksi dekomposisi dan reaksi lain pada permukaan katalis juga dapat menghasilkan hidrogen (H₂), maupun asam format (Ullmann, 2012).

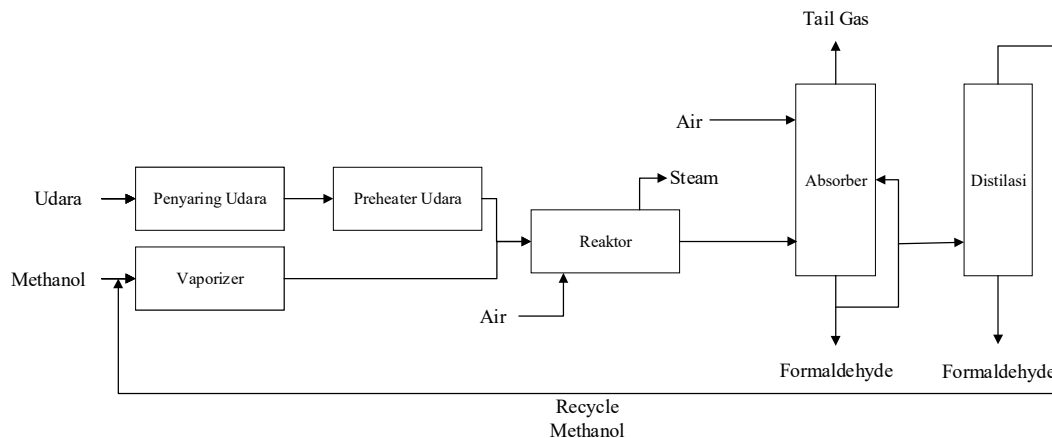


Gambar II. 1 Diagram Blok Pembentukan Formaldehid dengan proses Silver Catalyst

II.1.2. Proses Silver Catalyst Incomplete Conversion

Pada proses incomplete conversion dengan katalis perak, formaldehida dihasilkan melalui oksidasi parsial metanol dalam fase gas dengan menggunakan campuran metanol, udara, dan uap air sebagai umpan. Campuran ini diuapkan, dipanaskan, kemudian dialirkan ke dalam reaktor yang berisi lapisan katalis perak, di mana reaksi berlangsung pada suhu sekitar 590–650°C. Pada kondisi ini, konversi metanol tidak berlangsung secara sempurna, sehingga masih terdapat sejumlah metanol yang tidak bereaksi dalam aliran keluar reaktor. Pengoperasian pada suhu yang relatif lebih rendah dibandingkan proses complete conversion bertujuan untuk menekan terjadinya reaksi samping yang tidak diinginkan dan meningkatkan

selektivitas terhadap formaldehida. Perbandingan molar oksigen terhadap metanol biasanya pada rasio 1,2 : 1, sehingga konversi metanol tidak berlangsung secara menyeluruh dalam satu kali reaksi. Namun demikian, karena konversi yang tidak sempurna, proses incomplete conversion memerlukan tahap tambahan berupa distilasi untuk memisahkan dan merecycle metanol yang tidak bereaksi, sehingga efisiensi keseluruhan proses tetap dapat dipertahankan. (Millar, 2017). Dengan pengaturan ini, konversi metanol umumnya hanya mencapai 77–87%, sementara yield yang dihasilkan pada proses berkisar 91–92%. Kelemahan utama proses incomplete conversion adalah tingginya kandungan metanol residu dalam produk, tergantung pada kondisi operasi reaktor dan rasio umpan. Oleh karena itu, diperlukan unit pemisahan tambahan, umumnya berupa distilasi atau stripping, untuk menurunkan kadar metanol hingga batas yang dapat diterima. Tahapan pemisahan ini dapat meningkatkan konsumsi energi dan biaya investasi pabrik (Ullmann, 2012).

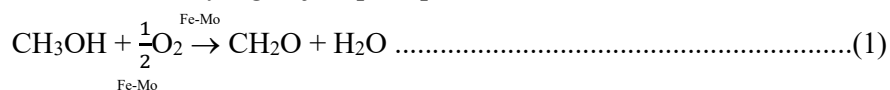


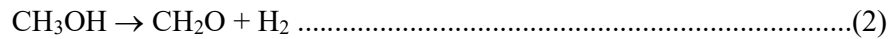
Gambar II. 2 Diagram Blok Pembentukan Formaldehid dengan proses Silver Catalyst Incomplete Conversion

II.1.3. Proses Metal Oxide

Proses Formox merupakan proses oksidasi selektif metanol menjadi formaldehid yang menggunakan katalis logam oksida berbasis besi–molibdenum (Fe–Mo oxide) dan berlangsung pada fase gas dengan suhu operasi relatif rendah, yaitu sekitar 270–400°C, serta mendekati tekanan atmosfer.

