



Preliminary Study of Methyl Acetate Hydrolysis Using Reactive Dividing Wall Column

Anthony Chandra dan Herry Santoso*

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan
Jalan Ciumbuleuit No. 94, Bandung 40141, Indonesia

*E-mail: hsantoso@unpar.ac.id

Abstract

Methyl acetate is generated in a polyvinyl alcohol (PVA) plant as a byproduct with little industrial applications. One of the best considerations in reusing methyl acetate is to convert methyl acetate back to methanol and acetic acid, which serve as raw materials in PVA plant, using hydrolysis reaction. Methyl acetate hydrolysis using reactive dividing wall column is studied in this paper. Reactive dividing wall column incorporated reactive distillation column and separation column into a single column. Reactive dividing wall column is known for its prospective ability to reduce both capital and energy cost of a process. The aim of this study is to develop several design configurations of reactive dividing wall column for hydrolyzing methyl acetate to produce methanol and acetic acid. The process and economic performances of each design configuration are then evaluated and compared with the help of Aspen Plus process simulator in order to find the best reactive divided wall column design for methyl acetate hydrolysis.

Keywords: reactive dividing wall column; design configuration; methyl acetate hydrolysis; aspen plus.

Pendahuluan

Polivinil alkohol (PVA) dibuat dengan mempolimerisasi vinil asetat menjadi polivinil asetat, kemudian dilanjutkan dengan metanolisis polivinil asetat menjadi PVA. Metil asetat merupakan produk samping yang dihasilkan dari proses metanolisis untuk pembuatan PVA. Jumlah metil asetat yang dihasilkan dari metanolisis ini cukup banyak, yaitu sebesar 1,68 ton metil asetat per 1 ton PVA yang diproduksi. Namun metil asetat hanya memiliki sedikit kegunaan dalam industri dan merupakan pelarut yang kurang baik. Salah satu pilihan untuk menggunakan kembali metil asetat adalah dengan menghidrolisis metil asetat menjadi metanol dan asam asetat yang dapat dipergunakan kembali sebagai bahan baku pembuatan PVA (Fuchigami, 1990).

Hidrolisis metil asetat secara konvensional dilakukan menggunakan satu reaktor *fixed bed* berisi katalis resin penukar ion. Konstanta kesetimbangan reaksi yang rendah ($K < 0.14$) membuat konversi metil asetat dalam reaktor menjadi rendah. Campuran metil asetat, metanol, dan air yang keluar dari reaktor membentuk azeotrop. Hal ini mengakibatkan pemisahan menjadi sulit dan membutuhkan setidaknya empat kolom pemisahan (Fuchigami, 1990).

Penggunaan distilasi reaktif yang menggabungkan reaksi dan pemisahan dapat digunakan untuk sistem yang memiliki kesetimbangan reaksi yang rendah karena produk secara terus menerus diambil selama reaksi terjadi dan dapat menggeser kesetimbangan reaksi ke arah produk. (Kiss, 2013). Karena kelebihanannya, distilasi reaktif untuk hidrolisis metil asetat menjadi salah satu alternatif proses yang menarik untuk digunakan. Hidrolisis metil asetat dengan distilasi reaktif dapat mengurangi biaya kapital dan konsumsi energi (Lin dkk., 2007).

Salah satu desain distilasi reaktif untuk hidrolisis metil asetat terdiri dari zona reaksi pada bagian atas kolom. Umpan berupa campuran azeotrop metanol-metil asetat. Kolom beroperasi menggunakan reflux total. Katalis yang digunakan adalah katalis resin penukar ion Amberlyst 15 yang dicampur dengan bubuk polietilen dengan perbandingan 85:15. Dengan rasio umpan air berbanding metil asetat sebesar 8,2, desain ini menghasilkan konversi sebesar 98,4% (Fuchigami, 1990). Dengan menggunakan desain kolom yang sama, konversi dapat ditingkatkan lebih jauh hingga sebesar 99,9% menggunakan rasio air berbanding metil asetat yang lebih besar, yaitu sebesar 15 (Kim and Roh, 1998).

