

PRODUK TURUNAN ETILEN

PLANT SITE



Ethylene Derivatives in the Top 50

- ✓ Ethylene dichloride
- ✓ Vinyl chloride
- ✓ Acetic acid
- ✓ Vinyl acetate
- ✓ Ethylbenzene
- ✓ Styrene
- ✓ Ethylene oxide
- ✓ Ethylene glycol

Polyethylene

1. *High Density Polyethylene* (HDPE) → High Density Polyethylene (HDPE) mempunyai struktur rantai lurus dengan densitas lebih besar atau samadengan 0,941 g/cm³
2. *Linear Low Density Polyethylene* (LLDPE) → memiliki rantai polimer yang lurus dengan rantai- rantai cabang yang pendek yang memiliki kisaran densitas antara 0,915 - 0,925 g/cm³. (Curlee, 1991).

Polyethylene memiliki karakteristik

You will...

- ✓ **Rumus Molekul** : $(-H_2C-CH_2-)_n$
- ✓ **Berat Molekul** : 10.000- 1,000.000 gr/mol
- ✓ **Bentuk** : padatan, cairan, bubur (slurry)
- ✓ **Densitas** : 0,91- 0,96 gr/cm³
- ✓ **Titik lebur** : 109- 183 0C
- ✓ **Fase** : Padat
- ✓ **Warna** : Putih
- ✓ **Koefisien Fraksi** : 0,06 – 0,3
- ✓ **Kristalinitas** : 55 – 85%
- ✓ **Kekuatan Tarik** : 1250 – 4100 psi
- ✓ **Konduktivitas Termal** : 2,3 – 3,4 Btu.in/hr.ft³

Sifat Kimia *Polyethylene*

- Pada umumnya polyethylene dibentuk dengan proses polimerisasi. Polimerisasi dibagi menjadi 2 (dua) cara, yaitu polimerisasi kondensasi dan polimerisasi adisi.(Billmeyer, 1984).

Polimerisasi Kondensasi

- **Reaksi terjadi dengan adanya dua jenis molekul**
- **Monomer dapat dihilangkan lebih awal di dalam reaksi: pada saat DP=10, Kurang dari 1% monomer sisa**
- **Berat molekul polimer terjadi dengan adanya reaksi Steady (Tetap) secara perlahan**
- **Lama waktu reaksi sangat penting untuk mencapai berat molekul yang tinggi**
- **Beberapa tahap molekul akan didistribusikan**

Polimerisasi Adisi

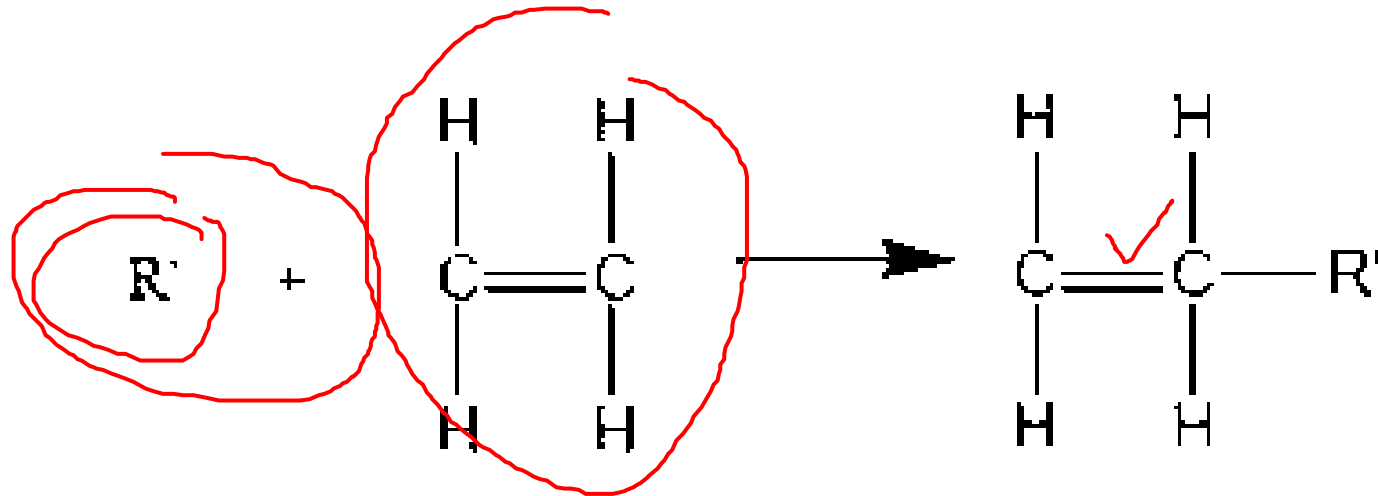
- **Reaksi memanjang dengan adanya pengulangan unit monomer setiap saat**
- **Konsentrasi monomer menurun perlahan sesuai dengan reaksi steady**
- **Polimer terbentuk sekali, yaitu pada saat polimer terjadi perubahan BM yang tinggi. Lama waktu reaksi menyebabkan yield tinggi, namun BM menjadi kecil.**
- **Reaksi pencampuran hanya berisi monomer tinggi, kira-kira seperseribu bagian dari rantai yang Menunjang**

Tahapan pembentukan PE

1. **inisiasi,** ✓
2. **propagasi,**
3. **terminasi.**

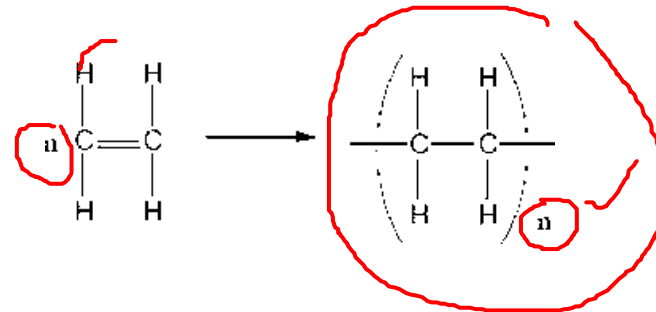
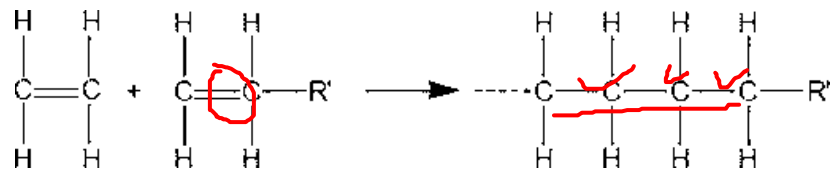
Tahapan Inisiasi

penguraian inisiator dan adisi molekul monomer pada salah satu radikal bebas yang terbentuk. Bila dinyatakan radikal bebas yang terbentuk dari inisiator sebagai R', dan molekul monomer dinyatakan dengan CH₂=CH₂, maka tahap inisiasi dapat digambarkan sebagai berikut



Propagasi

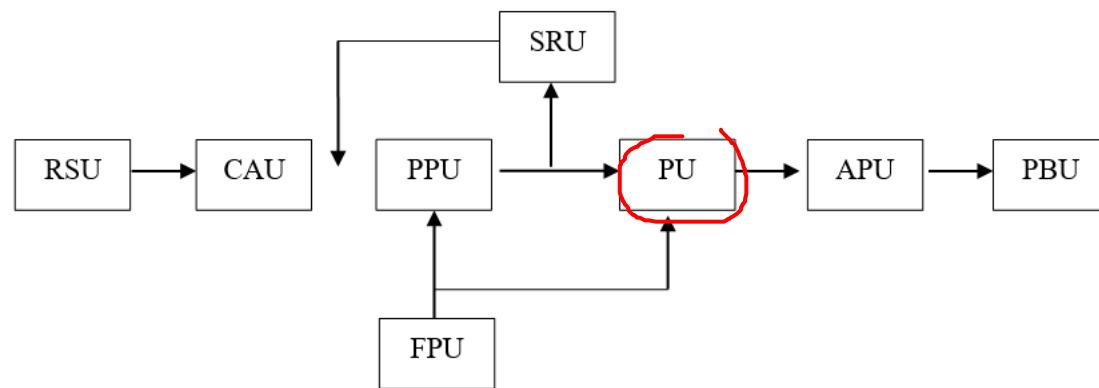
1. tahap ini terjadi reaksi adisi molekul monomer pada radikal monomer yang terbentuk dalam tahap inisiasi.
2. Bila proses dilanjutkan, akan terbentuk molekul primer yang besar, dimana ikatan rangkap C=C dalam monomer etilena akan berubah menjadi ikatan tunggal C-C pada polimer Polyethylene



- Terminasi, dapat terjadi melalui reaksi antara radikal polimer yang sedang tumbuh dengan radikal mula-mula yang terbentuk dari inisiator:
- Atau antara radikal polimer yang sedang tumbuh dengan radikal polimer lainnya, sehingga akan membentuk polimer dengan berat molekul tinggi.
- $(R')\text{CH}_2 - \text{CH}_2 + R - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - R \rightarrow R - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2^\circ + ^\circ\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n - R'$

Proses Produksi LDPE

- Polimerisasi berlangsung pada fasa gas dengan menggunakan sebuah Fluidized Bed Reactor. Pada pembuatan linier low density polyethylene proses polimerisasi yang terjadi tidak melalui tahap Pre Polimerisasi (PPU) melainkan langsung ke Unit Polimerisasi (PU). Sebelum dilakukan proses polimerisasi akan dilakukan proses persiapan bahan yang meliputi proses pembuatan katalis dan pemurnian bahan baku



RSU (*Reagent Storage Unit*)

Reagen CAU (*Catalyst Activation Unit*)

FPU (*Feed Purification Unit*)

PU (*Prepolymerization Unit*)

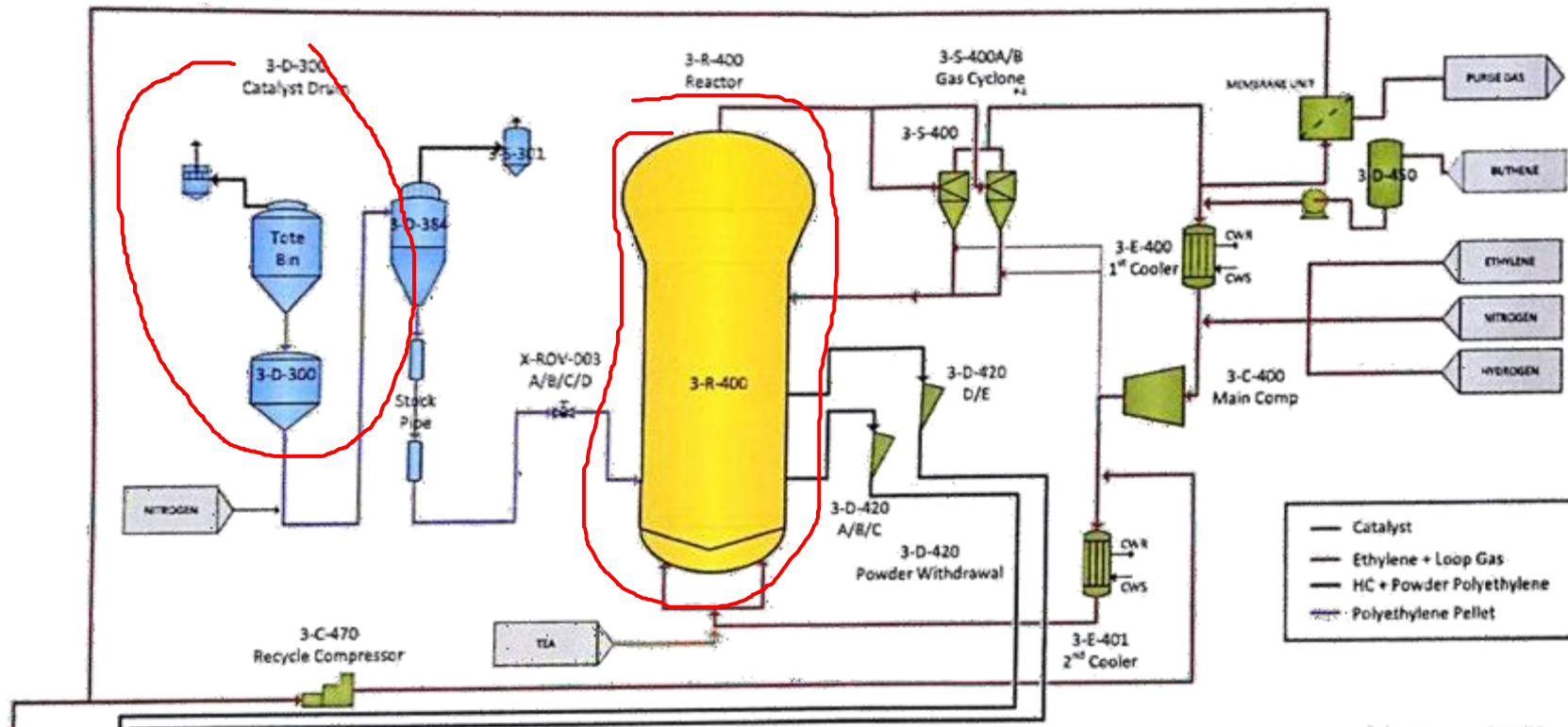
SRU (*Solvent Recovery Unit*)

