

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan industri di Indonesia, khususnya industri kimia terus meningkat secara terintegrasi, baik industri yang menghasilkan produk jadi maupun produk antara. Pendirian pabrik kimia ini sangat penting karena dapat mengurangi ketergantungan kita terhadap luar negeri yang pada akhirnya dapat mengurangi pengeluaran devisa negara untuk mengimpor bahan tersebut.

Meskipun bahan baku bagi industri hilir sebagian telah dipenuhi di dalam negeri, namun secara keseluruhan masih ada bahan baku industri hilir yang harus diimpor dari luar negeri. Oleh karena itu, agar swasembada dalam bidang industri dapat tercapai, maka perlu dibangun industri antara yang dapat menyediakan bahan baku bagi industri hilir di Indonesia.

Memasuki era perdagangan bebas AFTA (Asean Free Trade Area) 2003, industri-industri dituntut untuk terus berkembang dan meningkatkan kualitas produknya agar dapat tetap bertahan dan mampu bersaing. Sepanjang tahun 2002 pemanfaatan kapasitas produksi industri hilir mulai ditingkatkan, sehingga tidak mengherankan apabila pada tahun 2002 lalu terdapat beberapa produk yang produksinya mulai meningkat dan salah satunya adalah phthalic anhydride.

Phthalic anhydride adalah senyawa organik sintetis, yang merupakan produk intermediate sebagai bahan baku pembuatan DOP (dioctyl phthalate) yang

lazim digunakan sebagai zat pelunak / plasticizer yang dipakai pada proses pembuatan PVC, kulit sintetis dan lain sebagainya. Selain itu phthalic anhydride juga digunakan dalam pembuatan UPR (unsaturated polyester resin), alkyd resin, bahan pewarna tertentu serta digunakan sebagai bahan campuran dalam pembuatan herbisida, polyester polyol, diallyl phthalates dan isotonic anhydride.

Selama ini produk plasticizer selain dipasarkan di dalam negeri juga diekspor ke mancanegara. Sejak tahun 1996 sampai tahun 1999 ekspor plasticizer Indonesia mengalami penurunan akibat krisis ekonomi yang berkepanjangan. Tetapi pada tahun 2000 lalu ekspor plasticizer mengalami lonjakan yang sangat tinggi yaitu mencapai sekitar 50 kali lipat dibandingkan tahun 1999. Selengkapnya perkembangan ekspor plasticizer Indonesia seperti yang terlihat pada tabel 1.1 (CIC, 1 Juli 2001) :

Tabel 1.1

Perkembangan Ekspor Plasticizer Indonesia

Tahun	Volume (kg)	Nilai (USD)
1996	7.126.334	7.162.714
1997	3.595.797	3.147.459
1998	2.405.750	1.841.960
1999	1.764.948	759.769
2000	66.051.782	40.541.088

Sumber : BPS, diolah Indochemical

Lonjakan ekspor plasticizer tersebut diantaranya disebabkan oleh melonjaknya ekspor DOP dari sebesar 1.700 ton pada tahun 1999 menjadi 63.793 ton pada tahun 2000 (CIC, 1 Juli 2001). Hal ini menunjukkan peningkatan produksi phthalic anhydride sebagai bahan baku DOP. Mengingat hingga saat ini phthalic anhydride hanya diproduksi oleh PT Petrowidada Gresik, maka diperlukan pendirian pabrik baru untuk menambah jumlah produksi seiring dengan mulai meningkatnya industri pengonsumsi phthalic anhydride.

1.2 Kapasitas Produksi

Besarnya kapasitas produksi pabrik phthalic anhydride ini ditentukan berdasarkan pertimbangan-pertimbangan sebagai berikut :

- Prospek pasar dan kebutuhan dalam negeri

Permintaan terhadap phthalic anhydride diperkirakan akan terus meningkat sehubungan dengan perkembangan sektor industri-industri konsumennya seperti industri DOP, alkyd resin, polyester resin, dan lain-lain. Industri DOP sebagai konsumen phthalic anhydride terbesar dibanding industri lainnya, saat ini telah berkembang dengan terbukanya pasar DOP atmu hasil produksi Indonesia sehingga selain untuk konsumsi sendiri, DOP juga diekspor.

