

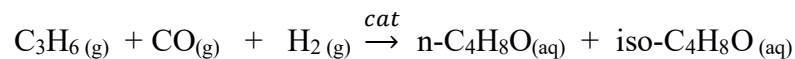


BAB II

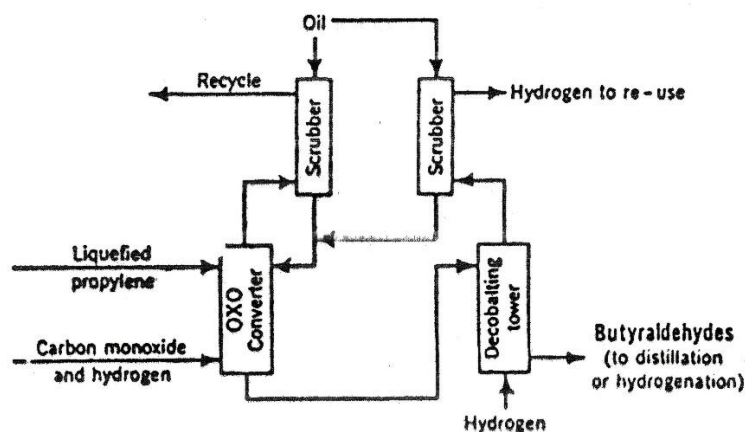
SELEKSI DAN URAIAN PROSES

II. 1 Macam-Macam Proses

Proses produksi n-butiraldehida dikenal sebagai proses oxo atau hidroformilasi propilena. Proses ini, propilena direaksikan dengan karbon monoksida dan hidrogen dengan adanya katalis kobalt atau rhodium, menghasilkan campuran n-butiraldehida dan iso-butiraldehida sesuai dengan skema reaksi yang bersifat eksotermis sebagai berikut (Kirk-Othemer, 2013).



1. Proses Oxo Katalis Kobalt

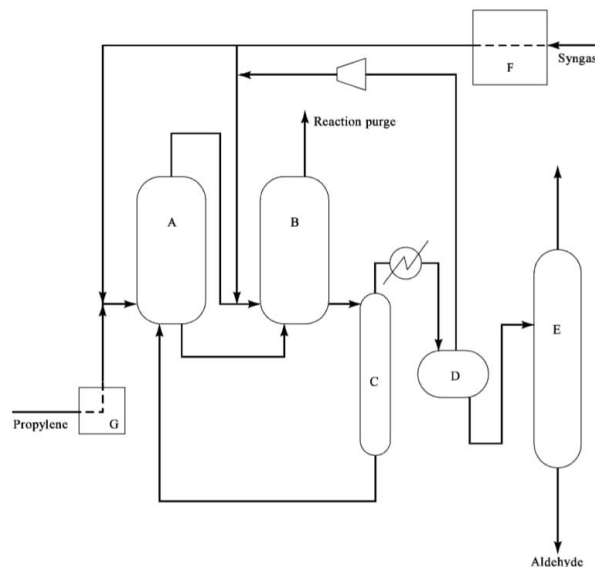


Gambar II. 1 Proses Oxo Katalis Kobalt

Proses oxo merupakan teknologi awal dalam sintesis butiraldehida dari propilena. Reaksi oxo dilakukan dengan kontak berlawanan arah antara olefin cair misalnya, propilena dengan gas sintesis CO dan H₂ dalam reaktor yang berisi lapisan garam kobalt yang diendapkan pada batu apung (Keyes, 1957). Proses ini menggunakan katalis kobalt karbonil, umumnya HCo(CO)₄. Reaksi dijalankan pada tekanan tinggi, berkisar antara 10-20 MPa (98-197 atm) dan suhu 130-160 °C. Pada kondisi ini dihasilkan campuran n-butiraldehida dan iso-butiraldehida dengan rasio n terhadap iso relatif rendah, yaitu sekitar 2:1 hingga 4:1. Kelemahan

