

BAB II

STUDI KELAYAKAN AWAL

2.1. Seleksi Proses

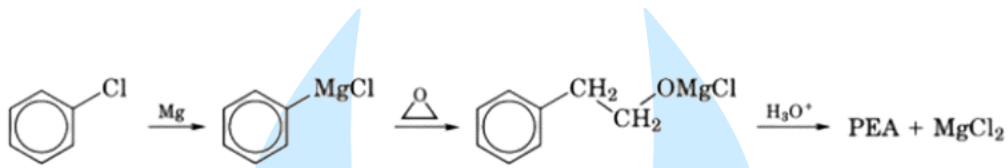
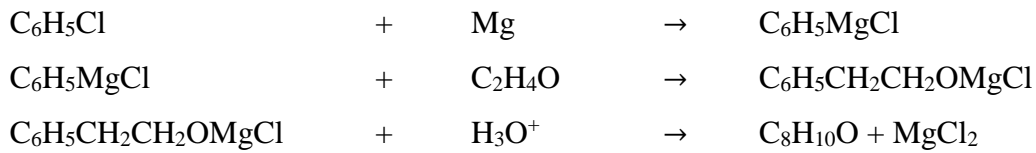
PEA merupakan produk industri *intermediate*. Pabrik PEA ini menggunakan bahan baku stirena oksida melalui proses hidrogenasi. PEA merupakan senyawa dengan rumus kimia $C_8H_{10}O$ dengan nama IUPAC *2-Phenylethanol*. Senyawa ini mempunyai ciri berwujud cair, tidak berwarna, dan memiliki aroma khas seperti bunga mawar. Proses produksi yang direncanakan meliputi preparasi bahan baku, proses sintesis PEA, dan proses pemurnian PEA.

2.1.1. Analisa Berdasarkan Proses

Proses produksi PEA secara umum dapat dibedakan menjadi 3 jenis yaitu Sintesis *Grignard*, Alkilasi *Friedel Crafts*, dan Hidrogenasi Stirena Oksida.

a. Sintesis *Grignard*

Pada Sintesis *Grignard* klorobenzena diubah menjadi fenil magnesium klorida yang bereaksi dengan etilen oksida pada temperatur $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ menghasilkan fenil etoksi magnesium klorida yang kemudian di dekomposisi dengan asam sulfat sehingga menghasilkan PEA. Proses ini melibatkan penggunaan dietil eter yang berbahaya sebagai pelarut, juga sangat sulit untuk menyiapkan fenil magnesium klorida. Namun, masalah utama dari proses ini adalah kualitas PEA yang rendah, dimana hal ini menjadi sangat penting dalam produksi bahan kimia wewangian. Produk samping utama yang diperoleh adalah bifenil bersama dengan sejumlah produk samping lainnya yang tidak dapat dipisahkan dari PEA bahkan dengan distilasi vakum. Selain itu, proses ini juga menghasilkan fenil-magnesium klorida yang berpotensi berbahaya dan sensitif terhadap udara dan kelembapan juga, (Chaudhari *et al.*, 2000). Reaksi dari Sintesis *Grignard* adalah sebagai berikut:



Gambar 2.1. Reaksi Sintesis *Grignard*

b. Alkilasi *Friedel Crafts*

Reaksi Alkilasi *Friedel Crafts* adalah reaksi penggantian atom hidrogen pada cincin aromatik dengan elektrofil (Kompas.com, 2021). Secara komersial PEA dibuat melalui reaksi *Friedel Crafts* antara benzena dan etilen oksida dengan adanya aluminium klorida anhidrat sebagai katalis, melalui rangkaian reaksi berikut:



Reaksi menghasilkan aluminium alkoksida yang kemudian dihidrolisis menjadi produk yang diinginkan. Langkah pertama adalah pembentukan elektrofilik dari alkil halida yang direaksikan dengan asam lewis atau asam *bronsted*. Pada reaksi ini digunakan asam lewis yaitu Aluminium klorida anhidrat. Langkah kedua adalah pembentukan karbokation untuk mengaktifkan halogen. Dilansir dari *Department of Chemistry University of Calgary*, asam lewis berfungsi sebagai katalis yang merubah alkil halida (alkil klorida, bromida, atau iodida) menjadi karbokation alkil elektrofilik. Kemudian dilansir dari *Chemistry Libretexts*, akan terjadi serangan elektrofilik pada C=C benzena yang menghasilkan berbagai resonansi dan membentuk karbokation nonaromatik. Pada saat inilah halogen akan menggantikan hidrogen dan muatan positif akan terdelokalisasi. Hal tersebut menyebabkan aromatisitas cincin benzena menghilang. Karbokation kemudian mengembalikan aromatisitas benzena dengan cara

