

II. DESKRIPSI PROSES

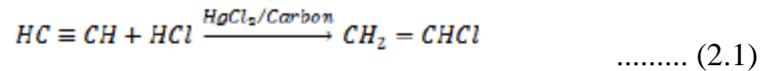
A. Jenis - Jenis Proses

a) Reaksi *Acetylene* (C_2H_2) dengan *Hydrogen Chloride* (HCl)

Menurut Nexant's ChemSystem Process Evaluation/ Research planning (2007), metode pembuatan VCM dengan mereaksikan *acetylene* dengan HCl merupakan metode yang pertama kali digunakan dalam memproduksi *vinyl chloride monomer* (VCM). Metode ini dilakukan dengan mereaksikan *acetylene* yang berada pada fasa uapnya dengan HCl. Reaksi ini berjalan dengan bantuan *mercury chloride* ($HgCl_2$) dan karbon aktif sebagai katalis. Karbon aktif yang digunakan sebagai *carrier mercury chloride* ini dapat diperoleh dari batu bara atau *coke petroleum*.

Pada proses ini, HCl bebas air dihasilkan dari reaksi antara gas H_2 dan gas Cl_2 , sedangkan asetilen dikeringkan terlebih dahulu kemudian dilewatkan tumpukan karbon dengan tujuan untuk menghilangkan zat-zat yang dapat merusak katalis seperti sulfida. *Acetylene* dan HCl dicampur dengan menggunakan *mixer* untuk kemudian dipanaskan terlebih dahulu sebelum

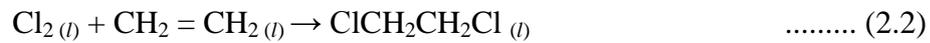
masuk ke dalam reaktor. Reaksi yang terjadi pada proses ini cukup sederhana dan dinilai cukup efektif karena menghasilkan konversi yang cukup tinggi. Adapun reaksi yang terjadi pada proses ini adalah sebagai berikut:



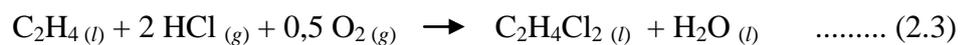
Reaksi di atas merupakan reaksi eksotermis dengan panas reaksi pada 25°C dan tekanan 1 atm adalah sebesar -22.451.77 Kkal/Kgmol, sehingga panas yang timbul akibat reaksi harus diserap agar reaktor tetap bekerja secara isothermal. Reaksi ini berjalan pada temperature 90-140 °C dan tekanan 1,5 atm sampai 1,6 atm. Pada kondisi operasi tersebut, konversi reaktan adalah sebesar 70-75%. Reaktor yang dipakai pada proses ini adalah fixed bed reactor dengan katalis yang diletakkan di dalam pipa-pipanya.

b) Pirolisis *Ethylene dichloride*

Vinyl chloride monomer (VCM) dapat diproduksi melalui proses pirolisis etilen diklorida (EDC). EDC sendiri diperoleh melalui dua metode, yakni *direct chlorination* (mereaksikan etilen dengan asam klorida). Proses ini merupakan reaksi katalitik homogen dalam fase cair untuk menghasilkan EDC. Katalis yang digunakan dalam reaksi ini adalah *ferric chloride* (FeCl₃) dengan konsentrasi 0,1 – 0,5 %wt. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut.



Proses ini dijalankan pada suhu operasi berkisar antara 75 °C dan tekanan operasi antara 2 atm. Pada reaksi ini konversi adalah 99,7% dan selektivitas terhadap EDC 99% (Lakshmanan, 1997). Produk samping yang dihasilkan dari reaksi ini yaitu 1,1,2 – *trichloroethane*. EDC yang telah terbentuk kemudian dipurifikasi hingga menghasilkan 99,9 %wt EDC yang akan menjadi umpan pada proses *cracking* EDC menjadi VCM. Metode yang kedua adalah metode *oxychlorination* (mereaksikan etilen, oksigen dan asam klorida). *Ethylene* bereaksi dengan HCl dan oksigen murni menghasilkan EDC dan air. Proses ini dapat dijalankan dengan *fluidized bed reaktor* yang di dalamnya terdapat katalis *chopper chloride*. Penggambaran sederhana reaksi yang terjadi :



Proses ini dijalankan pada suhu operasi berkisar antara 300°C dan tekanan operasi antara 14 atm pada reaktor *fixed bed*. Pada reaksi ini konversi adalah 96 % dan selektivitas terhadap EDC 93% (Lakshmanan,1997). Produk samping yang dihasilkan dari reaksi ini yaitu *trichloroethane* dan *chloral*. EDC yang diproduksi pada proses *Oxychlorination* kemudian dicuci dengan menggunakan kaustik untuk menghilangkan HCl yang tidak

bereaksi. Kemudian dipisahkan dengan menggunakan dekanter dan 2 buah menara distilasi hingga menghasilkan EDC 99,9 %wt yang akan menjadi umpan pada proses *cracking* EDC menjadi VCM (Dimian A,2008).