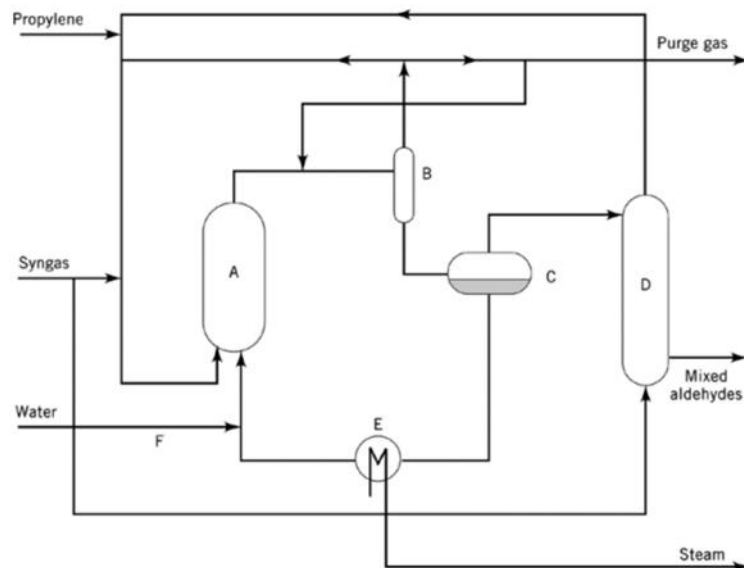


2. Proses LP Oxo Katalis Rhodium-TPP



Proses LP oxo merupakan pengembangan lanjutan menggunakan katalis rhodium yang dimodifikasi dengan ligan triphenylphosphine (Rh-TPP) dan beroperasi pada tekanan rendah, yaitu sekitar 0,7-3 MPa (6-30 atm), serta suhu 80-120°C. Proses ini memiliki selektivitas terhadap n-butiraldehida dengan rasio n terhadap iso berkisar antara 8:1 hingga 12:1. Proses LP oxo ini menggunakan sistem liquid recycle di mana reaksi hidroformilasi berlangsung dalam dua reaktor seri, produk aldehida dipisahkan melalui vaporizer eksternal, dan larutan katalis homogen yang tidak menguap direcycle kembali ke reaktor (Kirk-Othmer, 2013).

3. Proses Oxo Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Katalis Rhodium-TPPTS



Gambar II. 3 Proses Oxo Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Katalis Rhodium-TPPTS

Proses oxo menggunakan teknologi Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP) merupakan pengembangan katalis rhodium yang dimodifikasi dengan ligan phosphine dalam sistem bifasik berair. Proses pembuatan n-butiraldehida dilakukan melalui reaksi hidroformilasi propilena dengan gas sintesis (karbon monoksida dan hidrogen dengan rasio volume 1:1) menggunakan sistem katalis larut air yang mengandung rhodium. Reaksi dijalankan pada suhu 90-150°C, dengan suhu optimum sekitar 125°C. Tekanan operasi berada pada rentang 100-30.000 kPa, dengan tekanan optimum sekitar 5.000 kPa (50 atm). Katalis yang digunakan berupa kompleks rhodium larut air dengan konsentrasi logam rhodium dipertahankan antara 50-800 ppm berdasarkan berat larutan katalis. Ligan yang digunakan adalah sulfonated triaryl phosphine, yaitu triphenylphosphine trisulfonated (TPPTS) dalam jumlah berlebih sebesar 10-100 gram molekul TPPTS per gram atom rhodium. Rasio P/Rh dapat dijaga sekitar 20:1 untuk memastikan rasio n/iso minimal 95/5 (Cornils, 2012). Hampir tidak ada rhodium yang terlarut dari fase air. Fase organik yang mengandung aldehida Di dalam reaktor, pencampuran gas-cair dilakukan melalui pengadukan kuat atau alat distribusi khusus saringan atau frit sehingga proporsi komponen gas dalam cairan dijaga pada



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik N-Butiraldehida dari Propilena, CO, dan H₂ Menggunakan Proses OXO RCH/RP Berbasis Katalis RH-TPPTS”

rentang 5-30% volume berdasarkan total campuran gas dan cair, untuk memastikan fase katalis berair jenuh oleh reaktan. Sistem membentuk dua fase cair, yaitu fase air yang mengandung katalis dan fase organik yang terbentuk selama reaksi, dengan rasio volume bagian air terhadap bagian organik bahan baku diatur antara 1:1 hingga 100:1, dengan rentang 10:1 hingga 100:1 lebih disukai. Setelah reaksi, campuran dipisahkan menjadi fase gas dan fase cair, kemudian fase cair dipisahkan lagi tanpa pendinginan sebelumnya menjadi bagian air dan bagian organik berdasarkan perbedaan densitas, fase organik memiliki densitas sekitar 0,75 g/cm³ sedangkan fase air katalis sekitar 1,15 g/cm³, sehingga pemisahan berlangsung cepat meskipun perbedaan densitas relatif kecil. Karena suhu dipertahankan tinggi, kelarutan olefin dalam fase organik menurun menjadi sekitar 0,4 kg per kg oxo mentah (dibandingkan 4,5 kg jika didinginkan), sehingga mempermudah pemisahan. Fase air yang mengandung katalis direcycle kembali ke reaktor dengan ditambahkan air untuk menggantikan kehilangan air akibat terbawa produk oxo mentah sebesar 0,89-1,3% b/b, sedangkan fase organik yang mengandung campuran aldehida diproses lebih lanjut untuk memperoleh n-butiraldehida sebagai produk utama (Kirk-Othemer, 2013).