Desain lain dari distilasi reaktif untuk hidrolisis metil asetat dilakukan dengan menambahkan pre-reaktor sebelum memasuki kolom distilasi reaktif dan menghilangkan reflux total. Rasio umpan air berbanding metil asetat yang digunakan adalah 1. Konversi maksimum yang didapat hanya sebesar 50%. (Han dkk., 1997). Studi lain dari sistem ini dilakukan dengan memvariasikan rasio reflux dan rasio laju alir air berbanding metil asetat dalam umpan. Dengan sistem ini, konversi dapat ditingkatkan hingga 99% dengan rasio umpan 8 dan rasio reflux lebih besar dari 4 (Wang dkk., 2001). Modifikasi lain dilakukan dengan menggunakan drum refluks reaktif dan menghilangkan tahap





reaktif pada kolom distilasi. Kolom dioperasikan dengan refluks total melalui drum refluks reaktif dan umpan ditambahkan pada drum refluks reaktif. Metil asetat yang tidak bereaksi akan menguap dan dikondensasikan kembali ke dalam drum refluks reaktif. Desain ini dapat menghasilkan konversi hingga 99,8% dengan air berlebih (Lee, 2002).

Pemilihan desain dari distilasi reaktif harus dilakukan dengan beberapa pertimbangan. Konversi reaksi yang kecil menyebabkan operasi kolom harus dilakukan dengan reaktan berlebih, yaitu air. Karena metil asetat mudah menguap, maka zona reaksi lebih baik diletakkan pada daerah yang memiliki konsentrasi metil asetat terbanyak, yaitu pada bagian atas kolom. Bila dilihat dari kesetimbangan fasa, penarikan produk dari bawah merupakan cara yang paling tepat pada kolom distilasi reaktif untuk mempermudah separasi dan menghindari azeotrop. Karena konsentrasi metil asetat pada refluks masih sangat tinggi, penggunaan drum refluks reaktif berisi katalis pada bagian atas kolom dapat meningkatkan konversi reaksi.

Campuran produk yang keluar dari kolom distilasi reaktif kemudian dimurnikan menggunakan dua kolom pemisahan. Kolom pertama digunakan untuk memisahkan asam asetat dari metanol dan air. Kolom kedua digunakan untuk memisahkan metanol dari air. Air kemudian disirkulasi kembali ke drum refluks reaktif untuk mereaksikan metil asetat. (Lin dkk., 2007).

Untuk mengurangi lebih jauh biaya kapital dan operasi, dilakukan penggabungan unit distilasi reaktif dan kolom pemisahan menjadi *dividing wall column* reaktif. *Dividing wall column* reaktif dapat menghemat 30-40% biaya kapital dan biaya operasi dan merupakan salah satu terobosan dari intensifikasi proses (Kiss, 2013).

Percobaan hidrolisis metil asetat dalam *dividing wall column* reaktif telah dilakukan dengan desain *dividing wall column* reaktif yang memiliki dinding pemisah pada bagian tengah. Zona reaksi pada *dividing wall column* reaktif ini terdapat pada salah satu sisi dari dinding pemisah. Keluaran produk dibagi menjadi tiga aliran, yaitu aliran distilat, aliran bawah, dan aliran tengah. Umpan berupa campuran metanol-metil asetat yang dekat pada kondisi azeotrop dimasukkan di bagian bawah zona reaksi dan air dimasukkan dari bagian atas zona reaksi. Konversi maksimum dari percobaan ini didapatkan sekitar 49,5% (Sander dkk., 2007).

Simulasi *dividing wall column* reaktif telah dilakukan dengan bantuan software Aspen PlusTM untuk menghidrolisis metil asetat. *Dividing wall column* reaktif yang digunakan memiliki dinding pembatas pada bagian tengah kolom. Reaksi terjadi pada daerah prefraksionasi. Kolom dioperasikan dengan umpan air berlebih untuk memaksimalkan konversi. Produk berupa campuran metanol-metil asetat diperoleh pada bagian distilat, sementara produk metanol diperoleh pada aliran tengah dan produk berupa campuran air-asam asetat diperoleh pada bagian bawah kolom. Namun, konversi yang dapat dicapai pada simulasi ini masih kurang maksimal (Daniel, 2006).

Berdasarkan hasil simulasi terdahulu untuk proses hidrolisis metil asetat menggunakan *dividing wall column* reaktif, konversi yang didapatkan masih sangat jauh dari 100%. Hal ini berbeda dengan, hasil simulasi terdahulu untuk proses hidrolisis metil asetat menggunakan distilasi reaktif di mana konversi metil asetat yang didapatkan telah mendekati 100%.

