BAB I

PEMBAHASAN UMUM

1.1 Pendahuluan

Perkembangan industri di Indonesia khususnya industri kimia terus berkembang, baik yang memproduksi bahan baku kimia hulu maupun hasil olahannya. Industri kimia yang sedang berkembang cukup baik di Indonesia adalah industri petrokimia. Industri petrokimia merupakan penghasil produk-produk strategis yang akan digunakan pada industri-industri hilir seperti industri tekstil, plastik, karet sintetik, dan lainnya. Maka dari itu, untuk menunjang perkembangan industri hilir petrokimia diperlukanlah adanya industri yang menyediakan bahan baku maupun bahan penunjang.

Hingga saat ini, Sebagian besar bahan baku dan bahan penunjang diimpor dari luar negeri sehingga pembangunan industri kimia baru diperlukan untuk mengurangi ketergantungan terhadap produk impor. Salah satu bahan intermediate yang belum tercukupi kebutuhannya di Indonesia adalah etilen oksida. Etilen oksida (oxirane atau epoksietilena) adalah senyawa organik dengan rumus molekul C_2H_4O dan merupakan eter siklik yang paling sederhana dan terdiri dari dua kelompok alkil yang terikat pada atom oksigen dalam bentuk siklik (melingkar). Etilen oksida adalah gas yang mudah terbakar, tak berwarna dengan aroma manis seperti ether pada konsentrasi yang tinggi (Othmer, 1979).

Etilen oksida adalah salah satu bahan kimia yang banyak digunakan. Etilen oksida merupakan bahan intermediate yang digunakan untuk memproduksi bahan kimia lainnya. Etilen oksida banyak digunakan dalam industri kimia dan farmasi.

Kebutuhan etilen oksida akhir-akhir ini meningkat karena didirikannya pabrik etilen glikol di kawasan industri Merak. Etilen oksida secara langsung dapat digunakan sebagai desinfektan yang efektif dan dapat digunakan sebagai bahan intermediate pembuatan etanol amin, glikol eter, dan poli etilen oksida (Othmer, 1979).

Derivatif etilen oksida banyak digunakan sebagai bahan dasar pembuatan detergen, kosmetik, farmasi, dan sebagainya. Sekitar 60% etilen oksida umumnya digunakan untuk bahan baku pembuatan etilen glikol sebagai insektisida. Bidang kedokteran biasa memanfaatkan etilen oksida untuk mensterilkan peralatan bedah, plastik, dan alat-alat lain yang tidak tahan panas yang tidak dapat disterilkan dengan uap (Ullmann, 2012).

Sehingga, untuk memenuhi kebutuhannya, Indonesia mengimpor etilen oksida dari negara lain. Dari data BPS, kebutuhan etilen oksida di Indonesia selama ini dipenuhi dengan cara impor dari China, Singapura, Korea, Amerika Serikat, dan Qatar (Badan Pusat Statistik, 2018). Kebutuhan etilen oksida di dunia seperti Belgia, Italia, Jerman, Perancis, Britania Raya, Polandia, Swiss, Belanda, Thailand pada tahun 2019 cukup tinggi, sehingga memiliki potensi untuk melakukan ekspor.

Oleh sebab itu, berdasarkan uraian diatas maka pabrik etilen oksida perlu didirikan di Indonesia dengan berbagai pertimbangan, yaitu dapat memenuhi kebutuhan etilen oksida dalam negeri dan menurunkan ketergantungan impor, menambah devisa negara dari sektor industri dengan adanya pajak dan ekspor produk, membuka lapangan kerja baru sehingga dapat menurunkan tingkat pengangguran, memacu pengembangan industri-industri baru yang berbahan baku

etilen oksida dan meningkatkan sumber daya manusia melalui proses alih teknologi.

