

## BAB II

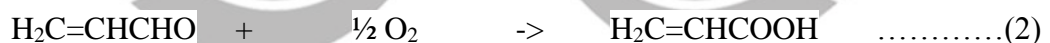
### STUDI KELAYAKAN AWAL

#### 2.1 Seleksi Proses

Pada proses pembuatan asam akrilat dengan bahan baku gliserol dapat dilakukan dengan berbagai rute, yaitu :

##### 2.1.1 *Dehydration-Oxidation*

Pada proses ini, dihasilkan produk samping yaitu akrolein. Akrolein adalah salah satu produk *intermediate* yang penting dalam suatu industri kimia dan agrikultur. Akrolein dapat digunakan dalam memproduksi DL-methionine, glutaraldehyde, 1,2,6-hexanetriol, quinolone, pentaerythritol, cycloaliphatic epoxy resin, dan bahan kimia pada pengolahan air, dan *crude* akrolein digunakan dalam produksi asam akrilat. Pembentukan asam akrilat (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) dari gliserol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) terjadi dalam 2 tahap. Pertama, tahap dehidrasi gliserol menjadi akrolein dan kedua tahap oksidasi akrolein menjadi asam akrilat. Pada proses ini, bahan baku berupa gliserol didehidrasi menjadi akrolein terlebih dahulu dan akan menghasilkan beberapa produk samping seperti asetaldehid, aseton, propanaldehid, hidroksipropan, dan fenol. Reaksi yang terjadi adalah :



Reaksi pembentukan asam akrilat dari gliserol dapat terjadi pada fase gas dan cair, namun pada fase gas cenderung lebih banyak digunakan karena *yield* yang didapatkan lebih tinggi dan dapat menggunakan berbagai macam teknologi proses, seperti *fixed bed process*, *fluidized bed process* atau *circulating fluidized bed process*. Pada *fixed bed process*, *fluidized bed process* regenerasi katalis terpisah dari reaksi, sedangkan pada *circulating fluidized bed process* katalis tersirkulasi pada 2 reaktor (Rosas *et al.*, 2019).

Reaksi dehidrasi gliserol menjadi akrolein dengan katalis heterogen merupakan proses katalisis yang efektif karena sifat kestabilan katalis padat yang digunakan. Beberapa jenis katalis yang dapat digunakan, yaitu asam heteropoli, zeolit, *metal oxide*, dan fosfat katalis. Asam heteropoli memiliki situs asam

Brønsted yang kuat sehingga menghasilkan selektivitas akrolein yang lebih tinggi dari jenis katalis lain. Selektivitas akrolein tertinggi sebesar 98% didapatkan dengan bantuan katalis  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  pada suhu  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$  dengan waktu kontak selama 1 jam. Namun, katalis asam heteropoli dapat lebih cepat terdeaktivasi karena sifat asamnya yang sangat kuat sehingga akan sulit untuk di regenerasi karena memiliki struktur katalis yang cepat terdekomposisi. Jenis katalis lain yang dapat digunakan dalam dehidrasi gliserol menjadi akrolein dengan biaya produksi yang murah adalah *metal oxide* dan fosfat.  $\text{FePO}_4$  merupakan katalis padat dengan tingkat keasaman yang rendah namun cukup efektif dalam mengkonversi akrolein dengan selektivitas 92% pada suhu  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  dengan waktu kontak selama 5 jam.

Proses oksidasi akrolein menjadi asam akrilat dengan selektivitas asam akrilat yang dapat dicapai sebesar 90% dengan menggunakan katalis berbasis MoVO. Beberapa jenis sistem katalis yang efektif dalam proses oksidasi menjadi asam akrilat, yaitu katalis vanadium-molibdenum, oksida kobalt-molibdenum, dan vanadium-antimon. Hal ini menunjukkan bahwa katalis yang digunakan harus mengandung dua unsur, yang pertama adalah keberadaan ion dengan sifat amfoter seperti  $\text{V}^{4+}$  dan  $\text{Mo}^{4+}$ , dan ion tipe  $\text{Mo}^{6+}$  untuk berinteraksi dengan akrolein (Sun, Daolai *et al.*, 2017).

