

Pemurnian Metanol dari Kandungan Tri Methyl Amine di PT. Kaltim Methanol Industri – Bontang Kaltim

Imam Karfendi Putro*, Andrian Nugroho** dan Nanang Hasanudin
PT. Kaltim Methanol Industri
Komplek Kaltim Industrial Estate, Bontang, Kalimantan Timur

Abstract

PT Kaltim Methanol Industri (KMI) produces grade AA methanol which has a purity of above 99.85%. The overseas customers or consumers of the methanol product require that the methanol should contain trimethylamine (TMA) as low as possible (less than 50 ppb). TMA might be present either in the free form TMA or in the form of acidic compounds in a solution such as found in the crude methanol. Free TMA has a low boiling point of 3°C (1 atm) and is easily separated from the methanol by distillation. Meanwhile, TMA in the form of acidic compounds is relatively difficult to separate by ordinary distillation. Generally, to eliminate the TMA, NaOH solution is injected to the distillation column. In the distillation column, a high pH (alkaline) will cause the TMA in crude methanol becomes more volatile and therefore be possible to remove it along with the off-gas. The condition of natural gas in the feedstock and the dynamic of the process plant cause the TMA content in the resulting methanol fluctuating. This study aimed at determining the possible causes of the increase of methanol content of TMA in the product either by natural factors or due to changes in the operating conditions prior to the separation process in the distillation unit. The study showed that the increase of CO₂ content in the natural gas feedstock would increase the amount of TMA in the crude methanol. Addition of NaOH solution injection to the distillation column would help to decrease the TMA content in the final methanol product.

Key words: trimethylamine, off gas, grade AA, methanol, distillation

Abstrak

PT Kaltim Methanol Industri memproduksi metanol grade AA yaitu metanol yang mempunyai kemurnian di atas 99,85 %. Pelanggan/konsumen metanol dari luar negeri menginginkan produk metanol dari PT Kaltim Methanol Industri memiliki kandungan trimethylamine (TMA) serendah mungkin (<50 ppb). TMA dapat berada dalam bentuk TMA bebas dan dalam bentuk senyawa asam dalam larutan seperti pada *crude methanol*. TMA bebas mempunyai titik didih 3°C pada tekanan 1 atm dan mudah dipisahkan dari methanol dengan distilasi sedangkan TMA pada suasana asam tidak bisa dipisahkan secara distilasi biasa. Pada umumnya cara untuk menghilangkan TMA adalah dengan menginjektikan larutan NaOH ke kolom distilasi. Di dalam kolom distilasi, pH tinggi (basa) akan menyebabkan TMA dalam *crude methanol* menjadi lebih mudah menguap dan kemudian terbuang bersama dengan *off-gas*. Kondisi umpan gas alam dan pabrik yang dinamis menyebabkan kandungan TMA di dalam produk methanol bervariasi. Penelitian ini bertujuan untuk mencari kemungkinan penyebab kenaikan kandungan TMA dalam produk metanol baik oleh faktor alam maupun akibat perubahan kondisi operasi pada proses pemisahan sebelumnya di unit destilasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kandungan CO₂ dalam gas alam dapat meningkatkan kandungan TMA dalam produk metanol. Penambahan larutan NaOH ke dalam menara distilasi dapat menurunkan kandungan TMA dalam produk akhir.

Kata kunci: trimethylamine, off gas, grade AA, methanol, distilasi

Pendahuluan

PT. Kaltim Methanol Industri (KMI) didirikan dengan kapasitas produksi rancangan 2000 metrik ton/hari atau 660.000 metrik ton per tahun, yang pembangunannya dilaksanakan oleh LURGI (Lurgi Oel Gas Chemi GmbH) sebagai kontraktor utama sekaligus pemegang lisensi proses. Sejak awal berdirinya sasaran dan visi PT. KMI adalah menjadi perusahaan *supplier*

metanol utama di kawasan Asia. PT. KMI memproduksi metanol grade AA yaitu metanol yang mempunyai kemurnian di atas 99,85%.

Setelah beberapa waktu berproduksi, pelanggan/konsumen metanol dari luar negeri menginginkan agar kandungan trimethylamine (TMA) sebagai pengotor dalam produk methanol dari PT Kaltim Methanol Industri dibuat serendah mungkin yaitu < 50 ppb. Mengingat kondisi umpan gas alam dan operasi pabrik yang dinamis maka diperlukan monitoring yang ketat terhadap kandungan TMA di dalam produk metanol.

