



SKRIPSI-TK 141581

**SINTESIS CO₂ MENJADI DIETIL
KARBONAT (DEC) DENGAN REAKSI
KATALIS**

**Oleh :
BUNGA MEGA PUTU IJAYANTI
NRP. 2315 106 010**

**ATHARI FADHILAH
NRP. 2315 106 025**

**Dosen Pembimbing :
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
NIP. 19630122 198701 1 001
Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T
NIP. 19910110 201504 2 002**

**LABORATORIUM THERMODINAMIKA
DEPARTEMEN TEKNIK KIMA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2018**



FINAL PROJECT – TK141581

**SYNTHESIS CO₂ TO DIETHYL
CARBONATE (DEC) WITH CATALYSTS
REACTION**

**Written By :
BUNGA MEGA PUTU IJAYANTI
NRP. 2315 106 010**

**ATHARI FADHILAH
NRP. 2315 106 025**

**Advisor :
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
NIP. 19630122 198701 1 001
Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T
NIP. 19910110 201504 2 002**

**LABORATORIUM THERMODINAMIKA
DEPARTEMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF TECHNOLOGY INDUSTRY
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2018**

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESIS CO₂ MENJADI DIETIL KARBONAT (DEC) DENGAN REAKSI KATALIS

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar Sarjana Teknik pada Bidang Studi Termodinamika Program Studi S-1 Departemen Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

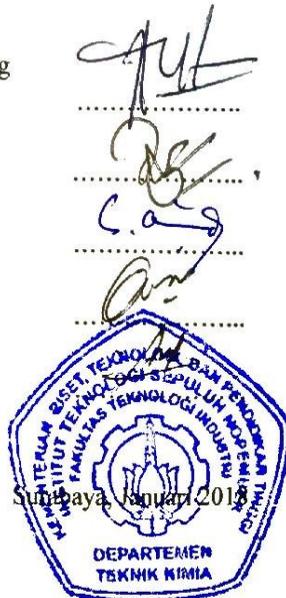
Oleh :

Bunga Mega Putu Ijayanti
Athari Fadhilah

NRP. 2315106010
NRP. 2315106025

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
(Pembimbing)
2. Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.
(Pembimbing)
3. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA
(Penguji I)
4. Setiyo Gunawan, S.T., Ph.D
(Penguji II)
5. Annas Wiguno, S.T., M.T
(Penguji III)



SINTESIS CO₂ MENJADI DIETIL KARBONAT (DEC) DENGAN REAKSI KATALIS

Nama : Bunga Mega Putu Ijayanti (2315106010)
Athari Fadhilah (2315106025)
Departemen : Teknik Kimia ITS
Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan mengembangkan teknologi sintesis dietil karbonat dari karbon dioksida (CO₂), etanol, dan agen pendehidrasi. Agen pendehidrasi yang akan digunakan adalah etilen oksida dan butilen oksida, menggunakan katalis potassium iodide (KI), natrium etoksida (EtONa) dan zeolite. Eksperimen dilakukan dengan peralatan yang telah dikembangkan, di laboratorium Termodinamika, berupa reaktor silindris dengan volume 34.577 cm³, panjang 20 cm, dan diameter 1.905 cm yang dilengkapi jaket pemanas, indikator tekanan, controller temperatur, dan buffer tank. Reaktan (etanol, agen dehidrasi dan CO₂) dan katalis (KI, EtONa, zeolite) dimasukkan ke dalam reaktor sesuai variable yang ditetapkan, kemudian mengatur kondisi operasi alat sesuai yang telah ditetapkan. Waktu reaksi dimulai saat semua kondisi operasi alat telah tercapai. Komposisi dari sampel liquid dianalisa secara kualitatif menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectrofotometry* dan secara kuantitatif menggunakan *Gas Chromatography*. Pengaruh terhadap hasil reaksi, dari agen pendehidrasi, waktu reaksi, jenis katalis (KI EtONa / KI Zeolit), telah dikaji pada tekanan reaktor 30 ± 5 bar dan temperatur 170 ± 5°C. Dari hasil eksperimen, diketahui telah terbentuk dietil karbonat dengan yield tertinggi sebesar 20.79 %, dengan agen pendehidrasi butilen oksida dan menggunakan perbandingan massa katalis KI-Zeolite yaitu 1:3, waktu reaksi 5 jam.

Kata kunci: CO₂, DEC, Etanol, Etilen Oksida, Butilen Oksida

SYNTHESIS CO₂ TO DIETHYL CARBONATE (DEC) WITH CATALYSTS REACTION

Name : **Bunga Mega Putu Ijayanti (2315106010)**
Athari Fadhilah (2315106025)
Departement : **Teknik Kimia ITS**
Advisor : **Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng**
Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T

ABSTRACT

This study aims to expand synthesis technology diethyl carbonate from carbon dioxide (CO₂), ethanol, and dehydrating agents. Dehydrating agent use is ethylene oxide and butylene oxide, using catalyst potassium iodide (KI), Sodium Ethoxide (EtONa) and zeolite in this work. The experiment has been developed in Thermodynamic Laboratories conducted on 34.577 cm³ cylindrical reactor, 20 cm on length and 1.905 cm on diameter equipped with heat exchanger jacketed, indicator pressure, temperature controller and buffer tank. Reactants (carbon dioxide, agent dehydration, ethanol) and catalysts (KI, EtONa, zeolite) were added to the reactor according specified variables, then set condition operation according to a predetermined. The reaction time begins when all operating conditions of the device have been reached. The synthesized DEC, in liquid phases, was analyzed qualitatively using Gas Chromatography-Mass Spectrophotometry and quantitatively using Gas Chromatography. The effect of molar ratio of dehydrating agent, reaction time, type of catalysts (KI EtONa / KI Zeolite), was operated at pressure of (30 ± 5) bar and temperature of (170 ± 5) °C. From the experimental results, it is known that the highest yield of diethyl carbonate product obtained was found to be 20.79 %, with agent dehydration is butylene oxide , and using mass comparison catalysts KI-Zeolite is 1:3, 5 hours of reaction time.

Keywords : CO₂, DEC, Ethanol, Ethylene Oxide, Butylene Oxide

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur atas kehadiran Tuhan Yang Maha Esa karena berkat rahmat dan karunia-Nya kami dapat menyelesaikan laporan Tugas Akhir (Skripsi) kami yang berjudul:

Sintesis CO₂ Menjadi Dietil Karbonat (DEC) dengan Reaksi Katalis.

Penulisan ini adalah untuk memenuhi salah satu syarat dalam menyelesaikan program Strata-1 (S1) Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri (FTI), Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya (ITS).

Kami berterima kasih atas dukungan dan doa dari berbagai pihak yang mendukung kelancaran pengerjaan tugas akhir kami. Pada kesempatan ini kami ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M. Eng. selaku Dosen Pembimbing tugas akhir dan Kepala Laboratorium Termodinamika.
2. Ibu Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T, selaku Dosen Pembimbing.
3. Bapak Juwari, S.T., M Eng, Ph.D., selaku Kepala Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
4. Bapak dan Ibu Dosen pengajar serta seluruh karyawan Departemen Teknik Kimia.
5. Orang tua dan saudara-saudara yang selalu mendukung dan mendoakan kami.
6. Teman – teman seperjuangan skripsi di laboratorium Termodinamika, khususnya Clevrihap, dan kawan – kawan.
7. Teman – teman Lintas Jalur Teknik Kimia 2015 yang senantiasa mendampingi dan mendukung kelancaran studi di kampus Teknik Kimia FTI-ITS.
8. Semua pihak yang telah membantu selama proses studi dan penyelesaian skripsi yang tidak bisa disebutkan satu per satu.

Akhir kata, laporan ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu, Penulis mengharapkan masukan, kritik, dan saran dari setiap pembaca laporan ini. Penulis berharap nantinya laporan ini dapat bermanfaat bagi setiap pembaca.

Surabaya, 18 Januari 2018

Penyusun

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
LEMBAR PENGESAHAN	ii
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
KATAPENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Tinjauan Penelitian	6
2.2 Diethyl Carbonate (DEC)	9
2.3 Karbon Dioksida ..	10
2.4 Ethanol (C₂H₅OH)	11
2.5 Ethylene Oxide	12
2.6 Butylene Oxide	13
2.7 Ethylene Carbonate	14
2.8 Butylene Carbonate	15
2.9 Ethylene Glycol	15
2.10 1,2-Butanediol	16
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Peralatan Eksperimen	17
3.1.1 Reaktor	19
3.1.2 Sistem Operasi Keamanan	20
3.2 Bahan Yang Digunakan	21
3.3 Scope Penelitian	21

3.4	Prosedur Eksperimen.....	22
3.4.1	Eksperimen	22
3.4.2	Analisa Komposisi	23
3.4.2.1	Analisa Kualitatif.....	23
3.4.2.2	Analisa Kuantitatif.....	24
3.5	Ketelitian Alat.....	24
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN.....	26
4.1	Evaluasi Termodinamika Reaksi.....	26
4.2	Hasil Analisa	32
4.2.1	Hasil Analisa Kualitatif.....	32
4.2.2	Hasil Analisa Kuantitatif	34
4.3	Pengaruh Variabel terhadap Hasil Sintesa...	36
4.3.1	Pengaruh Variabel Katalis terhadap Sintesa	36
4.3.2	Pengaruh Variabel Agen Pendehidrasi terhadap Hasil Sintesa	41
4.3.3	Pengaruh Variabel Waktu terhadap Hasil Sintesa	43
4.4	Perbandingan Hasil Penelitian terhadap Literatur	45
BAB V	KESIMPULAN.....	47
	DAFTAR PUSTAKA.....	48
	DAFTAR NOTASI.....	51
	APENDIKS.....	52
	LAMPIRAN	70

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Karakteristik <i>Diethyl Carbonate</i>	10
Tabel 2.2 Karakteristik CO ₂	11
Tabel 2.3 Karakteristik Etanol.....	12
Tabel 2.4 Karakteristik <i>Ethylene Oxide</i>	13
Tabel 2.5 Karakteristik <i>Butylene Oxide</i>	14
Tabel 2.6 Karakteristik <i>Ethylene Carbonate</i>	14
Tabel 2.7 Karakteristik <i>Butylene Carbonate</i>	15
Tabel 2.8 Karakteristik <i>Ethylene Glycol</i>	16
Tabel 2.9 Karakteristik 1,2-Butanediol	16
Tabel 3.1 <i>Elevated Temperature Factor</i> 316 SS	17
Tabel 4.1 Data Termodinamika dari Berbagai Substansi dalam Reaksi.....	30
Tabel 4.2 Hasil Perhitungan ΔH dan ΔG dengan Basis 25°C (298 K)	31
Tabel 4.3 Distribusi Area Hasil GC-MS dengan Katalis KI-EtONa	33
Tabel 4.4 Distribusi Area Hasil GC-MS dengan Katalis KI-Zeolit.....	34
Tabel 4.5 Hasil Yield untuk DEC.....	36
Tabel 4.6 Perbandingan Massa Reaktan dan Katalis menggunakan Agen Pendehidrasi Ethylene Oxide (EO)	45
Tabel 4.7 Perbandingan Massa Reaktan dan Katalis menggunakan Agen Pendehidrasi Butylene Oxide (EO)	45

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Reaksi Sintesis DEC dari CO ₂ , Etanol dan Ethylene oxide	8
Gambar 3.1	Diagram Skematis Peralatan Eksperimen...	18
Gambar 3.2	Desain Reaktor	19
Gambar 3.3	Penempatan <i>Check Valve</i> dan <i>Safety Valve</i>	21
Gambar 4.1	<i>One pot</i> sintesa DEC dari etilen oksida, CO ₂ dan etanol (Wang, <i>et al.</i> , 2014)	26
Gambar 4.2	Reaksi sikloadisi dari EO & CO ₂ menghasilkan EC (1) dan reaksi transesterifikasi dari EC & etanol menghasilkan DEC & Etilen Glikol (2) etanolisis dari EO menjadi 2-etoksietanol (3) (Wang, <i>et al.</i> , 2014)	27
Gambar 4.3	Sintesa DEC dengan butilen sebagai agen pendehidrasi. Notasi: 1, DEC; 2, Butilen oksida; 3, butilen karbonat; 4, 1,2-butanediol; 5, 1-etoksi-2-butanol; 6, 2-etoksi-1-butanol; 7, dibutilen glikol (Leino, <i>et al.</i> , 2011)	28
Gambar 4.4	Jalur Reaksi Dua dengan Reaktan <i>Butylene Oxide</i> , CO ₂ dan Etanol (Leino, <i>et al.</i> , 2011)	29
Gambar 4.5	Grafik Kromatogram Hasil Analisa GC-MS dengan Katalis KI-EtONa.....	32
Gambar 4.6	Grafik Kromatogram Hasil Analisa GC-MS dengan Katalis KI-M.Sieve	34
Gambar 4.7	Grafik Perbandingan Waktu Reaksi dan Yield DEC berdasarkan Perbedaan Katalis dengan agen Pendehidrasi <i>Ethylene Oxide</i> ..	37

Gambar 4.8	Grafik Perbandingan Waktu Reaksi dan Yield DEC berdasarkan Perbedaan Katalis dengan Agen Pendehidrasi <i>Butylene Oxide</i>	37
Gambar 4.9	Mekanisme Reaksi Pemecahan Ikatan oleh Katalis KI	38
Gambar 4.10	Mekanisme Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis Natrium Etoksida.....	40
Gambar 4.11	Grafik Perbandingan Waktu Reaksi dan Yield DEC berdasarkan Perbedaan Agen Pendehidrasi dengan Katalis KI-EtONa	42
Gambar 4.12	Grafik Perbandingan Waktu Reaksi dan Yield DEC berdasarkan Perbedaan Agen Pendehidrasi dengan Katalis KI-Molecular Sieve	42
Gambar 4.13	Grafik Waktu Reaksi Sintesa DEC terhadap Yield DEC	44

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Energi merupakan kebutuhan pokok pada suatu negara berkembang, salah satunya Indonesia. Kebutuhan akan energi meningkat seiring dengan berkembangnya perekonomian nasional. Bahan bakar minyak (BBM) berbasis dari fosil menjadi salah satu sumber energi dengan konsumsi terbesar. Berdasarkan data konsumsi bahan bakar untuk transportasi, terlihat bahwa penggunaan bahan bakar minyak meningkat tiap tahunnya. Pada tahun 2004 total premium yang digunakan adalah sebanyak 15.947.083 kilo liter sedangkan pada tahun 2015 dua kali lipat dari tahun 2004 yaitu 30.690.396 kilo liter (Hand Book of Energy and Economic, 2016).

Konsumsi bahan bakar yang meningkat seiring berkembangnya sektor transportasi dan industri menyebabkan meningkatnya kebutuhan akan produksi bahan bakar minyak di Indonesia. Sebagai salah satu negara dengan cadangan minyak bumi yang besar, tercatat bahwa terdapat 3600 juta barrel, membuat Indonesia sebagai salah satu produsen potensial dalam industri bahan bakar minyak. Pada lingkup yang lebih luas, produksi bahan bakar minyak mengalami peningkatan setiap tahunnya. Pada tahun 2005 tercatat produksi minyak di dunia mencapai 81.896 juta ton dan pada tahun 2015 tercatat produksi bahan bakar minyak mencapai 91.670 juta ton. Terjadi peningkatan signifikan dari tahun 2005 terhadap tahun 2015 dimana kenaikan mencapai 11,93% dan kenaikan rata rata per tahun ialah 1,15%. Meningkatnya produksi dari bahan bakar minyak ditujukan untuk memenuhi kebutuhan akan bahan bakar minyak (BP, 2016).