### 2.1.2 *Deoxydehydration-Oxidation*

Proses produksi asam akrilat dengan bahan baku gliserol dapat dilakukan dengan rute deoksidehidrasi gliserol menjadi allyl alkohol, kemudian dilanjutkan dengan proses oksidasi allyl alkohol menjadi asam akrilat. Allyl alkohol adalah salah satu senyawa kimia yang dapat di produksi dari gliserol dan bermanfaat dalam produksi resin, cat, *coating* atau pelapis, agen kopleng silan, dan agen pengikat silang polimer. Allyl alkohol dapat digunakan untuk pembuatan glikidol, alil ester, 1,4-butanadiol, dan epiklorohidrin.

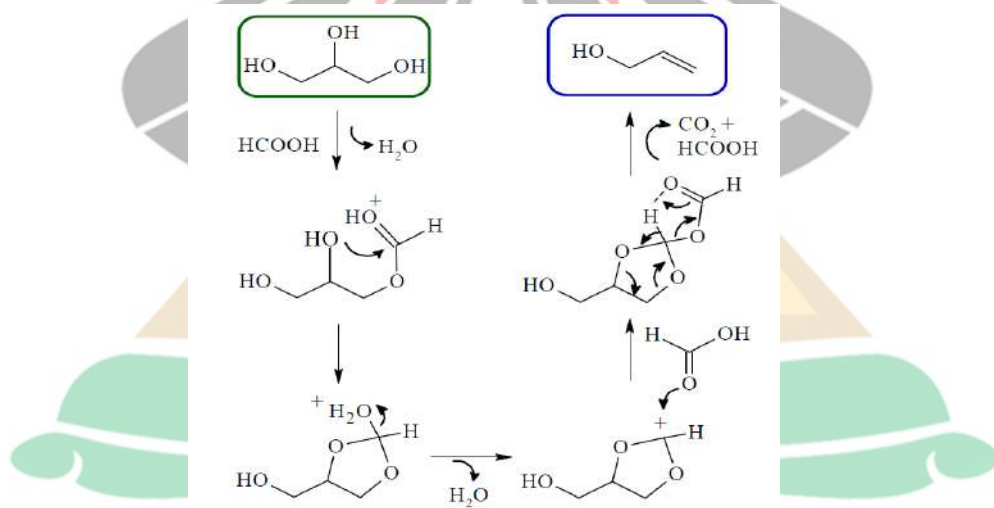
Deoksidehidrasi gliserol menjadi allyl alkohol dilakukan dengan reaksi transfer hidrogen dengan menggunakan asam atau alkohol sebagai pendonor hidrogen. Penggunaan alkohol sebagai donor hidrogen akan menyebabkan proses pemisahan yang kompleks dan dapat meningkatkan biaya produksi. Mekanisme proses deoksidehidrasi gliserol menjadi allyl alkohol dibagi menjadi 3 kondisi

reaksi seperti pada tabel 2.1

Tabel 2.1. Deoksidehidrasi Gliserol Menjadi Allyl Alkohol dalam Beberapa Kondisi

Katalis	H donor	Kondisi Reaksi	Yield
Asam Format	Asam Format	Fasa cair dengan kondisi reflux atau <i>batch</i> pada suhu 235 – 240 °C	89 – 99 %
Re-Based Katalis	Alkohol	Fasa cair dengan kondisi <i>batch</i> pada suhu 140 – 170 °C	90 – 91 %
FeO <sub>x</sub> -Based Katalis	Gliserol	Fasa uap dengan kondisi <i>fixed batch continuous reaction</i> pada suhu 320 – 350 °C	13 – 27 %

Proses pertama dapat mengkonversi gliserol menjadi allyl alkohol tanpa terbentuknya produk samping, dimana asam format akan terkonversi menjadi CO<sub>2</sub>. Proses ini sangat bergantung pada jumlah asam format yang digunakan selama reaksi berlangsung karena semakin banyak jumlah asam format akan menghasilkan *yield* allyl alkohol yang tinggi.

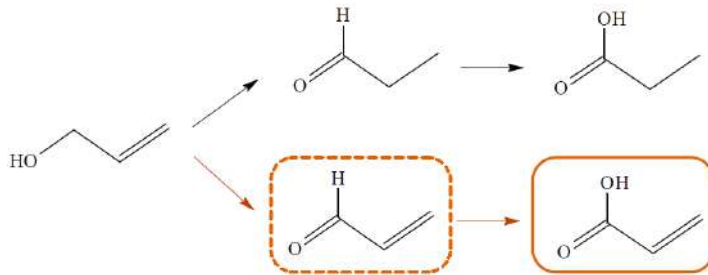


Gambar 2.1 Mekanisme Reaksi Deoksidehidrasi Gliserol menjadi Allyl Alkohol dengan Media Asam Format

Pada proses kedua, katalis yang digunakan biasanya mengandung unsur Re seperti ReO<sub>3</sub> dan metiloxorhenium yang dapat dilakukan pada suhu yang rendah.