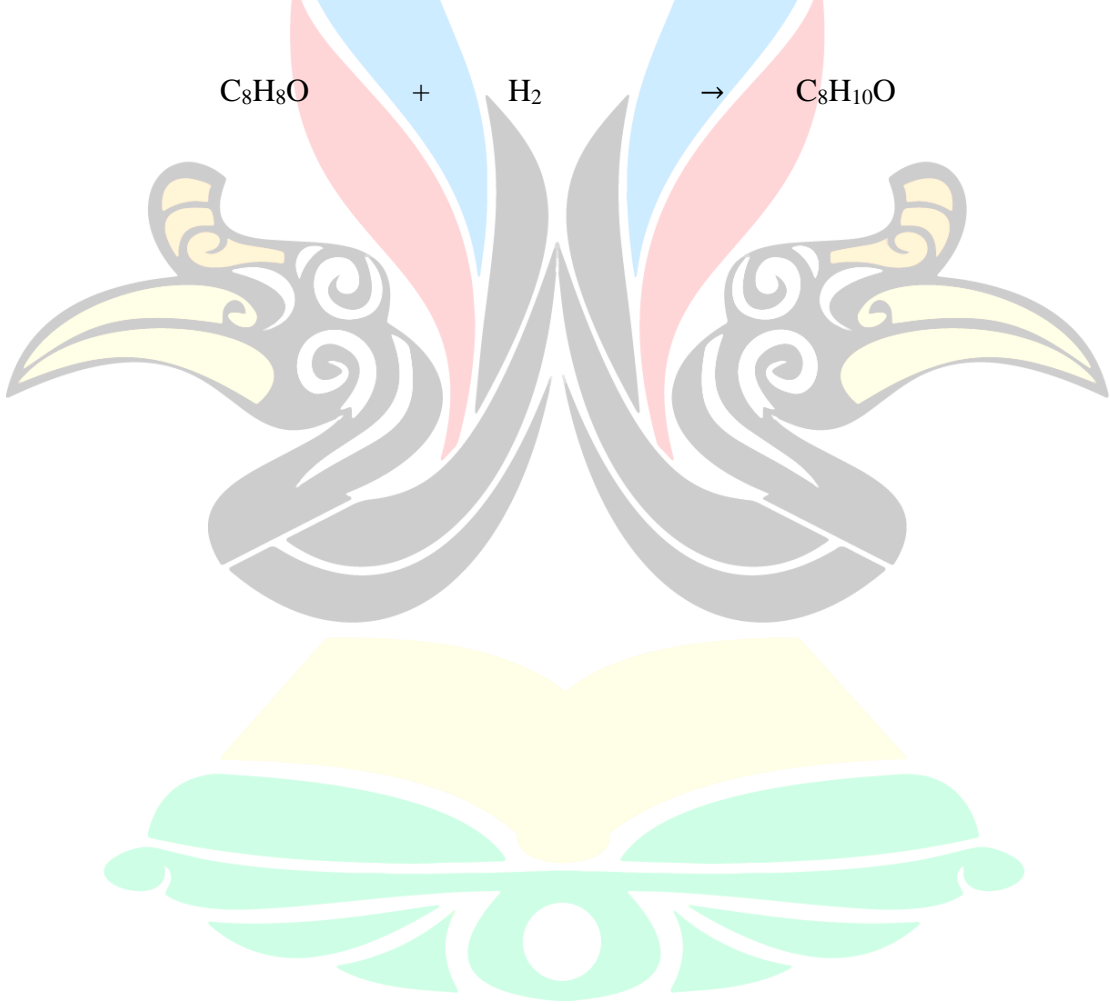
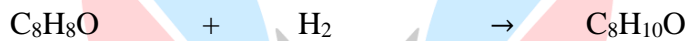
menghilangkan proton pada cincinnya. Hilangnya proton tersebut membuat gugus metil terikat pada cincin benzena. Proton yang dibuang tersebut kemudian bereaksi kembali untuk meregenerasi katalis seperti sedia kala dan diikuti dengan terbentuknya produk yaitu PEA (Kompas.com, 2021).