Dalam penelitian ini, beberapa alternatif desain *dividing wall column* reaktif untuk hidrolisis metil asetat akan dikembangkan menggunakan informasi yang diperoleh dari hasil percobaan dan simulasi terdahulu. Kinerja dari tiap-tiap alternatif desain *dividing wall column* reaktif akan disimulasikan menggunakan bantuan software simulasi proses Aspen PlusTM untuk mendapatkan alternative desain kolom yang memberikan konversi reaksi maksimum.

Metodologi

Reaksi hidrolisis metil asetat adalah reaksi endotermisreversibel yang dapat dituliskan sebagai berikut:



Kinetika dari reaksi ini menggunakan katalis resin penukar ion Amberlyst 15 diperoleh dari Luyben (2008). Persamaan kinetika reaksi dapat dituliskan sebagai berikut:

$$r = m_{cat} (k_f a_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3} a_{\text{H}_2\text{O}} - k_b a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{CH}_3\text{OH}}) \quad (2)$$

$$k_f = 1,348 \times 10^6 \exp\left(\frac{-69230}{RT}\right) \quad (3)$$

$$k_b = 2,961 \times 10^4 \exp\left(\frac{-49190}{RT}\right) \quad (4)$$

di mana k_f merupakan konstanta untuk laju reaksi *forward* dan k_b merupakan konstanta untuk laju reaksi *backward* dengan satuan $\text{kmol}/\text{kg}_{\text{katalis}}/\text{s}$. Untuk menjalankan reaksi hidrolisis metil asetat dibutuhkan salah satu reaktan yang berlebih. Air merupakan pilihan reaktan berlebih yang akan digunakan. Umpan metil asetat yang digunakan adalah campuran metanol-metil asetat yang berada dekat dengan keadaan azeotropnya (40%-mol metanol dan 60%-mol metil asetat) dan rasio air berbanding metil asetat yang digunakan dalam simulasi adalah 5,8. Katalis dianggap menempati setengah dari volume *holdup* dan memiliki berat jenis $770 \text{ kg}/\text{m}^3$ (Lin dkk., 2007).





Terdapat empat komponen yang terlibat dalam reaksi ini, yaitu: metil asetat, air, asam asetat, dan metanol. Model UNIQUAC dipergunakan untuk memprediksi koefisien aktivitas untuk perhitungan kesetimbangan uap cair dan model Hayden O'Connel (HOC) digunakan sebagai koefisien virial kedua. Model dan parameternya diambil dari nilai yang sudah ada dalam database Aspen PlusTM (Lee, 2010).

Simulasi awal dilakukan menggunakan data yang telah dicoba oleh Daniel (2006) dengan desain *dividing wall column* reaktif yang memiliki dinding pemisah pada bagian tengah dan spesifikasi yang tertera pada Tabel 1. Untuk meningkatkan konversi reaksi, maka aliran balik dari distilat yang merupakan campuran azeotrop metanol-metil asetat diumpungkan kembali ke dalam zona reaktif pada *dividing wall column*.

Simulasi selanjutnya dilakukan dengan mengubah posisi dinding pemisah yang semula berada pada bagian tengah kolom menjadi berada pada bagian atas kolom. Untuk desain *dividing wall column* reaktif ini, digunakan dua kondensor dan satu reboiler, di mana satu kondensor pada bagian reaktif dioperasikan dengan reflux total melalui drum reflux reaktif seperti yang dilakukan oleh Lee (2002). Jumlah tray yang digunakan dalam desain ini diadaptasi dari desain kolom yang telah disimulasikan oleh Lin dkk. (2007) untuk sistem distilasi reaktif biasa. Beban reboiler dari desain ini menggunakan ± 70 -80% dari beban reboiler gabungannya yang dipergunakan pada desain Lin dkk. (2007) sebesar 10.038 kW dan massa katalis dalam drum reflux reaktif ditentukan sebesar 2.333 kg.