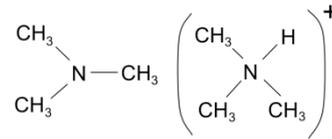
* Alamat korespondensi: email: karfendi@kaltimethanol.com

** Alamat korespondensi: email:nugroho@kaltimethanol.com

Trimethylamine, biasa dikenal dengan NMe_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ atau TMA, bersifat tidak berwarna, higroskopis, dan merupakan senyawa amine sederhana. Senyawa ini relatif mudah terbakar dengan ciri berbau amis pada konsentrasi rendah dan berbau seperti ammonia pada konsentrasi tinggi. TMA terbentuk dalam reaktor sintesis methanol dan ditemukan di unit pemurnian *raw methanol*. Di dalam reaktor sintesis, TMA terbentuk sebagai hasil dari reaksi antara amoniak dan metanol.



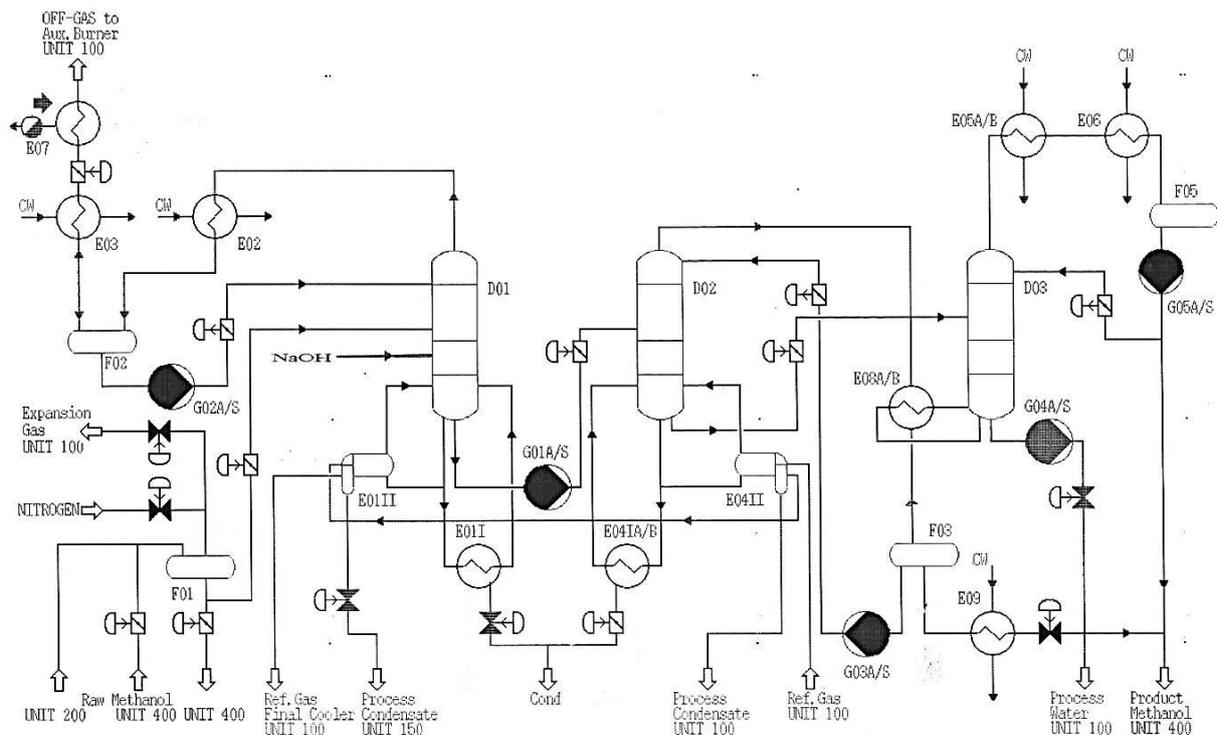
Trimethylamine dapat dijumpai dalam bentuk TMA bebas (*free TMA*) yang memiliki titik didih normal $3,5^\circ\text{C}$ atau dalam bentuk larutan senyawa asam (*acidic compounds*) seperti yang dijumpai pada *raw methanol* (Perry, 1997). Rumus bangun masing-masing senyawa dapat dilihat pada gambar 1. TMA bebas dapat dengan mudah dipisahkan dari metanol. Namun, TMA dalam bentuk *acidic compound* bersifat tidak volatil dan sulit dipisahkan dari metanol dengan destilasi.