PU (*Polymerization Unit*) =

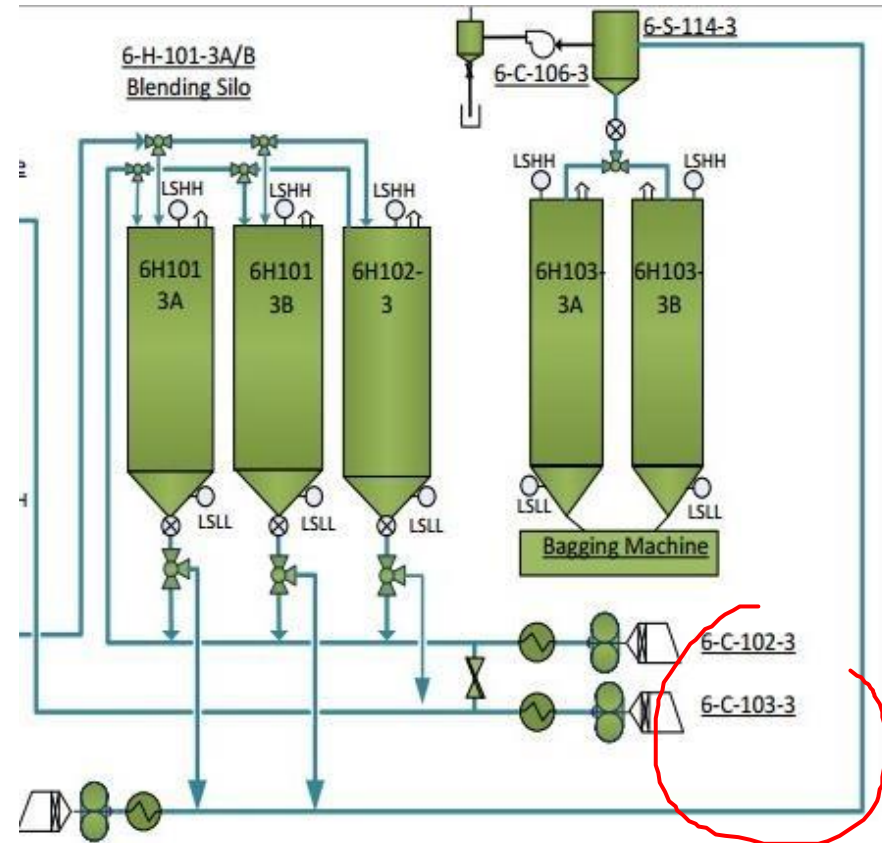
APU (*Additive and Pelletizing Unit*) PBU

(*Product Storage and Bagging Unit*)

Tahap Polymerization Unit (PU)

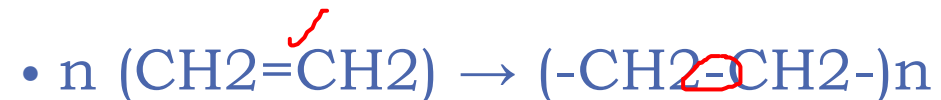


Tahap Product Storage and Bagging Unit (PBU)



Proses Produksi Polyethylene Secara Komersil

- Polyethylene dibuat dengan cara polimerisasi gas ethylene. Ethylene dapat dipolimerisasikan dengan cara memutuskan ikatan rangkapnya dan bergabung dengan molekul ethylene yang membentuk molekul yang lebih besar pada tekanan dan temperatur tertentu.



Teknologi proses

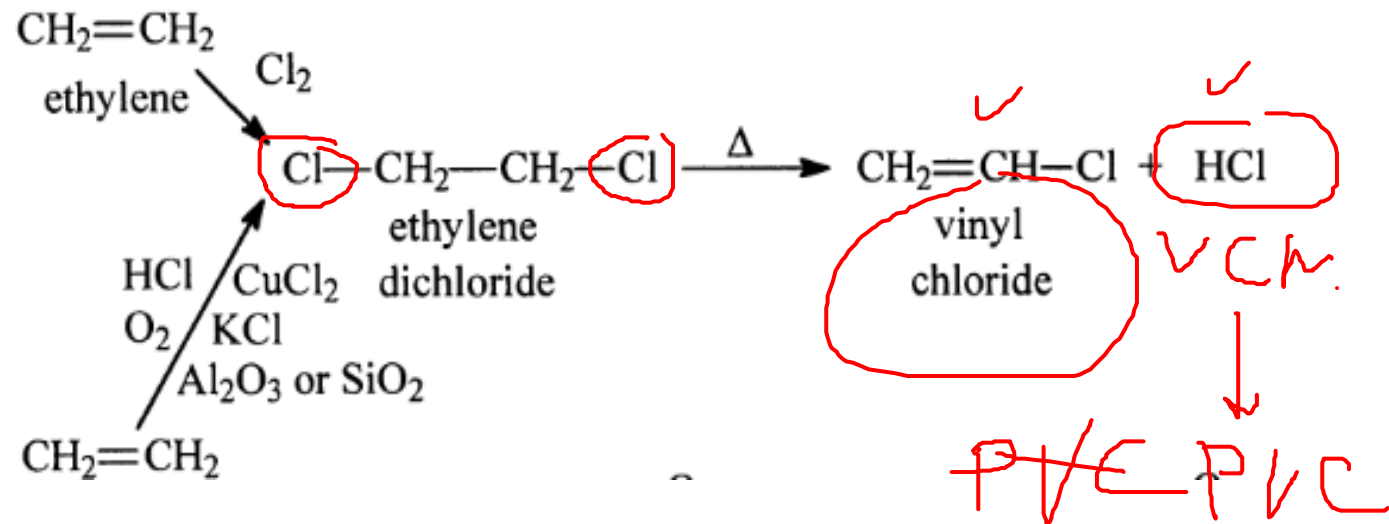
- High Pressure Process,
- Slurry (Suspension) Process,
- Gas Phase Process
- Solution Process.

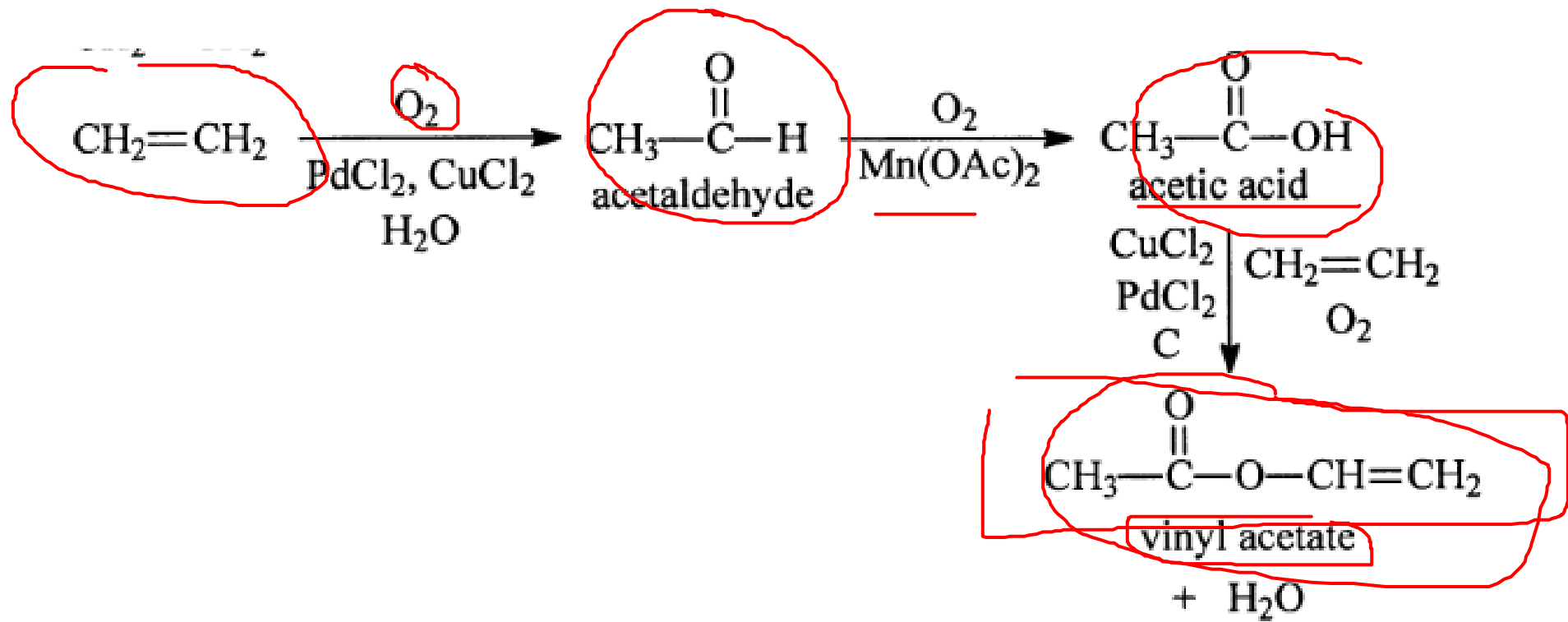
High Pressure Process,

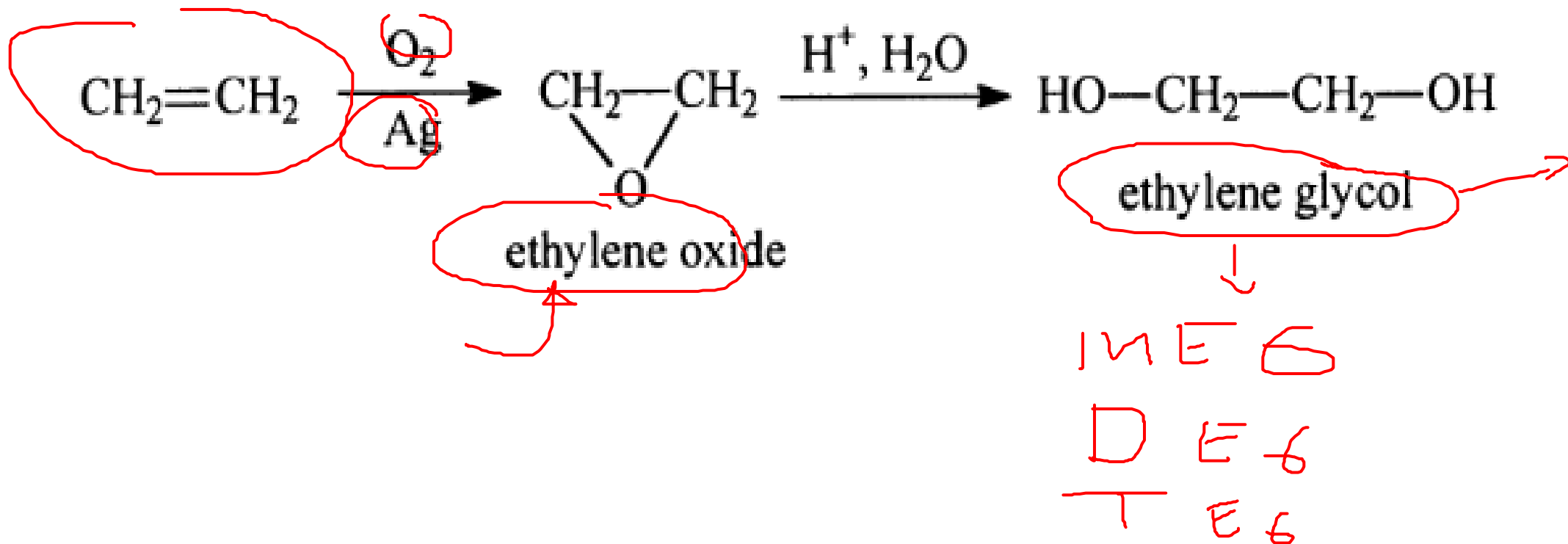
- Proses industri untuk produksi polyethylene dengan high pressure process dilakukan dengan cara polimerisasi radikal bebas, biasanya menggunakan suhu >200 oC dan tekanan 15.000 – 45.000 psig. Polimerisasi radikal bebas dilakukan dalam keadaan adiabatik dalam autoclave reactors dengan tekanan tinggi dan jacketed tube. Proses ini merupakan polimerisasi tekanan tinggi dengan memanfaatkan oksigen sebagai katalis. (Malpass, 2010)

