



## BAB II

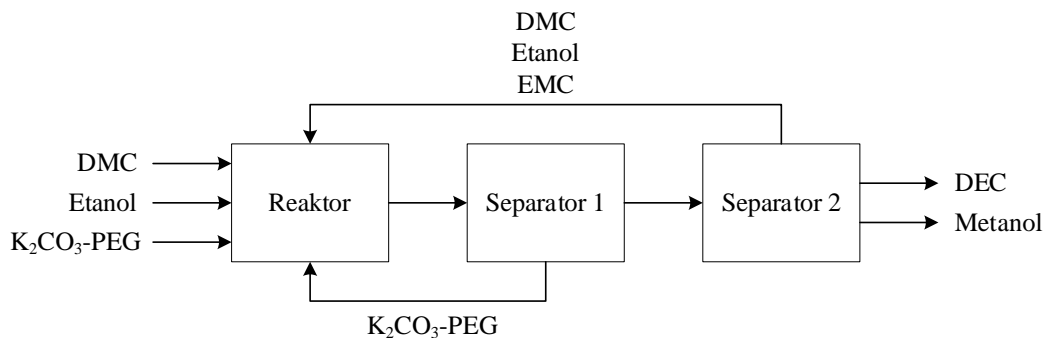
### PEMILIHAN DAN URAIAN PROSES

#### II.1 Macam-Macam Proses

Sintesis dietil karbonat (DEC) pada prinsipnya adalah suatu proses pembuatan senyawa DEC melalui reaksi dari dua atau lebih senyawa melalui kondisi-kondisi tertentu dari proses tersebut. Sintesa produk DEC terdiri dari beberapa proses, antara lain:

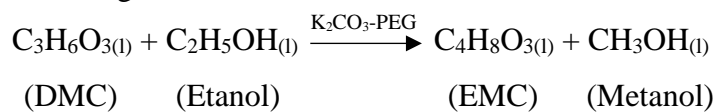
- Transesterifikasi dimetil karbonat dan etanol
- Sintesis satu tahap karbon dioksida, propilen oksida, dan etanol
- Sintesis langsung melalui urea-alkoholisis

##### II.1.1 Transesterifikasi Dimetil Karbonat dan Etanol



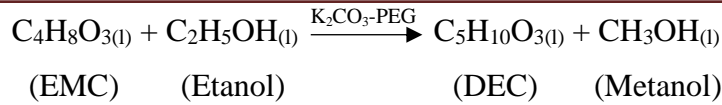
Gambar II.1 Diagram Alir Transesterifikasi Dimetil Karbonat dan Etanol

Proses ini merupakan sintesis dietil karbonat (DEC) melalui transesterifikasi antara dimetil karbonat (DMC) dan etanol menggunakan katalis kompleks  $K_2CO_3$ -polietilen glikol (PEG). Reaksi berlangsung dalam reaktor berpengaduk pada suhu  $60^\circ C$  dan tekanan atmosferik selama 60 menit. Setelah reaksi selesai, campuran produk didistilasi untuk memisahkan DEC dari komponen lain seperti metanol, etanol sisa, dan etil metil karbonat (EMC). Katalis  $K_2CO_3$ -PEG yang terlarut dipisahkan dan digunakan kembali hingga >50 kali tanpa kehilangan aktivitas signifikan.





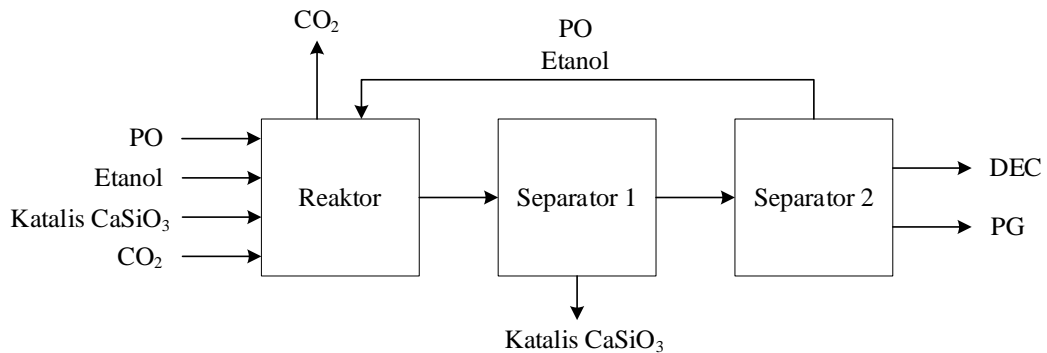
Pra Rancangan Pabrik  
Dietil Karbonat dari Karbon Dioksida, Propilen Oksida, dan Etanol dengan  
Proses Sintesis Satu Tahap