Tabel 1. Desain Diving Wall Column Reaktif dengan Dinding Pemisah Bagian Tengah (Daniel, 2006) dan Dinding Pemisah Bagian Atas (Lin dkk., 2007)

Zona	Spesifikasi	Daniel (2006)	Lin dkk. (2006)
Reaktif	Jumlah tray	34	30
	Jumlah tray reaktif	21	18
	Lokasi tray reaktif	9-30	1-18
	Lokasi tray air	9	1
	Lokasi tray metil asetat	30	23
Tengah	Jumlah tray	34	-
	Lokasi tray aliran samping	16	-
Pengayaan	Jumlah tray	9	30
	Rasio reflux	14,95	-
Pelucutan	Jumlah tray	13	15
	Beban reboiler (kW)	4730	7000-8000

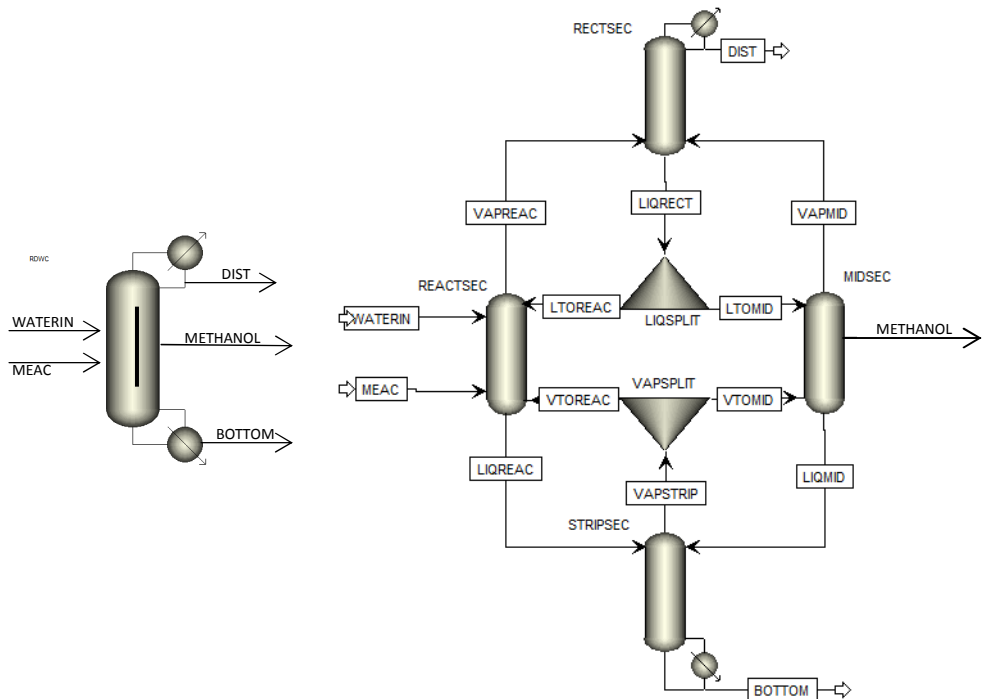
Hasil dan Pembahasan

Dalam simulasi *dividing wall column* reaktif dengan dinding pemisah pada bagian tengah digunakan empat kolom Radfrac pada Aspen PlusTM seperti pada Gambar 1. Parameter utama yang dilihat adalah konversi metil asetat dan beban reboiler. Hasil dari simulasi *dividing wall column* reaktif yang memiliki dinding pemisah pada bagian tengah dapat dilihat pada Tabel 2 (Desain 1). Hasil simulasi menunjukkan konversi metil asetat pada *dividing wall column* reaktif hanya mencapai 48,9% pada beban reboiler 4730 kW. Konversi yang rendah ini disebabkan karena waktu kontak antara metil asetat dan air yang terlalu rendah sehingga konversi maksimum tidak dapat tercapai.