Setelah melalui salah satu dari kedua proses tersebut, *ethylene dichloride* di pirolisis. Pada proses ini reaksi yang terjadi adalah reaksi pemisahan hidrogen dan *chlorine* dari rantai EDC menghasilkan VCM dan HCl dengan rasio molar 1:1. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Reaksi ini bersifat endotermis. Konversi yang dihasilkan dalam reaksi ini dihentikan pada kisaran 60 %, memiliki selektivitas terhadap VCM 99,9 % dan yield 95 %. Bahan baku EDC diuapkan dengan menggunakan media pemanas *steam*. Kemudian gas EDC diproses dalam reaktor *furnace* dengan kondisi suhu operasi 480-650 °C dan tekanan operasi 20 atm (Dimian A, 2008). Saat ini, kebutuhan *ethylene dichloride* dapat dipenuhi oleh produsen dalam negeri sehingga proses pembuatan *ethylene dichloride* terlebih dahulu dinilai kurang efisien.

B. Pemilihan Proses

1. Berdasarkan Tinjauan Ekonomi

Tinjauan ekonomi ini bertujuan untuk mengetahui keuntungan bruto yang dihasilkan oleh pabrik ini selama setahun dengan kapasitas 100.000 ton/tahun. Berikut ini perbandingan beberapa harga bahan baku dan harga produk pada tahun 2013.

Tabel 2.1 Harga Bahan Baku dan Produk

Bahan	Harga dalam \$	Harga dalam Rp.
HCl _(g) (Asam Klorida)	200 /ton	2.395.000/ton
C ₂ H _{2(g)} (Asetilen)	2000 /ton	23.950.000/ton
C ₂ H ₄ Cl _(l) (EDC)	600/ton	7.185.000/ton
C ₂ H ₃ Cl _(l) (VCM)	1400 /ton	16.825.000/ton

Sumber : (Icis, 2013 dan Alibaba, 2013)

a) Reaksi *Acetylene* (C₂H₂) dengan *Hydrogen Chloride* (HCl)

Konversi : 75 %

Kapasitas produk : 100.000 ton VCM tiap tahun

$$\text{Mol VCM} = \frac{100.000.000 \text{ kg}}{62,499} = 1.600.025,6 \text{ kmol}$$

Dengan reaksi :

	C_2H_2	+	HCl	\longrightarrow	C_2H_3Cl
Mula	a		b		-
<u>Bereaksi</u>	<u>1.600.025,6</u>		<u>1.600.025,6</u>		<u>1.600.025,6</u>
Sisa	a-1.600.025,6		b-1.600.025,6		1.600.025,6

Dari reaksi diatas, untuk menghasilkan 100.000 ton atau 1.600.025,6_kmol VCM dengan konversi reaksi 75% maka dibutuhkan reaktan sebagai berikut

$$\text{Konversi} = \frac{\text{Mol reaktan yang bereaksi}}{\text{Mol reaktan mula} - \text{mula}}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol reaktan mula} - \text{mula} &= \frac{100 \%}{75 \%} \times 1.600.025,6 \text{ kmol} \\ &= 2.133.367 \text{ kmol} \end{aligned}$$

	C_2H_2	+	HCl	\longrightarrow	C_2H_3Cl
Mula	2.133.367		2.133.367		-
<u>Bereaksi</u>	<u>1.600.025,6</u>		<u>1.600.025,6</u>		<u>1.600.025,6</u>
Sisa	533.341,4		533.341,4		1.600.025,6

- Massa Asetilen yang dibutuhkan :

$$= \text{mol Asetilen} \times \text{BM Asetilen}$$

$$= 2.133.367 \text{ kmol} \times 26 \text{ kg/kmol}$$

$$= 55.467.554 \text{ kg} = 55.467,55 \text{ ton}$$

- Massa HCl yang dibutuhkan:

$$= \text{mol HCl} \times \text{BM HCl}$$

$$= 2.133.367 \text{ kmol} \times 36,461 \text{ kg/kmol}$$

$$= 77.784.711 \text{ kg} = 77.784,7 \text{ ton}$$

Jumlah harga bahan baku Asetilen :

$$= (\text{massa Asetilen} \times \text{harga Asetilen})$$

$$= (55.467,55 \text{ ton} \times \$ 2000/\text{ton}) = \$ 110.935.108$$

Jumlah harga bahan baku HCl :

$$= (\text{massa HCl} \times \text{harga HCl})$$

$$= (77.784,71 \text{ ton} \times \$ 200/\text{ton}) = \$ 15.556.942$$

Harga produk VCM:

$$= (\text{massa VCM} \times \text{harga VCM})$$

$$= (100.000 \text{ ton/ tahun} \times \$ 1400/\text{ton})$$

$$= \$ 140.000.000 /\text{tahun}$$

Keuntungan per tahun = Harga Produk – Harga Reaktan

$$= \$ 140.000.000 - \$ 126.492.051$$

$$= \$ 13.507.949$$

$$= \text{Rp. } 161.757.695.178$$

Harga produksi/kg VCM :