1.2 Sejarah dan Perkembangan

Etilen oksida pertama kali ditemukan oleh John Wurtz pada tahun 1859 dan diperoleh melalui proses klorohidrin, yaitu dengan cara mereaksikan etilen klorohidrin (2-kloroetanol) dengan larutan kalsium hidroksida. Wurtz mengukur titik didih etilen oksida sebagai 13,5°C, sedikit lebih tinggi dari nilai sekarang, dan menemukan kemampuan etilen oksida bereaksi dengan asam dan garam logam. Wurtz keliru menganggap bahwa etilen oksida memiliki sifat-sifat basa organik. Kekeliruan ini bertahan sampai tahun 1896 ketika Georg Bredig menemukan bahwa etilen oksida mempunyai sifat elektrolit yang berbeda dari jenis eter lainnya.

Proses sintesis terdahulu tetap menjadi satu-satunya metode untuk menghasilkan etilen oksida, meskipun telah dilakukan berbagai upaya untuk menghasilkan etilen oksida langsung dari etilena. Pada tahun 1931 kimiawan Perancis Theodore Lefort mengembangkan metode oksidasi langsung etilena dengan adanya bantuan katalis perak. Sejak tahun 1940, hampir semua produksi industri Etilen Oksida telah mengandalkan proses ini. Sterilisasi dengan Etilen Oksida untuk pelestarian rempah-rempah telah dipatenkan pada tahun 1938 oleh kimiawan Amerika Lloyd Hall.

Etilen oksida dicapai industri penting selama Perang Dunia I sebagai bahan baku pembuatan etilen glikol dan gas mustard senjata kimia. Produksi komersial etilen oksida terjadi pada tahun 1914 ketika BASF membangun pabrik

pertama yang menggunakan proses klorohidrin dengan mereaksikan etilen klorohidrin dengan kalsium hidroksida. Proses klorohidrin tidak menarik karena beberapa alasan, termasuk efisiensi rendah dan hilangnya klorin berharga kalsium klorida.

Oksidasi langsung yang lebih efisien etilena melalui udara diciptakan oleh Lefort pada tahun 1931 dan pada tahun 1937 Union Carbide membuka pabrik pertama menggunakan proses ini. Proses itu lebih ditingkatkan pada tahun 1958 oleh Shell Oil Co dengan mengganti udara dengan oksigen dan menggunakan suhu tinggi 200-300°C dan tekanan (1-3 MPa). Proses lebih efisien ini menyumbang sekitar setengah dari produksi etilen oksida pada tahun 1950 di AS, dan menjadi proses utama pembuatan etilen oksida.

1.3 Macam-Macam Proses Pembuatan

Produksi etilen oksida pertama kali dilakukan pada tahun 1859 oleh seorang ilmuan Perancis bernama Charles Adolphe Wurtz. Wurtz menemukan etilen oksida dengan mereaksikan 2-kloroetanol dengan senyawa basa potasium hidroksida yang selanjutnya dikenal dengan proses klorohidrin. Secara komersial, terdapat dua proses produksi Etilen Oksida yang pernah digunakan yaitu proses klorohidrin dan proses oksidasi langsung.

Pada tahun 1914, Etilen Oksida diproduksi pada skala besar dengan menggunakan proses klorohidrin sementara proses oksidasi langsung baru ditemukan pada tahun 1931 oleh Leffort. Oleh karena itu, hingga saat ini, proses klorohidrin telah digantikan sepenuhnya dengan proses oksidasi langsung (Mc Ketta, 1976).

1.3.1 Pembentukan Etilen Oksida dengan Proses Klorohidrin

Proses klorohidrin merupakan proses pertama pembuatan etilen oksida, dimana proses ini terdiri atas dua reaksi utama yaitu reaksi antara etilen dengan asam hipoklorat untuk membentuk klorohidrin.

Reaksinya : $C_2H_4(g) + HOCl(l) \rightarrow HOCH_2CH_2Cl(l)$ (1)

Selanjutnya klorohidrin akan bereaksi dengan basa $Ca(OH)_2$ untuk membentuk etilen oksida.