Proses ini menghasilkan *yield* tertinggi dengan bantuan alkohol 2,4-Dimethyl-3-Pentanol. Alkohol yang digunakan umumnya diubah menjadi keton yang sesuai pada larutan reaksi. Sedangkan untuk proses ketiga, Reaksi dilakukan dalam aliran N<sub>2</sub>, dan gliserol sendiri digunakan sebagai pendonor hidrogen.



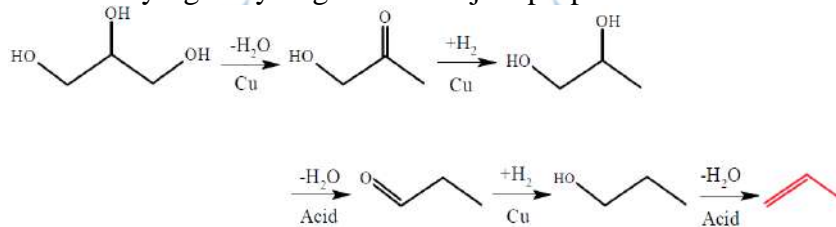
Gambar 2.2 Reaksi Oksidasi Allyl Alkohol menjadi Asam Akrilat dengan katalis Mo-VO

Proses oksidasi allyl alkohol menjadi asam akrilat dimulai dengan mengubah allyl alkohol menjadi akrolein dan propanal pada suhu rendah 250 °C, dan selanjutnya diubah menjadi asam akrilat dan asam propionat pada suhu tinggi seperti 350 °C dan dapat menghasilkan 72 dan 73% *yield* asam akrilat dengan ortorombik dan katalis Mo-VO trigonal. Namun, propanal dan asam propionat juga diproduksi oleh oksidasi allyl alkohol sehingga dapat menurunkan selektivitas asam akrilat. Pada proses ini, baik dalam fase uap maupun cair, reaksi katalisis yang efektif untuk oksidasi akrolein menjadi asam akrilat juga efektif untuk proses oksidasi allyl alkohol menjadi asam akrilat, namun pembentukan asam akrilat dari allyl alkohol menjadi lebih sulit (Sun, Daolai *et al.*, 2017).

### 2.1.3 Deoxydehydration-Oxidation

Sebagian besar industri produksi asam akrilat, masih menggunakan propilen sebagai bahan baku yang merupakan salah satu bahan kimia terpenting dalam industri petrokimia. Bahan baku yang murah dan proses yang mudah menjadikan beberapa industry masih menggunakan propilen sebagai bahan baku dalam pembuatan asam akrilat. namun, semakin menipisnya sumber daya fosil, menjadikan produksi propilen dilakukan dengan berbagai cara seperti dari gliserol yang memiliki potensi sebagai bahan baku terbarukan. Pada proses ini, konversi asam akrilat dari gliserol melibatkan reaksi samping membentuk propilen.

Hydrogenolisis gliserol adalah metode yang efektif untuk memproduksi propilen. Gambar 2.3 menunjukkan rute pembentukan propilen dalam proses katalis bertumpuk, yang membutuhkan proses hidrogenasi dan dehidrasi multi-langkah dalam hydrogenolisis gliserol menjadi propilen.



Gambar 2.3 Reaksi Hidrogenolisis Gliserol menjadi Propilen

Proses pembentukan gliserol menjadi propilen membutuhkan proses dehidrasi dalam beberapa tahap dan diperlukan proses hidrogenasi dalam hydrogenolisis gliserol menjadi propilena, sehingga dalam proses awal untuk mengkonversi propilen dari gliserol sudah cukup rumit. Pada proses dengan tekanan H<sub>2</sub> yang tinggi dapat meningkatkan jumlah konversi gliserol, namun selektivitas propilen menjadi kecil yang disebabkan oleh adanya hidrogenasi berlebih dari propilena menjadi propana. Walaupun demikian, propilen merupakan senyawa kimia yang memiliki pemanfaatan lebih luas dalam beberapa industri kimia dibandingkan dengan akrolein.