Gambar 1. Rumus bangun senyawa TMA bebas (kiri) dan dalam senyawa asam (kanan)

Di PT Kaltim Methanol Industri, TMA dalam *raw methanol* dapat dirubah menjadi *free TMA* melalui netralisasi *acidic raw methanol* dengan penambahan NaOH . TMA bebas akan terpisah dalam *Prerun Column* 030D01 dan keluar melalui bagian atas kolom bersama dengan pengotor lain yang memiliki derajat volatilitas rendah. Diagram alir proses Unit Distilasi PT Kaltim Methanol Industri dapat dilihat pada gambar 2.

Pada tanggal 10 November 2002 kandungan TMA pada produk metanol di *Intermediate Tank* (040K02A) dan *Pure Methanol Reflaks Vessel* (030F03) meningkat menjadi masing-masing sebesar 562 ppb dan 2332 ppb. Hal ini mendorong suatu penelitian untuk mencari penyebab terjadinya kenaikan kandungan TMA dalam produk metanol tersebut. Penelitian ini ditujukan untuk mencari kemungkinan penyebab



Gambar 2. Diagram alir proses Unit Distilasi PT. KMI

kenaikan kandungan TMA dalam produk metanol baik oleh faktor alam maupun akibat perubahan kondisi operasi pada proses pemisahan sebelumnya di unit destilasi. Dari hasil penelitian ini diharapkan dapat ditentukan kondisi operasi yang optimum untuk mempertahankan kandungan TMA di produk methanol murni tetap rendah.

Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan mengumpulkan data-data pendukung sebelum dan sesudah terjadinya peningkatan kandungan TMA yang antara lain meliputi:

1. Konsentrasi nitrogen dalam gas alam
2. Konsentrasi nitrogen dalam oksigen
3. Injeksi amine
4. Kondisi operasi di menara distilasi
5. Injeksi caustic ke menara distilasi
6. Komposisi gas alam

Data-data tersebut diperoleh dari hasil analisis Laboratorium PT KMI, log sheet kondisi operasi oleh operator dan data-data dari DCS. Dari data-data tersebut di atas diharapkan problem yang terjadi dapat segera diatasi dan kualitas metanol khususnya kandungan TMA dapat tercapai kembali sesuai dengan standard yang telah ditetapkan.

Hasil dan Pembahasan

Berdasarkan hasil kajian dan penelitian, tingginya kandungan TMA dalam produk akhir metanol di PT. Kaltim Methanol Industri dapat disebabkan oleh:

1. Tingginya kandungan TMA dalam *raw methanol* yang menuju *Prerun Column* (030D01). Tingginya kandungan TMA dalam *raw methanol* dapat disebabkan oleh beberapa faktor seperti:

a. Tingginya nitrogen dalam gas alam.

Kemungkinan pada tanggal 10 November 2002 jam 11.00 WITA komposisi gas alam berubah. Akan tetapi, data tentang komposisi gas alam pada saat itu tidak ada sehingga tidak dapat dipastikan apakah terjadi perubahan kandungan nitrogen di gas alam pada saat itu. Namun, hasil perbandingan data di lapangan tentang kandungan nitrogen dalam gas alam yang tercatat pada pukul 08.00 WITA dan 24.00 WITA menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan kandungan nitrogen dalam gas alam.

b. Tingginya kandungan nitrogen dalam oksigen yang masuk ke *autothermal reactor* (*Secondary Reformer*).

Autothermal reactor merupakan *reactor* yang bertujuan untuk mengkonversi sisa metan dari *steam reformer/primary reformer* dan gas alam dengan reaksi reformasi metan dan oksidasi parsial. Aliran *steam reformer* (010-B01) dicampur dengan 13% gas alam dari *desulfurizer*, oksigen dan *steam* sebagai umpan di *Autothermal*. *Autothermal reactor* berupa *jacketed vessel* dengan menggunakan katalis berkadar Nikel tinggi.