Proses ini unggul dalam efisiensi katalis dan keberlanjutan operasi. Kondisi operasi suhu rendah (60°C) dan tekanan atmosferik mengurangi konsumsi energi secara signifikan dibandingkan metode konvensional yang memerlukan suhu >100°C atau tekanan tinggi. Selain itu, tidak dihasilkan limbah korosif (seperti HCl pada metode fosgen), sehingga ramah lingkungan dan biaya pemeliharaan peralatan rendah.

Kelemahan utama terletak pada hasil DEC yang relatif rendah (16,39%) akibat kesetimbangan reaksi yang cenderung membentuk produk antara EMC. EMC (titik didih 107°C) sulit dipisahkan dari DEC (titik didih 126°C) melalui distilasi konvensional, sehingga memerlukan kolom distilasi bertekanan tinggi atau tahap ekstraksi tambahan. Selain itu, daur ulang etanol dan DMC yang tidak bereaksi meningkatkan kompleksitas operasi (Yunjin *et al*, 2003)

### II.1.2 Sintesis Satu Tahap Karbon Dioksida, Propilen Oksida, dan Etanol

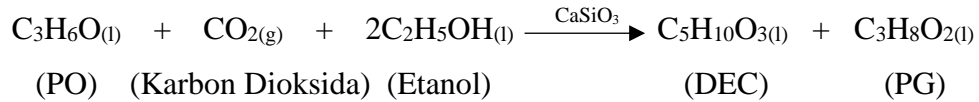


Gambar II.2 Diagram Alir Sintesis Satu Tahap CO<sub>2</sub>, Propilen Oksida, Etanol

Proses ini merupakan sintesis satu-tahap (*single-pot*) untuk menghasilkan dietil karbonat (DEC) dari tiga bahan baku utama propilen oksida (PO), etanol, dan karbon dioksida (CO<sub>2</sub>), dengan menggunakan katalis abu kayu termodifikasi (BWC<sub>800</sub>) dengan kandungan kalsium dan silika tinggi. Reaksi berlangsung dalam reaktor autoklaf bertekanan tinggi dengan kondisi operasi tekanan CO<sub>2</sub> 80 bar (8 MPa), suhu 150°C, dan waktu reaksi 3 jam disertai pengadukan konstan. Setelah reaksi selesai, campuran didinginkan, didepresurisasi, dan disaring untuk



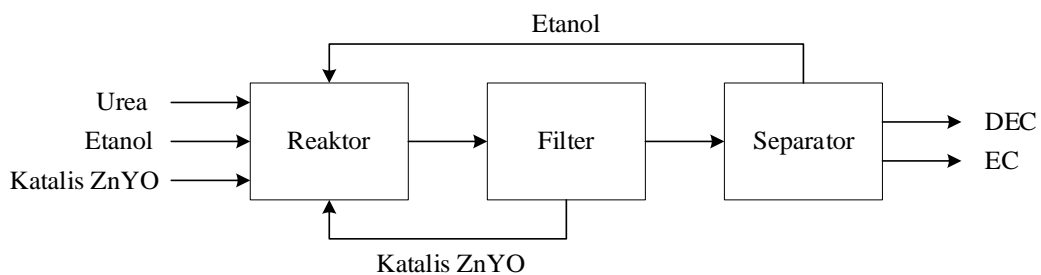
memulihkan katalis padat. Produk DEC dipisahkan dari campuran reaksi melalui distilasi.



Proses ini memiliki beberapa keunggulan, terutama dari aspek keberlanjutan dan efisiensi katalitik. Pertama, desain *single-pot* menghilangkan kebutuhan akan reaktor tambahan, menyederhanakan alur proses dan mengurangi biaya investasi. Kedua, katalis BWC<sub>800</sub> menunjukkan stabilitas yang baik dengan kemampuan daur ulang hingga tiga kali. Terakhir, produk samping propilen glikol yang dihasilkan merupakan senyawa kimia bernilai tinggi, menambah profitabilitas keseluruhan proses.