Meningkatnya konsumsi bahan bakar minyak akan mempengaruhi kondisi lingkungan, dimana emisi gas buang yang dihasilkan dari hasil pembakaran akan menimbulkan efek rumah kaca yang akan berdampak pemanasan global pada bumi. CO₂

merupakan salah satu dari gas rumah kaca. Pada tahun 1880 konsentrasi CO₂ di udara adalah 293 ppm, pada tahun 1980 kandungan CO₂ secara global adalah 335 ppm dan pada tahun 2015 telah meningkat menjadi 398 ppm. Dengan meningkatnya konsentrasi CO₂ maka pemanasan global tidak dapat dihindarkan. Salah satu kontributor terbesar pada gas CO₂ adalah gas emisi dari pembakaran bahan bakar (Earth System Research Laboratory, 2016).

Bentuk upaya pengurangan emisi yang telah dilakukan ialah penambahan zat aditif pada bahan bakar minyak. Aditif dapat membentuk radikal bebas pada suatu rantai karbon bahan bakar, dengan adanya radikal bebas, maka rantai akan membuat cabang baru. Adanya cabang baru dalam suatu rantai karbon akan meningkatkan nilai oktana dan nilai kalori dari suatu bahan bakar minyak.

Salah satu senyawa yang digunakan sebagai aditif ialah tetra ethyl lead (TEL) dan tetra methyl lead (TML). Senyawa ini terbukti baik sebagai aditif untuk meningkatkan nilai oktana. Namun penggunaan TEL dan TML dapat menimbulkan emisi bahan bakar yang bersifat racun dan juga dapat merusak alat control emisi. Maka secara global, penggunaan lead (timbangan) sebagai aditif sudah tidak dianjurkan (Eliman, 2011), sehingga perlu ditemukan suatu aditif yang dapat menggantikan TEL dan TML.

Dengan tidak diperbolehkan penggunaan timbal, maka aditif yang lazim digunakan merupakan senyawa oxygenate. Senyawa oxygenate merupakan suatu senyawa organik cair yang dapat meningkatkan kandungan oksigen apabila dicampurkan dengan bahan bakar. Penambahan senyawa oxygenate dapat meningkatkan nilai oktana dan mengurangi polusi akibat dari proses pembakaran bahan bakar karena dapat menyebabkan pembakaran lebih sempurna dengan hadirnya oxygen. Senyawa oxygenate yang banyak digunakan sebagai aditif ialah tertiary alkil ether, seperti methyl-tertiary-butyl ether (MTBE), dan juga senyawa alcohol seperti, metanol, isopropanol, dan etanol.

Senyawa ini memiliki kelemahan yaitu memiliki kelarutan yang tinggi dalam air. Hal ini dapat membuat proses separasi akan sulit dan juga akan sulit menangani bila terjadi kebocoran. Selain itu senyawa alcohol juga dapat menyumbat aliran dari bahan bakar apabila tekanan uapnya tinggi (Thanusha, *et al.*, 2016).

Aditif yang selanjutnya ialah Diethyl carbonate (DEC). Diethyl carbonate adalah senyawa oxygenate yang bersifat non-toxic. DEC memiliki kandungan oksigen yang tinggi yaitu 40,6 wt%. Pada suatu penelitian menunjukkan bahwa penggunaan DEC sebanyak 5 wt % akan mengurangi emisi partikulat sebanyak 50% . Senyawa DEC juga ramah lingkungan dimana DEC dapat terdagradas menjadi etanol dan CO₂ bila terbuang ke tanah. DEC juga lebih baik dari senyawa oxygenate lain seperti dimethyl carbonate (DMC) dan etanol yaitu memiliki koefisien distribusi yang lebih baik (Roh, *et al.*, 2003).

Memperhatikan kebutuhan dan produksi bahan bakar minyak yang selalu meningkat serta demi menjaga lingkungan dari pengaruh gas kaca CO₂, maka dibutuhkan aditif yang sesuai. DEC memiliki potensi yang besar sebagai bahan aditif utama pada pasar, baik nasional maupun internasional. Beberapa katalis dan bahan baku lainnya untuk menghasilkan DEC dari CO₂ sudah dicoba selama beberapa tahun belakangan untuk mencari yield DEC tertinggi yang diproduksi. Wang, *et al.* (2014) menemukan metode sintesa DEC dengan agen pereduksi *ethylene oxide* menggunakan katalis KI dan natrium etoksida (EtONa) yang memiliki keuntungan yaitu menghasilkan produk dengan yield yang cukup tinggi. Leino, *et al.* (2011) melakukan sintesa DEC dari CO₂ dengan agen pereduksi *butylene oxide* menggunakan katalis heterogen CeO₂ untuk menghasilkan DEC, sehingga produk campuran yang dihasilkan dapat dengan mudah dipisahkan, namun terdapat kelemahan yang mencolok yaitu yield yang dihasilkan cukup kecil. Zhang, *et al.* (2014) melakukan sintesa DEC dengan menggunakan metode langsung (*direct synthesis*), dengan hasil terbaik adalah menggunakan katalis ZrO₂ dan co-catalyst molecular sieve (zeolite). Penggunaan molecular

sieve dapat meningkatkan 2,5 kali yield DEC dari yang hanya menggunakan ZrO_2 .

Sebelumnya, telah dilakukan penelitian mengenai sintesa DEC oleh Paembong & Natanael (2017) dengan agen pendehidrasi *ethylene oxide*, menggunakan alat yang telah dirancang di Laboratorium Termodinamika. Dengan memvariasikan penggunaan katalis (KI, KI-CeO₂), waktu reaksi, molar ratio etanol terhadap *ethylene oxide* dan pengadukan. Dari berbagai variabel yang ditetapkan, berhasil didapatkan yield DEC tertinggi sebesar 1,8% pada rasio etanol terhadap *ethylene oxide* 5:1 dengan katalis Pottasium Iodide (KI), waktu reaksi 3 jam dan menggunakan pengadukan magnetic stirrer.

1.2 Perumusan Masalah

Karbon dioksida digunakan sebagai reaktan untuk sintesa pembentukan bahan kimia, yaitu dietil karbonat (DEC). Dengan demikian, pada penelitian ini berfokus pada pengoptimalan sintesa DEC pada tekanan 30 bar dan suhu operasi 170°C. Sintesa DEC menggunakan katalis KI, EtONa dan zeolit diteliti untuk menghasilkan yield tertinggi serta waktu reaksi yang paling efektif untuk digunakan.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah mengembangkan teknologi sintesa dietil karbonat dari bahan baku karbon dioksida (CO₂), etanol dan agen pendehidrasi. Dengan perbandingan agen pendehidrasi yaitu *ethylene oxide* dan *butylene oxide*, perbandingan waktu reaksi, serta perbandingan penggunaan katalis antara KI : EtoNa dan KI : Zeolit.

1.4 Manfaat Penelitian

Dietil karbonat yang terbentuk dari percobaan ini dapat digunakan untuk bahan aditif pada bahan bakar minyak. Karbon dioksida diubah menjadi dietil karbonat dalam reaksi ini dapat mengurangi emisi karbon dioksida yang ada di alam. Data yang

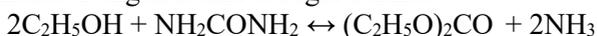
diperoleh dari penelitian ini dapat digunakan sebagai basis dalam perencanaan proses sintesa DEC pada dunia industri menggunakan bahan baku CO₂, etanol, dan agen pendehidrasi yaitu *ethylene oxide* atau *butylene oxide*. Disamping itu data yang diperoleh dapat melengkapi data hasil yang ada untuk mengembangkan penelitian mengenai sintesa DEC yang sudah ada.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tinjauan Penelitian

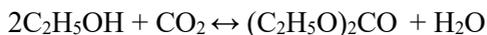
Pemanfaatan CO₂ menjadi suatu bahan kimia yang bermanfaat merupakan penelitian yang tidak lazim dilakukan. Hal ini dikarenakan CO₂ merupakan senyawa yang sulit untuk diubah menjadi senyawa lain karena cenderung stabil. CO₂ dapat disintesa menjadi DEC. Berikut ini adalah penelitian yang telah dilakukan dengan tema reaksi dari CO₂ yang menghasilkan DEC, yaitu antara lain:

Penelitian pertama yang dikembangkan oleh Wang, *et al.* (2007) *Catalytic Ethanolysis of Urea & Ethyl Carbamate*. Sintesis dengan urea adalah sebuah proses industri tradisional yang dikembangkan untuk memanfaatkan CO₂. Urea memiliki nilai yang ekonomis dan tersedia luas, sehingga proses ini menjadi proses yang menjajikan untuk dilakukan. Proses etanolisis memiliki kelebihan yaitu bahan baku yang melimpah, biaya bahan baku yang rendah, serta memudahkan proses pemisahan dan pemurnian dikarenakan tidak terjadinya formasi azeotrop air etanol. DEC dapat didapatkan dengan mereaksikan etanol dengan Urea, dimana keberadaan katalis diperlukan sebagai agen karbonilasi. Dengan reaksi sebagai berikut:



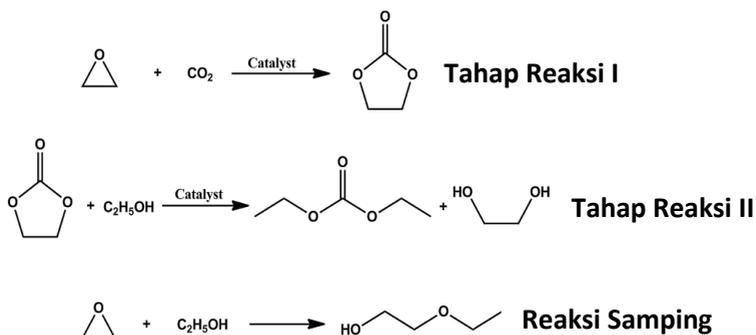
Hasil reaksi utama merupakan DEC, sedangkan reaksi samping merupakan amonia yang dapat didaur ulang menjadi urea kembali, menghasilkan urea yang dapat menjadi bahan baku kembali. Katalis yang lazim digunakan ialah: ZnO, CaO, ZrO₂, TiO₂.

Leino, *et al.* (2015) memaparkan bahwa metode sintesis langsung dimulai dari etanol dan CO₂. Reaksi ini merupakan reaksi yang menjajikan dan ramah lingkungan, dengan hasil samping hanya berupa air, dan memanfaatkan gas rumah kaca (CO₂) sebagai bahan baku. Reaksinya yang terjadi adalah sebagai berikut:



Dengan menggunakan metode sintesa secara langsung memiliki banyak keuntungan, seperti mendaur ulang karbon, *high atom economy*, proses bebas *phosgene*, dan berkemungkinan menggantikan reaksi multistep dengan sintesis secara langsung. Akan tetapi, Wang, *et al.* (2014) menjabarkan bahwa reaksi langsung etanol dengan CO₂ akan sulit terjadi apabila dianalisa secara termodinamika.

Wang, *et al.* (2014) melakukan penelitian untuk meningkatkan efisiensi untuk mensintesis DEC. Untuk mencapai hasil yang lebih baik, reaksi langsung dari karbon dioksida, etanol dan *Ethylene oxide* (EO). Wang menggunakan dua katalis yaitu KI dan natrium etoksida (EtONa), dan hasil sintesa menunjukkan kedua katalis merupakan katalis yang efektif untuk menghasilkan produk DEC. Kondisi operasi juga diuji untuk meningkatkan yield produksi DEC dengan mengubah kondisi operasi seperti tekanan, temperature, dan rasio molar. Dalam kondisi optimal, hasil yang tercapai berupa : 63,6% dari yield DEC dan 68,5% dari yield glikol (produk samping) dimana 97,5% konversi *Ethylene oxide* (EO) bisa tercapai pada 443 K dan 3 MPa CO₂ tekanan awal dalam waktu operasi 3 jam. Katalis dapat didaur ulang tanpa penurunan yang signifikan dari aktivitas katalitik. Secara termodinamik, reaksi merupakan reaksi eksotermik ($\Delta_r H_m^\ominus = -19,7$ kkal/mol). Dengan penambahan EO, reaksi pembentukan DEC dapat terjadi lebih mudah dan efektif dengan menghasilkan produk samping yaitu bahan kimia penting yaitu *Ethylene glycol* (EG). Pembentukan dan reaksi yang terjadi sesuai dengan **Gambar 2.1**



Gambar 2.1 Reaksi sintesis DEC dari CO₂, etanol dan *Ethylene oxide* (Wang, *et al.*, 2014)

Gambar 2.1 menunjukkan bahwa, mekanisme katalitik menghasilkan reaksi *Ethylene oxide* (EO) dan CO₂ pada reaksi pertama dengan membentuk etilen karbonat melalui reaksi cycloaddition. Pada langkah ini, reaksi berjalan sangat efektif dengan penggunaan katalis KI. Pada reaksi kedua, yaitu transesterifikasi EC dengan etanol, menghasilkan DEC dan *Ethylene glycol* (EG). Selain itu, reaksi yang terjadi ialah etanol bereaksi dengan etilen oksida dengan menghasilkan *2-ethoxyethanol*.

Leino, *et al.* (2011) mengembangkan pembuatan DEC dengan reaksi langsung dari karbon dioksida, etanol dan *butylene oxide* (BO). Penambahan *butylene oxide* sebagai agen pendehidrasi bertujuan untuk meningkatkan yield DEC dengan menggeser kesetimbangan reaksi menuju sisi produksi karbonat. Selain itu *butylene oxide* memiliki reaktivitas terhadap alkohol dan CO₂ lebih tinggi. Leino, *et al.* (2011), menggunakan katalis CeO₂ dikalsinasi pada suhu 600°C dengan suhu reaksi 180 °C dan tekanan 9 Mpa didapatkan yield DEC sebesar 2,5 mmol dan selektivitas 10% dengan basis etanol.

Zhang, *et al.* (2014) melakukan sintesa DEC dengan *direct synthesis* karena lebih mudah dikontrol, murah dan penggunaan CO₂ sebagai reaktan yang tidak beracun.

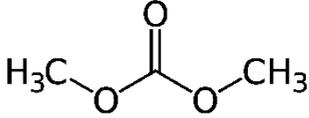


Sebenarnya hasil sintesa DEC dengan *direct synthesis* masih rendah, karena adanya keterbatasan kesetimbangan termodinamika, oleh karena itu Zhang, *et al.* (2014) mencoba mengatasi rendahnya yield DEC dengan menggunakan *co-catalyst* yaitu molecular sieve. Molecular sieve memiliki ukuran pori yang seragam, luas permukaan yang tinggi, stabil pada termal tinggi dan tahan saat harus dibakar atau dioven. Menggunakan katalis utama seperti ZrO₂, La₂O₃, Nu₂O₃ dengan berat katalis 0,5 gram, etanol 20 ml, tekanan CO₂ 7 Mpa, waktu reaksi 2 jam, didapatkan yield DEC terbesar 0,150 mmol pada penggunaan katalis ZrO₂. Kemudian katalis ZrO₂ dikombinasikan dengan molecular sieve dengan perbandingan terbaik 5:2, ZrO₂ terhadap molecular sieve. Terjadi peningkatan yield sebanyak 2,4 kali dari yield awal, menjadi 0,355 mmol. Peningkatan dimungkinkan karena molecular sieve cocok untuk mengadsorpsi H₂O dalam etanol dan ini bisa menjadi keuntungan untuk kesetimbangan reaksi.