Di PT. Kaltim Methanol Industri, oksigen murni umpan *autothermal reactor* merupakan produk dari unit ASU 1300 (*Air Separation Unit*). Unit tersebut menghasilkan oksigen dengan kemurnian > 99,5 % (sisanya berupa nitrogen). Selama ini bekerja normal maka konsentrasi nitrogen dalam oksigen produk akan relatif tetap. Hasil pengamatan lapangan pada tanggal 10 November 2002 menunjukkan bahwa tidak ada perubahan kondisi operasi yang cukup significant di unit ASU. Hal ini menunjukkan bahwa tidak ada kenaikan kandungan nitrogen yang berasal dari oksigen yang dihasilkan unit ASU 1300.

c. Kenaikan injeksi amine.

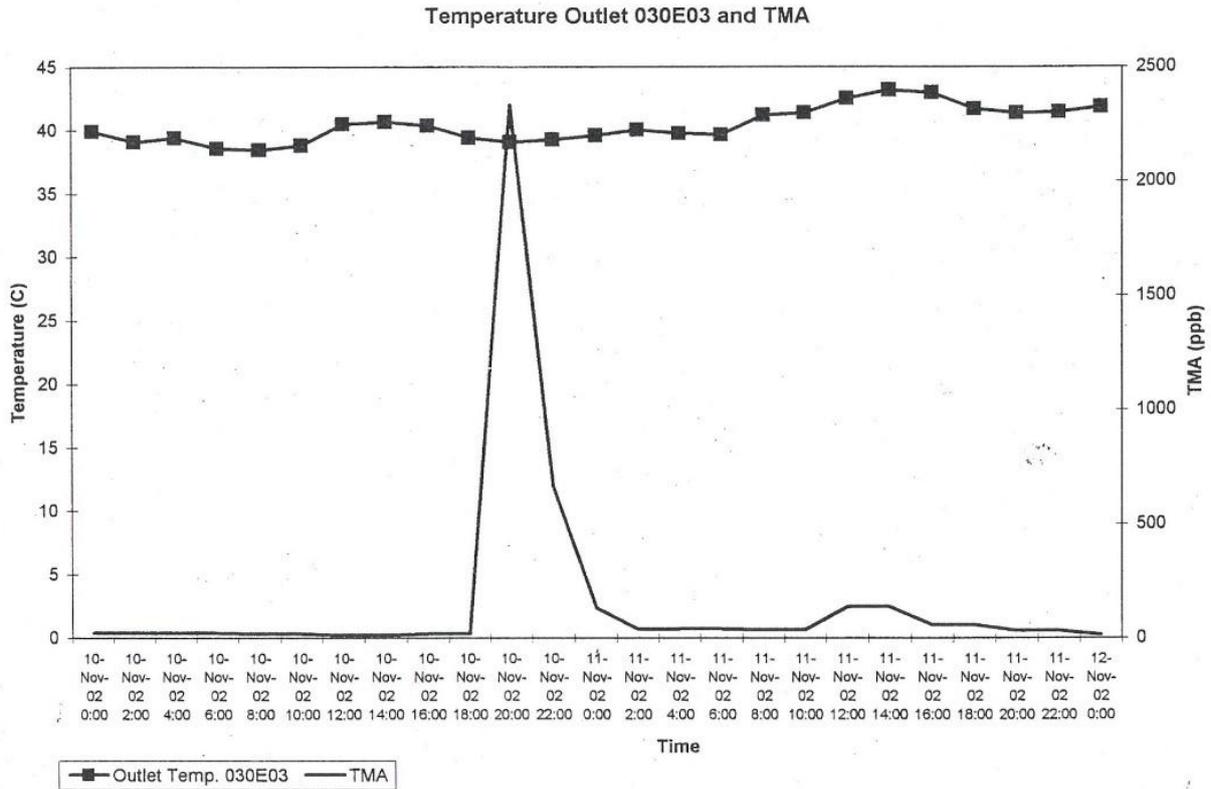
Senyawa amine diinjeksikan di *boiler feed water* untuk menjaga kualitas embunan *steam*. Data lapangan pada tanggal 10 November 2002 menunjukkan bahwa *stroke* pompa injeksi amine tetap dan tidak ada perubahan konsentrasi amine yang diinjeksikan.

d. Pengembalian kondensat dari *flare drum* ke *raw methanol tank* (tangki unit 400).