Perkembangan konsumsi phthalic anhydride di Indonesia dapat dilihat pada tabel berikut ini :

1.3. Tinjauan Pustaka

1.3.1. Macam-macam Proses

Phthalic Anhydride pertama kali dibuat oleh Laurent pada tahun 1836 dengan cara mengoksidasi 1,2,3,4 tetrachloro naphthalene dengan asam sitrat. Perkembangan selanjutnya adalah mengoksidasi sejumlah kecil ortho tersubstitusi pada fase cair dengan menggunakan zat pengoksidasi yang mahal seperti asam sitrat atau chromat. Pada akhir abad 19 pembuatan phthalic anhydride dipatenkan oleh BASF di Jerman. Berbagai perbaikan proses, termasuk dengan menggunakan asam sulfat terus dikembangkan berikut berbagai senyawa pengoksidasi dan berbagai katalis juga ikut diujicobakan. Pada tahun 1917 baik di Amerika Serikat maupun Jerman proses oksidasi katalitik mulai dikembangkan.

Sampai saat ini ada 5 jenis proses pembuatan phthalic anhydride yang digunakan, antara lain :

1. Oksidasi o-xylene fase cair

Proses ini dikembangkan secara komersial oleh Rhone-Progil di Perancis dengan kapasitas 23.000 ton/tahun. Phthalic anhydride yang dihasilkan dari pabrik ini digunakan sebagai bahan baku terephthalic acid.

↓ Keuntungan proses ini :

- Suhu operasi rendah sekaitar 150-240 °C dengan katalis kombinasi Co-Mn-Br.
- Yield yang dihasilkan tinggi, mancapai 88 %
- Konversi 85-90%

↳ Kerugian proses ini :

- Katalis mudah terdeaktivasi
- Perlu alat yang dinamakan dehydrator yang harganya mahal sehingga pengoperasiannya perlu biaya tinggi.

2. Oksidasi naphthalene pada reactor fluidized bed

Proses ini dikenal dengan proses Sherwin-Williams yang telah dikembangkan oleh 3 pabrik di Inggris dan Amerika Serikat.

↳ Keuntungan proses ini :

- Katalis yang digunakan yaitu V_2O_5 mempunyai umur panjang.
- Suhu operasinya tidak terlalu tinggi sekitar 340-385 °C

↳ Kerugian proses ini :

- Terjadinya kehilangan katalis
- Sulit pengoperasian dan pengendalian suhunya karena reaksi yang terjadi sangat eksotermis
- Walaupun konversi naphthalene tinggi namun yieldnya rendah

Karena kerugian tersebut maka sejak tahun 1962 proses ini mulai ditinggalkan.

3. Oksidasi fase uap suhu tinggi

Proses ini dikenal dengan sebutan proses Monsanto. Sebagai bahan baku digunakan o-xylene, naphthalene atau keduanya.

↓ Keuntungan proses ini :

- Dihasilkan produk samping berupa maleic anhydride yang jika direcovery akan mempunyai harga jual tinggi.

↓ Kerugiannya proses ini :

- Suhu operasinya tinggi, sekitar 400-475 °C
- Yieldnya rendah hanya sekitar 62-72 %
- Konversi hanya 65%

4. Proses Von Heyden

Pada proses ini phthalic anhydride dibuat melalui oksidasi fase uap katalitik dari o-xylene, naphthalene atau campuran keduanya dengan menggunakan reaktor fixed bed multitube. Proses ini dikembangkan secara komersial oleh Lurgi Öl Gas Chemie GmbH di Frankfurt dengan kapasitas produksi 20.000 – 75.000 ton/th dan kapasitas maksimal 140.000 ton/th.