2.2 Diethyl Carbonate (DEC)

Diethyl Carbonate (DEC) telah dikenal sebagai bahan kimia yang ramah lingkungan karena DEC dapat terurai dengan lambat menjadi karbon dioksida dan etanol dimana keduanya tidak mempunyai efek pada saat dibuang ke lingkungan. Kandungan oksigen yang tinggi dalam DEC menjadikan DEC berpotensi tinggi sebagai bahan aditif penambah nilai oksigen dalam bahan. Terdapat beberapa metode secara sintesis untuk memproduksi DEC yang dijabarkan dalam (Leino, *et al.*, 2011), seperti proses phosgene, pertukaran ester, aktivasi dari karbon dioksida, reaksi dari etanol dengan urea dengan katalis organotin dan oksidatif carbonylation dari etanol (Dunn, *et al.*, 2002). Properti dari dietil karbonat sesuai pada **Tabel 2.1** (Pacheco dan Marshall, 1997).

Tabel 2.1 Karakteristik *Diethyl Carbonate*

Nama Lain	Carbonic Ether, Ethyl Carbonate, Eufin
Rumus Kimia	$\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$
Rumus Struktur Kimia	
Berat Molekul	118.13 g/mole
Lower Heating Value	74.3 MBtu/gal
Vapor Pressure @20 °C	1.11 kPa
Normal Boiling Point	126 °C
Melting Point	-43 °C
Research Octane Number (RON) Gasoline Blending at 10 vol%	111
Motor Octane Number (MON) Gasoline Blending at 10 vol%	96

2.3 Karbon Dioksida

Karbon dioksida adalah senyawa kimia yang terdiri dari dua atom oksigen yang terikat secara kovalen dengan sebuah atom karbon. Senyawa karbon dioksida, memiliki rumus kimia yaitu CO_2 . CO_2 pada keadaan (temperature dan tekanan) standar, memiliki fase berupa gas. Pada atmosfer bumi terdapat banyak karbon dioksida, dengan rata-rata konsentrasi karbon dioksida di atmosfer bumi yaitu 387 ppm berdasarkan volume, bergantung pada lokasi dan waktu. Karbon dioksida juga merupakan gas rumah kaca yang penting karena ia menyerap gelombang inframerah dari matahari dengan kuat.

Karbon dioksida merupakan hasil dari proses respirasi dalam mahluk hidup. Karbon dioksida juga dihasilkan dari pembakaran sempurna suatu bahan bakar fosil. Pengeboran minyak bumi turut menyumbang terlepasnya karbon dioksida ke dalam atmosfer. Salah satu karakteristik yang unik pada karbon

dioksida yaitu ia tidak memiliki bentuk cair pada tekanan di bawah 5,1 atm, akan tetapi ia akan berubah menjadi padat pada temperatur di bawah $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dalam bentuk padat, karbon dioksida umumnya disebut sebagai es kering. Karakteristik karbon dioksida secara umum adalah sesuai pada **Tabel 2.2** (Mazzoldi, 2008).

Tabel 2.2 Karakteristik CO₂

Karakteristik	Keterangan
Bentuk	gas tidak berwarna
Rumus molekul	CO ₂
Rumus Struktur	
Berat molekul	44,01 (gr/grmol)
Suhu Kritis	31°C
Tekanan Kritis	7,38 Mpa
Titik leleh	-56,57 °C
Titik didih	-78,45 °C
Titik Sublimasi	-78,45 °C
Densitas Gas	1,832 kg/m ³ (21,1°C dan 1 atm)
Densitas Spesifik	1,522 gr/ml
Tekanan Uap	838 Psig (21,1°C)

2.4 Etanol (C₂H₅OH)

Etanol adalah senyawa yang biasanya berupa cairan yang mudah menguap, mudah terbakar, tak berwarna, dan merupakan alkohol yang paling sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Nama lain dari etanol adalah etil alkohol, alkohol murni, alkohol absolut, atau alkohol. Etanol dapat ditemukan dalam minuman beralkohol, thermometer, dan juga obat-obatan. Etanol adalah golongan alkohol dengan rantai tunggal, dengan rumus kimia C₂H₅OH dan rumus empiris C₂H₆O. Pada etanol, lazim disingkat sebagai EtOH, dimana "Et" merupakan singkatan dari gugus etil (C₂H₅).

Pada zaman dahulu, etanol didapatkan dengan fermentasi gula. Salah satu cara organik ini telah dilakukan

semenjak dahulu kala, selanjutnya digunakan untuk campuran pada minuman untuk mendapatkan efek yang memabukan. Pada zaman modern, etanol yang ditujukan untuk kegunaan industri seringkali dihasilkan dari etilena.

Etanol dalam dunia industri lazim digunakan sebagai pelarut. Penggunaan etanol sebagai pelarut ditujukan untuk konsumsi dan kegunaan manusia, seperti pada pelarut parfum, perasa, pewarna makanan, dan obat-obatan. Selain itu, etanol dapat dimanfaatkan sebagai pelarut dalam sintesa senyawa kimia. Etanol juga dapat digunakan sebagai bahan bakar. Karakteristik etanol secara umum terangkum pada **Tabel 2.3** (Dermibas, 2002).

Tabel 2.3 Karakteristik Etanol

Karakteristik	Keterangan
Bentuk	cairan tidak berwarna
Rumus molekul	C_2H_5OH
Rumus Struktur	
Berat molekul	46,069 (gr/grmol)
Titik leleh	-112 °C (1 atm)
Titik didih	78,4 °C (1 atm)
Densitas	0,7851 gr/ml

2.5 Ethylene Oxide

Ethylene Oxide adalah senyawa organik dengan rumus molekul C_2H_4O . Senyawa ini berjenis eter siklik. Ethylene oxide, dalam kondisi standar, berfase gas tak berwarna, mudah terbakar pada suhu ruangan, dan berbau manis. Senyawa ini merupakan golongan epoksida paling sederhana dengan cincin tiga-anggota dengan 1 oksigen dan 2 karbon. Struktur molecular dari etilen oksida membuat ia sesuai untuk reaksi adisi, seperti polimerisasi. Etilena oksida berisomer dengan asetaldehida dan vinil alkohol.

Wurtz tahun 1859 mensitesa etilen oksida dengan proses klorohidrin. Produksi pertama etilen oksida secara komersial dimulai tahun 1914 hingga sekarang. Tahun 1931, Lefort mengembangkan proses oksidasi langsung yang menggeser keberadaan proses klorohidrin hingga sekarang. Karakteristik etilen oksida dapat dilihat pada **Tabel 2.4** (National Institute of Standard and Technology U.S Departement of Commerce, 2017)

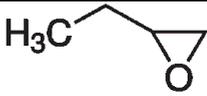
Tabel 2.4 Karakteristik *Etylene Oxide*

Karakteristik	Keterangan
Bentuk	gas tidak berwarna
Rumus molekul	C_2H_4O
Rumus Struktur	
Berat molekul	44.053 (gr/grmol)
Titik leleh	-111 °C (1 atm)
Titik didih	12.05 °C (1 atm)
Densitas	0.882 gr/ml

2.6 Butylene Oxide

Butylene Oxide adalah senyawa organik dengan rumus molekul C_4H_8O . Butylene Oxide adalah senyawa volatil yang tidak berwarna, dan dalam kondisi standar berfase cair. Butylene oxide dimanfaatkan sebagai bahan *intermediate* dalam pembuatan *polieter*, *butilen glikol*, *aminobutanol*, *epoxyresin*, *urethane polyols*, dan *nonionic surfactants*. Butylene oxide juga digunakan sebagai *stabilizer* untuk klorinasi hidrokarbon dan eter. Adapun karakteristik butylene oxide dapat dilihat pada **Tabel 2.5** (www.sigmaaldrich.com)

Tabel 2.5 Karakteristik *Butylene Oxide*

Karakteristik	Keterangan
Rumus molekul	C_4H_8O
Rumus Struktur	
Fasa (25 °C, 1 atm)	Cair
Titik didih normal	63,15 °C
Berat molekul	72,107 g/mol
Vapor pressure	140 mmHg (20 °C)
Kelarutan	Larut dalam air, <i>alcohol</i> , dan <i>benzene</i>
Densitas	0.829 g/mL

2.7 Ethylene Carbonate

Ethylene Carbonate adalah larutan tinggi polar dan larut dalam elektrolit dalam jumlah besar, dan biasanya digunakan pada baterai litium. Adapun karakteristik *ethylene carbonate* dapat dilihat pada **Tabel 2.6** (www.sigmaaldrich.com).

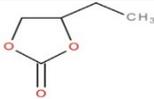
Tabel 2.6 Karakteristik *Ethylene Carbonate*

Karakteristik	Keterangan
Rumus molekul	$C_2H_4O_3$
Rumus Struktur	
Fasa (25 °C, 1 atm)	Cair
Titik didih normal	195-198 °C
Melting Point	-13 °C
Densitas	1.113 g/mL at 25°C
Berat molekul	62,07 g/mol
Vapor pressure	0.08 mmHg (20 °C)

2.8 Butylene Carbonate

Butylene carbonate merupakan senyawa heterosiklik. *Butylene carbonate* biasa digunakan untuk pelarut bahan organik dan anorganik. Adapun karakteristik *butylene carbonate* dapat dilihat pada **Tabel 2.7** (www.sigmaaldrich).

Tabel 2.7 Karakteristik *Butylene Carbonate*

Karakteristik	Keterangan
Rumus molekul	$C_5H_8O_3$
Rumus Struktur	
Vapor pressure	0.07 hPa (20 °C)
Flash point	121 °C
Melting Point	-45 °C
Densitas	1.14 g/mL at 25 °C
Berat molekul	116.12 gr/mol

2.9 Ethylene Glycol

Ethylene Glycol adalah senyawa organik yang banyak digunakan dalam dunia komersial dan aplikasi industri anti-freeze, karena mempunyai titik beku yang rendah. Ethylene glykol tidak bersifat korosif dan bisa digunakan untuk pipa tembaga, aluminium dan steel, oleh karenanya ethylene glycol banyak digunakan di skala industri. Adapun karakteristik *ethylene glycol* dapat dilihat pada **Tabel 2.8** (ASHARAE, 2003).

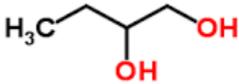
Tabel 2.8 Karakteristik *Ethylene Glycol*

Karakteristik	Keterangan
Rumus molekul	$C_2H_6O_2$
Rumus Struktur	
Titik didih normal	195-198 °C
Melting Point	-13 °C
Densitas	1.113 g/mL at 25°C
Berat molekul	62,07 g/mol
Vapor pressure	0.08 mmHg (20 °C)

2.10 1,2-Butanediol

1,2-Butanediol pertama kali diperkenalkan oleh Charles Adolphe Wurtz 1859. 1,2-Butanediol merupakan produk samping dari produksi 1,4-Butanediol dari butanediena. Adapun karakteristik 1,2-Butanediol dapat dilihat pada **Tabel 2.9** (www.inchem.org).

Tabel 2.9 Karakteristik 1,2-Butanediol

Karakteristik	Keterangan
Rumus molekul	$C_4H_{10}O_2$
Rumus Struktur	
Fasa (25 °C, 1 atm)	
Titik didih normal	194 °C
Titik Lebur	-114 °C
Densitas	1.006 g/mL at 25 °C

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan sintesis dietil karbonat dari CO₂, etanol dengan etilen oksida dan butilen oksida dengan katalis biner KI/EtONa, KI/Zeolit. Reaksi akan berlangsung dalam reaktor dengan sistem batch. Selanjutnya, hasil eksperimen tersebut akan dianalisa dengan menggunakan gas chromatography (GC) untuk mengetahui hasil dari sintesis tersebut.

3.1 Peralatan Eksperimen

Eksperimen ini dilakukan dengan sebuah reaktor yang dilengkapi dengan jaket pemanas dan sebuah kontroler suhu untuk menjaga suhu reaksi tetap konstan. Pada gambar 3.1 merupakan rangkaian alat eksperimen yang digunakan pada eksperimen ini terdiri dari reaktor, rangkaian pipa yang dilengkapi dengan *thermocouple* sebagai indikator suhu dan *pressure gauge* sebagai indikator tekanan.

Alat yang digunakan pada eksperimen ini terbuat dari *stainless steel 316* dan dimanufaktur oleh Swagelok. Alat ini memiliki tekanan operasi maksimum 200 bar dengan kekuatan hingga 600 bar. Sehingga untuk kondisi operasi yang digunakan, dimana sebesar 30 bar, maka alat ini dapat digunakan. Alat ini dapat digunakan hingga suhu 537°C, sehingga eksperimen ini dapat dilakukan. Kenaikan suhu akan mempengaruhi kekuatan dari material alat dengan faktor tertentu, seperti pada tabel 3.1,

Tabel 3.1 *Elevated Temperature Factor Swagelok 316 SS*

Temperatur (°C)	<i>Elevated Temperature Factor (ETF)</i>
93	1
170	0.97225
204	0.96

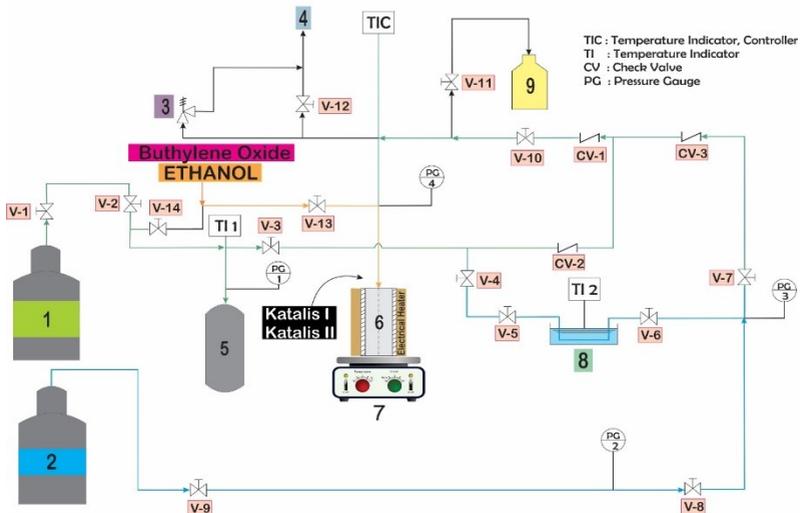
Dengan suhu 170°C, maka tekanan operasi yang aman adalah

$$\text{Tekanan operasi aman} = \text{ETF} \times \text{tekanan operasi maks}$$

$$\text{Tekanan operasi aman} = 0.97225 \times 200 \text{ bar}$$

$$\text{Tekanan operasi aman} = 194.45 \text{ bar}$$

Dengan tekanan maksimum tiga kali tekanan operasi yaitu 583.35 bar.