Kelemahan utama dari proses ini adalah bahwa suhu operasi di bawah 25 °C dan rasio molar reaktan sangat kritis serta sangat sulit untuk mempertahankan parameter reaksi ini. Pada suhu yang sedikit lebih tinggi terjadi penggandengan membentuk senyawa dibenzil. Selain itu, kerugian utama proses ini adalah katalis yang digunakan bersifat korosif sehingga membutuhkan peralatan ketahanan korosif yang ekspansif, menghasilkan limbah yang berbahaya bagi lingkungan dalam jumlah besar dan penghilangan katalis dari produk cukup sulit (Chaudhari *et al.*, 2000).

c. Proses Hidrogenasi Stirena Oksida

Produksi PEA melalui proses hidrogenasi katalitik dari stirena oksida dengan katalis golongan platina yang didukung dengan adanya basa organik maupun anorganik sebagai promotor, menggunakan alkohol sebagai pelarut. Reaksi dilakukan pada suhu berkisar antara 40 – 120 °C dan tekanan hidrogen 50 – 800 psig. Setelah reaksi selesai, katalis dipisahkan dari produk dengan metode konvensional seperti penyaringan. Proses ini meniadakan penanganan pelarut dietil eter yang berbahaya, etilena oksida dan penggunaan AlCl₃, yang menimbulkan masalah lingkungan. Selain itu juga turut menghasilkan PEA dengan kemurnian tertinggi karena adanya penambahan promotor yang bersifat basa. pH campuran reaksi memainkan peran penting dalam menentukan selektivitas PEA. Penambahan promotor seperti NaOH menyebabkan pH campuran reaksi berada pada 12 sampai 13 yang menyebabkan pembukaan epoksida cepat dan menghasilkan diol sebagai zat antara. Karena promotor dan katalis ada dalam media yang sama, tidak perlu untuk memisahkan zat antara yang terbentuk. Perantara yang terbentuk segera direduksi menjadi PEA. Oleh karena itu, selektivitas PEA yang tinggi diperoleh dalam satu langkah dengan cukup menyaring katalis. Dalam proses yang dikembangkan ini, dengan menggunakan NaOH sebagai promotor, selektivitas yang diperoleh adalah 85% hingga 99,9%.

Katalis pendukung dipilih dari logam golongan platina seperti platina, palladium, nikel pada berbagai pendukung seperti karbon, alumina, silika dan zeolit. Pelarut organik yang digunakan untuk membuat larutan stirena oksida adalah pelarut hidrokarbon alifatik atau aromatik dipilih dari kelompok yang terdiri dari heksana, 1–4 dioksan, benzena, toluena, etil asetat, metanol, etanol atau alkohol yang lebih tinggi. Promotor yang digunakan adalah basa organik dipilih dari kelompok yang terdiri dari piridin, kuinolin, trietilamina, dietilamina, dan dimetilamina, atau basa anorganik, seperti natrium hidroksida, kalium hidroksida, natrium karbonat, atau kalium karbonat. Reaksi dari Hidrogenasi Stirena Oksida adalah sebagai berikut:



Tabel 2.1. Perbandingan Proses

Parameter	Proses		
	<i>Grignard</i>	<i>Friedel Crafts</i>	Hidrogenasi Stirena Oksida
Bahan Baku	<i>Chlorobenzene</i> dan Etilen Oksida	<i>Benzene</i> dan Etilen Oksida	Stirena Oksida dan Hidrogen
Bahan Pendukung	Mg, asam sulfat, dietil eter	Air	Pelarut (alkohol) dan promotor (basa organik dan anorganik).
Katalis	-	$AlCl_3$	Pt/C, Pd/C, Ni/C
Fasa Reaksi	Padat-Cair	Cair-Cair	Cair-Gas
Suhu (°C)	100	9 – 13	40 – 120
Tekanan (atm)	1,3	1	3 – 54
Proses Sintesis	Klorobenzena diubah menjadi fenil magnesium klorida, selanjutnya bereaksi dengan etilen oksida menghasilkan fenil etoksi magnesium klorida yang	menjadi <i>Benzene</i> dan katalis aluminium klorida, klorida direaksikan didalam reaktor berpengaduk, kemudian etilen oksida ditambahkan perlahan ke dalam reaktor. Selanjutnya,	Katalis, stirena oksida, dan pelarut dialirkan ke dalam reaktor berpengaduk, kemudian dialiri dengan hidrogen. Selanjutnya, campuran reaksi

kemudian di dekomposisi dengan asam sulfat menghasilkan *Phenethyl alcohol*.

