

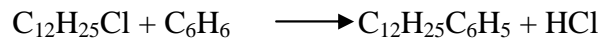
BAB II

DESKRIPSI PROSES

A. Jenis-jenis Proses

1. Proses dengan Menggunakan Bahan Baku *Chloroparaffin*

Proses dengan bahan baku *chloroparaffin* dan benzen merupakan proses tertua. Katalis yang digunakan yaitu AlCl_3 (Farn, 2006). Bahan baku *chloroparaffin* dan benzen masuk reaktor bersama-sama dengan katalis AlCl_3 . Reaksi yang terjadi :



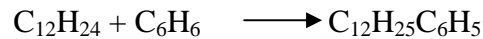
Produk keluar reaktor dipisahkan dalam settler. Katalis keluar settler direcycle ke reaktor sedangkan hidrokarbon masuk ke menara distilasi untuk memisahkan benzen dan parafin dari LAB. Proses ini menghasilkan hasil samping HCl (Zoller, 2009). Kelemahan dari proses ini adalah reaksi sulit dikontrol, banyak hasil samping, dan terdapat sisa katalis (Farn, 2006). Kualitas LAB yang rendah dan secara ekonomis inferior dibandingkan dengan proses berbahan baku olefin menyebabkan di seluruh dunia tinggal satu pabrik saja yang masih beroperasi berdasarkan rute ini (Zoller, 2009)

2. Proses dengan Menggunakan Bahan baku olefin

Pada proses dengan bahan baku olefin terdapat tiga variasi proses dengan katalis yang berbeda, yaitu :

a. Katalis HF

Bahan baku olefin dan benzen dimasukkan ke dalam reaktor pertama pada suhu 50°C dan tekanan 400 psig. Reaksi yang terjadi pada fase cair yaitu:



Kekuatan asam dijaga 80 – 90% HF. Produk keluar reaktor pertama dipisahkan dengan settler. Fase asam keluar settler direcycle ke reaktor pertama sedangkan fase hidrokarbon dimasukkan ke dalam reaktor kedua dengan penambahan HF. Produk keluar reaktor kedua dipisahkan dengan settler. Fase asam keluar settler direcycle ke reaktor kedua sedangkan fase hidrokarbon dimasukkan ke dalam stripper untuk menghilangkan HF. Produk hidrokarbon keluar stripper masuk ke menara distilasi untuk memisahkan benzen dan parafin dari LAB. Konversi dari proses ini sebesar 70% (Zoller, 2009). Kelebihan proses ini yaitu katalis sangat efisien dan produk LAB kualitasnya sangat bagus. Namun kekurangannya memerlukan peralatan dengan metalurgi yang spesial agar tahan HF, perlu penanganan dan pengambilan kembali HF yang digunakan. Hal ini menyebabkan biaya peralatan dan operasional menjadi mahal (Spitz, 2004). Limbah HF juga berbahaya bagi lingkungan (Lei, 2003)

b. Katalis AlCl_3

Bahan baku benzen, olefin, dan katalis AlCl_3 dimasukkan ke dalam reaktor. Proses ini dilakukan pada tekanan 200-600 psig dan temperatur 100-250 °C. Konversi dari prses ini sebesar 50-70 % Produk keluar dipisahkan dan direcycle ke reaktor. Produk hidrokarbon keluar settler masuk ke menara distilasi untuk memisahkan benzen dan parafin dari LAB (Zoller, 2009). Kekurangan proses ini adalah banyaknya hasil samping dan teknologi yang sudah ketinggalan jaman (Spitz, 2004). Limbah katalis AlCl_3 juga berbahaya bagi lingkungan (Lei, 2003)

c. Proses Detal

Proses ini menggunakan katalis *solid acid* dengan reaktor fixed bed. Bahan baku benzen dan olefin masuk reaktor pada fase cair. Kondisi operasi reaktor yaitu suhu 100°C dan tekanan 200 psig. konversi yang diperoleh dengan menggunakan proses ini sebesar 98 % (Kocal, 1999). Produk keluar reaktor masuk ke menara distilasi untuk memisahkan benzen dan parafin dari LAB (Zoller, 2009). Kelebihan proses ini yaitu

katalisnya sangat efisien, proses lebih sederhana dibandingkan yang lain, aman dan mudah dioperasikan, tidak perlu bahan dengan metalurgi khusus sehingga modal yang diperlukan lebih sedikit, tidak ada limbah berbahaya, biaya perawatan rendah, kualitas LAB sangat bagus (Spitz, 2004).