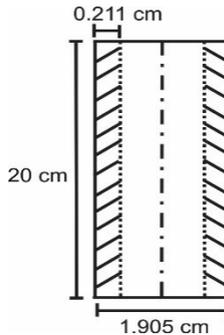
Gambar 3.1 Diagram Skematis Peralatan Eksperimen

Keterangan:

- | | |
|--|---------------------|
| 1. Carbon Dioxide (CO ₂)
Bottle | 7. Magnetic Stirrer |
| 2. Ethylene Oxide Bottle | 8. Water Bath |
| 3. Safety Valve | 9. Gas Sample |
| 4. Gas Output | |
| 5. CO ₂ Buffer | |
| 6. Reactor | |

3.4.1 Reaktor

Pada eksperimen yang bertujuan untuk mensintesa dietil karbonat dengan bahan baku CO₂, etanol, dan agen pendehidrasi yaitu etilen oksida dan butilen oksida, Sebuah reaktor dirancang untuk melakukan proses sintesis ini, sebuah reaktor dengan diameter sebesar 0.75 inci (1.905 cm) dengan ketebalan dinding reaktor sebesar 0.083 inci (0.21082 cm) dan tinggi sebesar 20 cm. Dengan demikian volume reaktor terukur adalah 34.577 cm³. Desain reaktor seperti pada Gambar 3.2



Gambar 3.2 Desain Reaktor

Reaktor juga dilengkapi dengan *thermocouple* dan *pressure gauge*. Penggunaan *pressure gauge* bertujuan agar tekanan pada reaktor dapat dipantau dan dikendalikan. Pengendalian tekanan sendiri dilakukan secara manual melalui *valve* yang terhubung ke reaktor. *Thermocouple* bertujuan agar suhu pada reaktor dapat dipantau dan dikendalikan. Pemantauan dan pengaturan digunakan *autonic TC-4S* yang bekerja secara *on/off system*. Pengaturan sangat sederhana mudah dioperasikan dan tetap dapat menjaga temperatur pada *set point* yang diinginkan. Dengan demikian, walaupun reaksi terjadi merupakan reaksi eksotermik, akan tetapi temperatur dapat diatur selama berlangsungnya reaksi dengan delta temperature $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

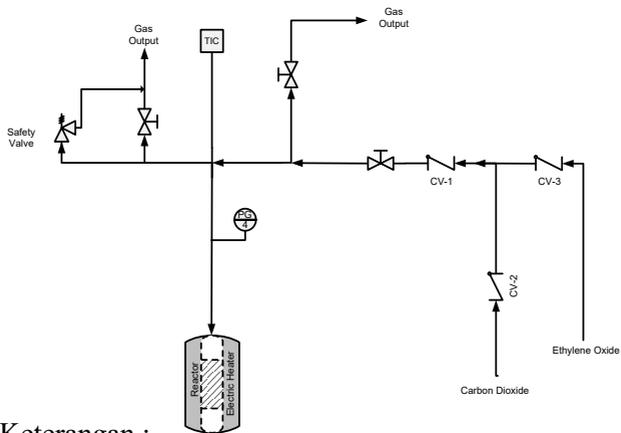
Media pemanas reaktor didesain sebagai pemanas model jaket pada bagian luar reaktor, dengan daya sebesar 1000 watt.

Penggunaan watt (power) yang besar ditujukan untuk mempercepat proses pemanasan tahap awal, sehingga reaksi dapat bejalan secara tiba tiba tanpa ada pemanasan yang terlalu lama, membuat keakuratan pengaruh suhu terhadap reaksi menjadi bekurang. Penggunaan heater dengan jenis jaket dikarenakan model jaket memiliki keunggulan yaitu tidak berkontak langsung dengan bahan, sehingga akan menjadi lebih tahan lama. Selain itu, dengan heater dengan model jaket memiliki kontak area yang merata pada reaktor, sehingga reaksi akan memiliki temperature yang homogen.

3.4.2 Sistem Operasi Keamanan

Keamanan operasi menjadi satu pertimbangan penting dalam merancang alat percobaan. Tekanan operasi berada pada rentang 30 hingga 40 bar. Untuk keamanan, kekuatan reaktor ditingkatkan hingga lima kali lipat, sehingga reaktor dapat menahan tekanan operasi hingga ± 200 bar. Namun untuk mencegah reaktor berada pada kondisi maksimum, digunakan *safety relief valve* pada reactor. *Safety relief valve* akan membuka pada tekanan 150 bar, sehingga keamanan operasi dapat dicapai.

Keamanan operasi bukan hanya bergantung pada tekanan operasi, akan tetapi terhadap keamanan penanganan bahan. Pada sintesa DEC digunakan dua bahan berfase gas (pada kondisi ambien) yang berada dalam tabung bertekanan. Etilen oksida merupakan bahan yang reaktif, flammable dan explosieve. Penanganan dilakukan dengan memasang *check valve* pada semua aliran menuju reaktor. Tujuan pemasangan ialah apabila pada reaktor terjadi suatu kebakaran, maupun kontaminasi, bahan *etilen oksida* akan tetap terisolir sehingga tidak menimbulkan bahaya yang lebih parah. Penempatan *check valve* dan *safety valve* pada semua aliran masuk reaktor sesuai pada Gambar 3.3



Keterangan :

CV = Check Valve

Gambar 3.3 Penempatan *Check Valve* dan *Safety Valve*

3.2 Bahan Yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan pada percobaan ini adalah etanol dengan kemurnian 99.8%, CO₂ dengan kemurnian 99.5%, dengan etilen oksida dan butilen oksida dengan kemurnian 99.5% menggunakan katalis KI/EtONa, KI/Zeolit.

3.3 Scope Penelitian

Pada penelitian ini dilakukan percobaan dalam suhu operasi 170 °C, tekanan awal 30 bar, perbandingan mol antara Etanol/Agen pendehidrasi sebesar 10/1, dengan variasi waktu reaksi 1, 2, 3, 4, 5 jam, dimana waktu reaksi ini dimulai ketika kondisi operasi yang ditetapkan telah tercapai yaitu pada suhu 170 °C dan tekanan awal 30 bar. Kemudian penggunaan variabel katalis campuran KI dengan EtONa dan KI dengan Zeolit, perbandingan berat sebesar 1:3 KI terhadap EtONa atau Zeolit dengan variasi agen pendehidrasi yang digunakan disini adalah etilen oksida dan butilen oksida. Selain itu, volume liquid minimum yang digunakan dalam reaktor sebesar 40% dari volume total reaktor.

3.4 Prosedur Eksperimen

3.4.1 Eksperimen

1. Eksperimen untuk Agen Pendehidrasi Ethylene Oxide

Percobaan diawali dengan menimbang etanol dan katalis pada neraca analitik OHAUS tipe AP210 dengan ketelitian ± 0.0001 gram. Etanol dilakukan *pre-treatment* dengan ditambahkan Zeolit pada etanol sehingga kadar air berkurang dan mendekati 0. Lalu, katalis dan etanol yang telah ditimbang dimasukkan ke dalam reaktor. Percobaan dilakukan dengan cara mencampurkan etanol dan katalis yang telah diketahui komposisinya ke dalam reaktor. Kemudian, agen pendehidrasi *ethylene oxide* ditambahkan ke dalam reaktor dengan membuka valve-9 lalu dialirkan menuju water bath yang telah diisi es batu dan didiamkan selama ± 1 jam, setelah tercapai waktu 1 jam kemudian valve-6 ditutup dan es batu diganti dengan air. Selanjutnya *ethylene oxide* dialirkan ke dalam reaktor dengan membuka valve-5,4 dan 10.

Kemudian dilanjutkan dengan mengalirkan CO₂ melalui valve-1 ke *buffer tank* hingga tekanan 60 bar, lalu dari *buffer tank* dialirkan ke reaktor dengan membuka valve-3, 4, 5, 6, 7, dan 10 guna untuk mendorong *ethylene oxide* yang mungkin masih tertinggal di *water bath*. Tekanan CO₂ yang masuk ke reaktor dikondisikan hingga 3 MPa dan terakhir menutup semua sambungan valve ke dalam reaktor. Kontroler suhu juga digunakan untuk mencapai variabel temperatur eksperimen yaitu 170 °C. Kondisi operasi temperatur dijaga konstan pada waktu operasi serta penggunaan magnetic stirrer dengan kecepatan 500 rpm untuk pengadukannya. Setelah mencapai waktu operasi kemudian didinginkan ± 40 menit, sehingga suhu reaktor turun hingga mencapai suhu 35 °C. Tekanan pada reaktor secara perlahan juga diturunkan dengan *relief valve*. Produk yang dihasilkan dimasukkan ke botol sampel dan dianalisa komposisinya menggunakan GC-MS (kualitatif) dan GC (kuantitatif).

2. Eksperimen untuk Agen Pendehidrasi Butylene Oxide

Sama seperti prosedur eksperimen agen pendehidrasi *ethylene oxide*, diawali dengan menimbang etanol, katalis, dan

agen pendehidrasi *butylene oxide* pada neraca analitik OHAUS tipe AP210 dengan ketelitian ± 0.0001 gram. Lalu, katalis, etanol dan agen pendehidrasi *butylene oxide* yang telah ditimbang dimasukkan ke dalam reaktor. Percobaan dilakukan dengan cara mencampurkan etanol, katalis, dan *butylene oxide* yang telah diketahui komposisinya ke dalam reaktor. Kemudian dilanjutkan dengan mengalirkan CO₂ melalui valve-1 ke dalam reaktor hingga tekanan 3 MPa dan menutup semua sambungan valve ke dalam reaktor. Kontroler suhu juga digunakan untuk mencapai variabel temperatur eksperimen yaitu 170 °C. Kondisi operasi temperatur dijaga konstan pada waktu operasi serta penggunaan magnetic stirrer dengan kecepatan 500 rpm untuk pengadukannya. Setelah mencapai waktu operasi kemudian didinginkan ± 40 menit, sehingga suhu reaktor turun hingga mencapai suhu 35 °C. Tekanan pada reaktor secara perlahan juga diturunkan dengan *relief valve*. Produk yang dihasilkan dimasukkan ke botol sampel dan dianalisa komposisinya menggunakan GC-MS (kualitatif) dan GC (kuantitatif).

3.4.2 Analisa Komposisi

3.4.2.1 Analisa Kualitatif

Analisa komposisi DEC dianalisa secara kualitatif dan kuantitatif. Pada analisa kualitatif digunakan *Gas Chromatography-Mass Spectrofotometry* (GC-MS) sebagai alat analisa. Berikut kondisi GC-MS yang digunakan :

- Kolom : *J & W Scientific* (Agilent 6980S-433 HP-5MS)
- Detektor : MSD
- *Carrier gas* : Gas helium dengan laju alir gas 1 ml/menit
- *Split ratio* : 10 : 1
- Temperatur injektor : 250 °C
- Temperatur kolom : 100 °C
- Sampel yang diinjeksi : 0,2 microliter

3.4.2.2 Analisa Kuantitatif

Untuk analisa komposisi secara kuantitatif menggunakan *Gas Chromatography*. Berikut kondisi GC-MS yang digunakan, sebagai berikut :

- Kolom : Stabilwax
- Detektor : TCD (*Thermal Conductivity Detector*).
- *Carrier gas* : Gas helium dengan laju alir gas 75 ml/menit
- *Split ratio* : 50 : 1
- *Collumn flow* : 1,5 ml/menit
- Temperatur injektor : 200 °C
- Temperatur ditektor : 200 °C
- Temperatur kolom : 90 °C
- Sampel yang diinjeksi : 1 microliter

Hasil dari analisa GC akan dibandingkan dengan kalibrasi sehingga didapatkan fraksi massa untuk komponen DEC dan etanol. Ketelitian *Gas Chromatography* adalah $\pm 0.1\%$ mol sehingga dapat sesuai untuk menganalisa secara kuantitatif untuk dietil karbonat yang terbentuk.

3.5 Ketelitian Alat

Ketelitian dari data untuk penelitian ini dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain: pengukuran pada alat ukur suhu, tekanan, dan komposisi. Dengan penjelasan masing-masing sebagai berikut:

1. Alat Ukur Suhu

Dalam penelitian ini, digunakan variabel suhu 170°C atau 443.15K. Pembacaan suhu menggunakan termokopel tipe K yang memiliki akurasi 1°C. Selama percobaan berlangsung terjadi deviasi suhu dikarenakan reaksi yang terjadi dan perubahan perilaku dari senyawa yang ada. Deviasi terjadi selama penelitian yaitu ± 5 °C.

2. Alat Ukur Tekanan

Tekanan operasi yang digunakan adalah tekanan awal reaksi yaitu 30 bar pada reaktor yang diukur dengan *pressure gauge* dengan akurasi 1 bar.

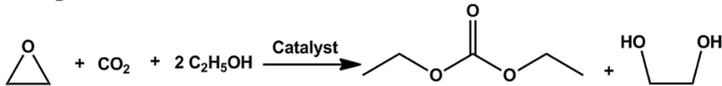
3. Alat Ukur Komposisi

Komposisi dari hasil sintesa akan dianalisis dengan *gas chromatography* HP dengan standart deviasi 0.1% mol.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

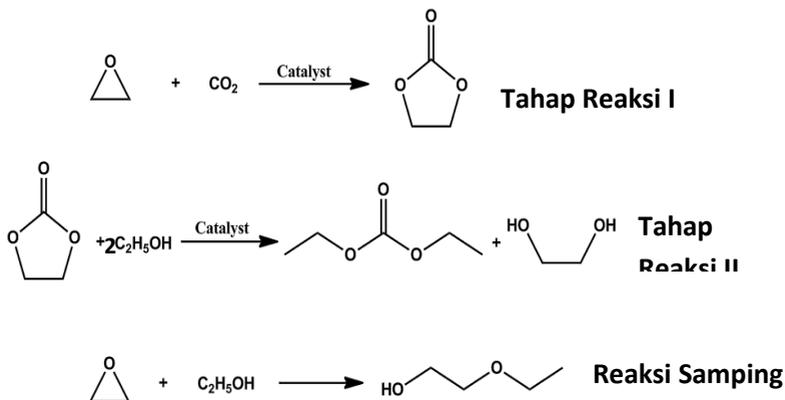
4.1 Evaluasi Termodinamika Reaksi

Pada reaksi sintesa Dietil Karbonat (DEC) melalui *one pot reaction* dengan reaktan etilen oxide (EO), etanol dan karbon dioksida (CO₂) terlihat pada **Gambar 4.1**. Reaksi ini terdiri dari dua tahap, pertama yaitu reaksi sikloadisi dilanjutkan tahap kedua reaksi transesterifikasi. *One pot reaction* merupakan strategi terbaik karena reaksi yang bertahap cukup terjadi dalam satu reactor. Kemungkinan reaksi yang terjadi dalam reaktor dapat dilihat pada **Gambar 4.2**.



Gambar 4.1 *One pot* sintesa DEC dari etilen oksida, CO₂ dan etanol (Wang, *et al.*, 2014)

Seperti yang telah dibahas dalam jurnal wang, *et al.* (2014) pemilihan katalis dasar dan katalis pendukung sangat penting, untuk mendapatkan hasil terbaik. Diketahui bahwa dari penelitian wang, *et al.* (2014) penggunaan katalis KI sangat berperan untuk proses sikloadisi yang merupakan tahap pertama dari sintesa DEC. Untuk memenuhi persyaratan reaksi transesterifikasi secara efektif, beberapa katalis pendukung akan dikombinasikan dengan KI, seperti KI-Natrium Etoksida dan KI-Zeolit.