↓ Keuntungan proses ini :

- Energi yang diperlukan dalam proses ini cukup rendah dengan suhu operasi sekitar 340-360 °C pada tekanan atmosferik.
- Digunakan katalis V_2O_5 yang berumur panjang
- Off-gas minimal karena perbandingan bahan bakunya yaitu o-xylene / naphthalen dan udara, yang digunakan cukup besar.
- Yield yang didapatkan tinggi, yaitu 110-112 kg phthalic anhydride dari 100 kg oxylene murni atau 97-99 kg phthalic anhydride dari 100 kg naphthalene.

- Konversi proses ini adalah 98-99,8%

(Hydrocarbon Processing, Maret 2001)

↓ Kerugian proses ini :

- Karena digunakan o-xylene atau naphthalene dan udara sebagai bahan baku maka harus sangat hati-hati dalam mengatur perbandingan reaktannya sebab dapat mengakibatkan kebakaran dan ledakan.

5. Proses VGR (*Vent Gas Recycle*)

Dalam proses ini digunakan o-xylene dan carrier gas (campuran udara dan gas recycle) sebanyak 85 g o-xylene/m³ dengan konsentrasi oksigen yang rendah, yaitu 10 % volume sehingga diperlukan katalis yang dapat bekerja pada konsentrasi oksigen yang rendah. Proses VGR telah dikembangkan secara komersial oleh Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd. di Jepang dengan kapasitas produksi 40.000 ton/th.

↓ Keuntungan proses ini :

- Dihasilkan yield yang cukup tinggi, yaitu 114-116 % berat dari 100 % berat o-xylene murni
- Operasinya aman, karena kemungkinan gas reaksi terbakar kecil, selain itu phthalic anhydride dapat dilelehkan tanpa pre-blowing gas inert

- Hemat energi, karena energi yang diperlukan untuk kompresi gas dapat dikurangi dan steam tekanan tinggi direcovery
- Konversi yang mencapai 99%

(Hydrocarbon Processing Magazine, Oktober 1983)

↓ Kerugian proses ini :

- Kurang efisien apabila diterapkan pada pabrik phthalic anhydride berkapasitas rendah karena off-gas yang dihasilkan juga rendah.

Berdasarkan 5 metode yang telah dijelaskan diatas, maka diputuskan untuk menggunakan metode Von Heyden untuk Pra Rancangan Pabrik Phthalic Anhydride dikarenakan dengan metode ini kita akan mendapatkan konversi yang tinggi dengan resiko yang kecil, serta sangat ekonomis.

1.3.2. Kegunaan Produk

Phthalic anhydride adalah salah satu bahan intermediate untuk industri plastik, dan sebagian besar digunakan sebagai bahan baku pembuatan dioctyl phthalate (DOP), yaitu salah satu jenis plasticizer yang paling banyak digunakan. Plasticizer adalah senyawa organik yang ditambahkan pada plastik untuk mempermudah dalam pembentukannya, memperbaiki sifat-sifat plastik dan untuk menambah sifat-sifat yang tidak terdapat pada resin. Adanya plasticizer akan mengurangi viskositas, mempermudah dalam pembuatan dan pencetakan serta menjadikan produk lebih fleksibel (Shreve, 1977).

Industri yang menggunakan plasticizer dan jumlah konsumsinya dapat dilihat pada tabel 1.3 :

Tabel 1.3

Konsumsi Total Plasticizer menurut Industri Pemakai (ton)

Industri	Tahun						
	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002*)
Kulit imitasi	21.582	21.829	11.273	11.511	13.265	14.366	15.802
PVC sheet	3.238	3.271	1.974	2.190	2.413	2.710	2.986
Kabel	10.207	10.523	5.842	6.222	6.763	7.189	7.513
Pipa PVC	17.595	18.001	14.350	14.500	16.000	16.800	17.889
Alas kaki	3.354	2.932	714	1.786	2.000	2.100	2.194
Lain-lain	6.409	9.057	2.095	3.917	4.283	9.097	11.103
Total	62.384	65.613	36.249	40.126	44.725	52.262	57.488