campuran reaksi dihidrolisis untuk menghasilkan *Phenethyl alcohol*.

diaduk kembali hingga tidak terjadi penurunan tekanan dan pengadukan dihentikan, kemudian memasuki proses pemurnian.

Kemurnian (%)

(rendah)

98 – 100

>99

Produk Samping

Bifenil

Dibenzil dan fenil etil klorida

Fenil asetaldehida, 1-fenil etanol, stirena dan etil benzena

Proses Separasi

Ekstraksi

Distilasi

Filtrasi dan distilasi

2.1.2. Analisa Berdasarkan *Gross Profit Margin*

Penentuan ekonomi awal proses dilakukan dengan metode *gross profit margin* untuk menentukan keuntungan dari masing – masing proses. Perhitungan menggunakan *gross profit margin* dilakukan dengan asumsi untuk menghasilkan PEA sebanyak 1 kg sebanding dengan 0,0082 kmol PEA.

Tabel 2.2. Perhitungan *Gross Profit Margin*

No.	Komponen	Mr	Harga (USD/kg)	Mol untuk 1 kg C ₈ H ₁₀ O	Massa (kg)	Massa × Harga
1.	<i>Phenethyl Alcohol</i>	122,00	167,00	0,0082	1,00	167,00
2.	<i>Chlorobenzene</i>	112,50	34,00	0,0082	0,92	31,52
3.	<i>Benzene</i>	78,00	66,17	0,0082	0,64	42,31
4.	Etilen Oksida	44,00	1,10	0,0082	0,36	0,39
5.	Stirena Oksida	36,00	68,32	0,0082	0,30	20,16
6.	Hidrogen	2,00	90,00	0,0082	0,02	1,48

Perhitungan *gross profit margin* menggunakan persamaan berikut (Kusnarjo, 2010):

$$GPM = \left(\frac{\text{sales cost}}{\text{raw material cost}} - 1 \right) \times 100\%$$

Tabel 2.3. Hasil Perhitungan Keuntungan Tiap Proses

No.	Proses	GPM (%)
1.	Sintesis <i>Grignard</i>	425,99
2.	Alkilasi <i>Friedel Crafts</i>	291,08
3.	Hidrogenasi Stirena Oksida	671,88

2.2. Pemilihan Proses

Berdasarkan seleksi proses yang telah dilakukan dari 3 pilihan proses produksi PEA, maka proses Hidrogenasi Stirena Oksida dipilih dengan beberapa pertimbangan sebagai berikut:

1. Didapatkan kemurnian produk PEA yang tinggi (>99%) dengan proses pemurnian yang singkat.
2. Proses yang digunakan lebih ramah lingkungan ditinjau dari peniadaan penggunaan bahan dietil eter, AlCl_3 dan etilena oksida.
3. Memiliki potensi ekonomi yang lebih tinggi berdasarkan perhitungan GPM.
4. Selektifitas PEA tinggi (>85%) dan produk diperoleh hanya dalam satu tahap reaksi.

Pada proses hidrogenasi stirena oksida untuk memperoleh PEA terdapat beberapa pilihan katalis yang dapat digunakan diantaranya katalis nikel, 1% Pd/C, 5% Pd/C, 1% Pt/C, dan 10% Ni/C. Pemilihan katalis dilakukan berdasarkan nilai selektifitas PEA yang dihasilkan pada penggunaan setiap katalis, berdasarkan sumber referensi yang diperoleh, nilai selektifitas tertinggi didapatkan pada penggunaan katalis 1% Pd/C yaitu 99,9%.