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\text{harga bahan baku kapasitas setahun}}{\text{kapasitas pabrik}} \\
 &= \frac{\$126.492.051/\text{tahun}}{100.000 \text{ ton/tahun}} \\
 &= \$ 1.265/\text{ton} = \$ 1,265/\text{kg} = \text{Rp. } 15.147/\text{kg} (\$1 = \text{Rp } 11.975)
 \end{aligned}$$

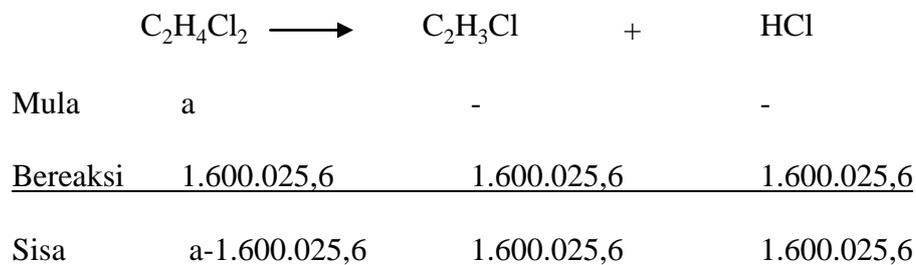
b) Proses Pirolisis EDC

Yield : 95 %

Kapasitas produk : 100.000 ton VCM tiap tahun

$$\text{Mol VCM} = \frac{100.000.000 \text{ kg}}{62,499} = 1.600.025,6 \text{ kmol}$$

Dengan reaksi :



Dari reaksi diatas, untuk menghasilkan 100.000 ton atau 1.600.025,6_kmol

VCM dengan yield reaksi 95% maka dibutuhkan reaktan sebagai berikut

$$\text{Yield} = \frac{\text{Mol reaktan EDC yang bereaksi menjadi produk VCM}}{\text{Mol reaktan EDC mula - mula}}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol reaktan EDC mula - mula} &= \frac{100 \%}{95 \%} \times 1.600.025,6 \text{ kmol} \\ &= 1.684.237,5 \text{ kmol} \end{aligned}$$

	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	\longrightarrow	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	+	HCl
Mula	1.684.237,5		-		-
<u>Bereaksi</u>	<u>1.600.025,6</u>		<u>1.600.025,6</u>		<u>1.600.025,6</u>
Sisa	84.211,9		1.600.025,6		1.600.025,6

- Massa EDC yang dibutuhkan :

$$\begin{aligned} &= \text{mol EDC} \times \text{BM EDC} \\ &= 1.684.237,5 \text{ kmol} \times 98,96 \text{ kg/kmol} \\ &= 166.672.140,4 \text{ kg} \\ &= 166.672,1 \text{ ton} \end{aligned}$$

- Massa produk HCl yang dihasilkan :

$$\begin{aligned} &= \text{mol HCl} \times \text{BM HCl} \\ &= 1.600.025,6 \text{ kmol} \times 36,461 \text{ kg/kmol} \\ &= 58.338.533,4 \text{ kg} \\ &= 58.338,5 \text{ ton} \end{aligned}$$

Jumlah harga bahan baku :

$$\begin{aligned} &= (\text{massa EDC} \times \text{harga EDC}) \\ &= (166.672,1 \text{ ton} \times \$ 600/\text{ton}) = \$ 100.003.284 \end{aligned}$$

Harga produk VCM dan HCl dalam setahun :

$$\begin{aligned}
 &= (\text{massa VCM} \times \text{harga VCM}) + (\text{massa HCl} \times \text{harga HCl}) \\
 &= (100.000 \text{ ton/ tahun} \times \$ 1400/\text{ton}) + (58.338,5 \text{ ton/tahun} \times \$ 200/\text{ton}) \\
 &= \$ 151.667.706 /\text{tahun}
 \end{aligned}$$

Keuntungan per tahun = Harga Produk – Harga Reaktan

$$\begin{aligned}
 &= \$ 151.667.706 - \$ 100.003.284 \\
 &= \$ 51.664.422 \\
 &= \text{Rp. } 510.186.171.400
 \end{aligned}$$