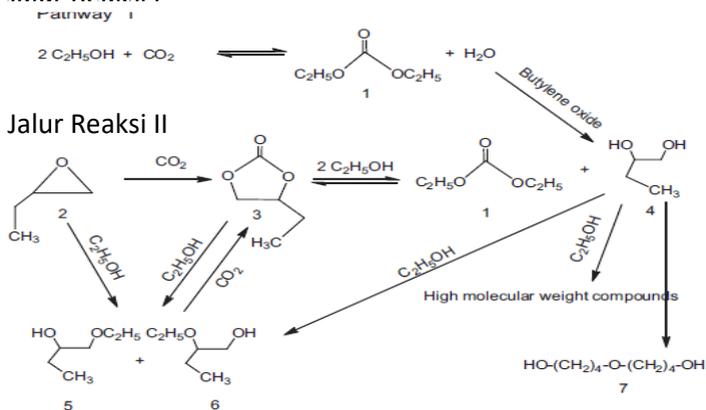
Gambar 4.2 Reaksi sikloadisi dari EO & CO_2 menghasilkan EC (1) dan reaksi transesterifikasi dari EC & etanol menghasilkan DEC & Etilen Glikol (2) etanolisis dari EO menjadi 2-etoksietanol (3) (Wang, *et al.*, 2014)

Dalam **Gambar 4.2** pada tahap pertama, *Ethylene oxide* yang dimasukkan ke reaktor dalam fase gas dan direaksikan dengan karbon dioksida yang dimasukkan ke dalam reaktor, hingga tekanan dalam reaktor 30 bar sebagaimana kondisi operasi yang ditentukan. Suhu ditingkatkan dari sekitar 30°C hingga menjadi 170°C . Etilen karbonat dihasilkan dalam reaksi antara *Ethylene oxide* dan karbon dioksida kemudian bereaksi dengan etanol yang sudah dimasukkan ke reaktor dalam keadaan fase cair. Kondisi operasi tetap dijaga sama yaitu suhu 170°C .

Selanjutnya Leino, *et al.* (2011) memilih menggunakan agen pendehidrasi butilen oksida, dengan tujuan dapat meningkatkan yield DEC dengan cara merubah keterbatasan termodinamika dan menggeser kesetimbangan ke arah produksi karbonat. Butilen dipilih sebagai penangkap air kimia karena tidak berbahaya atau merugikan kesehatan manusia dan butilen oksida memiliki reaktivitas yang tinggi terhadap alkohol dan CO_2 dibandingkan

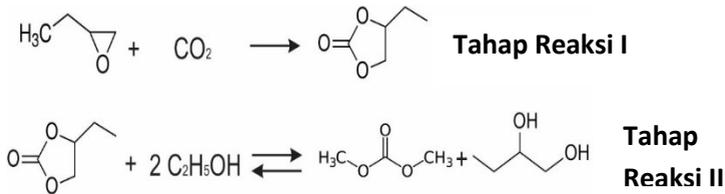
dengan etilen atau propilen oksida. Pada penggunaan reaktan agen pendehidrasi butilen oksida, juga terjadi melalui *one pot reaction*. Menurut Leino, *et al.* (2011) dengan reaktan butilen oksida, CO₂ dan etanol, reaksi diprediksi terjadi melalui dua jalur reaksi seperti pada **Gambar 4.3**. Jalur reaksi pertama etanol bereaksi dengan CO₂ menghasilkan produk dietil karbonat (DEC) dan H₂O. Jika H₂O bereaksi dengan butilen oksida, dapat menghasilkan produk

Jalur Reaksi I nediol.



Gambar 4.3 Sintesa DEC dengan butilen sebagai agen pendehidrasi. Notasi: 1, DEC; 2, butilen oksida; 3, butilen karbonat; 4, 1,2-butanediol; 5, 1-etoksi-2 butanol; 6, 2-etoksi-1-butanol; 7, dibutilen glikol (Leino, *et al.*, 2011)

Dengan menggunakan butilen oksida diharapkan jalur reaksi dua yang terjadi, dimana tidak ada H₂O yang terbentuk. Pada jalur reaksi dua, tahap reaksi pertama butilen oksida bereaksi dengan karbon dioksida (CO₂) menghasilkan produk butilen karbonat. Pada tahap reaksi dua kemudian mengalami transesterifikasi dengan etanol dan menghasilkan dietil karbonat (DEC) dan 1,2-butanediol. Pada sistem ini juga terdapat produk samping yaitu dibutilen glikol, 1-etoksi-2-butanol, 2-etoksi-1-butanol, dibutilen glikol.



Gambar 4.4 Jalur Reaksi Dua dengan Reaktan *Butylene Oxide*, CO_2 dan Etanol (Leino, *et al.*, 2011)

Butylene oxide yang dimasukkan ke reaktor dalam fase cair bersama dengan etanol dan katalis yang digunakan, yaitu KI-EtONa atau KI-Zeolit. Direaksikan dengan karbon dioksida yang dimasukkan ke dalam reaktor, hingga tekanan dalam reaktor 30 bar untuk kondisi operasi yang ditentukan. Suhu ditingkatkan dari sekitar 30°C hingga menjadi 170°C . Kondisi operasi tetap dijaga sama yaitu suhu 170°C .

Dalam analisa sintesis DEC dari karbon dioksida, etanol dan dengan agen pendehidrasi, baik *ethylene oxide* atau *butylene oxide*, perhitungan terhadap termodinamika reaksi juga dilakukan untuk mengetahui pengaruh dari energi Gibbs dan Entalpi terhadap reaksi dan kondisi operasi dari reaksi. Energi Gibbs digunakan untuk menyatakan berjalan spontan atau tidak spontan reaksi sintesa tersebut. Energi Gibbs dari sintesis DEC ini didapat dengan mengurangi energi Gibbs produk dengan reaktan. Reaksi akan berlangsung secara spontan pada suhu tertentu dan memiliki energi Gibbs bernilai negatif, sedangkan reaksi akan berlangsung secara tidak spontan pada suhu tertentu dan memiliki energi Gibbs bernilai positif. Perubahan entalpi juga ditinjau untuk menyatakan sifat dari reaksi yang terjadi antara eksoterm atau endoterm dengan mengurangi entalpi produk dengan reaktan. Jika perubahan Entalpi yang dihasilkan positif maka reaksi yang dianalisa adalah

endoterm, sedangkan jika negatif maka reaksi tersebut bersifat eksoterm.

Untuk melakukan evaluasi termodinamika, data termodinamika berbagai substansi, seperti etanol, karbon dioksida, *ethylene oxide*, *butylene oxide*, dietil karbonat, etilen karbonat, etilen glikol, butilen karbonat dan 1,2-butanediol, yang terlibat dalam reaksi ditabulasikan pada **Tabel 4.1**.

Tabel 4.1 Data Termodinamika dari Berbagai Substansi dalam Reaksi

Komponen	$\Delta H_f 298$ (J/mole)	S_{298} (J/K.mole)	Sumber Data
Ethylene Carbonate	-571500	175.3	Gurvich, 1994
Ethanol	-234810	282.7	Yaws, 1999
Ethylene Glycol	-454800	166.94	Lide, 2003
CO ₂	-393510	213.8	Yaws, 1999
DEC	-681500	412.94	Gurvich, 1994
Ethylene Oxide	-52630	242.5	Yaws, 1999
Butylene Oxide	-168900	230.9	Gurvich, 1994
Butylene Carbonate	-487750	423.8	Pendekatan Joback
1,2-Butanediol	-523600	223.4	Gurvich, 1994

Reaksi sintesis dietil karbonat, baik menggunakan *ethylene oxide* maupun *butyhelene oxide* keduanya memerlukan dua tahap reaksi penting. Pada penggunaan *ethylene oxide*, reaksi yang terjadi tampak seperti pada **Gambar 4.1 dan 4.2**. Reaksi (1) antara karbon dioksida dan dengan *ethylene oxide* yang membentuk etilen karbonat dan reaksi (2) antara etilen karbonat dengan etanol yang membentuk dietil karbonat dan etilen glikol. Sedangkan pada

penggunaan *butylene oxide*, reaksi yang terjadi terlihat pada **Gambar 4.3**. Dimana reaksi (1) antara karbon dioksida dengan *butylene oxide* yang membentuk butilen karbonat dan reaksi (2) antara butilen karbonat dengan etanol yang akan membentuk dietil karbonat dan 1,2-butanediol. Maka dari itu perubahan entalpi dan energi Gibbs dihitung untuk tiga kondisi, yakni reaksi *overall* (ditinjau reaksi sintesis dietil karbonat secara menyeluruh), reaksi (1) dan reaksi (2). Hasil perhitungan perubahan entalpi dan energy Gibbs dari reaksi yang terjadi dengan suhu kamar 25°C (298 K) sebagai basis perhitungan ditabulasi dalam **Tabel 4.2**.

Tabel 4.2 Hasil Perhitungan ΔH dan ΔG dengan Basis 25°C (298 K)

Agen Pendehidrasi	Reaksi	ΔH_{298} (J/mole)	ΔG_{298} (J/mole)
<i>Ethylene Oxide</i>	Reaksi (1)	-125360	-41579.85
	Reaksi (2)	-51580	-3631.52
	Reaksi overall	-176940	-45211.37
<i>Butylene Oxide</i>	Reaksi (1)	74660	80891.34
	Reaksi (2)	-204130	-98924.79
	Reaksi overall	-129470	-18033.46

Berdasarkan hasil perhitungan pada **Tabel 4.2**, dapat dilihat bahwa reaksi (1) dan reaksi (2) merupakan reaksi eksoterm karena perubahan entalpi bernilai negatif, begitu juga dengan reaksi *overall*. Sedangkan peninjauan terhadap energi Gibbs pada temperatur ruangan menunjukkan bahwa reaksi spontan untuk reaksi (1), (2) dan *overall* karena energi Gibbs bernilai positif.

Hasil perhitungan energi Gibbs juga digunakan untuk evaluasi termodinamika dari kesetimbangan kimia, yaitu konstanta

kesetimbangan reaksi K. Dengan persamaan Van't Hoff dan hubungannya dengan konstanta kesetimbangan dapat mencari nilai K.

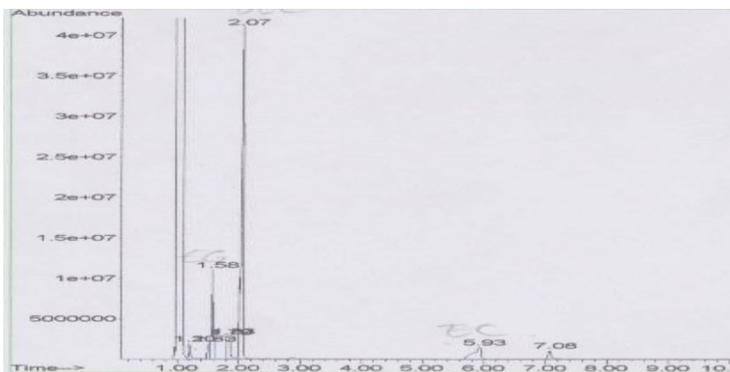
$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_{R,T}^0}{R.T}\right)$$

Dengan perhitungan menggunakan konstanta kapasitas panas liquid yang didekati dengan pendekatan Joback dan data hasil eksperimen pada literature (Smith *et al*, 2001). Kemudian didapatkan konstanta kesetimbangan reaksi K sebesar 7.6020×10^{-5} dengan agen penhidrasi *ethylene oxide* dan K sebesar 1.3352×10^{-7} dengan agen penhidrasi *butylene oxide*.

4.2 Hasil Analisa

4.1 Hasil Analisa Kualitatif

Pengujian hasil sintesa secara kualitatif dilakukan untuk mengetahui kandungan maupun komponen yang ada pada hasil sintesa. Pada pengujian analisa kualitatif digunakan analisa dari GC-MS (*gas chromatography-mass spectrophotometry*). Dari sampel dengan reaktan CO₂, etanol dan etilen oksida, dengan katalis KI-Natrium Etoksida, secara umum dari sampel yang diujikan terdapat lima komponen yang muncul pada hasil analisa. Hasil analisa GC-MS tertuang pada **Gambar 4.5**.



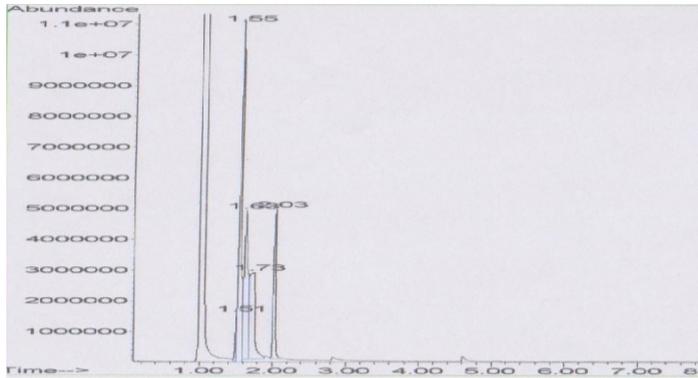
Gambar 4.5 Grafik Kromatogram Hasil Analisa GC-MS dengan Katalis KI-EtONa

Dengan menghilangkan luas area dari pelarut utama, yaitu etanol, didapat % normalisasi sampel dari **Gambar 4.5** seperti pada **Tabel 4.3**.

Table 4.3 Distribusi area hasil GC-MS dengan katalis KI-EtONa

Peak	RT	Nama	Corr. area	Corr. % max	% normalisasi
2	1.5 31	Ethylene Glycol	412561 71	4.35%	2.255%
3	1.5 82	2-Ethoxyethanol	183684 233	19.35%	10.039%
4	1.7 92	Ethylene Glycol	286969 595	30.23%	15.683%
5	1.8 36	Ethylene Glycol	124743 490	13.14%	6.817%
6	2.0 71	Diethylene Carbonate	949243 553	100.00%	51.877%
7	5.9 29	Ethylene Carbonate	136862 753	14.42%	7.480%

Sedangkan sampel dengan reaktan yang masih sama, namun berbeda katalis, yaitu dengan KI-Zeolit hasil GC-MS disajikan pada **Gambar 4.6**. Setidaknya ada 4 komponen yang dapat dikenali dari hasil analisa GC-MS ini.



Gambar 4.6 Grafik Kromatogram Hasil Analisa GC-MS dengan Katalis KI-Zeolit

Dengan katalis yang berbeda, didapat % normalisasi sampel dari **Gambar 4.6** seperti pada **Tabel 4.4**.

Table 4.4 Distribusi Area Hasil GC-MS dengan Katalis KI-Zeolit

Peak	RT	Nama	Corr. area	Corr. % max	% normalisasi
1	1.505	Ethylene Glycol	16945662	7.35%	2.515%
2	1.549	2-Ethoxyethanol	230652464	100.00%	34.237%
3	1.635	Ethylene Glycol	179392686	77.78%	26.628%
4	1.732	Ethylene Glycol	151510884	65.69%	22.489%
5	2.028	Diethylene Carbonate	95195319	41.27%	14.130%

4.2 Hasil Analisa Kuantitatif

Untuk mengetahui jumlah kandungan dari komponen yang ada pada hasil sintesa maka perlu dilakukan analisa kuantitatif

menggunakan GC (*gas chromatography*). Dari studi literatur, dari sampel yang diujikan setidaknya terdapat 5 komponen yang dapat muncul pada hasil analisa. Dengan menggunakan metode yang sama, akan dibandingkan antara *retention time* yang muncul pada sampel dengan *retention time* dari etanol murni dan DEC murni.

Dari hasil analisa diketahui bahwa etanol memiliki *retention time* pada 3.52 menit dan *retention time* untuk DEC ada pada 4.76 menit. Dari sampel dengan reaktan etanol, CO₂ dan *ethylene oxide* yang telah dianalisa, muncul beberapa peak yang konsisten dengan *retention time* 3.5, 4.3, 4.7 dan 5.9. Dari *retention time* tersebut dan hasil analisa GC-MS, dapat disimpulkan peak pertama adalah etanol, kemudian peak ke dua ethylene glikol, peak ke tiga dietil karbonat dan peak ke empat etilen carbonat. Sedangkan dari sampel dengan reaktan etanol, CO₂ dan *butylene oxide*, peak yang selalu muncul konsisten dengan *retention time* 3.5, 4.7, 6.1 dan 7.8. Ketidak adaan standar untuk produk lainnya seperti butilen carbonat, 1,2-butanediol, membatasi informasi peak yang muncul. Selain itu, penitik berat analisa bercondong terhadap kandungan DEC yang ada pada sampel. Sehingga pada sampel ini hanya dapat mengidentifikasi etanol dan DEC sebagai produk. Yield DEC untuk setiap sampel dapat dilihat pada **Tabel 4.5**.