Berikut reaksi yang terjadi pada proses Formox :

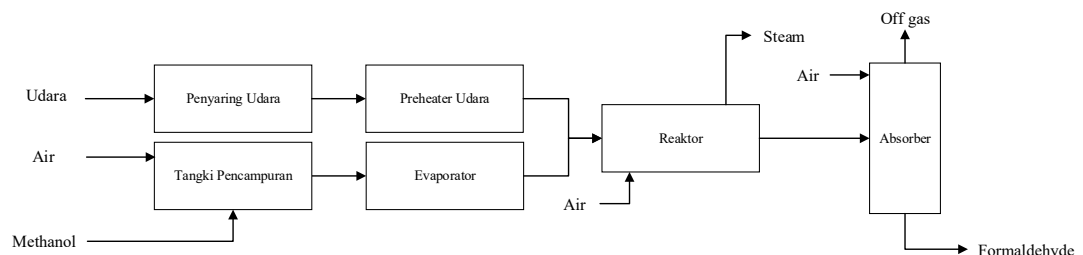




Reaksi utama yang terjadi adalah oksidasi metanol menjadi formaldehida dan air melalui mekanisme redoks, di mana metanol mereduksi katalis dan kemudian katalis diregenerasi kembali oleh oksigen dari udara. Pada kondisi operasi tersebut, konversi metanol berlangsung sangat tinggi, yaitu sekitar 95–99%, meskipun pada suhu yang lebih tinggi reaksi samping seperti pembentukan karbon monoksida dapat meningkat. Oleh karena itu, pengendalian suhu menjadi faktor penting untuk menjaga selektivitas terhadap formaldehida.

Setelah keluar dari reaktor, gas hasil reaksi didinginkan dalam penukar panas hingga sekitar 110 °C, kemudian dialirkan ke bagian bawah kolom absorpsi. Di dalam kolom ini, formaldehida diserap oleh air yang dialirkan dari bagian atas, sehingga diperoleh larutan formalin dengan konsentrasi yang dapat diatur melalui jumlah air proses. Produk kemudian diambil dari bagian bawah kolom dan dapat dimurnikan lebih lanjut menggunakan unit penukar ion untuk menurunkan kandungan asam format. Produk akhir yang dihasilkan mengandung hingga sekitar 55% berat formaldehida dengan kandungan metanol sekitar 0,5–1,5%.

Meskipun proses ini memiliki keunggulan berupa konversi tinggi dan kemudahan pengendalian suhu, gas buang yang dihasilkan sebagian besar terdiri dari nitrogen, oksigen, dan karbon dioksida dengan sedikit komponen yang dapat terbakar, sehingga tidak dapat langsung digunakan sebagai bahan bakar. Oleh karena itu, diperlukan penanganan tambahan seperti pembakaran dengan bahan bakar tambahan atau oksidasi katalitik untuk mengurangi emisi (Ullman, 2017).



Gambar II. 3 Diagram Blok Pembentukan Formaldehid dengan proses Formox

II.2 Pemilihan Proses

Berdasarkan beberapa proses produksi formaldehid, dapat disimpulkan perbedaan dari ketiga proses tersebut :

Tabel II. 1 Pemilihan Proses

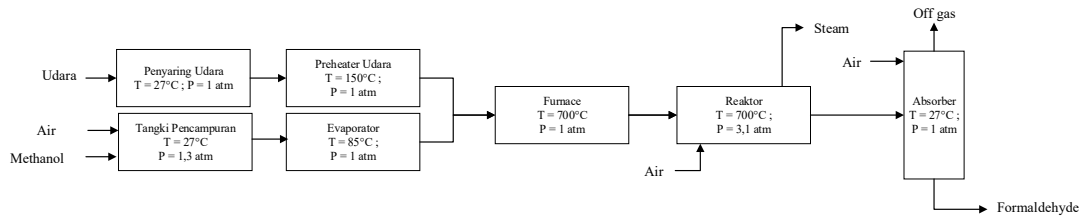
No	Parameter	Silver Catalyst (Complete Conversion)	Silver Catalyst (Incomplete Conversion)	Metal Oxide (Formox)
1	Fase reaksi	Gas-gas	Gas-gas	Gas-gas
2	Suhu operasi	600–720 °C	590–650 °C	270–400 °C
3	Yield formaldehid	89,5-90,5 %	91–92 %	88–91 %
4	Kebutuhan steam (t/t produk)	0,2	0,5	0,2
5	Total project investment (juta USD)	11	15	16
6	Kelebihan	Aliran proses sederhana, tanpa recycle metanol, investasi lebih rendah.	Formaldehid lebih pekat karena metanol yang tidak bereaksi dapat dipulihkan melalui distilasi dan direcycle.	Suhu rendah, konsumsi metanol minimum
7	Kekurangan	Suhu operasi di reactor tinggi	Perlu distilasi akhir, recycle metanol, steam dan cooling water lebih tinggi	Katalis sensitif panas berlebih, Off-gas non-combustible, Biaya operasional lebih tinggi