Proses ini memiliki beberapa kelemahan yang membatasi skalabilitas industri. Kondisi operasi yang ekstrem menjadi tantangan utama. Efisiensi katalis juga belum optimal, *loading* katalis tinggi (10% berat reaktan) diperlukan untuk mencapai *yield* maksimal, dan partikel katalis cenderung mengalami *sintering* setelah daur ulang (ukuran partikel membesar), berpotensi menyumbat reaktor atau mengurangi area kontak katalis-reaktan (Lopinti *et al.*, 2017).

### II.1.3 Sintesis Langsung melalui Urea-Alkoholisis

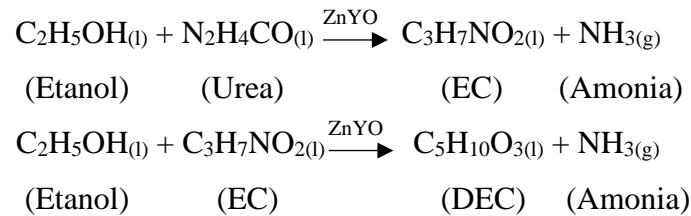


Gambar II.3 Diagram Alir Sintesis Langsung melalui Urea-Alkoholisis

Proses ini merupakan sintesis langsung dietil karbonat (DEC) dan etil karbamat (EC) melalui reaksi urea-alkoholisis menggunakan katalis seng oksida-iridium (ZnYO). Dalam implementasinya, urea industri, etanol, dan katalis ZnYO dimasukkan ke dalam reaktor baja tahan karat bertekanan. Reaktor disegel, disemprot nitrogen untuk mengusir oksigen, kemudian ditekan hingga 1,8 MPa dengan nitrogen. Campuran dipanaskan hingga 200°C dan dipertahankan selama 6 jam sambil dialirkan nitrogen untuk membuang amonia hasil reaksi. Setelah



pendinginan, katalis dipisahkan melalui filtrasi, dan produk dimurnikan dengan distilasi vakum bertingkat. Proses ini mencapai konversi urea 100%, *yield* DEC 65%, dan *yield* EC 30%, dengan dekomposisi urea <5%.



Proses ini menonjolkan efisiensi tinggi dengan mengkonversi urea murah menjadi dua produk bernilai tambah yaitu DEC dan EC. Dibanding metode urea-alkoholisasi konvensional (*yield* DEC  $\leq 28\%$ ), katalis ZnYO yang dirancang khusus memberikan selektivitas luar biasa. Keunggulan lainnya adalah daur ulang katalis tanpa kehilangan aktivitas, katalis dapat digunakan ulang >5 kali. Proses ini juga menghindari kompleksitas pemisahan azeotrop karena DEC, EC, dan etanol memiliki perbedaan titik didih signifikan (>50°C), sehingga distilasi vakum bertahap cukup untuk pemurnian tinggi. Selain itu, aliran nitrogen kontinu berfungsi ganda yaitu menggeser kesetimbangan reaksi dengan membuang amonia dan mencegah oksidasi produk.

Proses ini memiliki tantangan operasional berat. Kondisi reaksi 200°C dan tekanan 1.8 MPa memerlukan reaktor tekanan tinggi berbiaya mahal dan konsumsi energi besar. Suhu ekstrem juga berisiko menyebabkan dekomposisi termal etanol menjadi asetaldehida atau etilena, terutama karena waktu reaksi panjang (6 jam). Katalis ZnYO, meski stabil, memerlukan preparasi rumit melalui presipitasi basa dan kalsinasi 300-600°C, menambah biaya produksi. Kelemahan lainnya adalah akumulasi amonia yang harus dibuang kontinu. Jika tidak, amonia bereaksi balik dengan EC membentuk urea kembali, mengurangi *yield* DEC (Youquan *et al.*, 2015).

## II.2 Seleksi Proses

Pada seleksi proses ini dilakukan pemilihan proses yang tepat agar menghasilkan proses yang efektif dan efisien. Untuk menentukan pemilihan



prosesnya dilakukan perbandingan dari berbagai macam proses yang telah diuraikan, berikut perbandingan proses pembuatan dietil karbonat (DEC):