$HOCH_2CH_2Cl(l) + ½\ Ca(OH)_2(aq) \rightarrow C_2H_4O + ½\ CaCl(s) + {}_2H_2O(l)$ (2)

Proses pertama yaitu proses klorohidrin berlangsung dalam reaktor *packed tower* pada temperatur 27 – 43^oC dan tekanan 2 – 3 atm dengan yield yang dihasilkan sekitar 85 – 90%. Untuk menghindari pembentukan produk samping (etilen diklorida, dikloro dietil eter, dsb) konsentrasi klorohidrin pada reaksi klorohidrasi dijaga pada konsentrasi 7%wt.

Tahap kedua dalam pembentukan etilen oksida dengan proses klorohidrin adalah dehidroklorinasi, yang berlangsung dengan penambahan 10 % wt *slurry* $Ca(OH)_2$ pada larutan klorohidrin. Campuran tersebut kemudian dipanaskan pada temperatur dibawah 100^oC dalam *hydrolyzer* yaitu sebuah tangki berbentuk silinder yang dilengkapi dengan parsial kondenser yang beroperasi pada tekanan atmosferis. *Selectivity* reaksi kedua sebesar 90-95%.

Reaksi klorohidrin dengan $Ca(OH)_2$ menghasilkan etilen oksida bersama dengan sedikit produk samping dan juga air. Etilen oksida dalam bentuk uap yang dihasilkan pada reaksi ini akan melewati pendingin dan akan terkondensasi sebagian yang kemudian akan diumpankan ke bagian fraksinasi (pemurnian). Pemurnian dari campuran etilen oksida yang dihasilkan agak sulit, yang mana membutuhkan beberapa kolom distilasi yang disusun seri (Mc Ketta, 1976). Proses klorohidrin sudah tidak digunakan lagi secara komersil untuk memproduksi etilen oksida karena membutuhkan rangkaian menara distilasi yang rumit. Lalu dari segi faktor ekonomi, proses klorohidrin termasuk mahal karena banyaknya kebutuhan klorin (Mc Ketta, 1976).

Selain itu sebagian besar klorin yang dipakai akan membentuk kalsium klorida (CaCl2) dan produk samping yang mengandung klorin. Sehingga hal ini menyebabkan proses menjadi tidak effisien dan menghasilkan limbah dalam jumlah besar. Jadi, secara ekonomi, proses klorohidrin memiliki biaya produksi 3–4 kali lebih besar dibandingkan produksi etilena oksida dengan menggunakan proses oksidasi langsung.

1.3.2 Pembentukan Etilen Oksida dengan Proses Oksidasi Langsung

Etilen oksida diproduksi secara komersil menggunakan proses oksidasi langsung (*direct oxidation*) mulai dikembangkan pertama kali oleh Carbide and Carbon Chemical Corp pada tahun 1937 dengan bahan baku etilen dan udara. Hingga pada akhir tahun 1950 proses ini mulai menggantikan proses hidroklirin dalam pembuatan Etilen Oksida. Dasar pembuatan Etilen Oksida dengan menggunakan proses oksidasi langsung, didasarkan pada proses yang ditemukan oleh Lefort pada tahun 1931 yang telah diterapkan untuk produksi skala besar.

Proses oksidasi langsung etilen menjadi etilen oksida berlangsung pada fasa gas dengan menggunakan katalis perak pada suhu 220–300^{o}C dan tekanan 10 –30 bar yang menghasilkan produk samping diantaranya karbon dioksida dan air.

1. Oksidasi Langsung dengan Udara (*Air Based Plant*)

Reaksi utama : $C_2H_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_2H_4O$ (3)

Reaksi samping : $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$ (4)

Pada proses oksidasi langsung dengan udara, dengan komposisi udara yaitu 21% oksigen dan 79% nitrogen menyebabkan nitrogen menjadi komponen mayor pada reaksi campuran gas. Nitrogen merupakan gas inert yang dapat berfungsi sebagai diluen yang dapat mengurangi eksplosivitas dan juga berfungsi sebagai pendingin selama reaksi. Dengan digunakan udara yang kadar pengotornya masih cukup tinggi, dibutuhkan suatu unit purging untuk mengurangi akumulasi gas inert yang ada di reaktor.