Harga produksi/kg VCM :

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\text{harga bahan baku kapasitas setahun}}{\text{kapasitas pabrik}} \\
 &= \frac{\$100.003.284/\text{tahun}}{100.000 \text{ ton/tahun}} \\
 &= \$ 1.000 /\text{ton} = \$ 1.000/\text{kg} = \text{Rp. } 11.975/\text{kg} (\$1 = \text{Rp } 11.975)
 \end{aligned}$$

2. Berdasarkan Tinjauan Termodinamika

❖ Panas reaksi (ΔH_R)

ΔH menunjukkan panas reaksi yang dihasilkan selama proses berlangsungnya reaksi kimia. Besar atau kecil nilai ΔH tersebut menunjukkan jumlah energi yang dibutuhkan maupun dihasilkan. ΔH bernilai positif (+) menunjukkan bahwa reaksi tersebut membutuhkan panas untuk berlangsungnya reaksi sehingga semakin besar ΔH maka semakin

besar juga energi yang dibutuhkan. Sedangkan ΔH bernilai negatif (-) menunjukkan bahwa reaksi tersebut menghasilkan panas selama proses berlangsungnya reaksi. Nilai ΔH tiap reaksi perlu dihitung untuk menentukan apakah reaksi tersebut bersifat menghasilkan panas atau membutuhkan panas.

Tabel 2.2 Data Energi Pembentukan Standar

Komponen	$\Delta H_f(298)$ (J/mol)
$C_2H_2(g)$	$2,269.10^5$
$HCl(g)$	$-9,236.10^4$
$C_2H_4Cl_2(l)$	$-1,298.10^5$
$H_2O(g)$	$-2,018.10^4$
$C_2H_3Cl(l)$	$3,517.10^4$

(Reid and Prauznitz, 1987)

$$\Delta H_{R_x} = \Delta H_R + \Delta H_{R_x(298)}^0 + \Delta H_p \quad \dots\dots\dots(2.5)$$

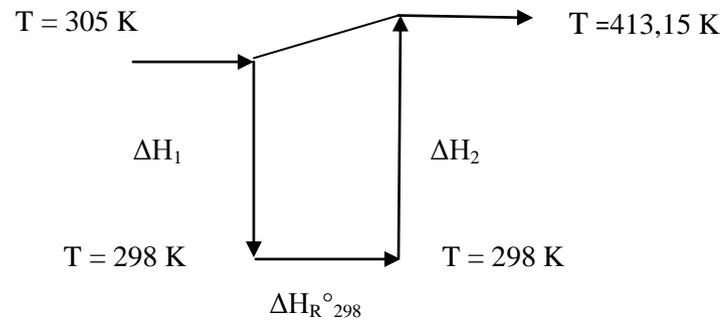
$$\Delta H = R \sum n_i \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{ig}}{R} dT \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

$$\Delta H = \Delta C_{pmh} \times \Delta t \quad \dots\dots\dots (2.7)$$

$$\frac{\Delta C_{pmh}}{R} = A + BT_{am} + \frac{C}{3} (4T_{am}^2 - T_1 T_2) + \frac{D}{T_1 T_2} \quad \dots\dots\dots (2.8)$$

$$\Delta H_R^0(298) = \Delta H^0_f \text{ produk} - \Delta H^0_f \text{ reaktan} \quad \dots\dots\dots (2.9)$$

a) **Reaksi Acetylene (C₂H₂) dengan Hydrogen Chloride (HCl)**



$$\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_{R,298}^\circ + \Delta H_2$$

Sehingga panas untuk masing - masing reaksi untuk suhu T, K dapat dihitung dengan persamaan:

Dari persamaan reaksi (2.1)

$$*\Delta H_{R_x} = \Delta H_R + \Delta H_{R_x(298)}^\circ + \Delta H_p$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{R,298}^\circ &= (\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) - (\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2 + \Delta H_f^\circ \text{HCl}) \\ &= (3,517 \cdot 10^4 + (2,269 \cdot 10^5)) - (-9,236 \cdot 10^4) \\ &= -99.370 \text{ J/mol} = -99,370 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

$$*\frac{\Delta C_{pmh}}{R} = A + BT_{am} + \frac{C}{3}(4T_{am}^2 - T_1T_2) + \frac{D}{T_1T_2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_{pmh}}{R} &= 31,411 + ((-3,23 \cdot 10^{-02}) \times (355,58)) + ((6,54 \cdot 10^{-05}/3) \times (4 \times 355,58^2 - \\ &413,15 \times 298)) + (8,06 \cdot 10^{-08}) / (413,15 \times 298) \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta C_{pmh}}{R} = 28,3 \text{ J/kmol}$$