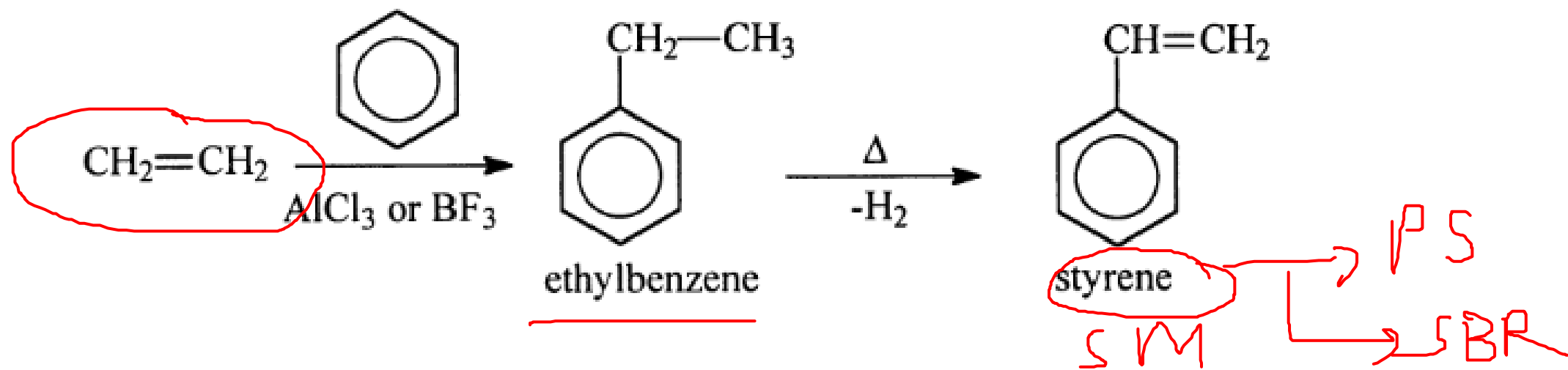
- Ethylene dengan kemurnian 99,95% diumpankan dalam reactor autoclave dalam reaktor ini terjadi polimerisasi pada suhu 212 – 572

Turunan Etilen

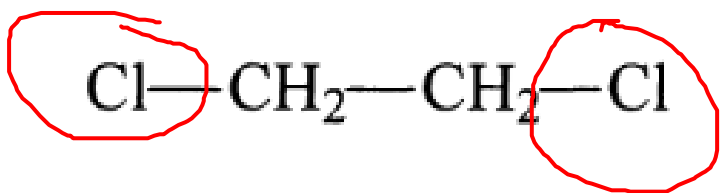




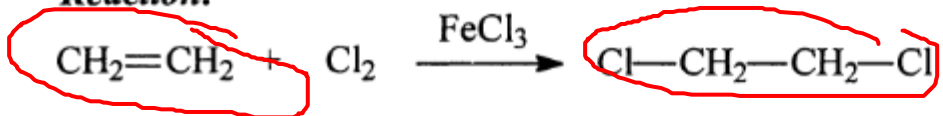




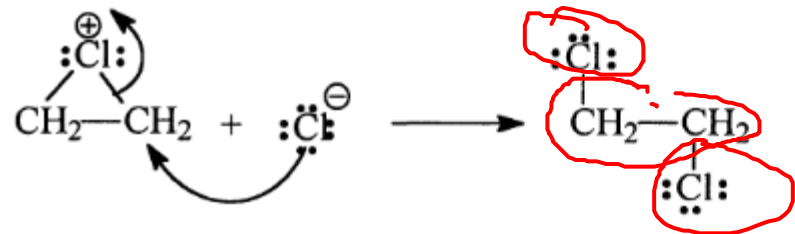
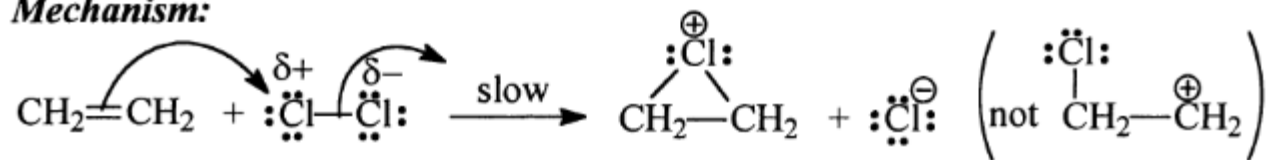
ETHYLENE DICHLORIDE (EDC)

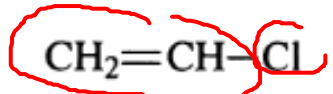


Reaction:

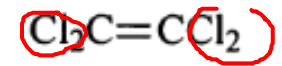


Mechanism:

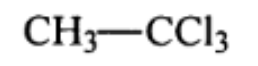




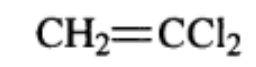
vinyl chloride



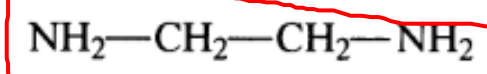
perchloroethylene



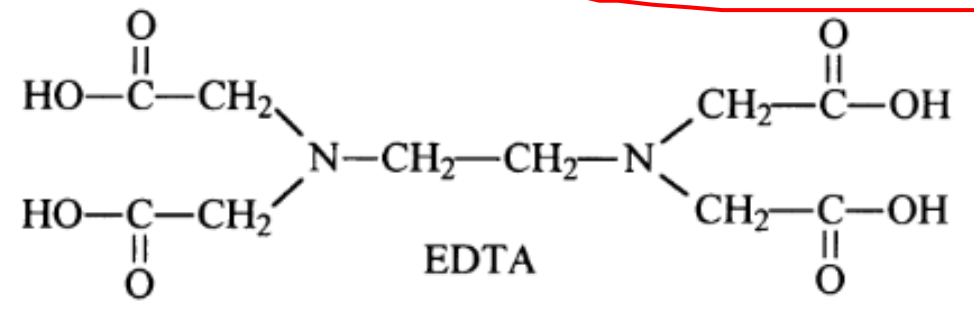
methyl chloroform



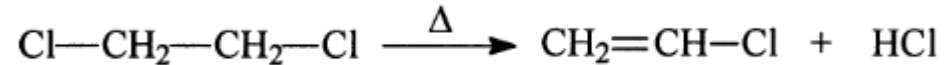
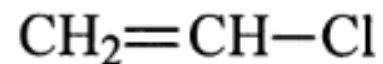
vinylidene chloride



ethylenamines



VINYL CHLORIDE (VINYL CHLORIDE MONOMER, VCM)



Mechanism:



then (2), (3), (2), (3), etc.

ACETIC ACID (ETHANOIC ACID, GLACIAL ACETIC ACID)

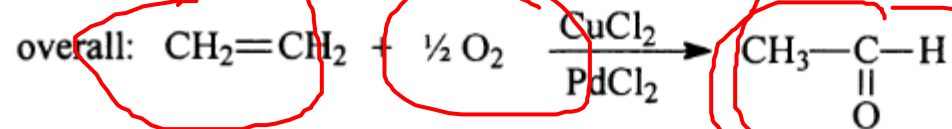
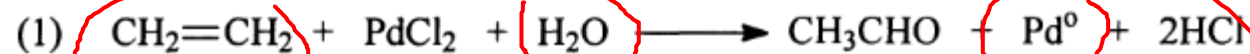
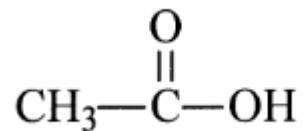


Table 9.2 Uses of Acetic Acid

Vinyl acetate	60%
Cellulose acetate	10
Acetic esters	10
Solvent for TA/DMT	10
Miscellaneous	10

VINYL ACETATE

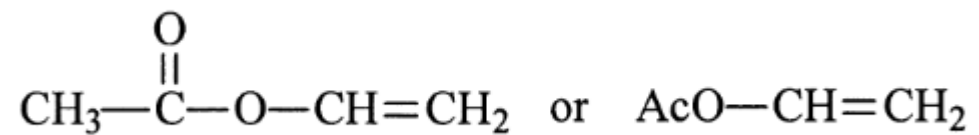
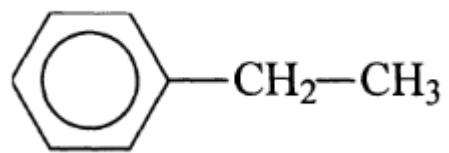


Table 9.3 Uses of Vinyl Acetate

Poly(vinyl acetate)	55%
Poly(vinyl alcohol)	19
Poly(vinyl butyral)	12
Copolymers	8
Miscellaneous	6