*) Angka perkiraan

Diolah oleh Indochemical (CIC, 16 Desember 2002)

Selain untuk plasticizer, phthalic anhydride juga digunakan dalam pembuatan unsaturated polyester resin (UPR), alkyd resin, bahan pewarna tertentu serta bahan campuran dalam produk-produk kimia tertentu seperti herbisida, polyester polyol, diallyl phthalate dan isotonic anhydride (CIC, 1 Januari 2003).

Polyester resin digunakan untuk memperkuat bahan-bahan dari plastik, untuk komponen otomotif, peralatan listrik, lapisan pelindung pipa, dll. Alkyd resin adalah salah satu resin sintetik yang digunakan untuk pelapis organik dan sebagian besar dipakai pada industri cat (Kirk & Othmer, 1978).

1.3.3. Sifat Fisis & Kimia

A. Bahan baku

1. O-xylène

Rumus molekul : $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$

BM (g/mol) : 106,16

Wujud (25 °C) : cair

Warna : jernih / tidak berwarna

Viskositas (cp) : - 1,105 (0 °C)

- 0,876 (16 °C)

- 0,81 (20 °C)

- 0,627 (40 °C)

(Handbook of Chemistry & Physics)

Titik didih (°C) : 144

Titik beku (°C) : -25

Berat jenis (20 °C) : 0,88 g/ml

Kelarutan dalam 100 bagian - air : tidak larut

- alkohol : larut

- eter : larut dalam semua bagian (~)

(Perry, 1984)

2. Udara

Wujud (25 °C) : gas

Kenampakan : tak berwarna

Komposisi (bebas kotoran) - N₂ : 79 % volume
- O₂ : 21 % volume

a. Nitrogen

Sifat fisis :

Rumus molekul : N₂

BM (g/mol) : 28,013

Wujud (25 °C) : gas

Warna : tidak berwarna

(Handbook of Chemistry & Physics)

Titik didih (°K) : 77,4 (1 atm)

: 104,442 (10 atm)

Titik beku (°K) : 63,3

Suhu kritis (°K) : 126

Tekanan kritis (atm) : 33,5

Vol. kritis (cm³/gmol) : 89,5

Berat jenis (g/ml) : 1,149 (25 °C)

(Perry, 1984.)

b. Oksigen

Sifat fisis :

Rumus molekul : O₂

BM (g/mol) : 32

Wujud (25 °C) : gas

Warna	: tidak berwarna (Handbook of Chemistry & Physics)
Titik didih ($^{\circ}\text{K}$)	: 90,2 (1 atm) : 119,5 (10 atm)
Titik beku ($^{\circ}\text{K}$)	: 55,4
Suhu kritis ($^{\circ}\text{K}$)	: 154,6
Tekanan kritis (atm)	: 49,8
Vol. kritis (cm^3/gmol)	: 73,4
Berat jenis (g/ml)	: 1,237 (30 $^{\circ}\text{C}$) (Perry, 1984.)

Sifat kimia :

Oksigen beraksi dengan semua elemen lain pada kondisi tertentu kecuali gas mulia helium, neon, dan argon yang dikenal sebagai reaksi pembakaran. Sebagian besar material harus dipanaskan hingga temperatur tertentu untuk memulai reaksi. Tetapi dengan adanya uap air, reaksi oksigen sering terjadi secara perlahan.