$$\Delta C_{pmh} = 235,138 \text{ J/kmol}$$

$$\Delta H_1 = 27,076 \text{ kJ/k mol}$$

$$**\frac{\Delta C_{pmh}}{R} = A + BT_{am} + \frac{C}{3}(4T_{am}^2 - T_1T_2) + \frac{D}{T_1T_2}$$

$$\frac{\Delta C_{pmh}}{R} = 31,411 + ((-3,23^{-02}) \times (301,58) + ((6,54 \cdot 10^{-05}/3) \times (4 \times 301,58^2 - 305,15 \times 298)) + (8,06 \cdot 10^{-08}) / (305,15 \times 298)$$

$$\frac{\Delta C_{pmh}}{R} = 27,63 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta C_{pmh} = 229,73 \text{ J/kmol}$$

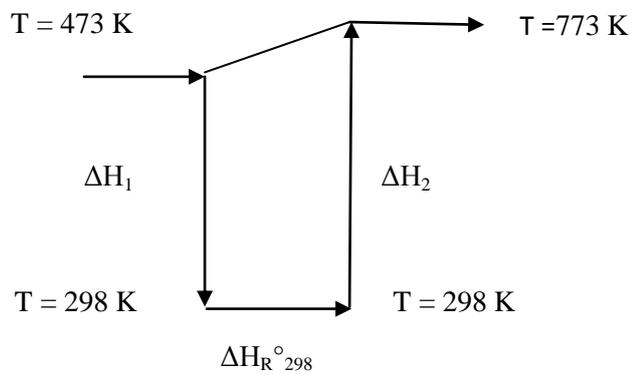
$$\Delta H_2 = 1,642 \text{ kJ/k mol}$$

$$*\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_R^0 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_R = 27,076 + 1,642 + -99,370 = -70,651 \text{ kJ/kmol}$$

Dari hasil yang diperoleh pada perhitungan di atas dapat terlihat bahwa reaksi pembentukan VCM dengan metode pirolisis merupakan reaksi yang melepas panas (eksoterm).

b) Pembuatan VCM dengan proses Pirolisis EDC



$$\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_R^\circ + \Delta H_2$$

Sehingga panas untuk masing - masing reaksi untuk suhu T, K dapat dihitung dengan persamaan:

Dari persamaan reaksi (2.4)

$$*\Delta H_{R_x} = \Delta H_R + \Delta H_{R_x(298)}^\circ + \Delta H_p$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{R^\circ}(298^\circ\text{K}) &= (\Delta H^\circ_f \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \Delta H^\circ_f \text{HCl}) - (\Delta H^\circ_f \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) \\ &= (3,517 \cdot 10^4 + (-9,236 \cdot 10^4)) - (-1,298 \cdot 10^5) \\ &= 7,261 \cdot 10^4 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

$$*\frac{\Delta C_{pmh}}{R} = A + BT_{am} + \frac{C}{3}(4T_{am}^2 - T_1T_2) + \frac{D}{T_1T_2}$$

$$\begin{aligned}\frac{\Delta C_{pmh}}{R} &= 9,612 + ((2,13 \cdot 10^{-03}) \times (385,5) + ((-7,35 \cdot 10^{-05}/3) \times (4 \times 385,5^2 - \\ &473 \times 298)) + (-8 \cdot 10^{-08}) / (473 \times 298)\end{aligned}$$

$$\frac{\Delta C_{pmh}}{R} = 1,1313 \text{ J/kmol}$$

$$\Delta C_{pmh} = -9,4055 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_1 = 1.645,96 \text{ J/mol}$$

$$**\frac{\Delta C_{pmh}}{R} = A + BT_{am} + \frac{C}{3}(4T_{am}^2 - T_1T_2) + \frac{D}{T_1T_2}$$

$$\begin{aligned}\frac{\Delta C_{pmh}}{R} &= 9,612 + ((2,13 \cdot 10^{-03}) \times (535,5) + ((-7,35 \cdot 10^{-05}/3) \times (4 \times 535,5^2 - \\ &298 \times 773)) + (-8 \cdot 10^{-08}) / (298 \times 773)\end{aligned}$$

$$\frac{\Delta C_{pmh}}{R} = 12,17 \text{ J/mol}$$

$$\Delta C_{pmh} = -101,144 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_2 = 48.043,21 \text{ J/mol}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_R &= \Delta H_R^{\circ} + \Delta H_1 + \Delta H_2 \\
 &= 7,261 \cdot 10^4 + (1.645,96) + -48.043,21 \\
 &= 26.212,75 \text{ J/mol} = +26,213 \text{ kJ/kmol}
 \end{aligned}$$

Dari hasil yang diperoleh pada perhitungan di atas dapat terlihat bahwa reaksi pembentukan VCM dengan metode *cracking* merupakan reaksi yang membutuhkan panas (endoterm).