Source: Chemical Profiles

ETHYLBENZENE



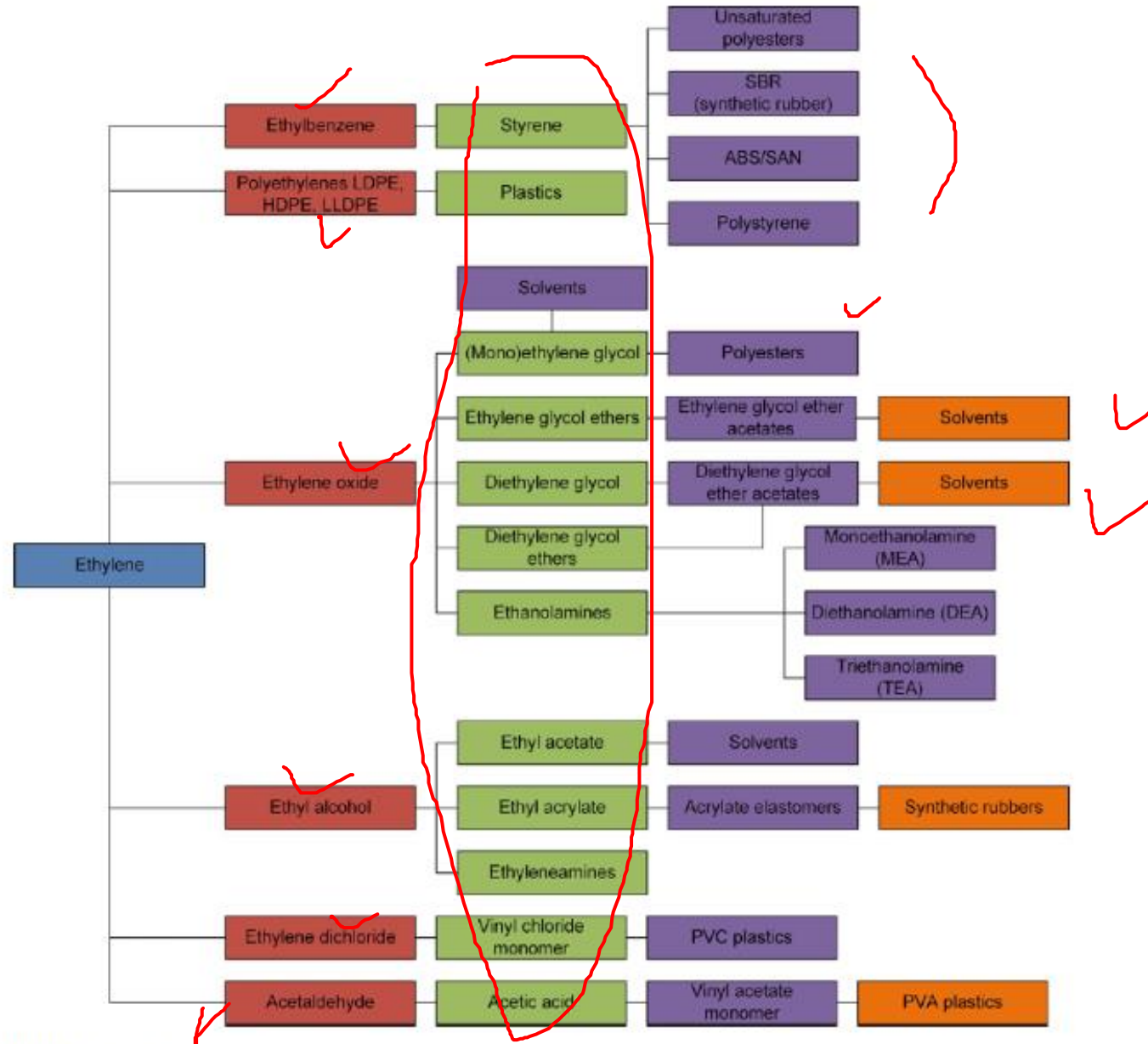
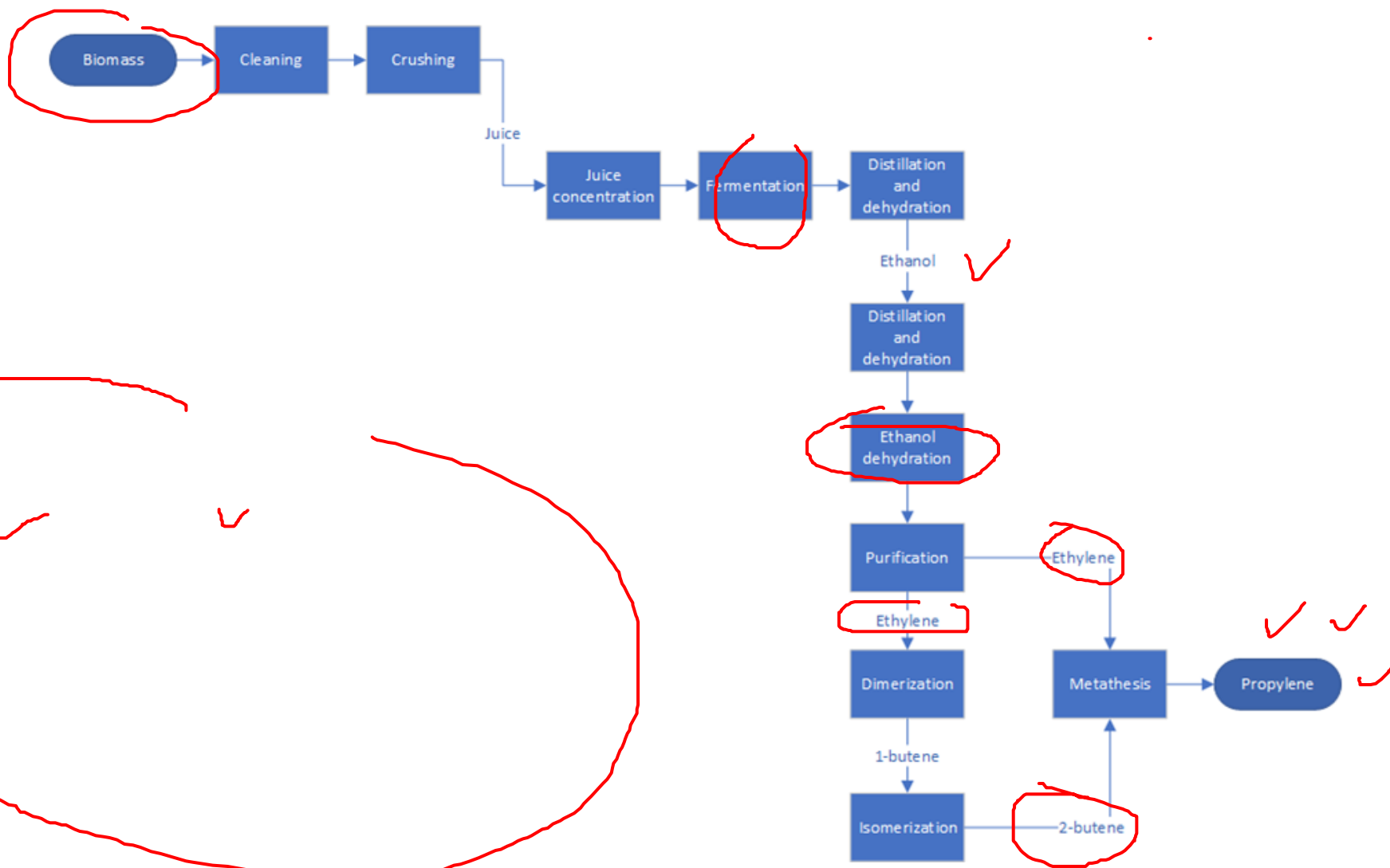


Figure 1. Ethylene and its derivatives.

heri.heriyanto@untirta.ac.id

**TEKNOLOGI PROSES PRODUKSI
PROPILEN PADA TEKNOLOGI
MITSUI**

PFD



Proses Produksi

- **Cleaning - Crushing**

Biomassa dibersihkan lalu dihancurkan untuk mendapatkan juice dari biomassa tersebut.

- **Fermentasi**

Juice tersebut difermentasi menjadi etanol dengan khamir. Fermentasi dilakukan pada suhu 30 °C, pH 5, dan sedikit aerobik. Pada proses fermentasi glukosa, satu molekul glukosa menghasilkan dua molekul etanol dan dua molekul karbon dioksida (CO₂). Fermentasi hasil hidrolisis komponen hemiselulosa seperti xilosa menjadi etanol dapat menggunakan khamir *Pichia stipitis* atau *Candida shehatae*. Pada fermentasi xilosa, tiga molekul xilosa menghasilkan lima molekul etanol, lima molekul CO₂, dan lima molekul air. Fermentasi pentosa yang berasal dari hemiselulosa dilakukan pada reaktor terpisah karena mikroba yang menggunakan pentosa bekerja lebih lambat dalam mengubah heksosa dan pentosa menjadi etanol dibanding mikroba yang hanya mengubah heksosa menjadi etanol, serta bersifat lebih sensitif terhadap senyawa inhibitor dan produk etanol.

Proses Produksi

- **Dehidrasi - metathesis**

Setelah itu, Umpan etanol dipanaskan dan diberi tekanan bersentuhan dengan katalis aluminium oksida, mengalami dehidrasi untuk membentuk produk etilen.

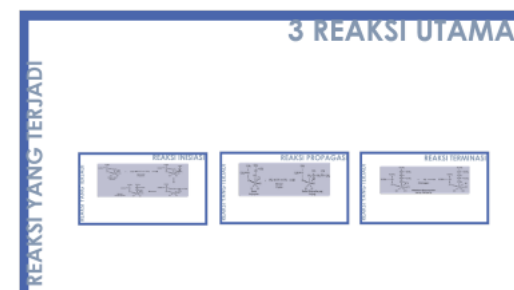
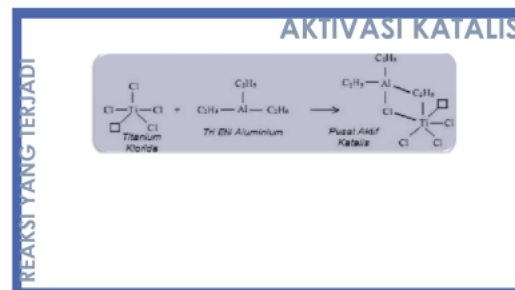
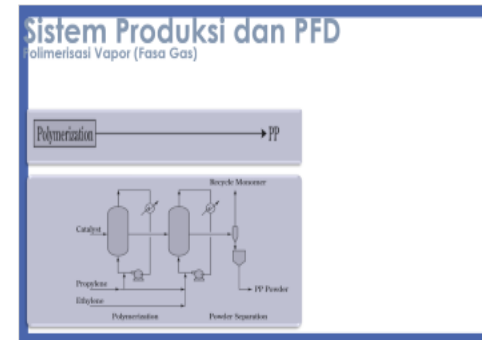
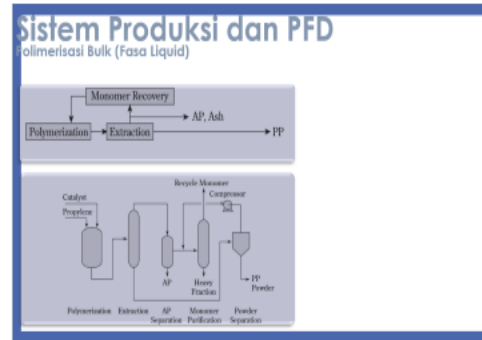
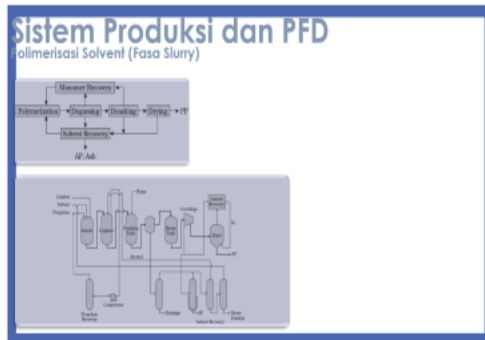