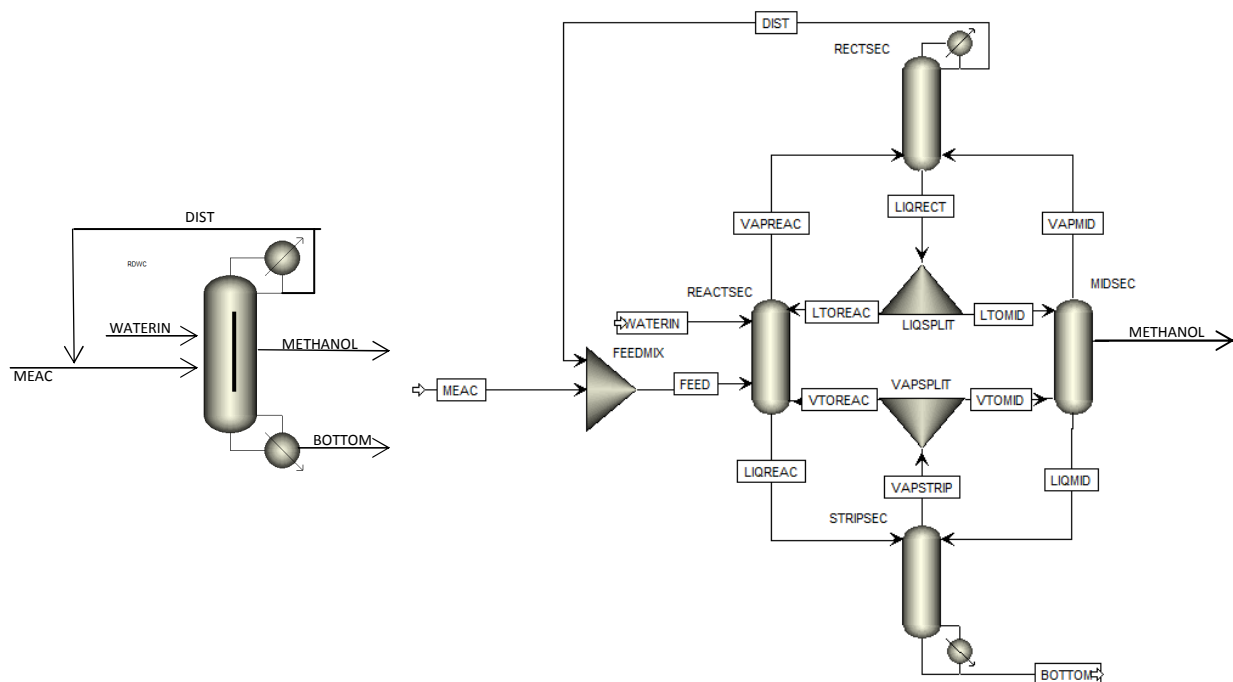
Untuk meningkatkan konversi, maka distilat yang terdiri dari campuran metanol-metil asetat pada keadaan azeotrop harus dikembalikan lagi ke dalam kolom melalui aliran *recycle*. Karena fraksi campuran distilat mendekati fraksi campuran umpan metil asetat segar, maka distilat dan umpan segar dicampurkan terlebih dahulu kemudian dimasukkan ke dalam kolom pada tahap yang sama seperti ditunjukkan pada Gambar 2.

Untuk menjaga agar metil asetat tidak keluar dari aliran samping, maka konversi reaksi harus dinaikkan setinggi mungkin. Salah satu cara untuk menaikkan konversi pada sisten *dividing wall column* reaktif dengan *recycle* ini adalah dengan menaikkan beban reboiler hingga 8000 kW (80% dari beban reboiler gabungan sistem distilasi reaktif biasa yang diusulkan oleh Lin dkk. (2007)). Hasil dari simulasi *dividing wall column* reaktif dengan dinding pemisah pada bagian tengah dilengkapi aliran *recycle* ini dapat dilihat pada Tabel 2 (Desain 2).

Hasil simulasi menunjukkan konversi metil asetat pada *dividing wall column* reaktif dengan *recycle* ini dapat mencapai 99,3%. Metil asetat merupakan komponen yang mudah menguap. Dengan menaikkan beban reboiler, maka metil asetat akan dipaksa untuk naik ke bagian atas kolom dan kembali bersirkulasi ke zona reaktif pada kolom. Dengan demikian, konversi reaksi dapat ditingkatkan. Pada bagian tengah kolom distilasi dihasilkan metanol dengan kemurnian 98,5%. Namun asam asetat pada aliran bawah hanya memiliki kemurnian 17% sehingga masih dibutuhkan kolom pemisahan untuk memisahkan asam asetat dari air.