Pada proses ini didapatkan selektivitas sebesar 65-75%. Lalu dengan digunakannya udara dengan kadar nitrogen tinggi, maka tidak memerlukan gas diluen khusus karena nitrogen udara berfungsi sebagai diluen untuk pencegahan eksplosivitas. Namun kemudian, dengan digunakannya udara sebagai oksidator yang mengandung banyak nitrogen, maka diperlukan purging sebagian reaktan yang tidak bereaksi sebelum direcycle dalam reaktor untuk mencegah akumulasi nitrogen dalam reaktor (Othmer, 1998).

Oksidasi menggunakan udara langsung juga membutuhkan proses yang lebih panjang karena membutuhkan reaktor tambahan untuk proses purging. Meskipun oksidasi udara memiliki konversi lebih tinggi dari pada oksigen teknis, akan tetapi selektivitasnya lebih rendah. Kekurangan dari proses ini juga dapat

dilihat dari jumlah gas etilen yang hilang bersama dengan gas inert (N_2) menyebabkan capital cost untuk proses ini lebih besar. Selain itu penggunaan udara membutuhkan *air compressing* dan *air purifying* (*treatment*) unit (Weissermel and Arpe, 1997).

1.3.3 Pembentukan Etilen Oksida dengan Proses Celanase

Proses Celanese dikembangkan dari proses oksidasi langsung (dapat menggunakan oksigen teknis maupun udara). Dengan proses ini, konversi reaksi dapat ditingkatkan menjadi 80,9% dengan selektivitas 82,6%. Oksigen, etilen dan gas recycle dimasukkan dalam sebuah reaktor katalitik multi tube untuk membentuk etilen oksida. Dari reaktor, gas yang mengandung etilen oksida dilewatkan absorber. Hasil atas dilewatkan seksi CO_2 removal sehingga dihasilkan CO_2 dan hasil bawah berupa etilen oksida.

Proses ini dapat menggunakan oksigen komersial maupun udara, dimana untuk plant menggunakan udara, reaktor yang digunakan ada 2 buah, yaitu reaktor untuk tempat terjadinya reaksi dan reaktor untuk purging. Adanya CO_2 dalam reaktor utama dari udara akan menurunkan yield 10–30 %. Etilen oksida dengan kadar CO_2 yang berlebih biasanya digunakan sebagai bahan baku pembuatan etilen karbonat. Sedangkan untuk reaksi dengan menggunakan oksigen kemurnian tinggi, reaktor yang digunakan hanya satu. CO_2 yang ada dalam sistem lebih sedikit karena oksidator tidak mengandung CO2.

Pada proses ini inert gas yang digunakan adalah metana. Reaksi dijalankan dalam reaktor fixed bed multitube dengan kondisi tekanan 10 – 30 bar dan suhu 200–300^oC dengan menggunakan katalis perak. *Selectivity* etilen menjadi etilen oksida dihasilkan berkisar 88,9%. Selain terbentuk etilen oksida, juga terbentuk

produk samping berupa gas CO_2 dan H_2O dengan kandungan CO_2 yang tinggi. Hal ini menyebabkan diperlukan rangkaian CO_2 absorber dan CO_2 *stripper* untuk mengurangi kadar CO_2 yang dihasilkan dan gas yang akan keluar sebelumnya dapat di-*recycle* ke dalam reaktor (Kirk and Othmer, 1978). Pemakaian bahan baku oksigen lebih menguntungkan karena jika menggunakan udara akan memerlukan volume reaktor yang lebih besar dibanding proses menggunakan oksigen dan untuk mencegah akumulasi nitrogen dalam reaktor dibutuhkan purging pada reaktor sehingga membutuhkan biaya investasi yang lebih besar dan proses pengendalian yang lebih cermat.