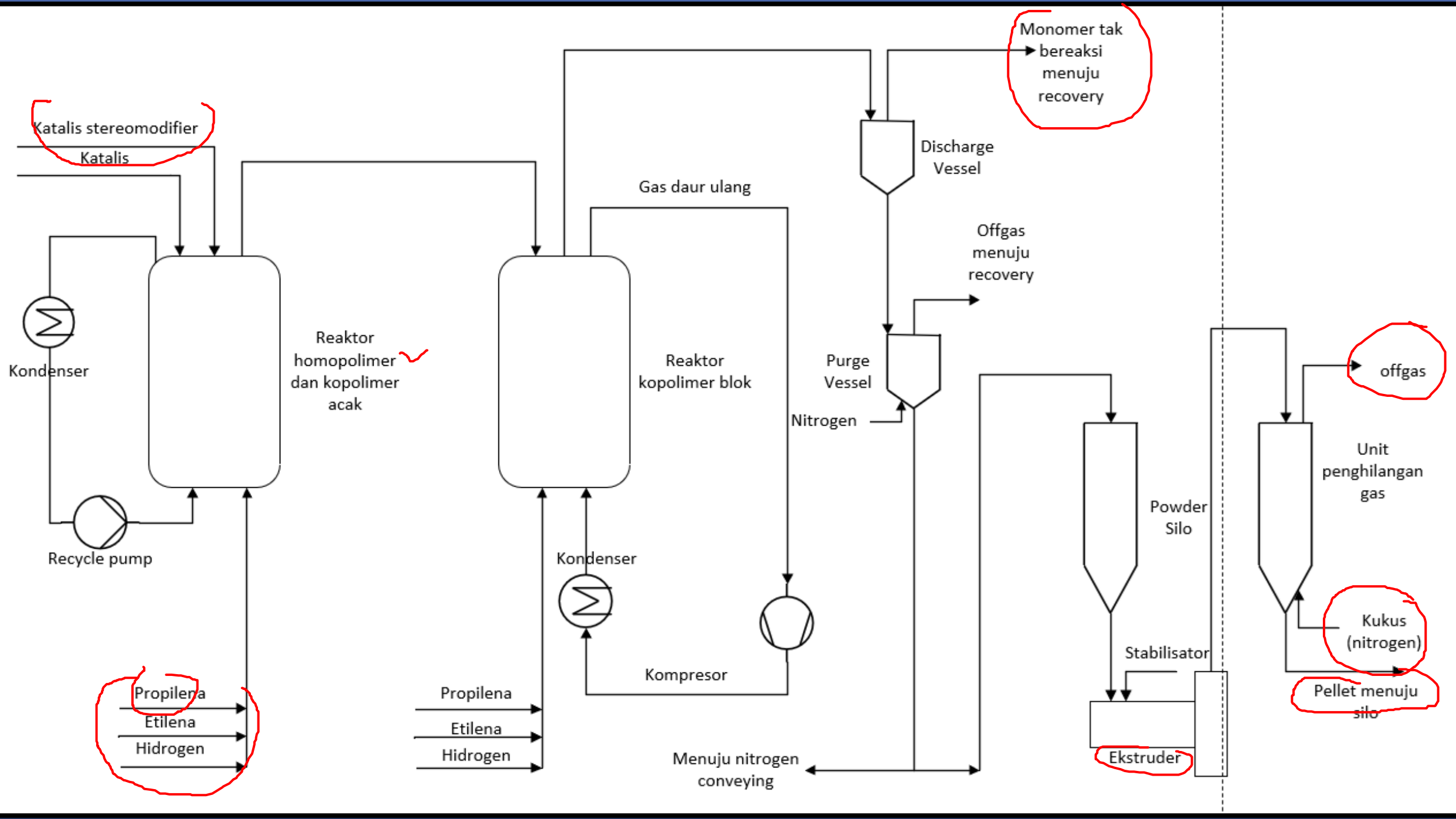
Dehidrasi etanol menjadi etilen diketahui dilakukan dengan katalis asam seperti Al_2O_3 , zeolit. Kemudian, etilena ini didimerisasi menjadi butena dengan katalis homogen (misalnya dietilaluminium klorida, katalis Nikel (II) 2-Iminopiridin yang didukung) dan katalis heterogen. Sebagian besar, katalis berbasis Co-, Zr- dan Ni digunakan sebagai katalis untuk dimerisasi etilena menjadi butena, sedangkan katalis W-based lebih disukai untuk reaksi metatesis etilena dan butena untuk membentuk propilen.

Aliran kedua yang diperlukan, 2-butena, diperoleh dengan dimerisasi/isomerisasi bersama etilena menjadi 2-butena yang dikatalisis oleh kompleks nikel kationik yang dilarutkan secara homogen pada 1 bar dan 400C. Kemudian, etilen dicampur dengan etilen daur ulang (dari akhir proses metatesis), sedangkan 2-butena dicampur dengan 2-butena daur ulang. Etilen dan 2-butena kemudian dicampur dan dipanaskan dalam pemanas api hingga 3000C sebelum memasuki reaktor metatesis unggul tetap, menggunakan katalis tungsten oksida yang didukung pada silika.

SUMITOMO MIND MAP

Sumitomo Chemical Co., Ltd. adalah sebuah perusahaan kimia besar asal Jepang. Sumitomo chemical ini memproduksi beberapa jenis luaran yang salah satunya adalah produksi propilena dengan penerapan teknologi proses yang dibedakan menurut fasa dari raw material.





Deskripsi Proses

Propilen, etilen, dan komonomer lain yang diinginkan dimasukkan ke dalam reaktor. Hidrogen ditambahkan untuk mengontrol berat molekul. Kondisi polimerisasi (suhu, tekanan dan konsentrasi reaktan) ditentukan oleh tingkat polimer yang dibuat. Reaksi bersifat eksotermis dan pendinginan reaktor dicapai dengan pertukaran panas kilat, di mana gas reaktor cair (terutama propilena) dicampur dengan fresh feed dan dimasukkan ke dalam reaktor. Flash Evaporation cairan didalam reaktor polimer akan memaksimalkan pertukaran panas yang terjadi.

Deskripsi Proses

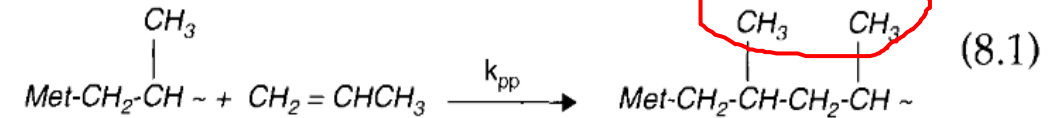
Bubuk polimer dikeluarkan dari reaktor dan dipisahkan dari monomer yang tidak bereaksi dalam bejana pelepasan pada tekanan atmosfer. Monomer dikompresi dan didaur ulang ke dalam reaktor. Bagian yang tersisa dikembalikan ke unit olefin hulu (atau ISBL) untuk recovery guna menghilangkan propana yang terakumulasi. Polimer dibilas dengan nitrogen dalam silo pembersihan untuk menghilangkan sisa propilena. Pembersihan silo offgas dilewatkan ke unit membran untuk memulihkan monomer yang tersisa dan nitrogen untuk digunakan kembali. Bubuk diumpankan melalui gravitasi ke ekstruder, di mana kemudian diubah menjadi pelet yang menggabungkan berbagai aditif yang terdispersi dengan baik. Kedua reaktor selalu digunakan, terlepas dari homopolimer, kopolimer acak atau kopolimer impak diproduksi.

Reaksi Kimia yang Terjadi

Variabel penting dalam teknologi proses polypropylene untuk kopolimer adalah perbedaan reaktivitas antara propilena dan komonomer, paling sering etilen. Dalam proses untuk produksi kopolimer propilen-etilen (RACO dan HECO), etilena selalu merupakan olefin yang lebih reaktif. Proporsi pakan yang digunakan dalam proses merical untuk mencapai komposisi kopolimer yang diinginkan ditentukan dengan mempertimbangkan apa yang disebut rasio reaktivitas.

Rasio reaktivitas didasarkan pada kinetika dan penentuannya umumnya memerlukan pengukuran konstanta laju untuk beberapa propa-reaksi gasi. Kemungkinan reaksi yang dapat terjadi dalam memproduksi kopolimer diringkas di bawah ini. Mereka dapat diklasifikasikan sebagai self-propagasi atau reaksi perambatan silang:

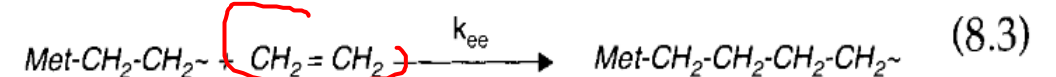
- **Self-propagation:**



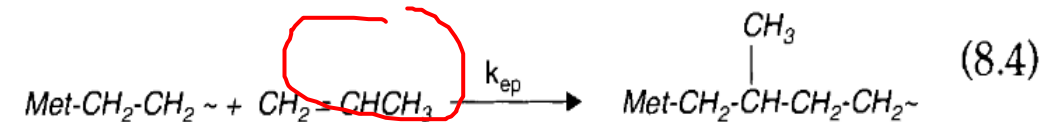
- **Cross-propagation:**



- **Self-propagation:**

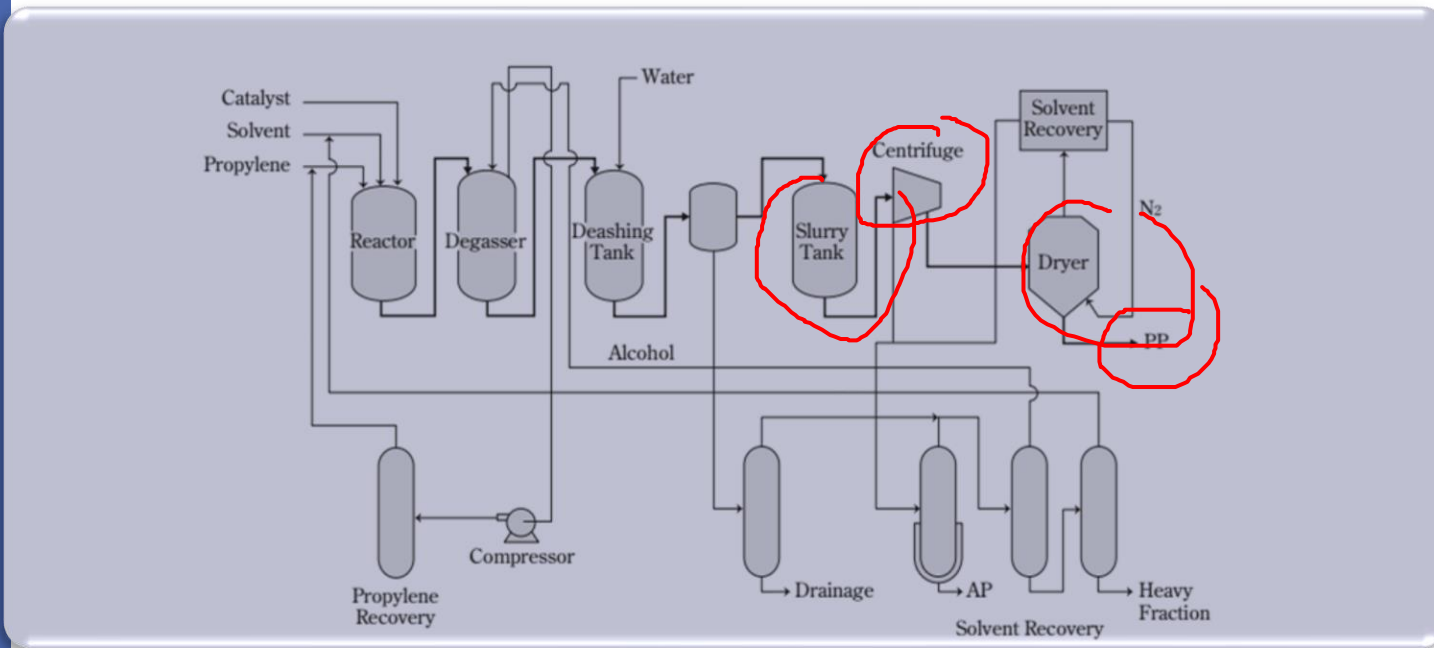
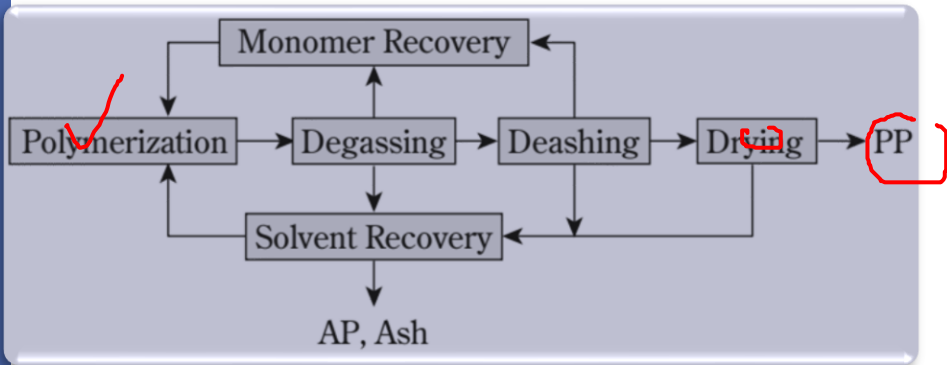