❖ Energi Bebas Gibbs (ΔG)

Perhitungan energi bebas gibbs (ΔG) digunakan untuk meramalkan arah reaksi kimia cenderung spontan atau tidak. ΔG° bernilai positif (+) menunjukkan bahwa reaksi tersebut tidak dapat berlangsung secara spontan, sehingga dibutuhkan energi tambahan dari luar yang cukup besar. Sedangkan ΔG° bernilai negatif (-) menunjukkan bahwa reaksi tersebut dapat berlangsung secara spontan dan hanya sedikit membutuhkan energi.

$$\Delta G^{\circ} (298^{\circ}\text{K}) = \Delta G^{\circ} \text{ produk} - \Delta G^{\circ} \text{ reaktan} \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots (2.11)$$

$$\Delta G^{\circ}_{R(T)} = \Delta H^{\circ}_{R_x} - T \left(\left(\frac{\Delta H^{\circ}_{R(298)} - \Delta G^{\circ}_{R(298)}}{T_{298}} \right) + \left(R \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta C_p}{R} \frac{dT}{T} - R \int_{T_0}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{R} \frac{dT}{T} \right) \right) \dots (2.12)$$

Tabel 2.3 Data Energi Gibbs

Komponen	$\Delta G^\circ f_{(298)}$ (J/mol)
$C_2H_4Cl_2$	$-7,385 \cdot 10^4$
C_2H_3Cl	$5,154 \cdot 10^4$
HCl	$-9,53 \cdot 10^4$
C_2H_2	$2,093 \cdot 10^5$

(Reid and Praunzitz, 1987)

a) Reaksi Acetylene (C_2H_2) dengan Hydrogen Chloride (HCl)

Dari Persamaan reaksi (2.1)

$$\Delta G^\circ (298^\circ K) = \Delta G^\circ \text{ produk} - \Delta G^\circ \text{ reaktan}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ (298^\circ K) &= (\Delta G^\circ C_2H_3Cl) - (\Delta G^\circ HCl + \Delta G^\circ C_2H_2) \\ &= (5,154 \cdot 10^4) - (2,093 \cdot 10^5 + -9,53 \cdot 10^4) \\ &= -62.460 \text{ J/mol} = -62,460 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{R(T)} &= \Delta H^\circ_{R_x} - T \left(\left(\frac{\Delta H^\circ_{R(298)} - \Delta G^\circ_{R(298)}}{T_{298}} \right) + \left(R \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta C_p}{R} \frac{dT}{T} - R \int_{T_0}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{R} \frac{dT}{T} \right) \right) \\ &= (-70,651) - 413 \times \left(\left(\frac{-99,37 - (-62,5)}{298} \right) + (3 \cdot 10^5 - (-9,9 \cdot 10^6)) \right) \\ &= -59,295 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

b) Proses Pirolisis EDC

Dari Persamaan reaksi (2.4)

$$\Delta G^\circ (298^\circ K) = \Delta G^\circ \text{ produk} - \Delta G^\circ \text{ reaktan}$$

$$\Delta G^\circ (298^\circ K) = (\Delta G^\circ C_2H_3Cl + \Delta G^\circ HCl) - (\Delta G^\circ C_2H_4Cl_2)$$

$$= (5,154 \cdot 10^4 + (-9,53 \cdot 10^4)) - (-7,385 \cdot 10^4)$$

$$= -117.260 \text{ J/mol} = -117,26 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{R(T)} = \Delta H^{\circ}_{Rv} - T \left(\left(\frac{\Delta H^{\circ}_{R(298)} - \Delta G^{\circ}_{R(298)}}{T_{298}} \right) + \left(R \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta C_p}{R} \frac{dT}{T} - R \int_{T_0}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{R} \frac{dT}{T} \right) \right)$$

$$\Delta G = 26.215,67 - 573 \times \left(\left(\frac{72,610 - 117,26}{298} \right) + (-1,163 - (-0,436)) \right)$$

$$= -465,57 \text{ kJ/kmol}$$

3. Perbandingan Proses

Tabel 2.4. Perbandingan Proses

Keterangan	Reaksi Asetilen dengan HCl (Proses I)	Pirolisis EDC (Proses II)
Bahan Baku	Asetilen dan HCl	Ethylene Dichloride
Kondisi Operasi	P = 1,5 - 1,6 atm T = 90 - 140 °C	P = 20 atm T = 480-650 °C
Katalis	Katalis Hg Cl ₂	Tanpa Katalis
Yield/Konversi	Konversi = 75 - 80%	Konversi = 60% Selektivitas = 99,9% Yield = 95%
Biaya Produksi	Rp. 15.147/kg	Rp. 11.975/kg
VCM		