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik N-Butiraldehida dari Propilena, CO, dan H₂ Menggunakan Proses OXO RCH/RP Berbasis Katalis RH-TPPTS”

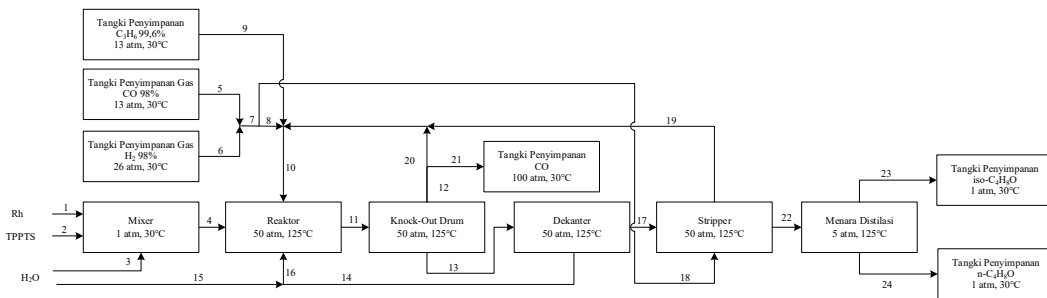
II.2 Pemilihan Proses

Tabel II. 1 Pemilihan Proses

Parameter	Proses oxo	Proses LP oxo	Proses oxo RCH/RP
Katalis	Cobalt Tetracarbonyl Hydride	Rhodium	Rhodium
Ligan	-	Triphenylphosphine (TPP)	Triphenylphosphine Trisulfonated (TPPTS)
Suhu operasi, T (°C)	130-160	80-120	125
Tekanan operasi, P (atm)	98-197	6-30	50
Katalis Konsentrasi (ppm)	-	200-400	50-800
Rasio n:iso	2:1 - 4:1	8:1 - 12:1	95:5
Sumber	(Kirk-Othemer, 2013)		(Kirk-Othemer, 2013)

Berdasarkan Tabel II.1 perbandingan proses diatas, maka proses oxo Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP) menggunakan katalis Rhodium-TPPTS dipilih dalam perancangan pabrik butiraldehida dengan kapasitas 55.000 ton/tahun. Proses ini beroperasi pada tekanan rendah hingga sedang, serta memiliki sistem pemisahan katalis yang sederhana melalui dekantasi dua fase air dan fase organik. Dapat menghasilkan n-butiraldehida lebih tinggi dengan rasio 95:5 dibandingkan dengan proses lainnya. Dengan pertimbangan tersebut, proses Rh-TPPTS dinilai lebih sesuai untuk diterapkan pada tahap pra rancangan pabrik dibandingkan dengan proses oxo cobalt menggunakan tekanan tinggi dan LP oxo yang memiliki sistem *recycle* katalis serta pemisahan produk yang lebih kompleks.

II.3 Uraian Proses



Gambar II. 4 Blok Diagram Proses Oxo RCH/RP

Bahan baku utama pada proses produksi n-butiraldehida adalah propilena dan gas sintesis (*syngas*) yang terdiri dari karbon monoksida dan hidrogen. Propilena dalam fase liquid dari PT Pertamina RU VI dengan kemurnian 99,6% disimpan di tangki penampung pada tekanan 13 atm dan suhu 30°C. Propilena kemudian dipompa untuk dinaikkan tekanannya hingga 50 atm, lalu dipanaskan dan diuapkan menggunakan heater hingga mencapai suhu operasi 125°C menjadi fase gas sebelum diumpankan ke reaktor.

Gas karbon monoksida dengan kemurnian 98% dialirkan melalui pipa dari PT Pupuk Kujang disimpan di tangki penampungan pada tekanan 13 atm dan suhu 30°C. Gas karbon monoksida di alirkan ke kompresor untuk dinaikkan tekanannya hingga 50 atm, lalu dipanaskan menggunakan heater hingga mencapai suhu operasi 125°C.

Gas hidrogen dengan kemurnian 98% dialirkan melalui pipa dari PT Pupuk Kujang disimpan di tangki penampungan pada tekanan 26 atm dan suhu 30°C. Gas hidrogen di alirkan ke kompresor untuk dinaikkan tekanannya hingga 50 atm, lalu dipanaskan menggunakan heater hingga mencapai suhu operasi 125°C.