- **Cross-propagation:**



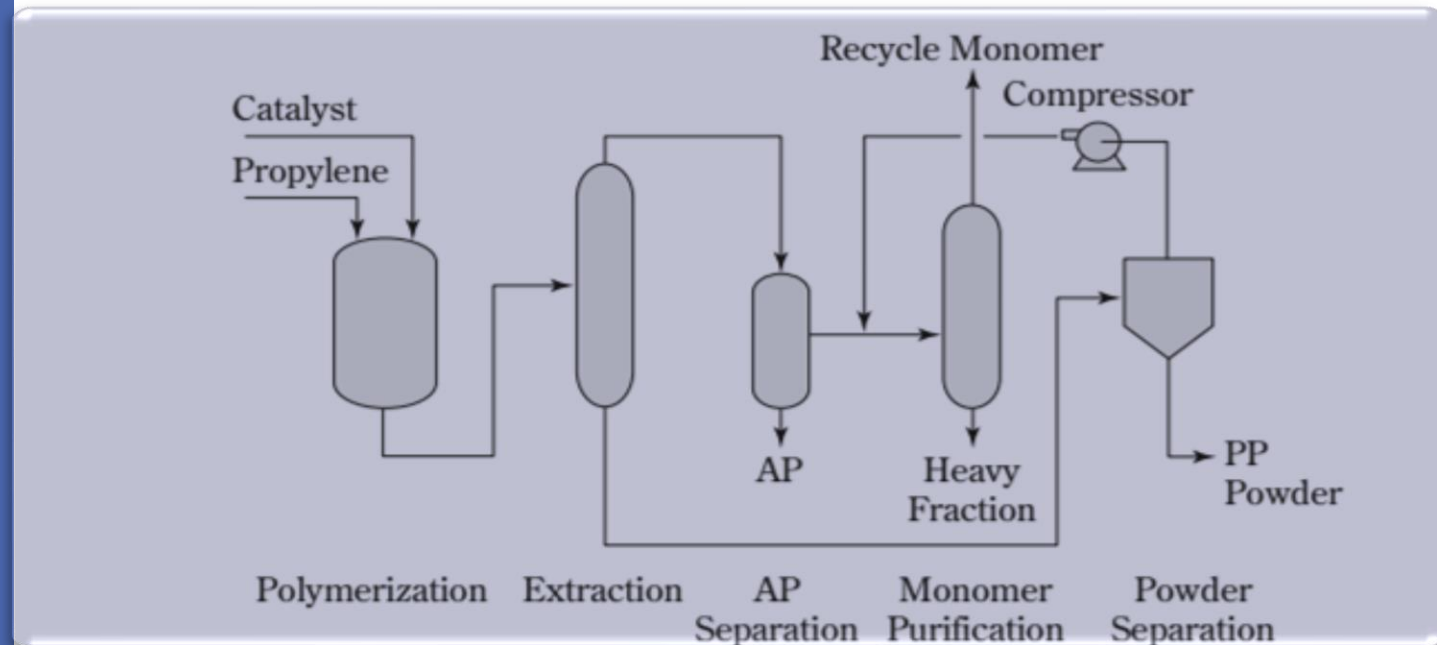
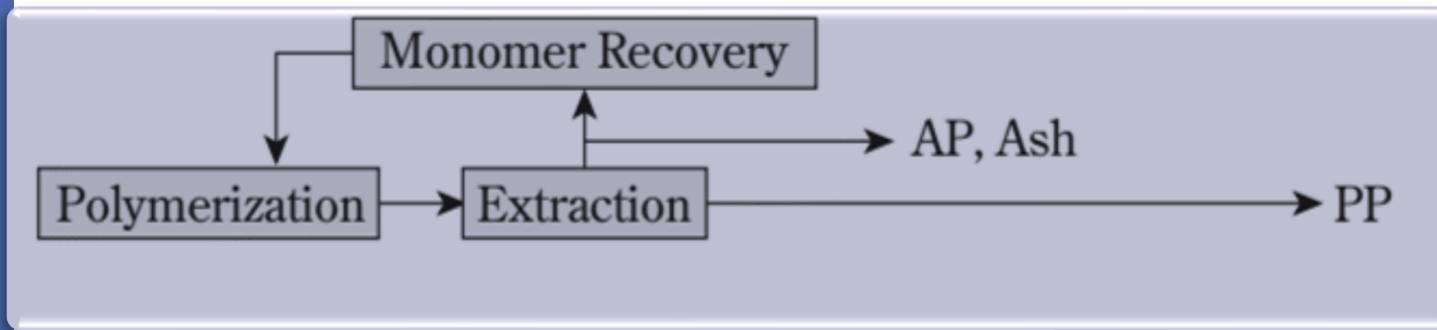
Sistem Produksi dan PFD

Polimerisasi Solvent (Fasa Slurry)



Sistem Produksi dan PFD

Polimerisasi Bulk (Fasa Liquid)

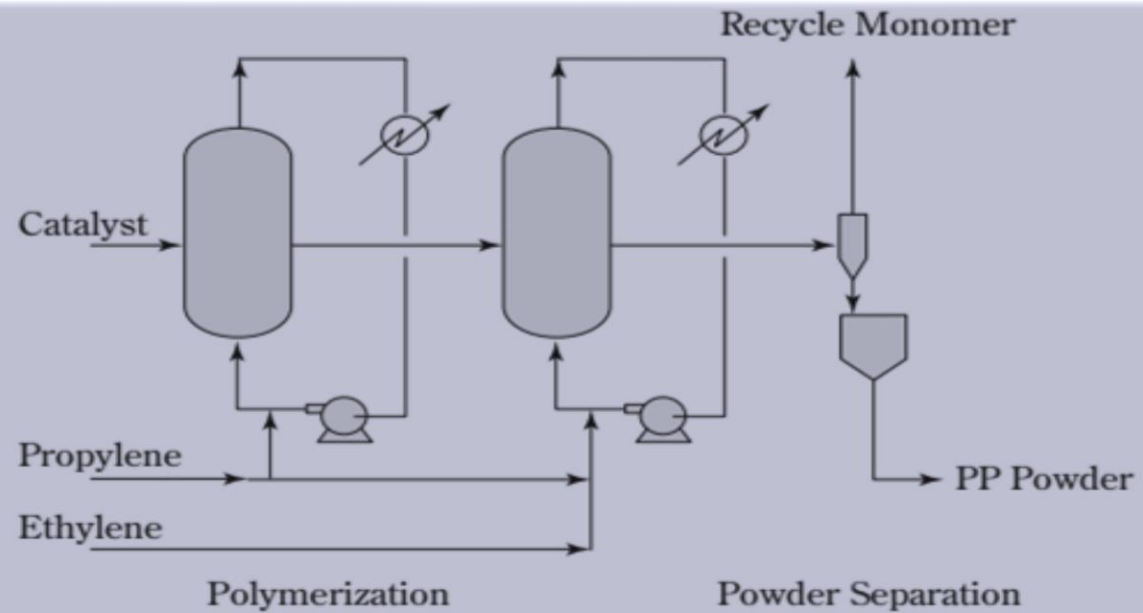


Sistem Produksi dan PFD

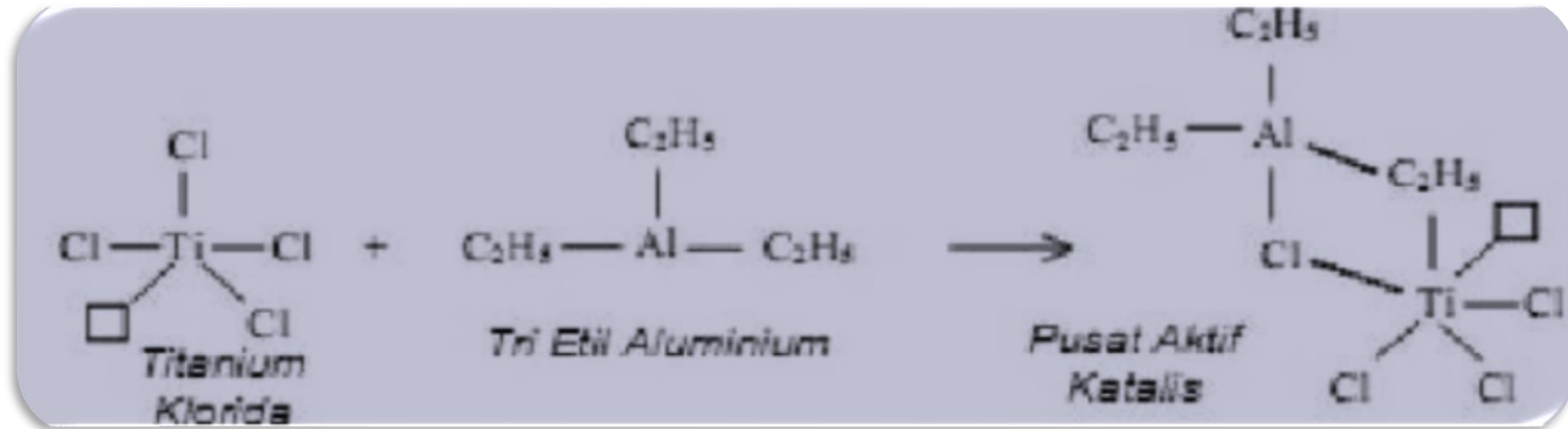
Polimerisasi Vapor (Fasa Gas)

Polymerization

PP



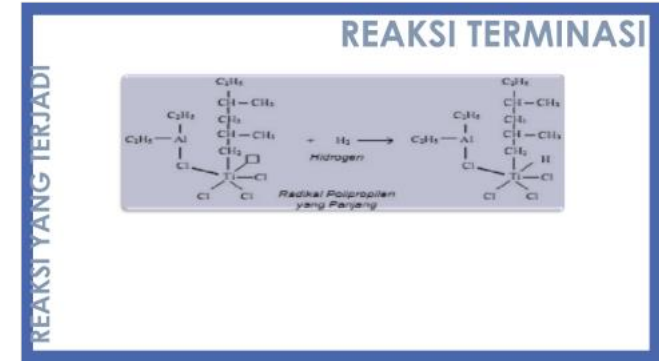
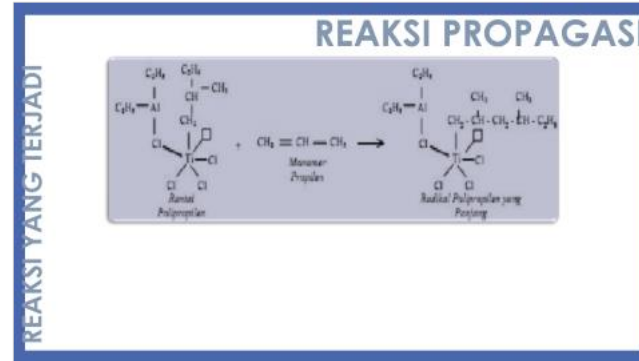
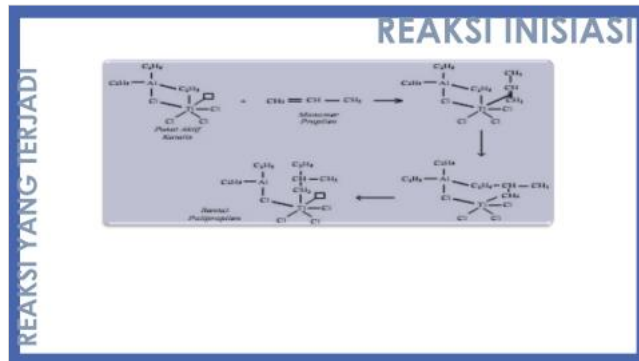
AKTIVASI KATALIS