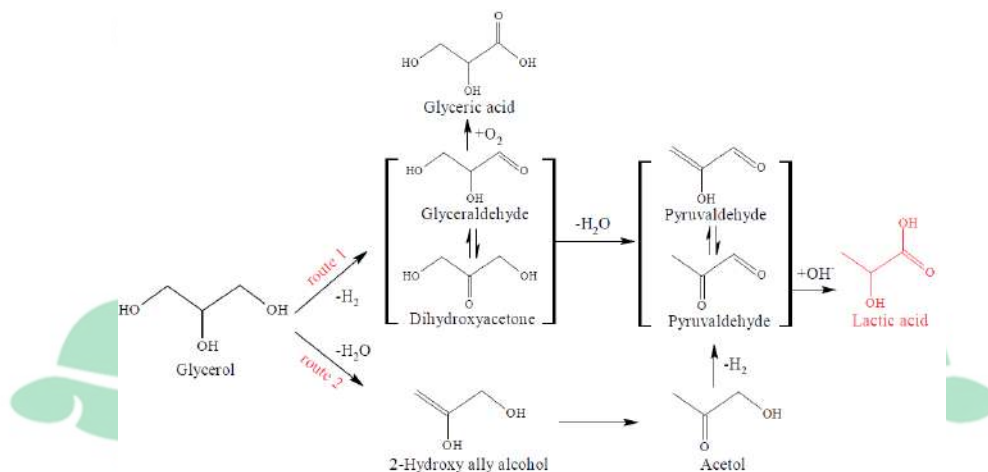
Umumnya, asam akrilat dibuat dari propilena melalui proses dua langkah dengan akrolein sebagai produk sampingnya. Asam akrilat juga dapat diperoleh dalam satu langkah oksidasi propilen, di mana propilen akan bereaksi dengan O<sub>2</sub> hingga 10 bar pada suhu 200-500 °C melalui katalis multikomponen yang terdiri dari Mo dan Te, dan akrolein dibentuk bersama dengan asam akrilat. Oksidasi propilen menjadi akrolein dilakukan dalam reaktor *shell and tube* dan menghasilkan *yield* akrolein sebesar 90%, namun proses ini dapat menyebabkan terjadinya *heat loss* dari reaksi eksotermik, di bawah tekanan atmosfer dengan waktu kontak 1-3 detik. Sehingga, perlu dipertimbangkan kembali untuk digunakan dalam proses konversi gliserol menjadi asam akrilat karena proses katalitiknya tidak dapat diperbarui menjadi proses yang lebih efektif.

(Sun, Daolai *et al.*, 2017).

### 2.1.4 Oxidation-Dehydration

Pembuatan asam akrilat dari gliserol dapat dilalui dengan menggunakan reaksi samping pembentukan asam laktat. Asam laktat adalah senyawa kimia yang banyak digunakan pada industri makanan. Asam laktat dapat di produksi dengan proses sintesis kimia atau fermentasi dengan beberapa jenis karbohidrat, seperti glukosa, maltosa, laktosa, dan sukrosa. Melalui proses biologis, asam laktat dapat di produksi dari gliserol.