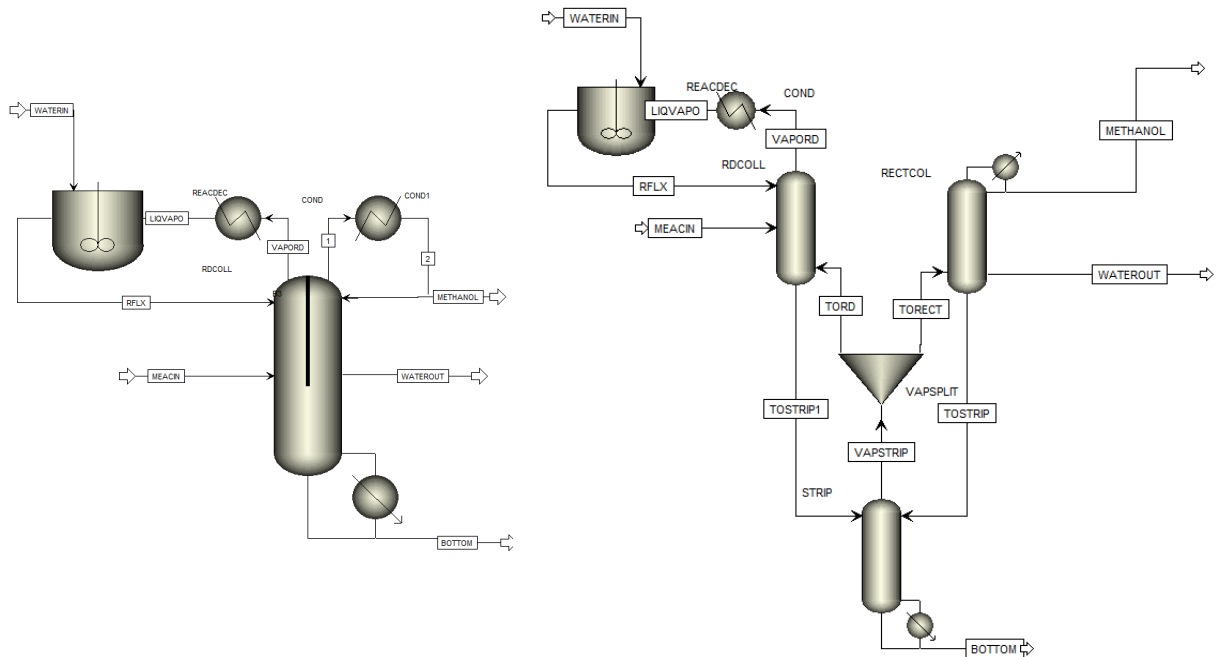
Gambar 1. Simulasi *Dividing Wall Column* Reaktif dengan Dinding Pemisah pada Bagian Tengah



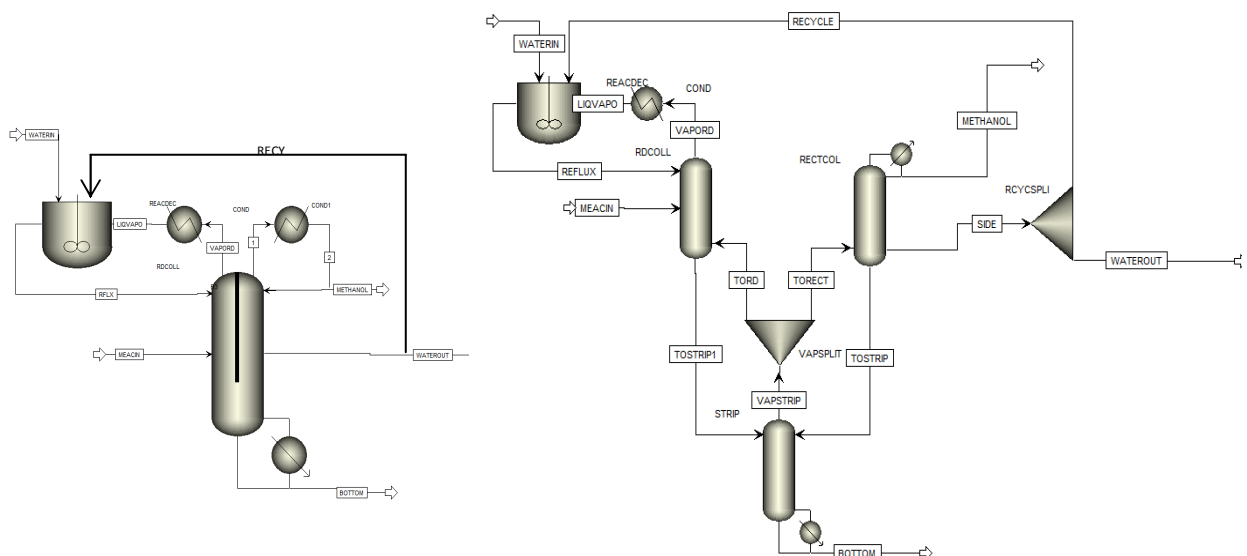
Gambar 2. Simulasi *Dividing Wall Column* Reaktif dengan Dinding Pemisah pada Bagian Tengah dan *Recycle*