B. Pemilihan Proses Bahan baku Benzen dan Olefin

1. Perbandingan proses

Berdasarkan ketiga proses tersebut, maka perbandingan proses pembuatan LAB dapat dilihat seperti pada tabel berikut:

Tabel 2.1 Perbandingan Proses Pembuatan LAB

No	SIFAT	PROSES		
		AlCl ₃ Alkylation	HF Alkylation	Detal Process
1	Bahan Baku	Benzen dan olefin	Olefin dan benzen	benzen dan olefin
2	Katalis	AlCl ₃	HF	solid acid
3	Temperatur	100–250°C	50°C	100°C
4	Tekanan	200–600 psig	400 psig	200 psig
5	Konversi	50–70%	70%	98%

Dari uraian keempat alternatif proses di atas maka dipilih proses Detal.

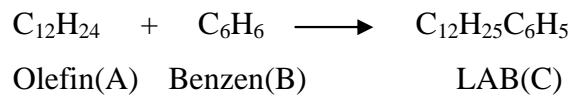
2. Potensial Ekonomi

Tabel 2.2 harga bahan baku dan produk

Bahan	BM (kg/kmol)	Harga (US \$/kg)
Benzena	78	0,650
Olefin	168	1,050
LAB	247	1,950
Parafin	170	1,500

Proses Detal

Reaksi yang terjadi:



Konversi (X) = 98 %

Reaktan pembatas : Olefin

Basis 1 kg produk (LAB) = $4,049 \times 10^{-3}$ kmol

$$N_C = N_{C0} + N_{A0} \cdot X$$

$$4,049 \times 10^{-3} \text{ kmol} = (0 + N_{A0} \cdot 0,98) \text{ kmol}$$

$$N_{A0} = (4,049 \times 10^{-3} / 0,98) \text{ kmol}$$

$$N_{A0} = 4,132 \times 10^{-3} \text{ kmol}$$

$$= 4,132 \times 10^{-3} \text{ kmol} \times 168 \text{ kg/kmol}$$

$$= 0,694 \text{ kg}$$

$$N_{B0} = N_{A0} = 4,132 \times 10^{-3} \text{ kmol}$$

$$= 4,132 \times 10^{-3} \text{ kmol} \times 78 \text{ kg/kmol}$$

$$= 0,322 \text{ kg}$$

Harga penjualan produk :

$$\text{LAB} = 1 \text{ kg} \times \text{US } \$ 1,950/\text{kg} = \text{US } \$ 1,950$$

$$\text{Total harga penjualan} = \text{US } \$ 1,950$$

Biaya pembelian bahan baku :

$$\text{Olefin} = 0,694 \text{ kg} \times \text{US } \$ 1,05/\text{kg} = \text{US } \$ 0,729$$

$$\text{Benzen} = 0,322 \text{ kg} \times \text{US } \$ 0,65/\text{kg} = \text{US } \$ 0,209$$

$$\text{Total harga pembelian bahan baku} = \text{US } \$ 0,938$$

$$\text{Profit/keuntungan} = \text{harga jual produk} - \text{harga bahan baku}$$

$$= \text{US } \$ (1,950 - 0,938)$$

$$= \text{US } \$ 1,012$$

C. Tinjauan Termodinamika

Menurut tinjauan termodinamika, reaksi dapat diketahui bersifat endotermis ataupun eksotermis dengan menghitung Perubahan entalpi karena reaksi (H°_R). Perubahan entalpi reaksi ini dihitung menggunakan panas pembentukan standar (H°_f) pada suhu 298°K dari reaktan dan produk sebagai berikut :

$$H^{\circ}_R = H^{\circ}_{f \text{ produk}} - H^{\circ}_{f \text{ reaktan}}$$

$$G^{\circ}_R = -RT \ln K$$

(Smith, 1970)

1) Menghitung H°_R

$$H^{\circ}_{R \ 298} = H^{\circ}_{f \ 298} \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_5 - H^{\circ}_{f \ 298} \text{C}_{12}\text{H}_{24} - H^{\circ}_{f \ 298} \text{C}_6\text{H}_6$$

Tabel 2.1. Harga $H^{\circ}_{f \ 298}$ dan $G^{\circ}_{f \ 298}$ masing-masing komponen pada keadaan standar.

Komponen	$H^{\circ}_{f \ 298}$ (kJ/mol)	$G^{\circ}_{f \ 298}$ (kJ/mol)
C_6H_6	82,93	129,66
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	-165,35	137,90
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_5$	-178,70	211,79

(Yaws, 1999)

$$\begin{aligned} H^{\circ}_{R\ 298} &= (-178,70) - (-165,35 + 82,93) \\ &= -96,28 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Tanda negatif menunjukkan reaksi bersifat eksotermis.