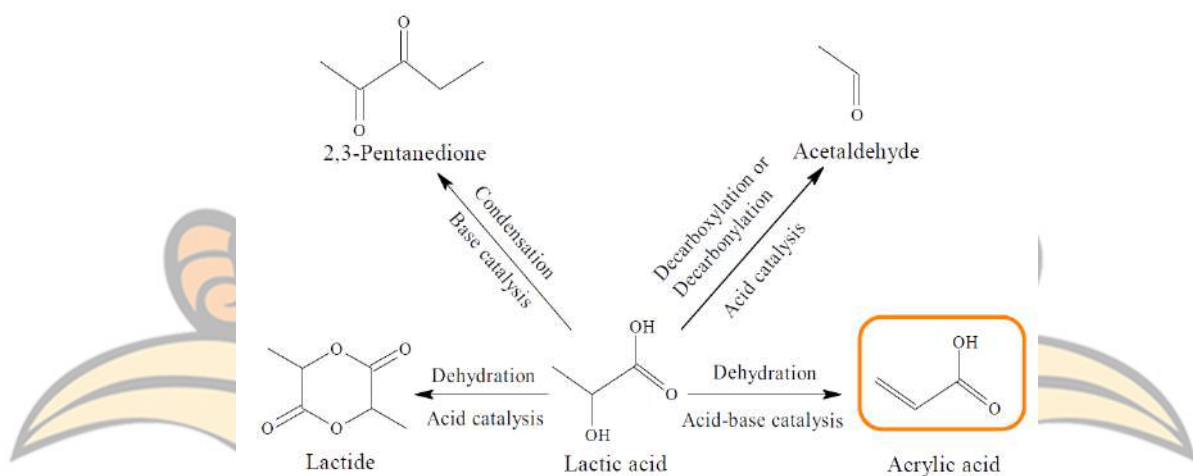
Oksidasi gliserol menjadi asam laktat dapat dilakukan pada larutan alkali atau basa, dimana akan menghasilkan produk samping berupa *pyruvaldehyde*. Pada media basa, asam laktat diproduksi dalam bentuk garam laktat, dan diperlukan perlakuan asam untuk mengisolasi asam laktat. Secara umum, larutan alkali yaitu NaOH dengan konsentrasi tinggi digunakan untuk proses alkalin hidrotermal pada suhu tinggi diatas 300 °C. Proses alkalin hidrotermal dapat menghasilkan *yield* asam laktat yang tinggi, namun dapat merusak lingkungan karna sifat basa nya. Pada beberapa penelitian, selektivitas asam laktat dapat dicapai lebih dari 90% pada suhu yang rendah dibawah 150 °C dalam media alkalin. Namun, perlu diperhatikan penggunaan katalis homogen akan menyebabkan proses pemisahan yang rumit sehingga proses selanjutnya akan terbatas.



Gambar 2.4 Reaksi Oksidasi Gliserol menjadi Asam Laktat

Situs asam Lewis digunakan untuk pembentukan dihydroxyacetone yang dapat didehidrasi menjadi pyruvaldehyde dengan mudah, dan pyruvaldehyde dapat diubah menjadi asam laktat lebih cepat oleh situs asam Lewis dibandingkan

dengan situs asam Brønsted. Oksidasi gliserol menjadi asam laktat membutuhkan katalis dengan kemampuan untuk mengkatalisis dehidrogenasi gliserol menjadi gliseraldehida dan dihidroksiaseton dan mengubah produk samping ini menjadi asam laktat. Pembentukan asam akrilat dari laktat membutuhkan katalis asam basa, sedangkan baik situs asam atau basa dengan menggunakan katalis asam basa dapat membentuk produk samping seperti reaksi yang telah dijelaskan sebelumnya, sehingga produksi asam akrilat menjadi sulit. proses ini terbilang rumit untuk dapat mengkonversi gliserol menjadi asam akrilat dengan produk samping asam laktat



t.

Gambar 2.5 Proses Konversi Asam Laktat menjadi Asam Akrilat dengan menggunakan katalis asam, katalis basa, dan katalis asam-basa

*Yield* asam akrilat tertinggi sebesar 78% didapatkan dengan menggunakan katalis kalsium fosfat atau kalsium fosfat dengan bantuan NaOH. Hal ini dapat disimpulkan bahwa keseimbangan antara sisi aktif asam dan sisi aktif basa sangat diperlukan dalam pembentukan asam akrilat dari asam laktat. Situs asam-basa lemah atau situs basa dan *medium acidic* lebih efektif dalam pembentukan asam akrilat. Asam Lewis berperan penting dalam proses produksi katalitik asam akrilat dari asam laktat, sedangkan situs basa berperan untuk deaktivasi katalis.

(Sun, Daolai *et al.*, 2017).

### 2.1.5 Fermentation Route

Proses ini melibatkan proses biologis dimana produk samping yang dihasilkan yaitu *hydroxypropionic acid* (3HP). Pada pengembangannya, proses ini dibagi



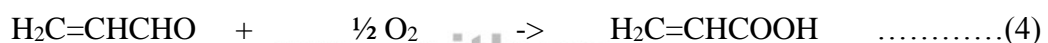
menjadi 3 tahap. Pada tahap pertama, gliserol diubah menjadi campuran asam 3-hidroksipropionat dan 1,3-propanediol dengan jumlah 1:1 menggunakan bantuan mikroba *Lactobacillus reuteri* sebagai biokatalis dalam keadaan anaerobik. Selanjutnya, campuran tersebut dioksidasi menjadi asam 3-hidroksipropionat secara aerobik menggunakan mikroba *Gluconobacter oxydans*. Setelah itu, larutan yang dihasilkan diumpankan ke reaktor *fixed bed down-flow*, untuk di dehidrasi menjadi asam akrilat dengan katalis  $\text{TiO}_2$  pada suhu  $230^\circ\text{C}$ . Jumlah keseluruhan *yield* asam akrilat yang didapatkan melalui 3 tahap proses tersebut dapat mencapai 95%.