REAKSI YANG TERJADI

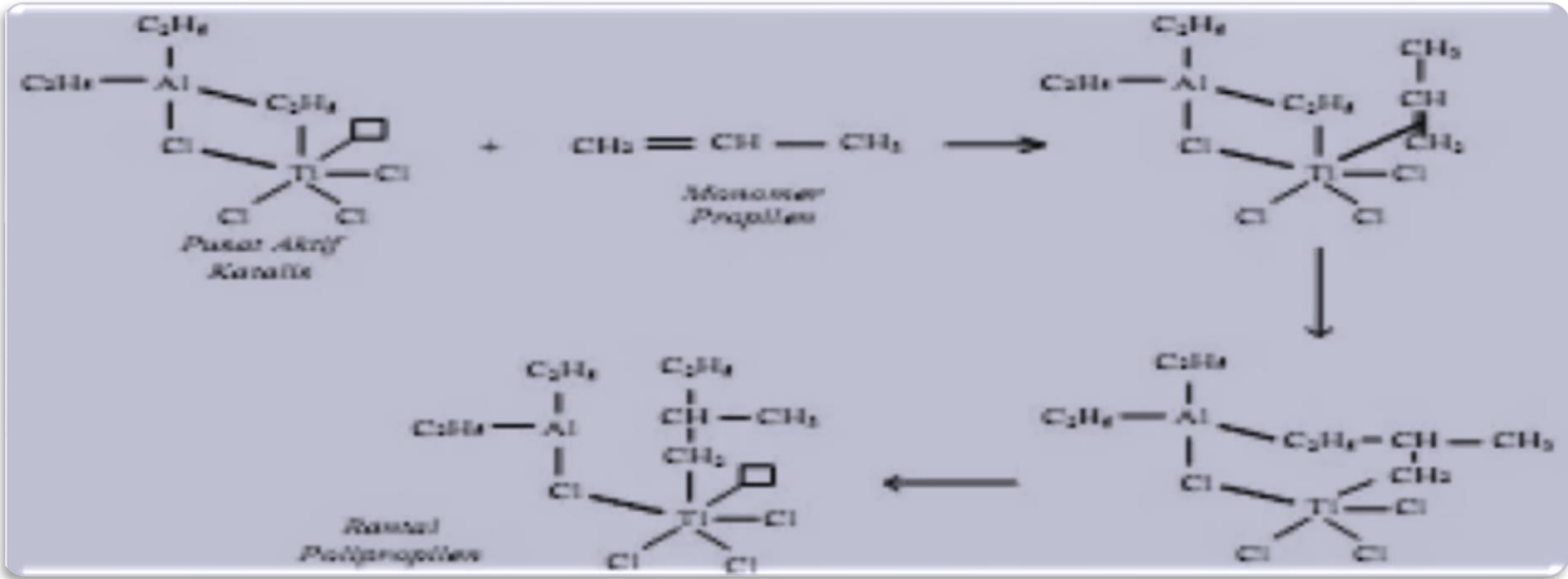
3 REAKSI UTAMA

REAKSI YANG TERJADI

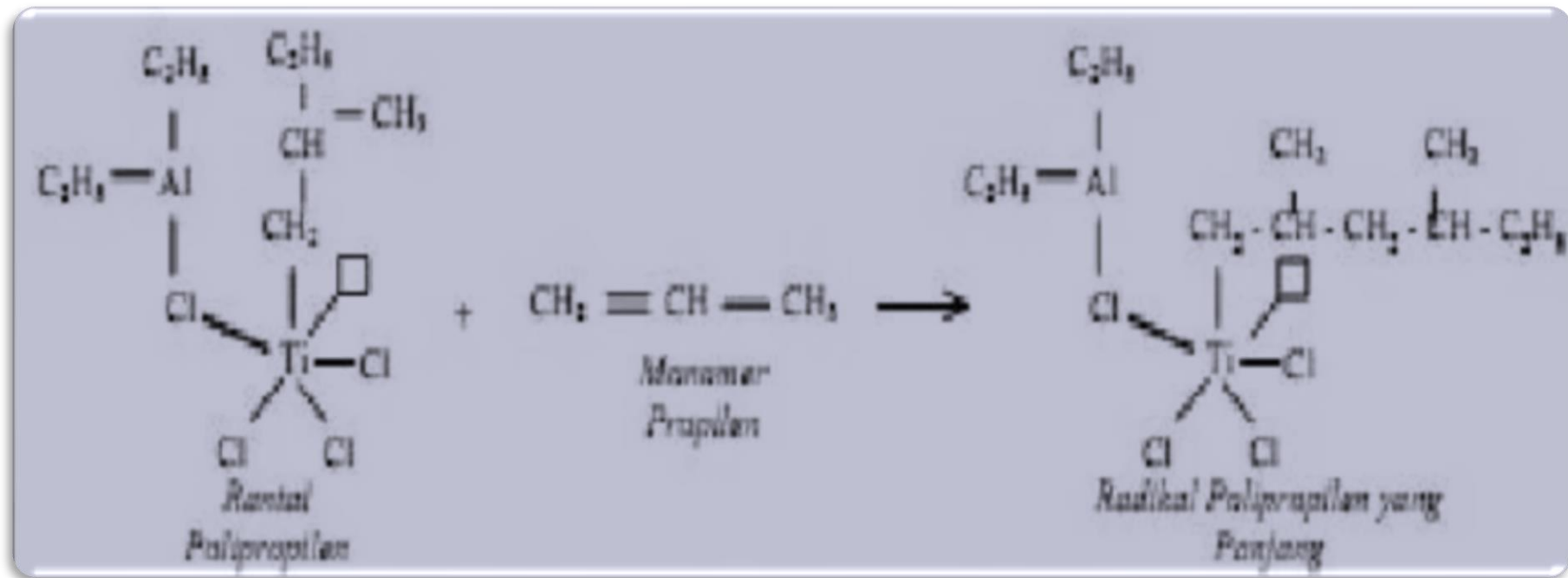


REAKSI INISIASI

REAKSI YANG TERJADI

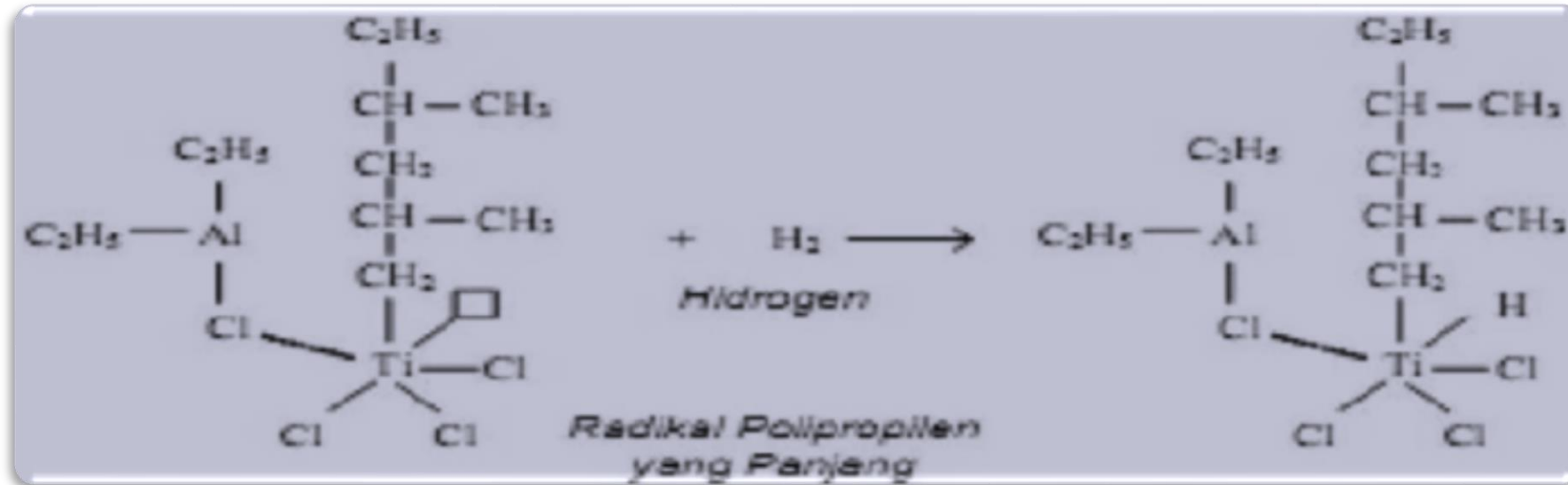


REAKSI PROPAGASI

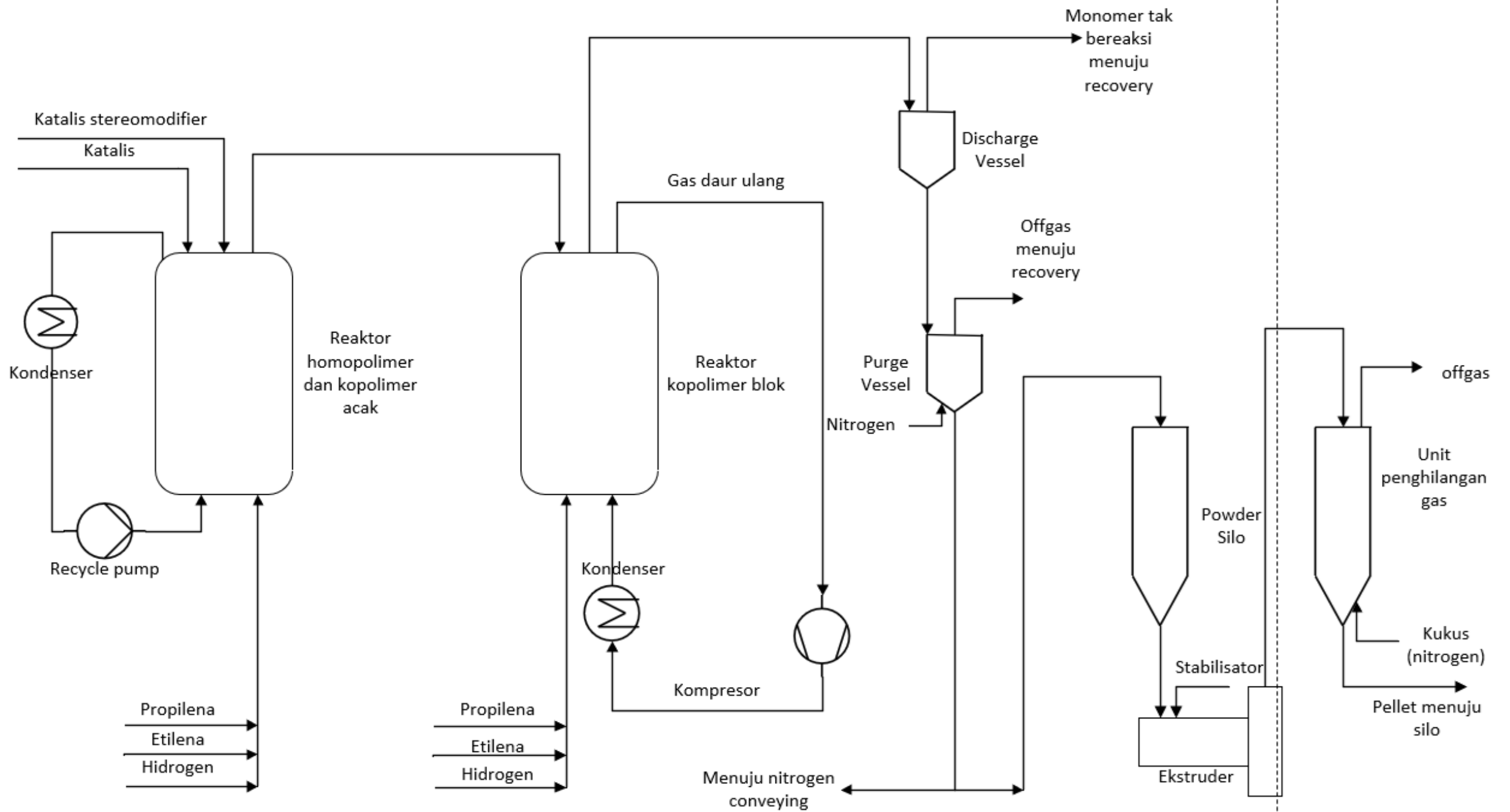


REAKSI YANG TERJADI

REAKSI TERMINASI



TEKNOLOGI NOVOLEN



Deskripsi Proses

Propilen, etilen, dan komonomer lain yang diinginkan dimasukkan ke dalam reaktor. Hidrogen ditambahkan untuk mengontrol berat molekul. Kondisi polimerisasi (suhu, tekanan dan konsentrasi reaktan) ditentukan oleh tingkat polimer yang dibuat. Reaksi bersifat eksotermis dan pendinginan reaktor dicapai dengan pertukaran panas kilat, di mana gas reaktor cair (terutama propilena) dicampur dengan fresh feed dan dimasukkan ke dalam reaktor. Flash Evaporation cairan didalam reaktor polimer akan memaksimalkan pertukaran panas yang terjadi.