1.4 Sifat Fisika dan Kimia Bahan Baku, Produk dan Limbah

1.4.1 Bahan Baku

- **Etana (C_2H_6)**

Tabel 1.1 Spesifikasi Bahan Baku Etana (C_2H_6)

Parameter	Spesifikasi
Rumus molekul	C_2H_6
Berat molekul	30,07 g/mol
Fasa	Gas
Warna	Tidak berwarna
Titik lebur	90,4 K
Titik didih	184,6 K
Suhu kritis	32,2^oC
Tekanan kritis	4,87 MPa
Densitas (20^oC)	1,36 kg/m^3

(*Perry's Chemical Engineer's Handbook, 1984*)

- **Etilen (C_2H_4)**

Tabel 1.2 Spesifikasi Etilen (C_2H_4)

Parameter	Spesifikasi
Rumus molekul	C_2H_4
Berat molekul	28,05 g/mol
Fasa	Gas
Warna	Tidak berwarna
Titik lebur	-169,2^oC
Titik didih	-169,2^oC
Suhu kritis	175-900 K
Tekanan kritis	83,1 bar
Densitas (20^oC)	1,18 kg/m^3

(*Perry's Chemical Engineer's Handbook, 1984*)

- **Oksigen (O_2)**

Tabel 1.3 Spesifikasi Bahan Baku Oksigen (O_2)

Parameter	Spesifikasi
Rumus molekul	O_2
Berat molekul	32 gr/mol
Fasa	Gas
Warna	Tidak berwarna
Titik lebur	-219 ºC
Titik didih	-183 ºC
Suhu kritis	-118,6 ºC
Tekanan kritis	5,4 atm

Densitas (20^oC)	1,33 kg/m^3

(*Perry's Chemical Engineer's Handbook, 1984*)

- **Nitrogen (N_2)**

Tabel 1.4 Spesifikasi Nitrogen (N_2)

Parameter	Spesifikasi
Rumus molekul	N_2
Berat molekul	28,05 g/mol
Fasa	Gas
Warna	Tidak berwarna
Titik lebur	-210^oC
Titik didih	$-195,8^oC$
Suhu kritis	308,65 K
Tekanan kritis	60,6 bar
Densitas (20^oC)	1,25 kg/m^3

(*Perry's Chemical Engineer's Handbook, 1984*)

1.4.2 Produk

- **Etilen Oksida**

Tabel 1.5 Spesifikasi Etilen Oksida (C_2H_4O)

Parameter	Spesifikasi
Rumus molekul	C_2H_4O
Berat molekul	44,053 gr/mol
Fase	Cair
Titik lebur (1 atm)	-112,5℃
Titik didih (1 atm)	10,8℃

Titik beku	-122,5℃
Temperatur kritis	195,8℃
Tekanan kritis	91 atm
Volume kritis	140 ml/gmol
Kompresibilitas kritis	0,259
Densitas kritis	314 kg/m^3
Densitas cairan pada 20℃	876 kg/m^3
Densitas gas pada 20℃	2,98 g/l
Refraktive index	1,359
Tegangan permukaan pada 20℃	24,5 m N/m
Kapasitas panas cairan 20℃	2 kJ/kg K
Kapasitas panas gas 20℃	1,1 kJ/kg K
Panas penguapan (25℃,101 kPa)	5,495 kJ/kg K
Panas pembakaran	29,648 kJ/kg K
Panas pembentukan gas	117,86 kJ/kg K
Viskositas	0,325

(CRC, Physical and Chemistry Handbook)

1.4.3 Limbah

- **Air (H_2O)**

Tabel 1.5 Spesifikasi Limbah Air (H_2O)

Parameter	Spesifikasi
Rumus molekul	H_2O
Berat molekul	18,02 gr/mol
Fasa	Cair

Warna	Tidak berwarna
Titik lebur	100^oC
Titik didih	100^oC
Suhu kritis	374^oC
Tekanan kritis	33,5 atm
Densitas (20^oC)	997 kg/m^3