Namun, proses ini masih dalam tahap pengembangan dan belum pernah digunakan secara komersial dalam skala industri, sehingga proses oksidasi katalisis gliserol menjadi asam 3-hidroksipropionat akan menjadi tantangan besar. Penggunaan mikroba dalam proses fermentasinya, membuat proses produksi dalam skala besar masih terbilang sulit. Reaksi fermentasi yang diperlukan juga terjadi lebih dari 2 tahap sehingga investasinya akan sangat besar dibanding proses yang lain (Sun, Daolai *et al.*, 2017).

## 2.2 Deskripsi Proses

Dari beberapa proses yang telah dijabarkan, perlu dipertimbangkan kelayakan pemilihan proses yang akan digunakan agar pabrik yang dirancang memiliki nilai ekonomi yang tinggi. Pemilihan suatu proses harus berdasarkan beberapa pertimbangan penting, seperti alur proses yang sederhana, produk samping yang bermanfaat, peralatan yang digunakan sederhana, kondisi operasi (suhu dan tekanan) yang tidak terlalu tinggi, serta bahan baku yang murah dan mudah untuk didapatkan. Oleh karena itu, dipilih proses *dehydration-oxidation* dengan reaksi samping membentuk akrolein.

Pembentukan asam akrilat ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ) dari gliserol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) terjadi dalam 2 tahap. Pertama, tahap dehidrasi gliserol menjadi akrolein dan kedua tahap oksidasi akrolein menjadi asam akrilat. Reaksi yang terjadi adalah :



Proses ini berlangsung dalam 2 reaktor. Pada reaktor 1 terjadi proses dehidrasi



gliserol menjadi akrolein. Reaktor yang digunakan adalah reaktor *fixed bed multitube* yang bersifat endotermis. Reaktor 1 dioperasikan pada suhu 300°C dengan tekanan 1 atm. Akrolein yang dihasilkan dari reactor 1 kemudian diproses ke dalam reaktor 2 untuk oksidasi akrolein menjadi asam akrilat. Pada tahap oksidasi akrolein, katalis yang digunakan ialah *molibdenum-vanadium oxide* yang mengandung *molibdenum* dan *vanadium* sebagai komponen utama yang sangat cocok. Suhu yang digunakan pada reaktor ini adalah 200-400°C.

## 2.3 Spesifikasi Bahan Baku dan Produk

### 2.3.1 Gliserol

Pada perancangan pabrik asam akrilat, gliserol merupakan bahan baku utama yang digunakan untuk memproduksi asam akrilat. Gliserol merupakan senyawa yang tidak berwarna, tidak berbau dan merupakan cairan kental yang memiliki rasa manis (Pagliaro dan Rossi, 2008). Sifatnya yang sangat berkurang, membuat gliserol menjadi bahan baku yang baik untuk diproduksi bahan kimia dan produk bernilai tambah (vivek et al, 2017).

Gliserol terdapat dalam bentuk campuran lemak hewan atau minyak tumbuhan. Gliserol jarang ditemukan dalam bentuk lemak bebas, tetapi biasanya terdapat sebagai trigliserida yang tercampur dengan bermacam-macam asam lemak, misalnya asam stearat, asam palmitat, asam laurat serta sebagainya lemak. Gliserol banyak digunakan sebagai bahan kimia komoditas di berbagai industri sintesis, makanan dan farmasi kimia.

Gliserol yang dihasilkan dari PT. Sumi Asih Oleochemical Industry memiliki spesifikasi gliserol 99.5% BP USP. Untuk mengetahui sistem dan kondisi operasi perlu diketahui sifat fisik dan kimia dari bahan tersebut. Pada Tabel 2.2 menjelaskan *Physical and Chemical Properties* dari gliserol.