Berdasarkan perbandingan dari tabel tersebut, dipilih Pembuatan Formaldehid dengan menggunakan *Silver Catalyst Complete Conversion* dengan beberapa alasan sebagai berikut :

- Proses yang digunakan lebih sederhana serta lebih mudah dioperasikan
- Memiliki ketahanan terhadap suhu tinggi, sehingga lebih tahan terhadap fluktuasi suhu
- Pada satu tahapan proses ini mendapatkan nilai yield formaldehid sebesar 89,5–90,5%

- d. Biaya investasi relatif lebih rendah dibandingkan proses Formox, karena konfigurasi peralatan pada proses silver catalyst complete conversion lebih sederhana dan tidak memerlukan unit-unit tambahan yang kompleks seperti pada proses berbasis katalis logam oksida.

II.3 Uraian Proses



Gambar II. 4 Diagram Blok Pembentukan Formaldehid dengan proses Silver Katalis

II.3.1 Tahap Persiapan Bahan Baku

Pada tahap awal produksi formaldehid, dilakukan persiapan bahan baku berupa metanol sebagai reaktan utama dan udara sebagai sumber oksigen. Metanol disimpan di dalam tangki penyimpanan pada kondisi suhu sekitar 27°C dan tekanan 1 atm dalam fase cair. Tangki penyimpanan dirancang menggunakan material yang sesuai untuk bahan kimia mudah menguap, seperti carbon steel berlapis atau stainless steel. Metanol cair dilakukan pencampuran dengan air di unit mixing tank / tangki pencampuran dengan rasio 60 methanol : 40 air. Setelah pencampuran, campuran methanol–air dialirkan ke unit evaporator untuk diuapkan. Uap yang dihasilkan kemudian dipanaskan lebih lanjut di preheater hingga mencapai 150–180 °C, sehingga seluruh metanol berada dalam fase gas homogen sebelum masuk ke reaktor katalis perak.

Pemanasan ini bertujuan untuk memastikan kondisi reaktan sesuai dengan kebutuhan reaksi fase gas pada reaktor katalitik perak. Secara bersamaan, udara lingkungan dialirkan ke unit air preheater/superheater dan dipanaskan hingga suhu yang mendekati suhu uap metanol. Penyesuaian suhu ini bertujuan untuk menghindari terjadinya kondensasi dan gradien temperatur yang ekstrem saat kedua aliran dicampurkan. Untuk mencapai kondisi reaksi yang optimal, diperlukan penambahan furnace sebelum masuk ke dalam reaktor guna memanaskan metanol dan udara hingga mendekati suhu reaksi. Pemanasan awal ini bertujuan untuk meningkatkan laju reaksi serta menjaga kestabilan operasi reaktor. Pada proses complete conversion, rasio molar

oksigen terhadap metanol diatur pada rasio 1,87:1 dengan penambahan uap air (steam ballast) dalam jumlah tertentu. Penambahan steam berfungsi untuk mengendalikan temperatur reaksi, meningkatkan konversi metanol, serta mencegah pembentukan titik panas (hot spot) di dalam reaktor.

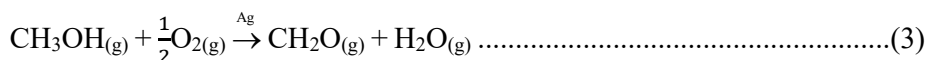
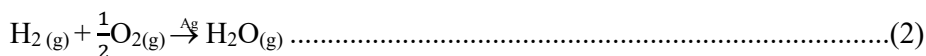
II.3.2 Tahap Pembentukan Produk Formaldehid

Campuran gas metanol, udara, dan uap air kemudian dialirkan ke dalam reaktor fixed-bed yang berisi katalis perak (silver catalyst). Reaktor dioperasikan pada suhu tinggi, yaitu pada kisaran 700°C, dan tekanan 4,5 atm. Kondisi ini sesuai dengan karakteristik kinetika reaksi pada katalis perak dan mendukung tercapainya konversi metanol yang tinggi. Di dalam reaktor, metanol mengalami reaksi dehidrogenasi dan oksidasi parsial secara simultan, yang bersifat eksotermis. Reaksi utama yang terjadi pada proses silver catalyst complete conversion dapat dituliskan sebagai berikut:

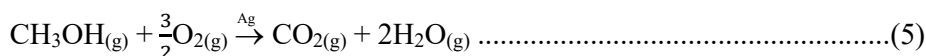
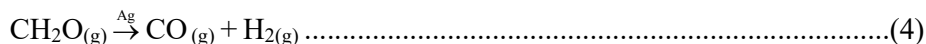
Reaksi dehidrogenasi metanol