Desain lain dari *dividing wall column* reaktif adalah kolom yang memiliki dinding pemisah pada bagian atas dan drum refluks reaktif. *Dividing wall column* reaktif dengan dinding pemisah pada bagian atas disimulasikan menggunakan tiga kolom Radfrac dan satu reaktor sebagai drum refluks reaktif pada Aspen Plus™ seperti pada Gambar 3. Pada bagian reaktif dioperasikan dengan refluks total setelah melalui drum refluks reaktif. Pada bagian pengayaan, kondensor dioperasikan dengan rasio refluks sebesar 5,12. Simulasi ini dijalankan dengan beban *reboiler* sebesar 7500 kW. Hasil dari simulasi *dividing wall column* reaktif dengan dinding pemisah pada bagian atas dapat dilihat pada Tabel 2 (Desain 3).

Hasil simulasi menunjukkan bahwa konversi metil asetat pada *dividing wall column* reaktif dengan dinding pemisah pada bagian atas ini memiliki konversi sebesar 99,99%. Konversi yang tinggi ini dicapai karena metil asetat yang mudah menguap akan bersirkulasi pada bagian reaktif. Metil asetat yang keluar dari atas kolom akan dikondensasikan dan masuk ke dalam drum refluks reaktif dimana terdapat konsentrasi air yang tinggi sehingga akan membantu mendorong reaksi ke arah produk. Campuran reaksi yang keluar dari drum refluks reaktif akan dikembalikan ke bagian reaktif pada kolom. Produk atas kolom distilasi berupa metanol murni. Namun, pada aliran samping masih terdapat metanol yang ikut terbawa bersama dengan air sebesar 4,1%. Produk bawah berupa campuran asam asetat dan air dengan kemurnian 86,39%.



Gambar 3. Simulasi *Dividing Wall Column* Reaktif dengan Dinding Pemisah pada Bagian Atas



Gambar 4. Simulasi *Dividing Wall Column* Reaktif dengan Dinding Pemisah pada Bagian Atas dan *Recycle*

Untuk meminimalkan metanol yang terbawa pada aliran samping, maka aliran samping diberi *splitter* dan salah satu alirannya dikembalikan ke drum refluks reaktif sebagai *recycle*. Simulasi dari *dividing wall column* berdinding pemisah pada bagian atas dengan *recycle* ditunjukkan pada Gambar 4. Untuk mencegah kemurnian asam asetat pada produk bawah berkurang, maka jumlah umpan air segar diturunkan dari semula sebanyak 290 kmol/jam menjadi



127 kmol/jam. Hasil dari simulasi *dividing wall column* berdividing pemisah pada bagian atas dengan *recycle* ini dapat dilihat pada Tabel 2 (Desain 4).

Hasil simulasi menunjukkan bahwa konversi metil asetat pada *dividing wall column* reaktif berdividing pemisah pada bagian atas dengan *recycle* memiliki konversi relative sama dengan desain sebelumnya yaitu sebesar 99,99%. Tidak berubahnya konversi dikarenakan jumlah air yang memasuki drum reflux reaktif berjumlah hampir sama kasus tanpa *recycle*. Dengan aliran *recycle*, kehilangan metanol dapat ditekan hingga menjadi 3,297 kmol/jam.