Panas Reaksi	- 70,651 kJ/kmol	+26,213 kJ/kmol
(ΔH_{Rx})		
Energi Bebas Gibbs	-59,295 kJ/kmol	-465,6 kJ/kmol
(ΔG)		

Dalam perancangan ini, pembuatan VCM dibuat dengan proses II, alasan pemilihan ini adalah :

- Telah terdapat pabrik di Indonesia yang memproduksi EDC sebagai bahan baku pembuatan VCM. EDC merupakan komoditi ekspor. Dengan demikian maka bahan baku berupa EDC lebih mudah diperoleh.
- Pemakaian katalis ($HgCl_2$) pada proses I akan membahayakan lingkungan.
- Dilihat dari hasil perhitungan ekonomi kasar. Biaya produksi VCM/kg pada proses II lebih ekonomis dibandingkan proses I.

C. Uraian Proses

1. Reaksi

Proses pembuatan *vinyl chloride monomer* (VCM) dari *ethylene dichloride* (EDC) merupakan reaksi pemisahan hidrogen dan *chlorine* dari EDC dengan menggunakan panas (*non catalytic cracking*) dan merupakan reaksi homogen orde satu.

2. Kondisi Operasi

Pirolisis EDC menjadi VCM merupakan reaksi endotermis. Panas yang dibutuhkan untuk reaksi tersebut diperoleh dari pembakaran fuel dalam reaktor. Panas yang dibutuhkan oleh reaksi bernilai cukup besar sehingga reaksi dijalankan di dalam reaktor furnace. Kondisi suhu masuk umpan 295 °C dan tekanan 20 atm. *Preheating* terhadap umpan dilakukan dengan memanfaatkan panas dari *flue gas* yang dihasilkan oleh reaktor. Operasi ini dijalankan dalam seksi konveksi furnace.

Reaksi pembentukan VCM efektif pada suhu 450 – 650 °C dan tekanan operasi 20 – 30 atm dengan konversi reaktor 50 - 60 %. Semakin tinggi suhu, konversi semakin tinggi, akan tetapi hasil reaksi samping pun juga semakin tinggi. Secara kinetika, semakin tinggi tekanan akan memperbesar tekanan parsial komponen sehingga mempercepat kecepatan reaksinya, akan tetapi secara kesetimbangan akan menggeser kesetimbangan ke arah reaktan sehingga mengurangi konversi, selain itu semakin tinggi tekanan juga memperbesar konversi reaksi samping. Berdasarkan pertimbangan – pertimbangan di atas, dipilih kondisi operasi reaktor dengan suhu berkisar 550 °C dengan tekanan operasi 20 atm, konversi reaksi dihentikan pada 60 %.

3. Langkah Proses

Langkah pembuatan VCM dengan proses perengkahan EDC dapat dikelompokkan dalam tiga tahap proses, yaitu :

- a. Tahap penyiapan bahan baku
- b. Tahap pembentukan VCM
- c. Tahap pemisahan produk

a. Tahap penyiapan bahan baku

Tahap ini bertujuan untuk menyiapkan EDC sebelum direaksikan di reaktor. Dalam reaksi *cracking* pembentukan VCM, EDC yang digunakan sebagai bahan baku reaksi harus memiliki kemurnian tinggi, yaitu sekitar 99,8 % berat.

Tahap penyiapan bahan baku meliputi :

Umpan segar EDC dari tangki penyimpanan dengan suhu 35°C dan tekanan 1 atm dipompa untuk menaikkan tekanannya sampai 20 atm sesuai dengan kondisi operasi direaktor dan dicampur dengan EDC recycle yang berasal dari hasil bawah Menara Destilasi 302 di *mix point*. Kemudian EDC menuju *Vaporizer* untuk diuapkan hingga suhu 221,36 °C tekanan 20 atm. *Vaporizer* digunakan untuk menguapkan reaktan, Hal tersebut dilakukan karena fase reaksi di Reaktor adalah gas. Penguapan eksternal juga berfungsi untuk mengurangi coke yang akan terbentuk di dalam reaktor *furnace*.