Reaksi oksidasi parsial metanol



Produk samping yang juga terbentuk antara lain :



Reaksi (1) bersifat endotermis, sehingga peningkatan suhu operasi secara signifikan meningkatkan konversi metanol. Berdasarkan data Ullmann, konversi reaksi dehidrogenasi ini meningkat dari sekitar 50% pada suhu 400°C, menjadi ±90% pada 500°C, dan dapat mencapai hingga 99% pada suhu sekitar 700°C. Oleh karena itu, proses silver catalyst complete conversion dioperasikan pada suhu tinggi, umumnya dalam kisaran 600–720°C, untuk mendorong kesetimbangan reaksi ke arah pembentukan formaldehid. Selain reaksi dehidrogenasi, juga terjadi reaksi oksidasi parsial metanol yang bersifat eksotermis, yang berperan dalam menyuplai panas reaksi dan membantu mempertahankan suhu operasi reaktor.



PRA RANCANGAN PABRIK

"Pabrik Formaldehyde dari Methanol dan Udara dengan Menggunakan Proses *Silver Catalyst* Kapasitas 90.000 ton/tahun"

Hydrogen yang dihasilkan dari reaksi dehidrogenasi selanjutnya dapat bereaksi dengan oksigen membentuk air, sehingga tidak terakumulasi dalam jumlah besar di dalam sistem reaktor. Kombinasi antara reaksi endotermis dan eksotermis ini memungkinkan tercapainya kondisi operasi yang relatif stabil pada proses complete conversion. Menurut Ullmann, selain formaldehid sebagai produk utama, terdapat pula produk samping penting, seperti asam format (HCOOH), yang terbentuk melalui reaksi lanjutan dan reaksi samping pada permukaan katalis perak. Pembentukan produk samping ini sangat dipengaruhi oleh suhu, waktu tinggal, serta rasio metanol terhadap oksigen. Pengendalian kondisi operasi yang tepat diperlukan untuk meminimalkan reaksi samping tersebut dan mempertahankan selektivitas formaldehid. Ketergantungan reaksi dehidrogenasi terhadap suhu dapat dijelaskan melalui perubahan konstanta kesetimbangan reaksi (K), yang meningkat tajam seiring dengan kenaikan temperatur. Peningkatan nilai konstanta kesetimbangan ini menyebabkan pergeseran kesetimbangan ke arah produk, sehingga konversi metanol menjadi formaldehid semakin tinggi pada suhu operasi yang lebih tinggi. Hal inilah yang menjadi dasar pemilihan suhu tinggi pada proses silver catalyst complete conversion, meskipun harus diimbangi dengan pengendalian panas reaksi dan stabilitas katalis.

II.3.3 Tahap Pemurnian Produk

Gas hasil reaksi yang keluar dari reaktor, yang mengandung formaldehid, air, nitrogen, hidrogen, serta sisa metanol dan produk samping lainnya, tidak langsung didinginkan menggunakan heat exchanger eksternal. Reaktor telah dilengkapi dengan sistem waste heat boiler (WHB) atau proses quenching menggunakan air, yang berfungsi untuk menurunkan suhu gas reaksi secara cepat dari sekitar 700°C menjadi 150°C . Proses quenching ini bertujuan untuk menghentikan reaksi lanjutan (over-oxidation) yang dapat menyebabkan terbentuknya produk samping seperti CO dan CO_2 , serta untuk menjaga stabilitas produk formaldehid yang dihasilkan. Selanjutnya, gas yang telah mengalami penurunan suhu tersebut dialirkan menuju unit absorber, yang beroperasi pada suhu sekitar 30°C dan tekanan 1,2 atm. Di dalam absorber, air dialirkan secara berlawanan arah (counter-current) terhadap aliran gas, sehingga formaldehid dapat diserap secara efektif ke dalam fase cair dan membentuk larutan formalin. Proses penyerapan berlangsung terutama melalui absorpsi fisik, mengingat formaldehid memiliki kelarutan yang tinggi dalam air. Produk cair yang dihasilkan



PRA RANCANGAN PABRIK

"Pabrik Formaldehyde dari Methanol dan Udara dengan Menggunakan Proses *Silver Catalyst* Kapasitas 90.000 ton/tahun"

dari bagian bawah absorber kemudian dipompa menggunakan pompa menuju tangki penyimpanan formaldehid dengan konsentrasi sekitar 40% berat sesuai dengan spesifikasi produk. Gas yang tidak terserap (off-gas), yang terutama terdiri atas CO_2 , CO , H_2 , nitrogen dan sejumlah kecil metanol serta produk samping ringan, dikeluarkan dari bagian atas absorber. Off-gas ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar, dibuang melalui sistem pembakaran (incinerator), atau dilepas ke lingkungan setelah memenuhi standar emisi yang berlaku.