Tabel 2. Hasil Simulasi Dividing Wall Column Reaktif

Aliran	Desain 1	Desain 2	Desain 3	Desain 4
MEACIN	83,33kmol/jam	83,33kmol/jam	83,33kmol/jam	83,33kmol/jam
Metil asetat	60 %-mol	60 %-mol	60 %-mol	60 %-mol
Metanol	40 %-mol	40 %-mol	40 %-mol	40 %-mol
WATERIN	290kmol/jam	290kmol/jam	290kmol/jam	127 kmol/jam
Air	100%	100%	100%	100%
METHANOL	45 kmol/jam	82 kmol/jam	73,275kmol/jam	80,03 kmol/jam
Metil asetat	0,01 %-mol	0,4 %-mol	0,001 %-mol	0,002 %-mol
Metanol	98,4 %-mol	98,5 %-mol	99,999 %-mol	99,998 %-mol
Air	1,59 %-mol	1,1 %-mol	-	-
WATEROUT	-	-	245kmol/jam	72,72 kmol/jam
Asam asetat	-	-	0,99 %-mol	0,89 %-mol
Metanol	-	-	4,1 %-mol	4,47 %-mol
Air	-	-	94,91 %-mol	94,64 %-air
BOTTOM	289,867 kmol/jam	291,33	55,055kmol/jam	57,581 kmol/jam
Metanol	0,2 %-mol	0,8 %-mol	-	-
Asam asetat	8,5 %-mol	17 %-mol	86,39 %-mol	85,7 %-mol
Air	91,3 %-mol	82,2%-mol	13,61 %-mol	14,3 %-mol

Kesimpulan

Hasil simulasi hidrolisis metil asetat dengan *dividing wall column* reaktif telah disajikan. Untuk mengurangi konsumsi energi dalam proses hidrolisis metil asetat, *dividing wall column* reaktif berdividing pemisah pada bagian atas dengan *recycle* merupakan desain terbaik dari keempat desain yang telah disimulasikan. Energi yang dapat dihemat sebesar 25%. Hasil yang didapat sejauh ini masih membutuhkan investigasi dan optimasi desain yang lebih lanjut agar biaya kapital kolom dan konsumsi energi dapat dikurangi lebih jauh.

Daftar Pustaka

- Daniel, G., Patil, P., Dragomir, R., Jobson, M., 2006, Conceptual design of reactive dividing wall columns, in distillation & absorption 2006 (symposium), *IChemE, Rugby*, p.p. 364-372
- Fuchigami, Y., 1990, Hydrolysis of methyl acetate in distillation column packed with reactive packing of ion exchange resin. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 23, 354
- Han, S.J., Jin, Y., Yu, Z.Q., 1997, Application of a fluidized reaction distillation column for hydrolysis of methyl acetate, *Chemical Engineering Journal* 66, 227
- Kim, K.J., Roh, H.D., 1998, Reactive distillation process and equipment for the production of acetic acid and methanol from methyl acetate hydrolysis, U.S. Patent 5770770
- Kiss, A.A., 2013, *Advanced Distillation Technologies Design, Control, and Application*, John Wiley and Sons, United Kingdom
- Lee, H.Y., Lee, Y.C., Chien, I.L., Huang, H.P., 2010, Design and control of a heat-integrated reactive distillation system for the hydrolysis of methyl acetate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 7348-7411
- Lee, M.M., 2002, Method and apparatus for hydrolyzing methyl acetate, U.S. Patent 20020183549A1
- Lin, Y.D., Chen, J.H., Cheng, J.K., Huang, H.P., Yu, C.C., 2007, Process alternatives for methyl acetate conversion using reactive distillation. 1. hydrolysis, *Chemical Engineering Science* 63
- Luyben, W.L., 2008, *Reactive Distillation Design and Control*, 1st ed, John Wiley and Sons, Canada
- Sander, S,m Flisch, C., Geissler, E. et al., 2007, Methyl acetate hydrolysis in a reactive divided wall column, *Chemical Engineering Research and Design*, 85, 149-154



Lembar Tanya Jawab

Moderator : Aspiyanto (Pusat Penelitian Kimia LIPI)

Notulen : Mitha Puspitasari (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Mitha Puspitasari (Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Manakah yang lebih bagus antara desain 2 atau 4?
Jawaban : Lebih bagus desain 4 karena desain 2 hanya memiliki kemurnian asam asetat 17% sedangkan desain 4 menghasilkan kemurnian 86%. Serta desain 2 masih harus membutuhkan kolom pemisahan tambahan.
2. Penanya : Aspiyanto (Pusat Penelitian Kimia LIPI)
Pertanyaan : Mengapa desain 4 dikatakan lebih efisien?
Jawaban : Harus menambahkan beban reboiler untuk kolom pemisahan selanjutnya sementara desain 4 hanya menggunakan 1 kondensor tambahan yang biaya operasionalnya lebih kecil dibandingkan reboiler. Desain 4 juga hanya menambahkan 1 splitter untuk merecovery.