Tabel 4.5 Hasil Yield untuk DEC

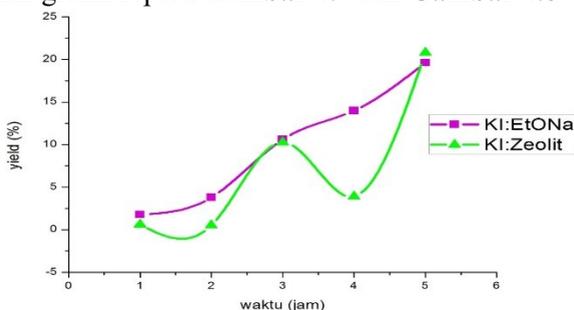
Agan Pendehidrasi	Waktu Reaksi (jam)	Katalis	Yield
Ethylene Oxide	1	KI – EtONa	1.41%
Ethylene Oxide	2	KI – EtONa	2.10%
Ethylene Oxide	3	KI – EtONa	2.54%
Ethylene Oxide	4	KI – EtONa	3.72%
Ethylene Oxide	5	KI– EtONa	4.82%
Ethylene Oxide	1	KI – Zeolit	0.09%
Ethylene Oxide	2	KI – Zeolit	0.68%
Ethylene Oxide	3	KI – Zeolit	0.38%
Ethylene Oxide	4	KI – Zeolit	0.33%
Ethylene Oxide	5	KI – Zeolit	0.28%
Butylene Oxide	1	KI – EtONa	1.78%
Butylene Oxide	2	KI – EtONa	3.78%
Butylene Oxide	3	KI – EtONa	10.59%
Butylene Oxide	4	KI – EtONa	13.98%
Butylene Oxide	5	KI – EtONa	19.61%
Butylene Oxide	1	KI – Zeolit	0.60%
Butylene Oxide	2	KI – Zeolit	0.51%
Butylene Oxide	3	KI – Zeolit	10.26%
Butylene Oxide	4	KI – Zeolit	3.91%
Butylene Oxide	5	KI – Zeolit	20.79%

4.3 Pengaruh Variabel terhadap Hasil Sintesa

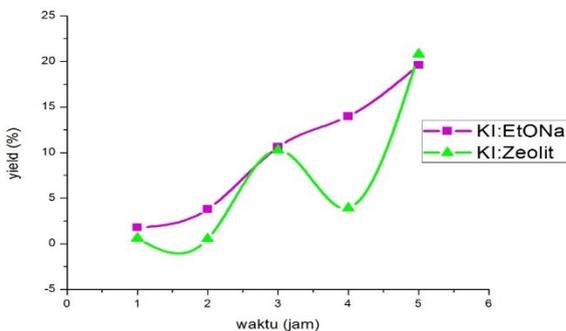
4.3.1 Pengaruh Variabel Katalis terhadap Hasil Sintesa

Penggunaan katalis dalam sintesa dietil karbonat dengan mereaksikan karbon dioksida, etanol dan agen pendehidrasi menjadi salah satu variabel yang ditinjau dalam penelitian ini.

Wang, *et al.* (2016) menyatakan bahwa ada beberapa katalis yang cocok untuk sintesa dietil karbonat ini dengan beberapa variasi output yield yang beragam. Kemudian dalam percobanan ini digunakan dua jenis katalis untuk sintesa dietil karbonat. Katalis pertama adalah perpaduan antara KI- EtONa, sedangkan katalis kedua adalah dengan menggunakan KI-Zeolit, dengan perbandingan katalis I dan II adalah 0.05 gram : 0.15 gram atau 1 : 3. Reaksi sintesa dietil karbonat dari karbon dioksida, etanol dan 2 agen pendehidrasasi dengan menggunakan dua variabel katalis menghasilkan grafik seperti **Gambar 4.7** dan **Gambar 4.8**.



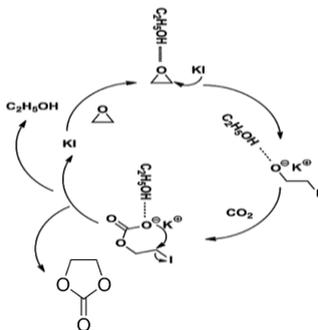
Gambar 4.7 Grafik Perbandingan Waktu Reaksi dan Yield DEC berdasarkan Perbedaan Katalis dengan Agen Pendehidrasasi *Ethylene Oxide*



Gambar 4.8 Grafik Perbandingan Waktu Reaksi dan Yield DEC berdasarkan Perbedaan Katalis dengan Agen Pendehidrasasi *Butylene Oxide*

Dari kedua grafik yang telah disajikan, hasil sintesa dengan yield dietil karbonat (DEC) tertinggi pada penggunaan katalis KI-Molecular Sieve dengan agen pendehidrasi butilen oksida dengan waktu reaksi 5 jam. Dengan perbandingan katalis antara KI-Molecular Sieve yaitu 1:3, didapat yield sebesar 20.79%. Dibandingkan dengan penggunaan katalis KI-EtONa dengan agen pendehidrasi yang sama, butilen oksida dan waktu reaksi yang sama yaitu 5 jam, yield yang didapatkan lebih rendah, yaitu sebesar 19.61%.

Menurut Wang, *et al.* (2014) katalis KI sangat berperan penting dalam pembentukan produk intermediet, yaitu etilen karbonat. Dalam jurnal Wang, *et al.* (2014) diketahui, yield dari etilen karbonat yang terbentuk paling tinggi, yaitu 80.8% saat hanya menggunakan katalis KI. Katalis KI dikaji lebih lanjut, diketahui bahwa KI berperan dalam membuka ikatan pada etilen oksida. Mekanisme reaksi dari pemecahan ikatan etilen oksida dapat dilihat pada **Gambar 4.9**.

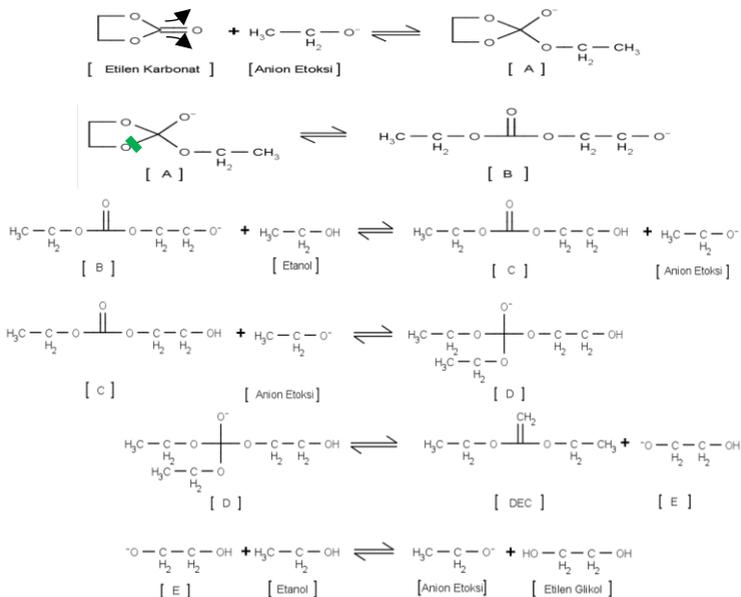


Gambar 4.9 Mekanisme reaksi pemecahan ikatan oleh katalis KI (Wang, *et al.*, 2014)

Sebelumnya, telah dilakukan penelitian oleh Zhang, *et al.* (2014) dengan penggunaan katalis pendukung kedua, yaitu Zeolit. Menurut Zhang, *et al.* (2014) penggunaan Zeolit sebagai *co-catalyst* patut diaplikasikan, karena karakteristik dari Zeolit yang

telah memiliki ukuran pori seragam, luas permukaan yang tinggi dan tahan pada penggunaan suhu tinggi. Pada penggunaan Zeolit sebagai katalis dapat meningkatkan yield dimungkinkan, karena Zeolit yang cocok untuk mengadsorb air yang terdapat selama reaksi yang mungkin sedikit dibawa oleh etanol. Hal ini sangat menguntungkan untuk kesetimbangan reaksi, selain itu dalam jurnal Zhang, *et al.* (2014) juga diketahui spesifik surface area katalis meningkat setelah penambahan Zeolit pada proses sintesa, dibandingkan dengan tanpa Zeolit, hal ini juga dapat menjadi alasan meningkatnya yield DEC.

Pada penggunaan katalis homogen seperti natrium etoksida juga diketahui dapat meningkatkan yield DEC. Jika katalis KI berperan penting dalam reaksi sikloadisi, maka natrium etoksida berperan penting dalam reaksi transesterifikasi. Transesterifikasi antara etanol dan *ethylene carbonate* atau *butylene carbonate* dengan katalis natrium etoksida ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$) kemungkinan terjadi reaksi substitusi nukleofilik. Pertama, anion etoksi sebagai nukleofil menyerang atom karbonil dari *ethylene carbonate* atau *butylene carbonate* untuk menghasilkan ikatan karbon-oksigen baru antara atom karbon dari *ethylene carbonate* atau *butylene carbonate* dan anion etoksi (aditif). Kemudian, elektron kovalen dari ikatan karbon-oksigen ditransfer ke atom oksigen etilen atau butilen. Ikatan karbon-oksigen dipotong (eliminasi) untuk menghasilkan etil asam karbonat ester. Alkali dari oksigen anion dalam karbonat lebih kuat dari anion etoksi, dan dapat dengan cepat menarik ion hidrogen hidroksil dari molekul etanol, maka dengan mudah dapat membentuk asam karbonat etil ester dan anion etoksi seperti pada **Gambar 4.10**. Oleh karena itu, mekanisme transesterifikasi dengan etanol dan *ethylene carbonate* atau *butylene carbonate* yang dikatalisi oleh natrium etoksida merupakan proses klasik penambahan-eliminasi (Yang, *et al.*, 2011).

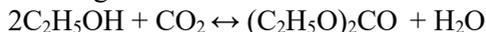


Gambar 4.10 Mekanisme Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis Natrium Etoksida

Berdasarkan dari hasil eksperimen dan analisa terhadap variabel katalis untuk sintesa DEC, pada penggunaan katalis kombinasi antara KI-Zeolit bisa mendapatkan yield tertinggi, namun produksi DEC dilihat kurang konsisten jika dibandingkan dengan KI-EtONa. Selain itu, saat penggunaan katalis KI-Zeolit dengan agen pendehidrasi etilen oksida, yield yang didapatkan sangat kecil dibandingkan dengan penggunaan katalis KI-EtONa. Sehingga katalis KI-EtONa dipilih sebagai variabel katalis yang terbaik, karena mampu mendapatkan yield optimal dengan variasi agen pendehidrasi.

4.3.2 Pengaruh Variabel Agen Pendehidrasi terhadap Hasil Sintesa

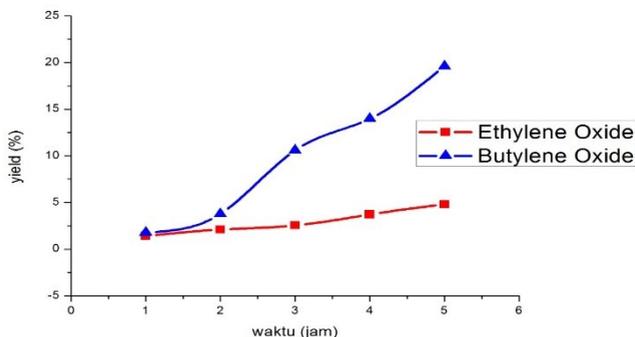
Agan pendehidrasi digunakan dalam sintesa ini untuk mengatasi produk samping selama sintesa, yaitu air. Jika meninjau dari reaktan dasar yang digunakan, yaitu hanya menggunakan etanol dan CO₂, kemungkinan terbentuknya air sebagai produk samping DEC akan sangat besar.



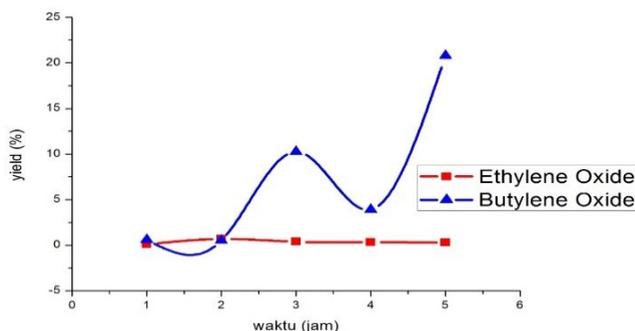
Dengan penambahan agen pendehidrasi, diharapkan reaksi dapat bergeser ke arah pembentukan dietil karbonat, seperti skema reaksi pada **Gambar 4.2** dan **Gambar 4.4**. Keberadaan air harus diminimalkan, karena mengganggu kesetimbangan proses reaksi.

Sintesa Dietyl Carbonate dilakukan dengan mereaksikan agen pendehidrasi dengan Etanol dan karbon dioksida. Agen pendihidrasi digunakan sebagai salah satu variable dikarenakan, menurut Leino, *et al.* (2011) dengan menambah agen pendehidrasi dapat meningkatkan hasil DEC dengan menekan keterbatasan termodinamika dan menggeser kesetimbangan kearah produksi DEC. Selain itu, Leino, *et al.* (2015) juga melakukan sintesa DEC tanpa menggunakan agen pendehidrasi butilen oksida, yield DEC yang didapatkan cukup rendah dibandingkan dengan menggunakan butilen oksida. Penambahan agen pendehidrasi meningkatkan jumlah yield 4 kali lipat.

Eksperimen menggunakan dua jenis agen pendehidrasi yaitu *ethylene oxide* dan *butylene oxide*, dengan waktu bereaksi bervariasi dari 1 jam hingga 5 jam, rasio etanol dengan agen pendehidrasi 10:1 dan menggunakan katalis campuran KI- EtONa, KI-Zeolit. Hasil dari eksperimen dilakukan perhitungan, sehingga didapatkan yield DEC dengan variabel agen pendehidrasi sesuai dengan **Gambar 4.11 dan 4.12**.



Gambar 4.11 Grafik Perbandingan Waktu Reaksi dan Yield DEC berdasarkan Perbedaan Agen Pendehidrasi dengan Katalis KI:EtONa



Gambar 4.12 Grafik Perbandingan Waktu Reaksi dan Yield DEC berdasarkan Perbedaan Agen Pendehidrasi dengan Katalis KI:Zeolit

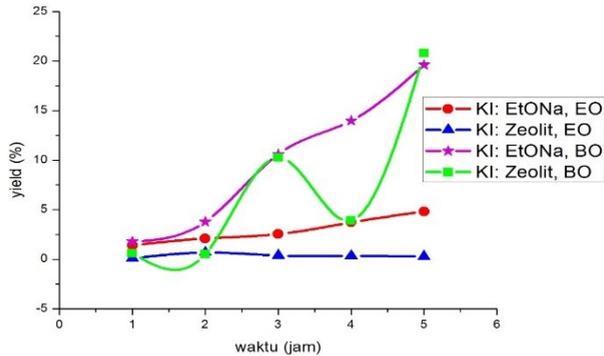
Pada eksperimen ini digunakan dua agen pendehidrasi yaitu *ethylene oxide* dan *butylene oxide*. Pada penggunaan agen pendehidrasi *ethylene oxide* didapatkan yield DEC tertinggi sebesar 4.82% pada penggunaan katalis campuran KI-EtONa dengan waktu reaksi 5 jam. Namun hal ini jauh lebih rendah, jika dibandingkan dengan yield DEC menggunakanagen pendehidrasi *butylene oxide* yang terbentuk dengan penggunaan katalis dan

waktu reaksi yang sama yaitu 19.61%. Jika ditinjau dari prosedur eksperimen, untuk menentukan mol agen pendehidrasi yang digunakan selama sintesa, akan lebih mudah menggunakan *butylene oxide* karena berada pada fasa cair dalam suhu lingkungan. Sedangkan pada penggunaan agen pendehidrasi *ethylene oxide* yang akan digunakan selama sintesa berada pada fasa gas, perlu pengkondisian alat yang tepat untuk memastikan jumlah mol yang masuk reaktor sesuai dengan variabel tetap dengan perbandingan mol antara etanol dan agen pendehidrasi, yaitu 10 : 1.