Tabel II.1 Perbandingan Proses Produksi Dietil Karbonat

Parameter	Macam-Macam Proses		
	Transesterifikasi DMC dan Etanol	Sintesis Satu Tahap CO <sub>2</sub> , Propilen Oksida, dan Etanol	Sintesis Langsung melalui Urea-Alkoholisis
Suhu Reaksi (°C)	60	150	200
Tekanan (bar)	1	80	18
Waktu Reaksi (jam)	1	3	6
Konversi (%)	16,39	53,43	65
Kekurangan	<i>Yield</i> DEC rendah, memerlukan kolom distilasi atau tahap ekstraksi tambahan, daur ulang etanol dan DMC meningkatkan kompleksitas operasi	Kondisi operasi ekstrem, menuntut material reaktor berbiaya tinggi, konsumsi energi besar	Memerlukan reaktor tekanan tinggi berbiaya mahal, konsumsi energi besar, suhu ekstrem, preparasi katalis ZnYO rumit, akumulasi amonia yang harus dibuang kontinu
Kelebihan	Efisiensi katalis dan keberlanjutan operasi, kondisi operasi rendah mengurangi konsumsi energi,	Desain reaksi satu tahap menyederhanakan alur proses dan meminimalkan investasi	Efisiensi tinggi, selektivitas katalis ZnYO luar biasa, daur ulang katalis tanpa kehilangan



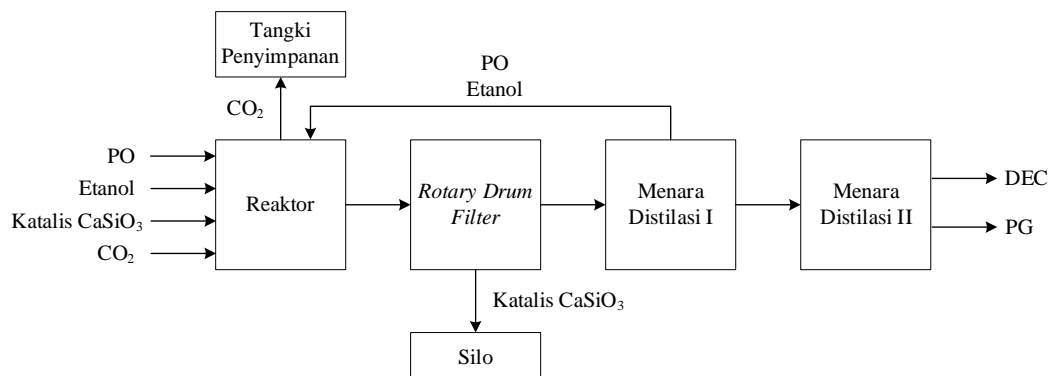
Pra Rancangan Pabrik  
Dietil Karbonat dari Karbon Dioksida, Propilen Oksida, dan Etanol dengan  
Proses Sintesis Satu Tahap

Parameter	Macam-Macam Proses		
	Transesterifikasi DMC dan Etanol	Sintesis Satu Tahap CO <sub>2</sub> , Propilen Oksida, dan Etanol	Sintesis Langsung melalui Urea-Alkoholisis
Kelebihan	tidak dihasilkan limbah korosif dan biaya pemeliharaan peralatan rendah	peralatan, pemisahan produk relatif mudah	aktivitas, katalis dapat digunakan ulang >5 kali, aliran nitrogen kontinyu berfungsi ganda

Berdasarkan perbandingan tiga proses pembuatan DEC yang diuraikan di atas sehingga dapat dinyatakan proses yang dipilih dalam perancangan pabrik ini yaitu proses sintesis satu tahap karbon dioksida, propilen oksida, dan etanol. Pemilihan proses tersebut didasarkan oleh beberapa kelebihan yaitu di antaranya:

- Bahan baku yang digunakan lebih murah.
- Menghasilkan produk samping yang bernilai tinggi.
- Proses pemisahan yang sederhana karena tidak ada azeotrop.
- Tidak menghasilkan limbah yang berbahaya dalam prosesnya.

### II.3 Uraian Proses



Gambar II.4 Blok Diagram Proses Pembuatan Dietil Karbonat

Proses produksi dietil karbonat (DEC) dari karbon dioksida (CO<sub>2</sub>), etanol, dan propilen oksida (PO) terbagi dalam beberapa tahapan. Tahapan proses ini

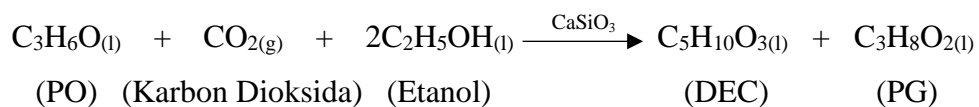


meliputi unit sintesis, unit separasi, dan unit purifikasi. Dari masing-masing tahapan proses tersebut, tersusun dari unit operasi yang berbeda sesuai dengan fungsi dari unit tersebut. Bahan baku CO<sub>2</sub> yang digunakan berasal dari PT Samator Indo Gas Tbk dengan kandungan CO<sub>2</sub> sebesar 99,9%, etanol berasal dari PT Energi Agro Nusantara dengan kemurnian 99,5%, PO berasal dari Shell Chemicals dengan kemurnian 100%, dan katalis CaSiO<sub>3</sub> dari PT Niraku Jaya Abadi dengan kemurnian 100%.