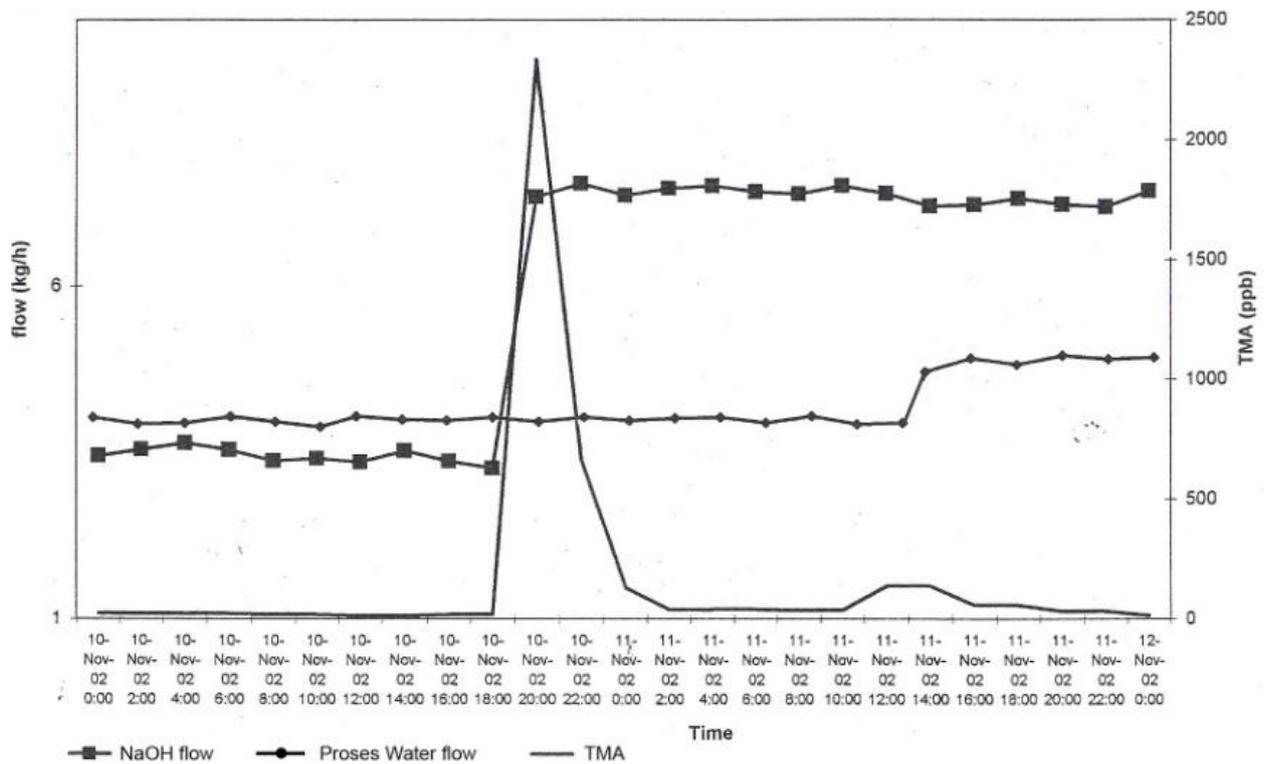
Setelah ada rekomendasi dari Lurgi, sejak tahun 1998 kondensat pada *flare drum* tidak pernah dikembalikan ke tangki unit 400.