2.3. Deskripsi Proses

Proses pembuatan PEA melalui proses hidrogenasi stirena oksida dengan menggunakan katalis 1% Pd/C dapat dijabarkan sebagai berikut.

2.3.1. Persiapan Bahan Baku

Tahap persiapan bahan baku bertujuan untuk mempersiapkan bahan baku yang akan masuk ke reaktor. Bahan baku pabrik PEA ini adalah stirena oksida dan gas hidrogen beserta pelarut metanol dan promotor basa organik yaitu NaOH. Adapun stirena oksida diperoleh secara impor dari KDAC Chem pvt ltd yaitu produsen stirena oksida yang berada di China, hal ini dikarenakan belum terdapat produsen stirena oksida di Indonesia. Stirena oksida yang dibutuhkan disimpan pada fase liquid dalam tangki penyimpanan stirena oksida (T-003) pada suhu 30°C dan tekanan 1 atm. Gas

hidrogen diperoleh dari PT Air Liquide Indonesia melalui *pipeline*, adapun gas hidrogen akan dialirkan langsung menuju reaktor. Selanjutnya methanol diperoleh dari PT Kaltim Methanol Industri dalam fase liquid dan disimpan pada tangki penyimpanan metanol (T-002) pada suhu 30°C dan tekanan 1 atm. Promotor yang digunakan adalah NaOH yang diperoleh dari PT Asahimas Chemical pada fase padat dan disimpan didalam silo (T-001). Selanjutnya, NaOH akan transportasikan ke tangki pelarutan (M-001) dengan menggunakan *belt conveyor* untuk melarutkan NaOH dengan menggunakan air. Suhu aliran keluar dari tangki pelarutan NaOH mengalami kenaikan karena pelepasan panas selama proses pelarutan, sehingga aliran keluaran tangki pelarutan diturunkan suhunya menggunakan alat penukar panas (E-001).

2.3.2. Sintesa PEA

Berdasarkan paten (United States Patent No. US6166269, 2000) pada tahap sintesis PEA, digunakan bahan baku dan bahan pendukung dengan perbandingan 5 gms stirena oksida, 95 gms metanol, 0,075 gms katalis 1% Pd/C, 0,13 gms NaOH dan gas hidrogen pada tekanan 100 psig. Sebelum masuk ke reaktor, semua bahan dalam fase cair dicampurkan di dalam tangki pencampuran (M-002) agar semua bahan dapat menyatu. Kemudian bahan dalam fase cair dialirkan masuk ke dalam reaktor (R-001) dan gas hidrogen diinjeksikan dari bagian bawah reaktor. Jenis reaktor yang digunakan ialah *Packed Bed Reactor* (PBR) pada suhu 40°C dan tekanan 1 atm dengan konversi mencapai 90%. Berdasarkan literatur, reaktor yang digunakan adalah reaktor berpengaduk, namun dibutuhkan alat untuk memisahkan aliran keluaran reaktor dengan katalis yang digunakan. Oleh karena itu, dipilih reaktor *Packed Bed* sebagai alternatif untuk meniadakan proses pemisahan aliran dengan katalis. Reaktor *Packed Bed* dapat beroperasi dalam 3 fase (padat, cair, gas) dan katalis yang digunakan akan tetap berada di dalam reaktor. Reaktan berupa gas hidrogen akan diinjeksikan melalui bagian bawah reaktor dan reaktan dalam fase cair akan dialirkan dari bagian atas reaktor, kedua reaktan akan bereaksi di sepanjang *bed* katalis yang akan membentuk produk yang diinginkan. Reaksi pada sintesis PEA terjadi secara eksotermis, maka panas yang dihasilkan dari reaksi terhadap reaktor akan diserap menggunakan air pendingin. Aliran yang dihasilkan dari reaktor (R-001) berupa produk larutan PEA dan

sisa reaktan berupa stirena oksida, methanol, NaOH, dan air pada kondisi suhu 40°C dan tekanan 1 atm.