Reaksi dijalankan pada suhu 100°C. Panas reaksi pada suhu reaktor dicari dengan persamaan :

$$\Delta H_{R\ T} = \Delta H_{R\ 298\ K} + \int_{298}^T (\sum (n_i C_{p_i})_{\text{produk}} - \sum (n_i C_{p_i})_{\text{reaktan}}) dT$$

Panas jenis cairan

Persamaan panas jenis (yaws, 1999):

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$$

dimana : C_p = panas jenis cairan, kJ/kmol/K

T = Suhu gas, K

A, B, C, D = Tetapan

Data dari Yaws, 1999

Senyawa	A	B	C	D
C_6H_6	-31,7	1,30E+00	-3,61E-03	3,82E-06
$C_{12}H_{24}$	129,2	1,58E+00	-4,05E-03	4,39E-06
$C_{12}H_{25}C_6H_5$	202,92	2,08E+00	-4,55E-03	4,20E-06

Perhitungan :

Senyawa	$\int_{298}^T C_p$
C_6H_6	10685,69
$C_{12}H_{24}$	27703,32
$C_{12}H_{25}C_6H_5$	41030,12

Panas reaksi pada suhu reaktor:

$$\Delta H_{R\ 373} = -93,639 \text{ kJ/mol}$$

2) Menghitung $G^{\circ}_{\text{reaksi}}$ dan K

$$\begin{aligned} G^{\circ}_{R\ 298} &= G^{\circ}_{f\ 298} C_{12}H_{25}C_6H_5 + G^{\circ}_{f\ 298} C_{12}H_{24} - G^{\circ}_{f\ 298} C_6H_6 \\ &= (211,79) - (137,90 + 129,66) \\ &= -55,71 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Menurut Yaws (1999), bila G°_R lebih kecil dari 0 kJoule/mol maka reaksi mudah terjadi.

$$\begin{aligned} G^\circ_R &= -R T \ln K \\ -55,71 \text{ kJ/mol} &= -(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol.K}) \cdot (298 \text{ K}) \cdot \ln K \\ \ln K &= 22,97 \\ K_{298} &= 2,98 \cdot 10^{22} \end{aligned}$$

Nilai K pada suhu reaksi dihitung dengan persamaan (Smith, 2001, hal.459):

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_{373}}{K_{298}} &= -\frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_{373}} - \frac{1}{T_{298}} \right) \\ \ln \frac{K_{373}}{2,98 \cdot 10^{22}} &= -\frac{-93,639}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298} \right) \\ K_{298} &= 1,486 \cdot 10^{19} \end{aligned}$$

Nilai K yang sangat besar menunjukkan reaksi *irreversible*.

D. Uraian Proses

Secara garis besar, langkah proses pembuatan asam adipat dapat dibagi menjadi 3 tahap utama :

1. Tahap Penyiapan Bahan Baku

Benzena dari tangki penyimpanan 101 (ST-101), olefin dari tangki penyimpanan 102 (ST-102) dan aliran *recycle* dinaikan tekananya dengan menggunakan pompa proses 101, 102 dan 304 (PP-101, PP-102 dan PP-304) hingga 5,3 atm agar sesuai untuk kondisi reaktor, lalu dicampur dalam *mix point* 101 (MP-101). Keluaran *mix point* 101 di panaskan

terlebih dahulu oleh *heater* 101 (HE-101) agar sesuai dengan kondisi proses di dalam reaktor yaitu hingga 100°C.

2. Tahap Reaksi Pembentukan Linier Alkil Benzena

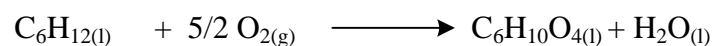
Setelah dipanaskan di HE-101 campuran cairan umpan direaksikan di dalam reaktor 201 (RE-201).

Reaksi pembentukan linier alkil benzena berlangsung dalam reaktor *fixed bed multitubular* pada tekanan 5,3 atm, suhu 100°C dan perbandingan benzen : olefin = 10:1 untuk mendapatkan konversi sebesar 98 % (Kocal, 1999). Reaksi yang terjadi:



Reaksi tersebut juga menghasilkan hasil samping berupa asam glutarat dan sikloheksanol, karena adanya katalis kobalt asetat dan *inisiator* sikloheksanon. Reaksi yang terjadi :

Reaksi utama :



Produk reaktor selanjutnya diturunkan tekanannya menjadi 1 atm, kemudian diumpankan ke menara destilasi 301 (MD-301).

3. Tahap Pemurnian Produk

Produk keluar reaktor masuk ke menara distilasi (MD-01) untuk memisahkan benzen dan olefin dari parafin dan linier alkil benzena. Benzen dan olefin keluar sebagai hasil atas MD-301 selanjutnya direcycle sedangkan parafin dan LAB keluar sebagai hasil bawah MD-

301 dimasukkan ke menara distilasi (MD-302) untuk dipisahkan. Diperoleh produk utama LAB sebagai hasil bawah MD-302 dan produk samping parafin sebagai hasil atas MD-302. Selanjutnya produk utama dan produk samping yang diperoleh didinginkan terlebih dahulu menggunakan cooler 301 dan 302 (CL-301 dan CL-302), lalu disimpan di tangki penyimpanan produk (ST-301 dan ST-302)