2. Suhu off-gas / Outlet 030E03 (030TI008) turun.

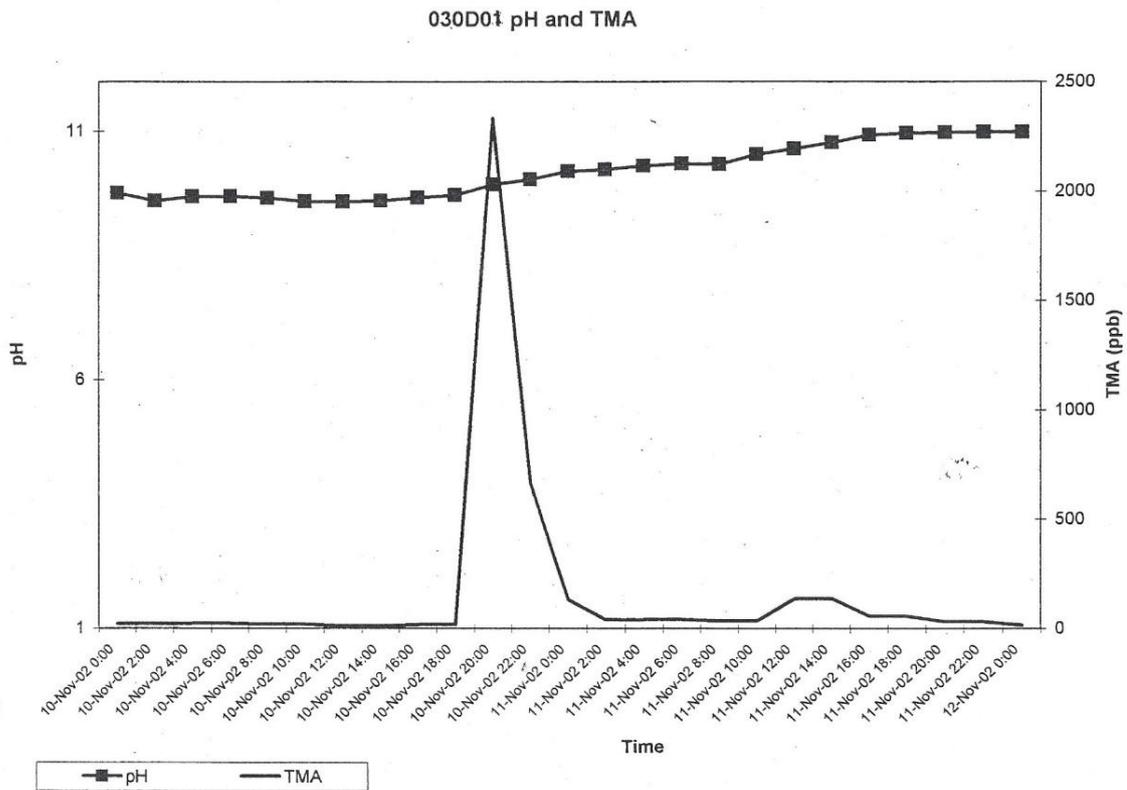
Off-gas adalah produk atas *prerun column* (kolom distilasi yang pertama). *Off-gas* mengandung senyawa bertitik didih rendah yang terkandung dalam *raw methanol* yang diumpahkan ke *prerun column*, termasuk didalamnya TMA. Semakin tinggi suhu *off-gas* maka akan semakin banyak *low boiling component* yang terikut dalam *off-gas*, begitu juga sebaliknya. Maka dengan mengamati