2.3.3. Separasi dan Pemurnian Produk

Hasil keluaran reaktor kemudian dialirkan menuju heater (E-004) untuk menaikkan suhu aliran menjadi 65°C sebelum masuk menuju kolom distilasi pertama (D-001). Pada kolom distilasi pertama dilakukan pemisahan antara metanol dan air sebagai produk atas dengan sisa reaktan berupa stirena oksida, NaOH, air dan PEA sebagai produk bawah. Alat ini beroperasi pada suhu sekitar 65°C dan tekanan 1 atm. Aliran produk atas akan di *recycle* menuju *mixing point* sebelum dialirkan menuju tangki pencampuran (M-002), sedangkan aliran produk bawah akan dialirkan menuju kolom distilasi kedua (D-002), dimana dilakukan pemisahan antara sisa reaktan stirena oksida dan air pada produk atas dengan NaOH dan PEA pada produk bawah. Kolom distilasi kedua beroperasi pada suhu sekitar 80°C dan tekanan 1 atm. Aliran produk atas akan di *recycle* menuju *mixing point* sebelum dialirkan menuju tangki pencampuran (M-002), sedangkan aliran produk bawah dialirkan menuju alat selanjutnya. Proses separasi yang terakhir dilakukan pada alat ekstraksi berupa *mixer settler* untuk memisahkan antara NaOH dengan produk PEA menggunakan pelarut air. Sebelum masuk ke dalam *mixer settler*, suhu aliran diturunkan menggunakan alat penukar panas (E-003) sampai mencapai suhu ruang sekitar 30°C. Pada proses ekstraksi, NaOH bertindak sebagai *solute* yang akan dilarutkan menggunakan air dan akan keluar sebagai ekstrak, sedangkan produk PEA akan keluar sebagai rafinat dengan kemurnian sekitar 99,9% pada fase cair. Produk PEA kemudian akan dipompa menuju tangki penyimpanan (T-004).

2.4. Spesifikasi Bahan dan Produk

2.4.1. Bahan Baku Utama

a. Stirena Oksida

Rumus Kimia	: C ₈ H ₈ O
Sinonim	: 1,2-Epoxyethylbenzene

Kemurnian : 99%
Impuritas : 1% H₂O
Densitas (25 °C) : 1,052 g/mL
Wujud : *Liquid*
Distributor : KDAC Chem pvt ltd
Kapasitas Produksi : 1001 MT – 50.000 MT ton/tahun
Harga Beli : US \$3,46/kg
(kdacchem.com, 2023)

b. Hidrogen

Rumus Kimia : H₂
Kemurnian : 99,99%
Wujud : Gas
Distributor : Air Liquide Indonesia
Kapasitas Produksi : 21.000.000 m³/tahun
Spesifikasi : *Pipeline*
Harga Beli : US \$40,46/1 m³
(Air Liquide Indonesia, 2023)

2.4.2. Bahan Baku Pendukung

a. Natrium Hidroksida

Rumus Kimia : NaOH
Sinonim : *Caustic Soda*
Kemurnian : 98%
Impuritas : 2% Na₂CO₃
Wujud : *Solid*
Distributor : PT Asahimas Chemical
Kapasitas Produksi : 700.000 ton/tahun
Harga Beli : US \$1,48/kg
(PT Asahimas Chemical, 2019)

b. Metanol

Rumus Kimia	: CH ₃ OH
Sinonim	: <i>Methyl Alcohol</i>
Kemurnian	: 99,98%
Impuritas	: 0,02% H ₂ O
Wujud	: <i>Liquid</i>
Distributor	: PT Kaltim Methanol Industri
Kapasitas Produksi	: 660.000 MTPY
Harga Beli	: US \$130/kg

(PT Kaltim Methanol Industri, 2015)

c. Katalis Palladium Karbon

Rumus Kimia	: Pd/C
Kemurnian	: 99,9%
Wujud	: <i>Solid</i>
Distributor	: Zhengzhou Bo Yue Pemurnian Bahan Co, Ltd
Kapasitas Produksi	: 5.000 – 6.000 ton/tahun
Spesifikasi	: 1 kg/bag atau 25kg/barel
Harga Beli	: US \$1.800/kg

(Alibaba.com, 2023)

2.4.3. Produk

a. Phenethyl Alcohol

Rumus Kimia	: C ₈ H ₁₀ O
Sinonim	: <i>2-Phenylethanol</i>
Kemurnian	: 99,9%
Impuritas	: 0,001%
Wujud	: <i>Liquid</i>
Kapasitas Produksi	: 7.000 ton/tahun
Harga Jual	: US \$167/kg