B. Produk Utama

Phthalic anhydride

1. Sifat Fisis :

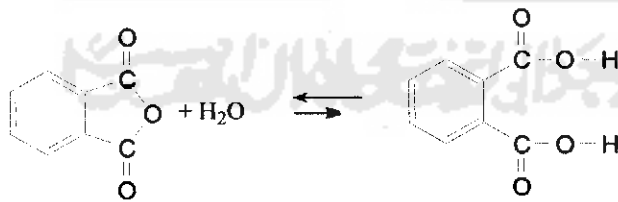
Rumus molekul	: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$
BM (g/mol)	: 148,11
Wujud (30 $^{\circ}\text{C}$)	: cair

Warna	: putih
Titik didih (°C)	: 284,5 (pd tek.atmosfer) 197 (pd 75 mmHg /10 kPa)
Titik leleh (°C)	: 130,8
Titik nyala (°C)	: 152
Suhu kritis (°C)	: 537
Tekanan kritis (atm)	: 47
Berat jenis (g/ml)	: 1,527 (4°C)
Kelarutan dalam air (g/100 g air)	- pd 25 °C : 0,6 - pd 100 °C : 16,5

(Kirk and Othmer, 1978)

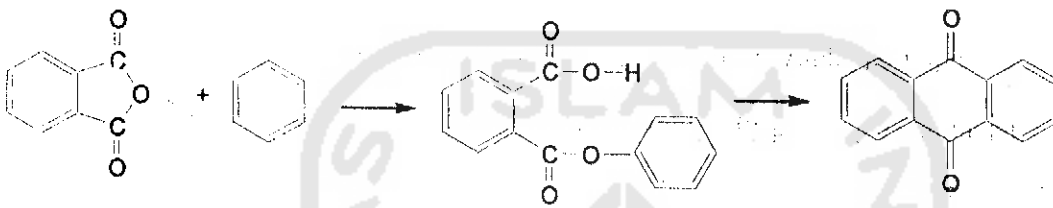
2. Sifat Kimia

- Phthalic anhydride dalam fase cair mengalami reaksi hidrasi dengan air membentuk asam phthalic yang bersifat eksotermis reversibel. Phthalic anhydride juga bereaksi dengan air pada fase padatnya namun berlangsung sangat lambat.



- Bereaksi dengan alkohol membentuk monoester

- Bereaksi dengan benzene dan aluminium chloride pada 75 °C diikuti dengan penambahan asam sulfat pada 150 °C (reaksi Friedel-Crafts) membentuk anthraquinone dengan katalis AlCl_3



(Faith dkk & Mc. Ketta Vol. 33,36)

1.3.4 Tinjauan Proses secara Umum

Reaksi pembuatan phthalic anhydride dari o-xylene dan oksigen adalah reaksi oksidasi. Secara umum pengertian reaksi oksidasi adalah reaksi yang menyebabkan naiknya bilangan oksidasi. Hal tersebut disebabkan oleh adanya perpindahan elektron dari suatu atom atau senyawa sehingga atom atau senyawa tersebut berubah muatannya menjadi semakin positif. Kebalikan reaksi oksidasi adalah reaksi reduksi dimana perubahan muatan adalah semakin negatif yang menyebabkan turunnya bilangan oksidasi. Biasanya reaksi oksidasi suatu atom atau senyawa tidak berlangsung sendirian tetapi diikuti reaksi reduksi dari atom atau senyawa lain.

Pada senyawa organik, pengertian reaksi oksidasi adalah peningkatan bilangan oksidasi atau senyawa karena adanya peningkatan atom-atom

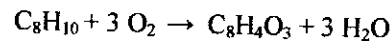
pengoksidasi seperti oksigen, nitrogen, halida atau sulfat pada atom karbon. Reaksi oksidasi senyawa organik biasanya tidak mewakili golongan reaksi yang terpisah melainkan lebih mewakili perubahan yang mungkin mengikuti reaksi lainnya seperti adisi, substitusi maupun eliminasi. Kebalikan dari reaksi oksidasi senyawa organik sering disebut reaksi hidrogenasi, yaitu terikatnya atom hidrogen pada atom karbon.