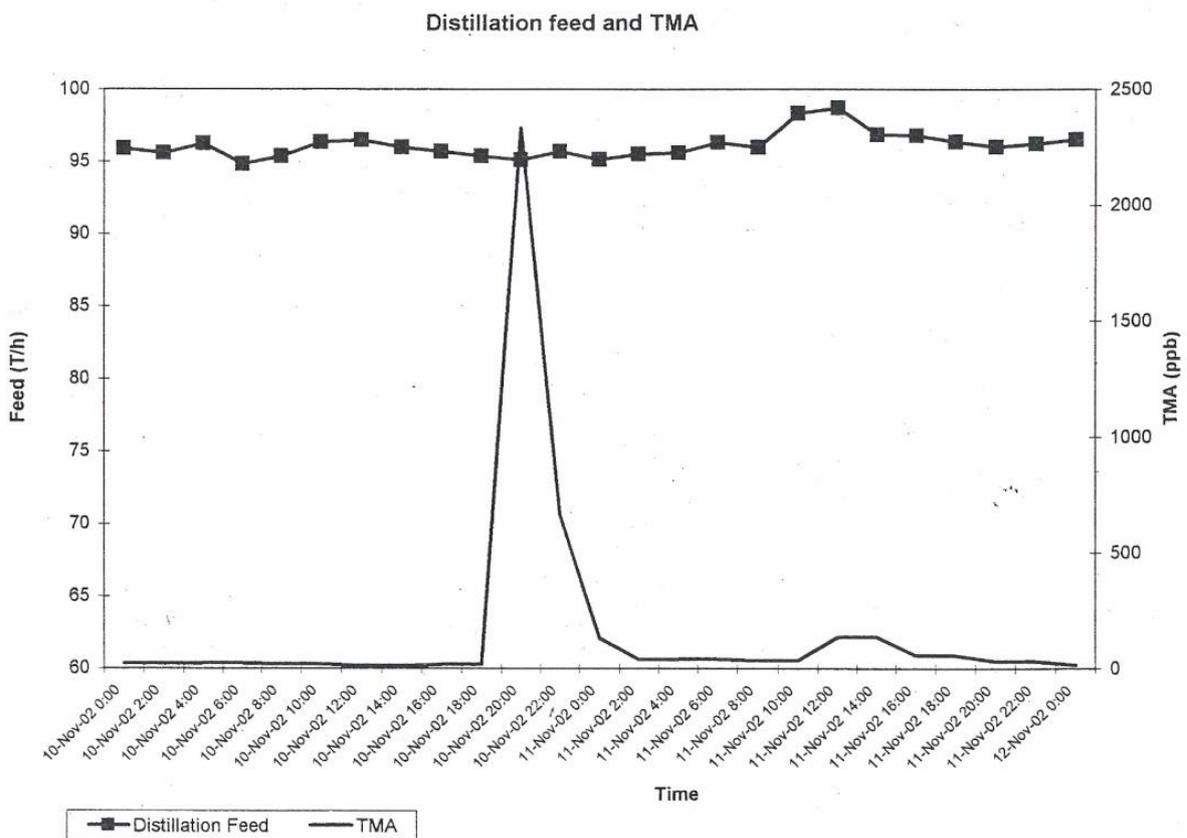
Gambar 3. Hubungan antara suhu off-gas (Outlet 030E03) dan kandungan TMA



Gambar 4. Hubungan antara aliran NaOH dan aliran air proses terhadap kandungan TMA



Gambar 5. Hubungan antara pH di 030D01 dengan kandungan TMA



Gambar 6. Hubungan antara distillation feed dan kandungan TMA

suhu *off-gas* kandungan TMA dapat termonitor. Pada Gambar 3 dapat dilihat grafik hubungan antara suhu *off-gas* dan TMA saat terjadinya perubahan kandungan TMA di produk akhir metanol.

Gambar 3 menunjukkan bahwa suhu *off-gas* (outlet 030E03) cenderung konstan. Hal ini mengisyaratkan bahwa kenaikan TMA tidak disebabkan karena perubahan suhu *off-gas*.

3. NaOH tidak mencukupi.

Tidak cukupnya NaOH biasanya dapat dideteksi dari beberapa parameter, yaitu aliran NaOH ke *prerun column*, aliran air proses ke *prerun column* yang mengandung *caustic*, pH bagian bawah *prerun column*, dan *distilasi load*. Grafik hubungan antara parameter-parameter tersebut dapat dilihat pada gambar 4, gambar 5 dan gambar 6. Dari ketiga gambar tersebut dapat diketahui bahwa aliran NaOH dan air proses ke *prerun column* cenderung konstan. Demikian pula halnya dengan pH di *prerun column* yang konstan. Sedangkan umpan menara distilasi hanya sedikit mengalami penurunan. Ini menunjukkan bahwa NaOH yang diinjeksikan ke *prerun column* tidak mengalami perubahan (konstan).

Setelah diketahui bahwa kandungan TMA pada tangki *intermediate methanol* sebesar 562 ppb dan pada tangki 030F03 sebesar 2332 ppb maka operator menjalankan pompa NaOH cadangan. Pompa cadangan tersebut dijalankan sehingga aliran NaOH menjadi dua kali semula. Kenaikan aliran NaOH ini mengakibatkan penurunan kandungan TMA dalam produk akhir metanol secara perlahan.

Berdasarkan urutan peristiwa di atas, dapat disimpulkan bahwa tingginya kandungan TMA dalam produk metanol disebabkan oleh kurangnya injeksi NaOH ke *prerun column*, meskipun data lapangan menunjukkan aliran NaOH, aliran air proses, dan pH pada bagian bawah menara konstan. Dalam hal ini kenaikan kandungan TMA dalam produk metanol disebabkan oleh naiknya kandungan CO₂ dalam *raw methanol* karena naiknya kandungan CO₂ dalam gas alam. Kenaikan CO₂ dalam gas alam dapat menaikkan kandungan CO₂ dalam gas sintesis. Karena konversi CO₂ di dalam reaktor sintesis metanol lebih rendah daripada konversi CO, maka konsentrasi CO₂ yang keluar dari reaktor akan naik yang mengakibatkan naiknya konsentrasi CO₂ terlarut dalam *raw methanol*.