Kemudian, kedua gas tersebut dicampurkan dengan perbandingan volume 1:1. Aliran *syngas* diumpankan ke reaktor dan juga digunakan sebagai agen stripping yang selanjutnya dikembalikan ke reaktor sebagai bagian dari aliran recycle.

Preparasi larutan katalis berair di buat dengan mencampurkan katalis rhodium dengan ligan triphenylphosphine trisulfonate dalam pelarut air

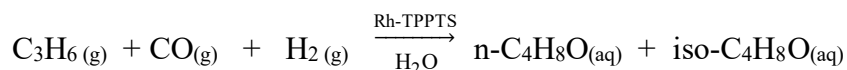


Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik N-Butiraldehida dari Propilena, CO, dan H₂ Menggunakan Proses OXO RCH/RP Berbasis Katalis Rh-TPPTS”

menggunakan mixer katalis pada tekanan 1 atm dan suhu 30°C. Rasio volume fase air terhadap fase organik ditetapkan 10:1. Larutan katalis kemudian dipompa untuk dinaikkan tekanannya hingga 50 atm sebelum diumpankan ke reaktor. Konsentrasi rhodium dalam larutan katalis ditetapkan sebesar 300 ppm berdasarkan larutan katalis berair, sedangkan perbandingan TPPTS terhadap Rh adalah 20 gram molekul TPPTS per gram atom Rh untuk mendapatkan rasio n/iso 95:5.

Reaktor yang digunakan adalah tangki berpengaduk yang dilengkapi *perforated pipe sparger* dan koil pendingin karena reaksi bersifat eksotermis dan dioperasikan pada kondisi steady-state dengan waktu tinggal selama 30,5 menit. Reaksi hidroformilasi yang terjadi adalah



dengan selektivitas n-butiraldehida terhadap iso-butiraldehida sebesar 95:5 dan konversi propilena 59,36%. Di dalam reaktor, rasio volume fase gas terhadap komponen cair dijaga sebesar 5%.

Produk keluaran reaktor dialirkan menuju knock-out drum untuk memisahkan fase gas dan fase cair. Fase gas hasil pemisahan kemudian dibagi menjadi dua aliran, yaitu sebagian di recycle ke reaktor, sedangkan sebagian disimpan pada tangki penyimpanan produk samping karbon monoksida pada tekanan 100 atm dan suhu 30°C. Fase cair selanjutnya diumpankan ke dekanter langsung tanpa pendinginan, di mana terjadi pemisahan gravitasi antara fase air yang mengandung katalis Rh-TPPTS dan fase organik yang mengandung campuran aldehida dan 0,4 kg propilena per kg aldehida terlarut akibat perbedaan densitas kedua fase. Fase organik memiliki densitas 0,75 g/cm³, sedangkan fase air yang mengandung katalis memiliki densitas lebih tinggi yaitu 1,15 g/cm³. Fase air dipompa ke tangki akumulator sebelum dikembalikan ke reaktor dengan penambahan air *make-up* untuk menggantikan kehilangan air yang larut dalam aldehida sebesar 0,89% b/b.

Fase organik hasil pemisahan di dekanter merupakan campuran butiraldehida yang masih mengandung air dan propilena terlarut. Aliran ini dipompa menuju stripper yang beroperasi pada tekanan 50 atm dan suhu 125°C. Di



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik N-Butiraldehida dari Propilena, CO, dan H₂ Menggunakan Proses OXO RCH/RP Berbasis Katalis RH-TPPTS”

dalam stripper terjadi kontak *counter-current* dengan *syngas* sebagai agen stripping, sehingga propilena terlarut terpisah sebagai produk atas dan dikembalikan ke reaktor. Produk bawah stripper berupa crude butiraldehida kemudian dialirkan melalui katup penurun tekanan hingga 5 atm sebelum diumpankan ke kolom distilasi.

Kolom distilasi dioperasikan pada tekanan 5 atm dan suhu 126°C untuk memisahkan n-butiraldehida dan iso-butiraldehida berdasarkan perbedaan titik didih. Kolom dilengkapi reboiler sebagai sumber panas dan kondensor untuk mengkondensasikan distilat. Iso-butiraldehida diperoleh sebagai produk atas kolom, sedangkan n-butiraldehida sebagai produk bawah. Kedua produk dialirkan melalui katup penurun tekanan hingga 1 atm sebelum didinginkan hingga 30°C menggunakan cooler, kemudian disimpan pada tangki penyimpanan pada tekanan 1 atm dan suhu 30°C sebelum dikemas dalam drum 200 liter untuk distribusikan.