Kinerja butilen oksida sebagai penjerap air kimia memiliki beberapa keuntungan. Butilen oksida memiliki berat molekul yang tinggi namun rendah toksik dan reaktif terhadap etanol dan CO₂ dibandingkan dengan *ethylene* dan *propylene oxide* (Leino, *et al.*, 2015). Dengan penambahan agen pendehidrasi diketahui dapat meningkatkan yield 4 kali lipat dibandingkan dengan sintesa DEC yang masih dibatasi oleh keterbatasan termodinamika. Hal ini mengindikasikan bahwa air diproduksi selama reaksi secara batch dan dengan *butylene oxide*, secara simultan menggeser kesetimbangan reaksi kearah pembentukan dietil karbonat (DEC) dan berhasil menekan keterbatasan termodinamika. Sehingga, penggunaan *butylene oxide* pada sintesa dietil karbonat (DEC) sangat disarankan, mengingat hasil yield DEC yang didapatkan meningkat cukup jauh.

4.3.3 Pengaruh Variabel Waktu terhadap Hasil Sintesa

Pada sintesa dietil karbonat, digunakan variabel waktu reaksi, yaitu 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam dan 5 jam. Pengaruh variabel waktu terhadap hasil sintesa DEC disajikan pada **Gambar 4.13**.



Gambar 4.13 Grafik Waktu Reaksi Sintesa DEC terhadap Yield DEC

Dari variabel waktu yang ditentukan, diketahui hasil yield DEC meningkat drastis saat memasuki waktu reaksi 3 jam. Dari studi literatur yang telah dilakukan, diketahui bahwa pada saat 1 jam, 2 jam dan 3 jam akan terjadi peningkatan konversi reaktan, dari wang, *et al.* (2014) diketahui waktu tersebut merupakan saat terjadi peningkatan konversi etilen oksida, sehingga selaras dengan peningkatan yield DEC. Peningkatan yield DEC ini pada waktu 3 jam karena reaksi sikloadisi yang membentuk etilen karbonat telah terjadi sepenuhnya. Sehingga etilen karbonat yang terbentuk dapat bereaksi dengan etanol dan membentuk dietil karbonat (DEC). Dan semakin lama waktu reaksi yield DEC semakin meningkat, karena variabel terbentuknya DEC telah terpenuhi. Pada penggunaan agen pendehidrasi butilen oksida dengan katalis KI-Zeolite, terdapat penurunan yield pada waktu 2 jam dan 4 jam. Hal ini dapat dikarenakan perlakuan selama sintesa yang berbeda, karena ini merupakan proses batch bukan kontinyu, faktor lainnya bisa dari variabel suhu yang fluktuatif ± 5 °C, dari suhu yang ditetapkan yaitu 170 °C. Diketahui dari studi literatur, pada waktu tertentu hasil yield DEC tidak akan mengalami peningkatan signifikan atau akan stagnan, karena reaksi transesterifikasi merupakan reaksi

reversible sehingga hasil produk tidak akan meningkat saat mencapai hasil equilibriumnya dalam metode batch.

4.4 Perbandingan Hasil Penelitian terhadap Literatur

Jumlah massa reaktan dan katalis yang digunakan pada penelitian dan literatur ini ditampilkan pada **Tabel 4.6** dan **4.7**.

Tabel 4.6 Perbandingan Massa Reaktan dan Katalis menggunakan Agen Pendehidrasi Ethylene Oxide (EO)

	Satuan	CO ₂	EO	Ethanol	Katalis (KI: EtONa)	Katalis (KI: Zeolit)
Penelitian	Massa (gr)	896.29	1	10.46	0.19	0.19
	Mol	897.37	1	10	0.11	0.05
Jurnal Wang, <i>et al</i> (2014)	Massa (gr)	468.39	1	15.7	0.1	-
	Mol	473.01	1	15.15	0.057	-

Tabel 4.7 Massa Reaktan dan Katalis menggunakan Agen Pendehidrasi Butylene Oxide (BO)

	Satuan	CO ₂	BO	Ethanol	Katalis (KI: EtONa)	Katalis (KI: Zeolit)
Penelitian	Massa (gr)	547.58	1	6.39	0.12	0.12
	Mol	897.37	1	10	0.11	0.05

Pada **Tabel 4.6** menampilkan hasil penelitian yang telah dilakukan dengan perbandingan massa dan mol antara CO₂ : EO : Etanol : *Catalyst* (KI:EtONa) menggunakan agen pendehidrasi *ethylene oxide* diperoleh yield DEC terbesar yaitu 4,82% dengan waktu operasi selama 5 jam. Sedangkan pada Jurnal Wang, *et al*.

(2014) dengan perbandingan massa dan mol antara CO₂ : EO : Etanol : *Catalyst* (KI:EtONa) diperoleh yield DEC sebesar 30,8 % selama 3 jam. Dari perbandingan tersebut dapat disimpulkan bahwa dengan jumlah CO₂ dan Etanol yang berlebih dapat meningkatkan produk DEC. Sedangkan pada **Tabel 4.7** memperlihatkan massa antara reaktan dan katalis menggunakan agen pendehidrasi *butylene oxide*.

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian sintesis CO₂ menjadi dietil karbonat (DEC) dengan reaksi katalis yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut.

1. Dari semua variabel penelitian yang telah dilakukan dengan agen pendehidrasi *butylene oxide*, menggunakan katalis KI:Zeolit menghasilkan yield yang lebih besar daripada penggunaan katalis KI:EtONa.
2. Dengan penggunaan agen pendehidrasi *ethylene oxide*, penggunaan katalis KI:EtONa menghasilkan yield yang lebih baik dari pada penggunaan katalis KI:Zeolit.
3. Penggunaan *butylene oxide* menghasilkan yield lebih tinggi dari pada penggunaan *ethylene oxide*.
4. Waktu reaksi 5 jam menghasilkan yield yang lebih tinggi dibandingkan yield dengan waktu reaksi 1, 2, 3, dan 4 jam

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya sintesis CO₂ menjadi dietil karbonat (DEC) dengan reaksi katalis yaitu dengan penggunaan CO₂ dan *ethanol* yang berlebih akan menghasilkan yield DEC yang besar, sesuai dengan jurnal Wang, *et al.* (2014). Selain itu waktu reaksi juga perlu dilakukan lebih lama, diatas 5 jam. Karena yield masih terus meningkat hingga waktu reaksi 5 jam, yield belum mengalami stagnan atau hasil belum sampai pada titik equilibriumnya. Selain itu, perlu modifikasi alat untuk beberapa titik karena adanya kemungkinan etilen oksida trap di beberapa titik.

DAFTAR PUSTAKA

- Akarmayzan, S. 2015. *Simultaneous Production of Methanol and Dimethylether from Synthesis from Synthesis Gas*. Departement of Chemical Engineering of the University of Patras.
- British Petroleum. 2016. *BP Statistical Review of World Energy*.
- Demirbas, A. 2003. *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic suercrtical alcohol transesterifications and other methods: a survey*. Elsevier, Energy Conversion and Management, 44, 2093 – 2109.
- Dever, J.P., George, K.F., Hoffman, W.C. dan Soo, H. 2004. *Ethylene oxide*. Kroschwitz, J.I. & Howe-Grant, M., eds, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 10, NewYork, John Wiley & Sons.
- Dunn, B., Guenneau, C., Hilton, S.A., Pahnke, J., Eyring, E.M., Dwoezanski, J., Meuzelaar, H.L.C., Hu, J.Z., Solum, M.S., dan Pugmire, R.J. 2002. *Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogeneous Catalyst..* American Chemical Society, Energy & Fuels , 16, 177-181.
- Earth System Research Laboratory (ESRL). 2016. U.S. Department of Commerce. 15 Januari 2017
- Gasc, F., Thiebaud-Roux, S., dan Mouloungui, Z. 2009. *Methods for synthesizing diethyl carbonate from ethanol and supercritical carbon dioxide by one-pot or two-step reactions in the presence of potassium carbonate*. The Journal of SupercriticalFluids, vol 50 (0), 46-53.
- Gurvich, L.V., Veyts, I.V., dan Alcock, C.B. 1994. *Thermodynamic Properties of Individual Substances, Fourth Edition*, Vol. 3, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Leino, E., Maki-Arvela, P., Eranen, K., Tenho, M., Murzin, D.Y., Salmi, T., dan Mikkola, J.P. 2011. *Enhanced yields of diethyl carbonate via one-pot synthesis from ethanol, carbon dioxide and butylene oxide over cerium (IV)*

- oxide*. Elsevier, Chemical Engineering Journal, 176, 124 – 133.
- Leino, E. 2015. *Transformation of Carbon Dioxide to Diethyl Carbonate over Ceria and Ceria-supported Catalysts*. Abo Academy University.
- NIST. 1998. *Analytical Chemistry Division*, 301-975-3108. The U.S. Secretary of Commerce.
- Pacheco, M. A. dan Christopher, L. M. 1997. *Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive*. American Chemical Society, Energy & Fuels, 11, 2,29
- Paembong, L.R., dan Natanael, Y.R. 2017. *Sintesa Dietil Karbonat dari CO₂, Ethylene Oxide, dan Ethanol*. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Park, S.W., Park, D.W., Kim, T.Y., Park, M.Y., dan Oh, K.J. 2004. *Synthesis of carbonate by reaction of carbonate dioxide with PGE*. Div. Fuel. Chem.49 (1), 7
- Roh, N.S., Dunn, B.C., Eyring, E.M., Pugmire, R.J., dan Meuzelaar H.L.C. 2003. *Production of Diethyl Carbonate from Ethanol dan Carbon Monoxide over a Heterogenous Catalytic Flow Reactor*. Fuel Processing Tech. 83, 27-38
- Sotowa, K.I., Miyushi, R., Lee, C.G., Kang, Y., dan Kusakabe, K. 2005. *Mixing and Enzyme Reaction in a Microchannel Packed with Glass Beads*. Korean J. Chem.Eng. 22(4), 552-555
- Statistik Migas. 2015. *Data Statistik*. Direktorat Jenderal Minyak dan Gas Bumi, Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral. 15 Januari 2017.
- Tanusha, T.K., Ramesh, R., Fazli, A.S.N.A., Yunus, M.Y.M., dan Ramesh, K. 2016. *Measurement and Prediction of Fuel Oxygenates Mixtures Excess Thermophysical Properties - a Review*. Engineering and Applied Sciences. 11, 2639-2646

- Wang, D., Yang, B., Zhai, X., dan Zhou, L. 2007. *Synthesis of diethyl carbonate by catalytic alcoholysis of urea*. Fuel Process. Technol. 88 (8), 807–812.
- Wang, L., Li, H., Xin, S., He, P., Cao, Y., Li, F., dan Hou, X. 2014. *Highly Efficient Syhtesis of Diethyl Carbonate via one-pot Reactin from Carbon Dioxide, Epoxides and Ethanol over KI-based Binary Catalysts System*. Elsevier, Journal Applied Catalysis A : General 471, 19-27.
- Wang, Y., Jia, D., Zhu, Z., dan Sun, Y. 2016. *Synthesis of Diethyl Cabonate from Carbon Dioxide, Propylene Oxide and Ethanol over KNO_3 - CeO_2 and KBr - KNO_3 - CeO_2* . Catalysts 2016, 6, 52
- Yang, Z., Zoing, J., Xu, R., dan Yunjin, F. 2011. *Experimental and Kinetic Studies on a Homogeneous System for Diethyl Carbonate Synthesis by Transesterification*. Chemical Enggineering Technonogy 2012, 35, No. 4, 693-699.
- Yaws, C. L. 1999. *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill Companies, Inc. NewYork
- Zhang, X., Jia, D., dan Sun, Y. 2014. *Direct Synthesis of Diethyl Carbonate from CO_2 and Ethanol Catalyzed by ZrO_2 /Molecular Sieve*. Springer Science. 144, 2144-2150

DAFTAR NOTASI

G	= Energi Gibbs
ΔH	= Entalphy
$\Delta H_{T(K)}$	= Entalphy pada temperature T(K)
ΔH_f	= Entalphy pembentukan
K	= Konstanta kesetimbangan
n	= Jumlah mol
P	= Tekanan (bar)
R	= Konstanta gas ideal (83.14 ml bar.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T	= Temperatur (K)
V	= Volume (ml)
Z	= Faktor Z

APENDIKS

1. Perhitungan Mol Masing-Masing Komponen Dalam Reaktan

Diambil contoh perhitungan pada reaksi 3 jam untuk reaksi menggunakan katalis KI-EtONa, dengan rasio mol etilen oksida dan etanol 1:10, dimana tekanan awal 30 bar dan temperature awal 170°C.