Di dalam *prerun column* ion OH⁻ dari NaOH digunakan untuk menetralkan ion H⁺ yang terdapat pada TMA cair. Pada kondisi normal sebagian dari NaOH akan bereaksi dengan sebagian dari CO₂ membentuk Na₂CO₃, reaksinya sebagai berikut :



Tabel 1. Kandungan CO₂ dalam gas alam dan *purge gas*

| Tanggal | CO ₂ dalam gas alam (%) | CO ₂ dalam <i>purge gas</i> (%) | TMA dalam <i>pure methanol</i> , ppb |
|------------------|------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 10/11/2002 08.00 | 5,846 | 8,68 | 18,76 |
| 10/11/2002 24.00 | 6,716 | 10,3 | 102,27 |
| 11/11/2002 08.00 | 6,708 | - | 45,45 |
| 11/11/2002 24.00 | 6,299 | - | 22,72 |
| 12/11/2002 08.00 | 6,548 | - | 13,63 |

Kandungan CO₂ dalam gas alam pada saat terjadi perubahan kandungan TMA di metanol produk dapat dilihat pada Tabel 1. Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa saat kandungan CO₂ naik maka jumlah NaOH yang bereaksi dengan CO₂ pun naik sehingga NaOH yang tersedia tidak cukup untuk menetralkan TMA. Hal ini menyebabkan kandungan TMA pada metanol produk (*pure methanol*) naik. Oleh karena itu, dengan menaikkan laju alir NaOH sedemikian sehingga menjadi dua kali lipat laju alir semula maka kandungan TMA dan metanol produk dapat diturunkan. Tingginya kandungan CO₂ dalam gas alam berlangsung beberapa saat, sementara laju alir NaOH dipertahankan tetap dua kali lipat laju alir semula. Kenaikan laju alir NaOH ini terbukti mampu menurunkan kandungan TMA dalam *pure methanol* kembali di bawah 50 ppb.

Berdasarkan hasil penelitian ini, jika terjadi kenaikan komposisi CO₂ pada gas alam, kenaikan TMA dalam metanol produk dapat diatasi dengan melakukan hal-hal sebagai berikut:

1. Menaikkan laju alir NaOH ke *prerun column*. Menaikkan laju alir NaOH akan menaikkan kemungkinan TMA dalam larutan bereaksi dengan NaOH.
2. Menaikkan suhu *off-gas* ke *prerun column*. *Low boiling component* akan lebih banyak menguap pada suhu yang lebih tinggi.
3. Menaikkan laju alir air proses ke *prerun column*. Semakin besar laju alir air proses akan menyempurnakan pencampuran dan menaikkan kandungan NaOH.

Kesimpulan

1. Naiknya kandungan TMA dalam produk metanol murni disebabkan naiknya kandungan CO₂ di dalam gas alam.
2. Kenaikan kandungan TMA dalam produk metanol murni dapat diatasi dengan menaikkan injeksi NaOH ke dalam kolom distilasi (*prerun column*).

Daftar Pustaka

- Coulson, J., M., Richardson, J., F., dan Sinnott, R., K., 1983, An Introduction to Chemical Engineering Design, Chemical Engineering vol.6, Pergamon Press Inc., Singapore .
- Engler, D., 2001, From Odor Sniffing to Highly Accurate Analytical Method, Lurgi LP Methanol Licensees' Conference 2001, Germany Vol. 2, pp. 1-2.
- Kister, H., Z., 1989, Distillation Operation, McGraw-Hill, New York, pp. 4-11.
- Perry, J., H., 1997, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed., McGraw-Hill, New York, pp. 2-64.
- Stichlmair, J., G., and Fair, J., R., 1998, Distillation Principles and Practice, Wiley-Vch, New York.
- Winarso, L., dkk., Operation Hand Out, PT. Kaltim Methanol Industri – Bontang.