Deskripsi Proses

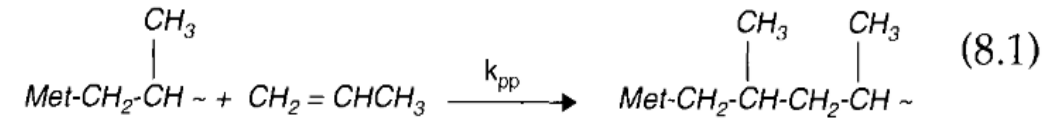
Bubuk polimer dikeluarkan dari reaktor dan dipisahkan dari monomer yang tidak bereaksi dalam bejana pelepasan pada tekanan atmosfer. Monomer dikompresi dan didaur ulang ke dalam reaktor. Bagian yang tersisa dikembalikan ke unit olefin hulu (atau ISBL) untuk recovery guna menghilangkan propana yang terakumulasi. Polimer dibilas dengan nitrogen dalam silo pembersihan untuk menghilangkan sisa propilena. Pembersihan silo offgas dilewatkan ke unit membran untuk memulihkan monomer yang tersisa dan nitrogen untuk digunakan kembali. Bubuk diumpankan melalui gravitasi ke ekstruder, di mana kemudian diubah menjadi pelet yang menggabungkan berbagai aditif yang terdispersi dengan baik. Kedua reaktor selalu digunakan, terlepas dari homopolimer, kopolimer acak atau kopolimer impak diproduksi.

Reaksi Kimia yang Terjadi

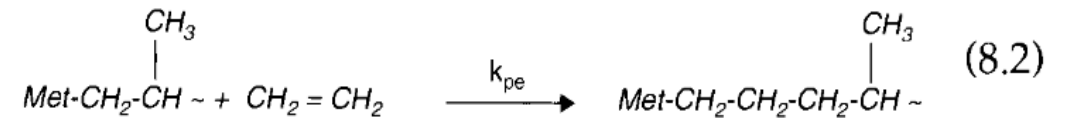
Variabel penting dalam teknologi proses polypropylene untuk kopolimer adalah perbedaan reaktivitas antara propilena dan komonomer, paling sering etilen. Dalam proses untuk produksi kopolimer propilen-etilen (RACO dan HECO), etilena selalu merupakan olefin yang lebih reaktif. Proporsi pakan yang digunakan dalam proses merical untuk mencapai komposisi kopolimer yang diinginkan ditentukan dengan mempertimbangkan apa yang disebut rasio reaktivitas.

Rasio reaktivitas didasarkan pada kinetika dan penentuannya umumnya memerlukan pengukuran konstanta laju untuk beberapa propa-reaksi gasi. Kemungkinan reaksi yang dapat terjadi dalam memproduksi kopolimer diringkas di bawah ini. Mereka dapat diklasifikasikan sebagai self-propagasi atau reaksi perambatan silang:

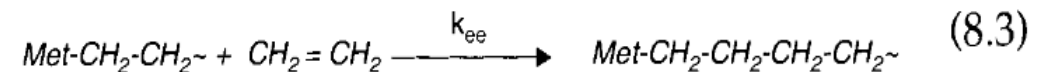
- **Self-propagation:**



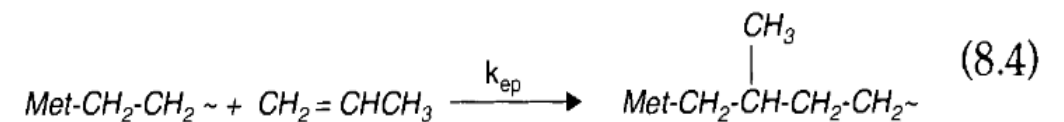
- **Cross-propagation:**



- **Self-propagation:**



- **Cross-propagation:**

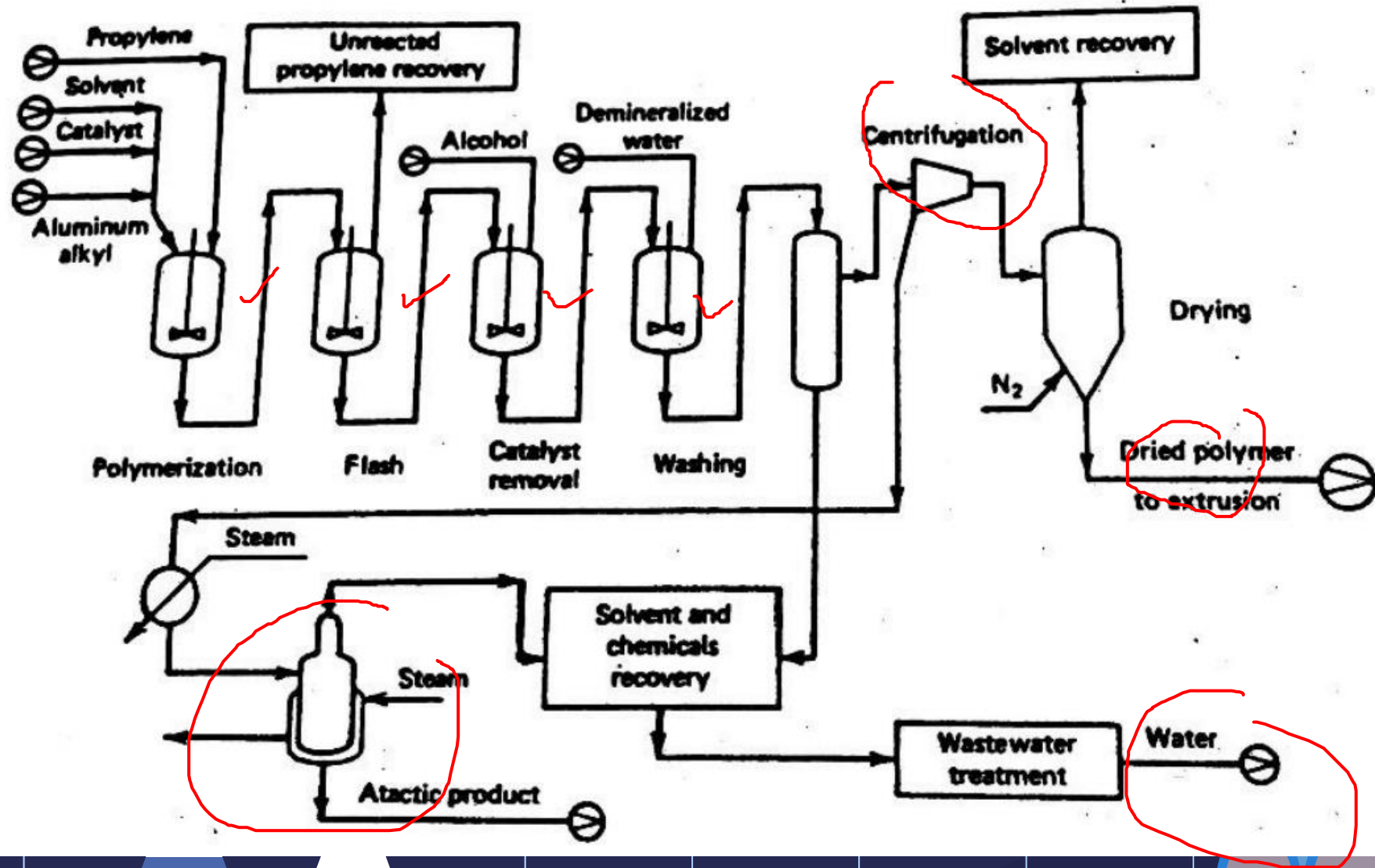


Teknologi Hercules

Proses kontinu pertama dalam teknologi produksi polipropilene yang berlangsung dalam reaktor tangki berpengaduk bersusun seri. Proses menggunakan katalis $TiCl_3$, kokatalis $Al(C_2H_5)_2Cl$, dan pelarut kerosin

- Tahap polimerisasi pada tekanan 5 bar dan temperature 60-80°C
- *Slurry* polimer dikontakkan dengan alkohol untuk mendeaktivasi dan melarutkan sisa katalis yang tidak bereaksi
- Proses penetralan *slurry* akan membentuk fasa terlarut dan fasa hidrokarbon
- Fasa hidrokarbon diumpankan ke filter untuk memisahkan polipropilen isoaktif dari pelarut dan polipropilen ataktik.
- Polipropilen isoaktif diumpankan *steam distillation* untuk menghilangkan pelarut ke kerosin
- Suspensi disentrifugasi menghilangkan steam dan kerosin yang terbawa
- Polymer kemudian dikeringkan menggunakan gas nitrogen

Process Flow Diagram

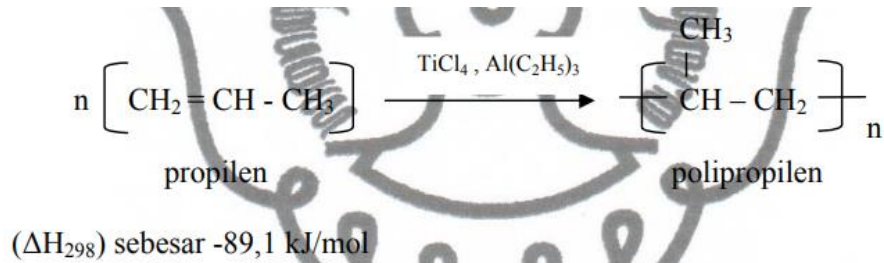


Kondisi operasi

- Umpan :
 - Propilena
 - Pelarut
 - Katalis
- Pelarut :
 - Heptana ✓
 - Heksana ✓
- Katalis : TiCl_4 ✓
- Kokatalis : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
- Jenis reactor : Tanki berpengaduk seri
- Fase Reaksi : Cair
- Suhu ($^{\circ}\text{C}$) : 55-70
- Tekanan (atm) : 5-6

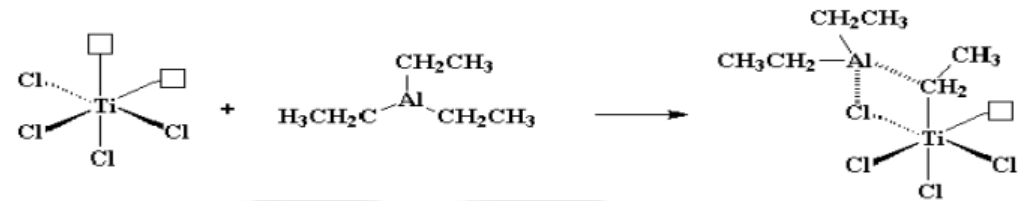
Reaksi Kimia pada Proses Hercules

Dasar reaksi

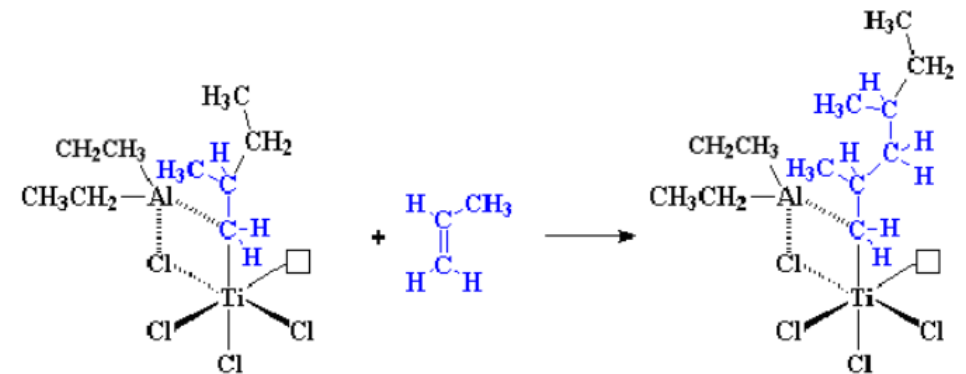


(Kirk Othmer, 1997)

Reaksi inisiasi



Reaksi propagasi



Reaksi hidrogenasi