Penentuan keadaan oksidasi senyawa organik dimulai dengan anggapan mula-mula atom karbon dalam keadaan oksidasi nol. Dengan adanya atom yang lebih elektronegatif dari atom karbon yang membentuk ikatan dengan atom karbon (oksigen, nitrogen, klor, brom, fluor dan sulfur) maka akan meningkatkan keadaan oksidasi atom karbon dari nol menjadi positif.

Apabila yang terjadi adalah kebalikan peristiwa di atas, yaitu jika ada atom yang muatannya lebih elektropositif dari atom karbon, yang terikat pada atom karbon tersebut maka akan menurunkan keadaan oksidasi atom karbon. Hal yang demikian disebut reaksi reduksi senyawa organik. Atom yang lebih elektropositif dari atom karbon misalnya adalah atom hidrogen, oleh karenanya reaksi reduksi senyawa organik sering disebut reaksi hidrogenasi.

Reaksi oksidasi senyawa organik sering diikuti dengan putusya rantai karbon atau pecahnya rantai lingkak untuk membentuk senyawa yang lebih sederhana. Jika senyawa organik dioksidasi secara berkelanjutan pada akhirnya akan terbentuk senyawa-senyawa yang sederhana seperti H_2O , CO_2 dan CO . Reaksi oksidasi hidrokarbon dengan zat pengoksidasi seperti oksigen sampai terbentuk senyawa H_2O , CO_2 atau CO sering disebut reaksi pembakaran.

Jika ditinjau reaksi oksidasi o-xylene pada fasa gas membentuk phthalic anhydride sebagai berikut :



Pada reaksi diatas atom oksigen akan menyerang gugus metil pada o-xylene sehingga akan terbentuk gugus asam karboksilat anhydride.

Dengan adanya atom oksigen yang berikatan dengan atom karbon maka akan meningkatkan keadaan oksidasi atom karbon mengingat atom oksigen lebih elektronegatif daripada atom karbon.

Masalah dasar pada oksidasi aromatik dengan oksigen / udara yaitu diperlukan temperatur reaksi yang relatif tinggi karena senyawanya stabil. Ketika reaksi mulai terjadi, produk intermediate yang terjadi kurang stabil dan reaksi akan berlanjut sampai terbentuk air dan CO₂. Selanjutnya panas reaksi akan bertambah tinggi sehingga kenaikan temperatur menjadi tidak terkontrol.

Masalah ini dapat diatasi dengan cara :

1. menggunakan katalis yang dapat menurunkan suhu reaksi dan menambah selektivitas reaksi
2. operasi dilakukan pada fase cair (larutan pekat) sehingga panas akan diserap dan kenaikan temperatur dapat dikurangi
3. menggunakan sistem perpindahan panas dalam reaktor yang efisien untuk mengontrol temperatur reaksi

Reaksi oksidasi aromatik terjadi baik dalam fase gas atau fase cair (Mc.Ketta Vol.33). Reaksi oksidasi dalam fase cair digunakan untuk senyawa

Reaksi oksidasi aromatik terjadi baik dalam fase gas atau fase cair (Mc.Ketta Vol.33). Reaksi oksidasi dalam fase cair digunakan untuk senyawa kompleks dengan berat molekul yang besar dan zat pengoksidasinya non volatil, temperatur reaksi rendah dan reaksi dikontrol dengan cara :

- ↓ membatasi waktu operasi
- ↓ mengontrol temperatur reaksi
- ↓ membatasi jumlah zat pengoksidasi

Reaksi oksidasi dalam fase gas digunakan untuk zat yang volatil dan mempunyai stabilitas termal yang cukup untuk mencegah terjadinya disosiasi pada temperatur yang tinggi. Produk yang dihasilkan bersifat stabil secara termal untuk mencegah terjadinya oksidasi lanjut. Temperatur reaksi biasanya tinggi dan digunakan katalis fase padat atau gas.

Reaksi dapat dikontrol dengan cara :

- membatasi waktu kontak
- mengontrol temperatur reaksi

- membatasi jumlah oksigen
- memilih katalis yang sesuai

(Groggins, 1958)