### II.3.1 Unit Sintesis

Pada tahap sintesis, bahan baku karbon dioksida (CO<sub>2</sub>), etanol, propilen oksida (PO), dan katalis CaSiO<sub>3</sub> dialirkan ke dalam reaktor. Reaktor yang digunakan adalah *autoclave* dengan waktu reaksi selama 3 jam. PO yang berasal dari tangki penyimpanan (F-110) dengan kondisi operasi 1 bar dan suhu 27°C dipompakan menggunakan pompa-1 (L-111) masuk ke dalam reaktor (R-210). Etanol dengan kondisi 1 bar dan suhu 30°C masuk ke dalam reaktor (R-120), begitu juga dengan katalis CaSiO<sub>3</sub>. Kemudian CO<sub>2</sub> dari PT Samator Indo Gas Tbk dengan suhu 30°C dan tekanan 65 bar serta kandungan CO<sub>2</sub> sebesar 99,9% dialirkan dengan *expander* (K-141) sehingga tekanan menjadi 56 bar masuk ke dalam reaktor. Setelah itu, reaktor dipanaskan menggunakan jaket pemanas hingga suhunya 150°C dan tekanan dalam reaktor akan naik hingga 80 bar.

Berikut ini merupakan reaksi yang terjadi di dalam reaktor dengan kondisi operasi dan bahan baku yang digunakan.



Setelah reaksi selesai, sisa bahan dan produk didinginkan hingga 30°C, kemudian gas CO<sub>2</sub> sisa yang masih di dalam reaktor dikeluarkan hingga tekanan di dalam reaktor menjadi 1 bar. Setelah itu, produk dengan fase *liquid*, yaitu mengandung PO sisa, etanol sisa, katalis, produk dietil karbonat dan propilen glikol dikeluarkan.

### II.3.2 Unit Separasi

Pada unit ini, *outlet* dari reaktor (R-210), di mana berisi propilen oksida (PO) sisa, etanol sisa, katalis dan produk yang masih besar akan dialirkan menuju *rotary drum filter* (H-310) untuk memisahkan katalis dan filtratnya. Kemudian



katalis yang telah terpisah diangkut dengan menggunakan *bucket elevator* (J-311) untuk ditampung terlebih dahulu di dalam silo-2 (F-312). Sedangkan filtratnya dipompa masuk ke dalam Menara Distilasi I (D-320) untuk memisahkan bahan baku sisa dengan produk.

### II.3.3 Unit Pemurnian Produk

Filtrat dari *rotary drum filter* (H-310) dialirkan menuju proses distilasi I (D-320) untuk memisahkan propilen oksida (PO) dan etanol sisa dari produk yang mana PO dan etanol tersebut akan di-*recycle* dan digabung dengan PO dan etanol *make up* untuk direaksikan kembali di dalam reaktor. *Top* produk dari menara distilasi I (D-320), dikondensasi secara total (*total condenser*) dengan harapan bahwa aliran yang kaya PO dan etanol dapat langsung di-*recycle* dan diumpankan kembali ke dalam reaktor. Sedangkan *bottom* produk yang kaya akan dietil karbonat (DEC) dan propilen glikol (PG) akan dipisahkan lebih lanjut pada tahapan berikutnya. Pada *recycle* PO dan etanol, aliran *top* produk, dari distilasi (D-320) akan menuju PO dan etanol *recycle accumulator* (F-322) kemudian dipompakan kembali menuju reaktor (R-210).

Pada tahapan purifikasi yaitu proses purifikasi PG dan DEC. Aliran *bottom* produk dari proses distilasi D-320 akan dipompa menggunakan pompa-5 (L-324) dan dialirkan menuju kolom distilasi D-330 untuk memisahkan campuran produk sehingga yang keluar sebagai produk atas mengandung komponen DEC. Sedangkan produk bawah mengandung komponen PG. Kedua produk hasil sintesa DEC diturunkan suhunya hingga mencapai suhu ruangan kemudian dialirkan ke *storage* masing-masing produk.