Tabel 2.2. Spesifikasi Gliserol

No	Spesifikasi	Nilai
1.	Rumus Molekul	$C_3H_8O_3$
2.	Fase	Cair
3.	Warna	Bening
4.	Bau	Ringan
5.	Berat molekul	92,09 g/mol
6.	Kemurnian	99,5 % wt
7.	Impurities	0,02 % wt $H_2O$
8.	Kelarutan dalam air (25°C)	Larut
9.	Distributor bahan baku	PT. Sumi Asih Oleochemical
10.	Harga	Rp. 5.914,16 /kg

Sumber : MSDS gliserol Sciencelab.com

### 2.3.2 Oksigen

Dalam proses dehidrasi gliserol menjadi asam akrilat, dibutuhkan oksigen molekular untuk mengoptimalkan hasil produksi asam akrilat yang dihasilkan. Berdasarkan hal tersebut, yang digunakan antara lain  $N_2$  dan  $O_2$ . Untuk mengetahui sistem dan kondisi operasi pada perancangan pabrik tersebut, perlu diketahui beberapa sifat fisik dan kimia suatu bahan, salah satunya bahan yang berhubungan dengan *chemical*.

Tabel 2.3. Spesifikasi  $O_2$ .

No	Spesifikasi	Nilai
1.	Rumus Molekul	$O_2$
2.	Fase	Gas
3.	Berat molekul	18 g/mol
4.	Titik didih	100°C
5.	Distributor	Udara sekitar
6.	Harga	-

Sumber : MSDS  $O_2$  ScienceLab.Com

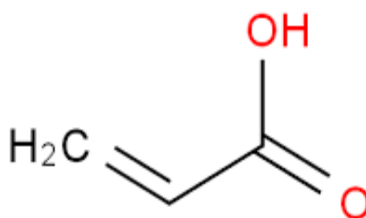
Tabel 2.4. Spesifikasi N<sub>2</sub>

No	Spesifikasi	Nilai
1.	Rumus Molekul	N <sub>2</sub>
2.	Fase	Gas
3.	Berat molekul	28,02 g/mol
4.	Titik didih	-196°C
5.	Distributor	Udara sekitar
6.	Harga	-

Sumber : MSDS N<sub>2</sub> Airgas.Com

### 2.3.3 Asam Akrilat

Asam akrilat merupakan produk yang dihasilkan dari proses produksi pada perancangan pabrik ini. Untuk proses pengolahan asam akrilat biasanya menggunakan dua reaksi yaitu dehidrasi dan oksidasi. Dimana dari hasil dehidrasi didapatkan senyawa akrolein yang kemudian dioksidasi untuk menghasilkan produk asam akrilat.



Gambar 2.6 Struktur Molekul Asam Akrilat

Pada produk utama yang dihasilkan dari proses produksi pada perancangan pabrik ini, spesifikasi dari asam akrilat dapat dilihat pada tabel 2.5

Tabel 2.5. Spesifikasi Asam Akrilat

No	Spesifikasi	Nilai
1.	Rumus Molekul	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
2.	Fase	Cair
3.	Warna	Bening
4.	Bau	Menyengat
5.	Berat molekul	72,06 g/mol

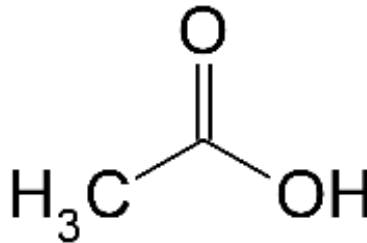
Tabel 2.6. Spesifikasi Asam Akrilat (Lanjutan)

6.	Kemurnian	99 % wt
7.	Kelarutan dalam air (25°C)	Larut
8.	Harga	Rp. 32.971.417,7 /ton

Sumber : MSDS Asam Akrilat Lobachemie.com

#### 2.3.4 Asam Asetat

Asam asetat merupakan produk samping yang dihasilkan dari proses produksi pada perancangan pabrik ini. Adapun bentuk struktur molekul asam asetat dapat dilihat pada Gambar 2.7



Gambar 2.7 Struktur Molekul Asam Asetat

Spesifikasi dari asam asetat yang merupakan produk samping dapat dilihat pada tabel 2.7

Tabel 2.7. Spesifikasi Asam Asetat

No	Spesifikasi	Nilai
1.	Rumus Molekul	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$
2.	Fase	Cair
3.	Warna	Berwarna
4.	Bau	Menyengat
5.	Berat molekul	60,05 g/mol
6.	Kemurnian	94 % wt
7.	Kelarutan dalam air (25°C)	Larut
8.	Harga	Rp. 8.131.964,5 /ton

Sumber : MSDS Asam Asetat