b. Tahap pembentukan VCM

EDC dalam bentuk uap masuk ke dalam seksi konveksi reaktor *furnace* melalui tube-tube yang terdapat dalam reaktor untuk mengalami proses *preheating*. Hal ini bertujuan untuk memanfaatkan panas sisa yang terdapat dalam *flue gas* sekaligus mengurangi beban panas reaktor untuk menjalankan reaksi. Reaktor yang digunakan adalah jenis *furnace* yang dilengkapi dengan tube-tube yang menempel pada dinding reaktor dan burner yang terletak di bagian tengah reaktor. Reaktor *furnace* beroperasi pada suhu 480-650 °C dengan tekanan 20 atm. Reaktor ini dipilih karena memiliki *heat flux* yang tinggi sehingga sangat efisien digunakan pada proses pirolisis. Reaksi terjadi di seksi radiasi pada reaktor *furnace* dengan konversi 60 %. Komponen gas produk keluar reaktor *furnace* antara lain: VCM, EDC, HCl. Pembakaran dalam reaktor *furnace* dihasilkan oleh pembakaran gas alam dengan udara dengan menggunakan *burner*. Hasil pembakaran bahan bakar ini adalah *flue gas* dengan suhu 1600 °C pada seksi radiasi. *Furnace* dilengkapi dengan *stack* sebagai jalan pembuangan untuk *flue gas* ke lingkungan.

c. Tahap Pemisahan Produk

- Pemisahan HCl Gas

Tahap ini bertujuan untuk memisahkan HCl gas yang memiliki titik didih rendah. Gas produk keluar reaktor diekspansikan menggunakan

expander turbin hingga tekanannya sesuai dengan tekanan *cooler* yaitu 9 atm sehingga suhunya turun menjadi $117,3^{\circ}\text{C}$. Di dalam *cooler*, gas produk reaktor akan mengalami pendinginan, hal ini bertujuan untuk menghentikan reaksi yang masih mungkin terjadi terhadap gas produk reaktor, sehingga pembentukan produk samping lebih lanjut dapat dicegah. Dalam *cooler* 1 menggunakan *EDC* hasil produk bawah Menara Distilasi 302 berupa *liquid* sebagai media pendingin. Suhu *EDC* fase cair keluar dari *cooler* 1 yaitu $297,5^{\circ}\text{C}$.

Gas – gas hasil keluaran *cooler* kemudian diembunkan dalam *condenser* -201 dengan media pendingin *cooling water* untuk selanjutnya diumpankan ke dalam menara distilasi-301 (MD-301). Dalam menara distilasi -301 terjadi pemisahan antara *EDC* dan *VCM* dengan *HCl*. *EDC* dan *VCM* keluar sebagai hasil bawah menara yang kemudian diumpankan ke dalam menara distilasi -302 (MD-302). Sedangkan *HCl* keluar sebagai hasil atas menara mengalami pengembunan sebagian dengan kondensor parsial -8°C dan tekanan 9 atm dengan menggunakan *refrigerant brine* sebagai media pendinginnya. Sehingga keluaran Menara distilasi 302 masih berupa gas untuk selanjutnya diumpankan ke dalam absorber.

- Pemisahan *VCM* dan *EDC* dan Penyerapan *HCl* gas dengan air

Hasil bawah menara MD-301 yang terdiri dari *EDC* dan *VCM* diumpankan ke dalam *expansion valve* untuk diturunkan tekanannya

menjadi 4 atm dan didinginkan di *cooler* hingga mencapai suhu cair jenuhnya pada tekanan 4 atm, yaitu 43,1°C. Kemudian EDC dan VCM hasil bawah menara distilasi -301 (MD-301) mengalami proses pemisahan kembali di menara distilasi 302 (MD-302). Pada proses pemisahan ini, EDC keluar dari menara sebagai hasil bawah sedangkan VCM keluar sebagai hasil atas dari menara. EDC hasil bawah menara di-*recycle* sebagai umpan ke dalam reaktor dan sebagai media pendingin pada *cooler* 1. Hasil atas menara distilasi yaitu VCM mengalami pengembunan sempurna di kondensor total pada suhu 135,92°C, tekanan 4 atm akan diambil sebagai produk dan dialirkan ke dalam tangki penyimpanan -02 (TP-02) untuk mengalami proses penyimpanan.

Hydrochloric gas yang merupakan hasil atas dari MD-01 dilewatkan ke dalam menara absorber pada tekanan 1 atm suhu 35°C, Hal ini bertujuan untuk menyerap HCl dan mendapatkan hasil berupa larutan HCl 33 %. Sedangkan gas-gas sisa yang tidak terlarut dalam air dikeluarkan melalui bagian atas menara berupa VCM gas dialirkan menuju kondensor untuk diembunkan sehingga dapat dijadikan produk dan disimpan di TP-02. Larutan HCl yang terbentuk kemudian dialirkan ke dalam tangki penyimpanan -03 (TP-03).

- Penyimpanan Produk

VCM 99,9% dan HCl 33% disimpan dalam bentuk cair di dalam tangki penyimpanan. Kedua produk ini disimpan dalam tangki penyimpanan dengan suhu 35°C.