Diketahui :

- Densitas etilen oksida cair (3°C, 4.5 bar) = 0.9083 g/ml
- Volume buffer Etox cair = 2.2918 ml
- Densitas etilen oksida gas (30°C, 4.5 bar) = 0.00918 g/ml
- Volume buffer Etox gas = 23.47667 ml
- R = 83.14 cm³ bar /mol K
= 8.3143 J/mol K
- BM CO₂ = 44.01 g/mol
- BM Etilen Oksida = 44.05 g/mol
- BM etanol = 46.0684 g/mol
- BM H₂O = 18.0153 g/mol
- Massa Etanol = 10.9263 g
- Z-factor CO₂ (33°C, 60 bar) = 0.61881
- Z-factor CO₂ (33°C, 35 bar) = 0.8049
- Volume buffer tank CO₂ = 49.01 ml
- Densitas DEC (30°C, 1.013 bar) = 0.975 gr/ml
- Densitas Etanol = 0.790 gr/ml

Perhitungan mol etanol

$$\begin{aligned} \text{mol Etanol} &= \frac{\text{massa etanol}}{\text{BM etanol}} \\ \text{mol Etanol} &= \frac{10.9263 \text{ gr}}{46.0684 \text{ gr/mol}} \\ \text{mol Etanol} &= \mathbf{0.2372 \text{ mol}} \end{aligned}$$

Perhitungan mol komponen etilen oksida

Dengan perbandingan mol etanol : etilen oksida, 10 : 1 maka mol etilen oksida yang dibutuhkan

Mol etanol : mol etilen oksida

$$10 : 1 = 0.2372 \text{ mol} : \text{mol etilen oksida}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol etilen oksida} &= \frac{1}{10} \times 0.2372 \text{ mol} \\ &= 0.02372 \text{ mol} \end{aligned}$$

Pipa etilen oksida pada water bath (1:10)

Fasa Liquid

Tube Type	Volume	Unit
1/8"	1.085595439	cm ³
1/4"	0	cm ³
Total Volume	1.085595439	cm ³
Pressure	5	bar
Temperature	273.15	K
density of ethylene oxide	0.908303981	g/cm ³
mass	0.986050659	g
BM campuran	44.046	g/mol
Mol campuran	0.022386838	mol
mol ethylene oxide	0.020148154	mol

Fasa Gas

Tube Type	Volume	Unit
1/8"	0	cm ³
1/4"	23.47677	cm ³
Total Volume	23.47677	cm ³
Pressure	5	bar
Temperature	303.15	K
density of ethylene oxide	0.009188	g/cm ³
mass	0.215698	g
BM campuran	44.046	g/mol
Mol campuran	0.004897	mol
mol ethylene oxide	0.004407	mol

mol total pada pipa Etilen Oksida = 0.0245 mol

Perhitungan mol CO₂

Real volume buffer

tube type	in		cm		Inside diameter (cm)	length (cm)	volume (cm ³)
	diameter	thickness	diameter	thickness			
1/8 "	0.125	0.028	0.3175	0.07112	0.17526	0	0
1/4 "	0.25	0.035	0.635	0.0889	0.4572	88	14.44724364
3/4"	0.75	0.083	1.905	0.21082	1.48336	20	34.5631252
						Total Volume	49.01036884

Real mol CO₂

Type	initial	end
Pressure (bar)	60	40
Temperature (K)	305.15	305.15
Z-factor	0.697486626	0.802527

Initial		
Volume of CO ₂	49.0104	cm ³
Delta P	60	bar
R	83.14	cm ³ bar /mol K
T	305.15	K
Z-factor	0.6974	
Mol campuran	50.70996	mol
Mol CO ₂	50.60854	mol

End		
Volume of CO ₂	49.01036884	cm ³
Delta P	40	bar
R	83.14	cm ³ bar /mol K
T	305.15	K
Z-factor	0.802527126	
Mol campuran	29.38178804	mol
Mol CO ₂	29.32302446	mol

Mol CO₂ pada sistem = 21.28552 mol

2. Perhitungan A, B, C untuk Persamaan Joback

Tujuh komponen dihitung Cp untuk diplot ke grafik dan kemudian gradient grafik diambil untuk dibuat ke dalam persamaan Joback sehingga didapatkan nilai A, B, C, D untuk persamaan Joback. Nilai A, B, C, D dari beberapa literatur *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics* (Smith et al., 2001), *Chemical*

Properties Handbook (Yaws, CL., 1999), *Perry's Chemical Engineer's Handbook 8th Edition* (Bruce E. Poling., 2008) digunakan untuk mencari Cp pada suhu 298,15 K hingga 498,15 K dengan persamaan berikut.

$$\frac{Cp^{ig}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

$$Cp = (A + BT + CT^2 + DT^{-2}) \times R$$

....(a)

$$Cp = A + BT + CT^2 + DT^3$$

....(b)

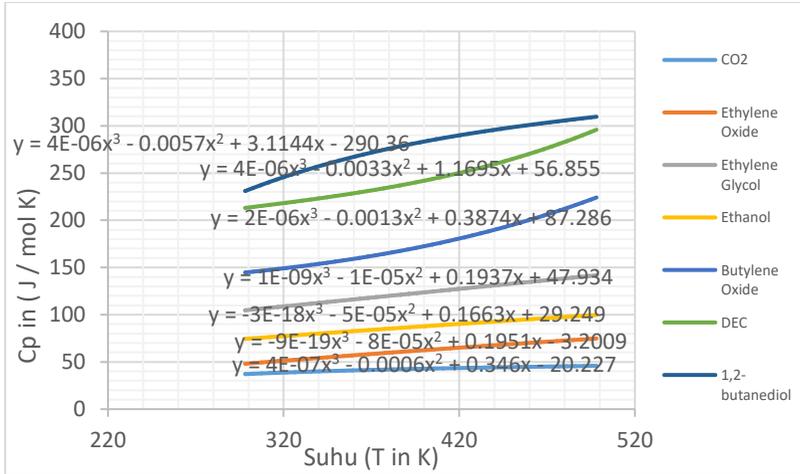
$$Cp = \frac{a^2}{t} + B - 2BCt - ADt^2 - \frac{C^2t^3}{3} - \frac{CDt^4}{2} - \frac{D^2t^5}{5}$$

....(c)

Nilai A, B, C, D diambil dari beberapa literatur adalah sebagai berikut.

	A	B	C	D	E	Equation
CO ₂	5.457	0.001045	0.000	-115700		a
Ethylene Oxide	-0.385	0.023463	-0.000009296			a
Ethylene Glycol	48.218	0.19073	-6.6117E-08	-1.8834E-08	1.2555E-11	b
Ethanol	3.518	0.020001	-0.000006002			a
Butylene Oxide	87.286	3.87E-01	-1.29E-03	2.14E-06		B
1,2-Butanediol	55.136	3.14E+05	2.80E+02	1.41E+03		c
DEC	56.855	1.1695	-0.0033274	3.9006E-06		b

Hasil perhitungan Cp pada suhu 298,15 K hingga 498,15 K yang kemudia diplot ke grafik adalah sebagai berikut.



Dari grafik didapatkan gradient dari setiap kurva untuk keempat komponen. Persa

maan garis yang didapatkan dibuat dalam bentuk berpangkat tiga yang sesuai dengan persamaan Joback sebagai berikut.

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$$

Dari persamaan garis dalam grafik didapatkan nilai A, B, C, D untuk persamaan Joback pada keempat komponen sebagai berikut.

	A	B	C	D
CO_2	-20.227	0.346	-0.0006	0.0000004
Ethylene Oxide	-3.2009	0.1951	-0.00008	-9E-19
Ethylene Glycol	47.893	0.1937	-0.00001	0.000000001
Ethanol	29.249	0.1663	0.00005	-3E-18
Butylene Oxide	87.286	0.3874	-0.0013	-0.000002
DEC	56.855	1.1695	-0.0033	0.000004
1,2-Butanediol	-290.36	3.1144	-0.0057	0.000004

3. Perhitungan Perubahan Energi Gibbs dan Entalpi dari Reaksi

Perubahan energi Gibbs dan Entalpi dengan cara mengurangi energi Gibbs dan entalpi produk dengan reaktan seperti pada rumus berikut.

$$\Delta H_{R298}^0 = \sum_{Pr} v_i \Delta H_{f,298K}^0 - \sum_{Re} v_i \Delta H_{f,298K}^0 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta S_{R298}^0 = \sum_{Pr} v_i S_{298K}^0 - \sum_{Re} v_i S_{298K}^0 \frac{J}{K.mol}$$

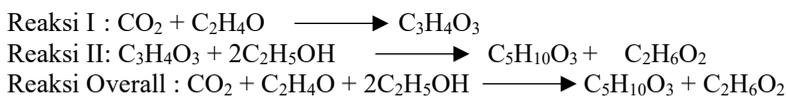
v_i adalah koefisien stoikiometri reaktan dan produk.

Data Entalpi dan entropy per komponen dalam reaksi adalah sebagai berikut.

Komponen	ΔH_{f298} (J/mole)	S_{298} (J/K.mole)
Ethylene Carbonate	-571500	175.3
Ethanol	-234810	282.7
Ethylene Glycol	-454800	166.94
CO ₂	-393510	213.8
DEC	-637900	412.94
Ethylene Oxide	-52630	242.5
Butylene Oxide	-168900	230.9
Butylene Carbonate	-487750	423.8
1,2-Butanediol	-523600	223.4

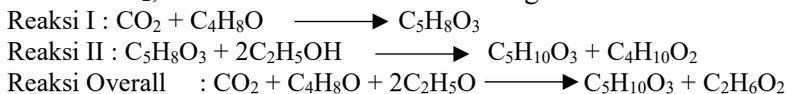
$$\Delta G_{R298}^0 = \Delta H_{R298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \frac{J}{mol}$$

Dengan menggunakan persamaan diatas, maka didapatkan perubahan entalpi dan energi Gibbs untuk reaksi menggunakan reaktan CO₂, Etanol dan etilen oksida sebagai berikut



Reaksi	ΔH_{298} (J/mole)	ΔG_{298} (J/mole)
Reaksi (1)	-125360	-41579.85
Reaksi (2)	-51580	-3631.52
Reaksi overall	-176940	-45211.37

Perubahan entalpi dan energi Gibbs untuk reaksi menggunakan reaktan CO_2 , Etanol dan butilen oksida sebagai berikut



Reaksi	ΔH_{298} (J/mole)	ΔG_{298} (J/mole)
Reaksi (1)	74660	80891.34
Reaksi (2)	-204130	-98924.79
Reaksi overall	-129470	-18033.46

4. Perhitungan $\Delta G^\circ/RT$ dan konstanta kesetimbangan K

Diambil contoh untuk perhitungan $\Delta G^\circ/RT$ dan konstanta kesetimbangan K dengan literatur *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics* (Smith et al., 2001) dengan data-data sebagai berikut.

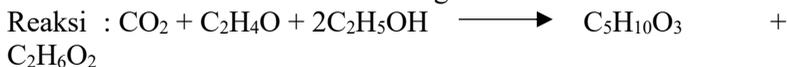
	A	B	C	D
CO_2	-20.227	0.346	-0.0006	0.0000004
Ethylene Oxide	-3.2009	0.1951	-0.00008	-9E-19
Ethylene Glycol	47.893	0.1937	-0.00001	0.000000001
Ethanol	29.249	0.1663	0.00005	-3E-18
Butylene Oxide	87.286	0.3874	-0.0013	-0.000002
DEC	56.855	1.1695	-0.0033	0.000004
1,2-Butanediol	-290.36	3.1144	-0.0057	0.000004

Perhitungan diawali dengan menghitung ΔA , ΔB , ΔC , ΔD , ΔH_{298} , ΔG_{298} sebagai berikut.

$$\Delta a = \sum_i v_i a_i \frac{J}{mol \cdot K}$$

Reaksi dengan Etylene Oxide

Evaluasi termodinamika kesetimbangan kimia dari reaksi



$$\Delta A = (56.855 + 47.893) - (-20.227 + -3.2009 + (2 \cdot 29.249)) \\ = 69.6779 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta B = 0.4895 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta C = -2.53 \times 10^{-3} \text{ J/mol K}$$

$$\Delta D = 3.601 \times 10^{-6} \text{ J/mol K}$$

$$\Delta H_{R,298}^0 = -176940 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{R,298}^0 = -45211.37 \text{ J/mol}$$

Diketahui $\ln K = -\Delta G/RT$

$\frac{\Delta G}{RT}$ dapat dihitung menggunakan persamaan :

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta G_{298}^0 - \Delta H_{298}^0}{RT_0} + \frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} \frac{dT}{T}$$

$$\text{Dimana } \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} dT = \text{IDCPH}$$

$$\text{IDCPH} = (\Delta A)T_0(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2}T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3}T_0^3(\tau^3 - 1) +$$

$$\frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right)$$

$$\text{IDCPS} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1)$$

Untuk $T = 170 + 273.15 = 443.15 \text{ K}$ persamaan

$$\text{IDCPH}(298.15; 443.15; 69.6779; 0.4895; -2.53 \times 10^{-3}; 3.601 \times 10^{-6}) = \\ -14630.0207$$

$$\text{IDCPS}((298.15; 443.15; 69.6779; 0.4895; -2.53 \times 10^{-3}; 3.601 \times 10^{-6})) \\ = -37.3813$$

Hitung $\frac{\Delta G}{RT}$ dengan suhu referensi 298.15 K :

$$\frac{\Delta G_{443.15}^0}{RT} = \frac{-45211.37 + 176940}{8.314 * 298.15} + \frac{-176940}{8.314 * 443.15} + \frac{-14630.0207}{443.15} + 37.3813$$

$$\frac{\Delta G}{RT} = 9.4845$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \exp(-9.4845) = 7.6020 \times 10^{-5}$$

$$v = \sum_i v_i = -1 - 1 - 2 + 1 + 1 = -2$$

$$n_0 = \sum_i n_i n_{i0} = 21.28552 + 0.2372 + 0.02372 = 21.5464$$

$$x_{C_5H_{10}O_3} = \frac{\varepsilon}{21.5464 - 2\varepsilon}$$

$$x_{C_2H_6O_2} = \frac{\varepsilon}{21.5464 - 2\varepsilon}$$

$$x_{CO_2} = \frac{21.28552 - \varepsilon}{21.5464 - 2\varepsilon}$$

$$x_{C_2H_4O} = \frac{0.02372 - \varepsilon}{21.5464 - 2\varepsilon}$$

$$x_{C_2H_5OH} = \frac{0.2372 - 2\varepsilon}{21.5464 - 2\varepsilon}$$

$$K = \frac{x_{C_5H_{10}O_3} \cdot x_{C_2H_6O_2}}{x_{CO_2} \cdot x_{C_2H_4O} \cdot x_{C_2H_5OH}}$$

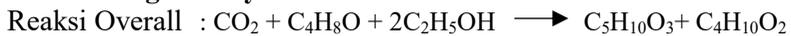
$$7.6020 \times 10^{-5} = \frac{\varepsilon^2}{(21.28552 - \varepsilon)(0.02372 - \varepsilon)(0.2372 - 2\varepsilon)}$$

Didapat $\varepsilon = 0.0028$ dan

$$x_{C_5H_{10}O_3} = \frac{0.0028}{21.5464 - 2 * 0.0028} = 0.00013$$

$$x_{C_5H_{10}O_3} = 0.013\%$$

Reaksi dengan Butylene Oxide



Didapat nilai

$$\Delta A = -359.062 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta B = 3.2179 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta C = -7 \times 10^{-3} \text{ J/mol K}$$

$$\Delta D = 9.6 \times 10^{-6} \text{ J/mol K}$$

$$\Delta H_{R,298}^0 = -129470 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{R,298}^0 = -18033.46 \text{ J/mol}$$

Dengan perhitungan yang sama seperti reaksi menggunakan etilen oksida, didapat nilai $K = 1.3352 \times 10^{-7}$

$$v = \sum_i v_i = -1 - 1 - 2 + 1 + 1 = 2$$

$$n_0 = \sum_i n_i n_{i0} = 21.28552 + 0.2372 + 0.02372 = 21.5464$$

$$x_{C_5H_{10}O_3} = \frac{\varepsilon}{21.5464 - 2\varepsilon} \quad x_{C_4H_{10}O_2} = \frac{\varepsilon}{21.5464 - 2\varepsilon}$$

$$x_{CO_2} = \frac{21.28552 - \varepsilon}{21.5464 - 2\varepsilon} \quad x_{C_2H_4O} = \frac{0.02372 - \varepsilon}{21.5464 - 2\varepsilon}$$

$$x_{C_2H_5OH} = \frac{0.2372 - 2\varepsilon}{21.5464 - 2\varepsilon}$$

$$K = \frac{x_{C_5H_{10}O_3} \cdot x_{C_2H_4O}}{x_{CO_2} \cdot x_{C_5H_4O} \cdot x_{C_2H_6O}}$$

$$1.3352 \times 10^{-7} = \frac{\varepsilon^2}{(21.28552 - \varepsilon)(0.02372 - \varepsilon)(0.2372 - 2\varepsilon)}$$

Diapat $\varepsilon = 1,2605 \times 10^{-4}$ dan

$$x_{C_5H_{10}O_3} = \frac{1.2605 \times 10^{-4}}{21.5464 - 2 \cdot 1.2605 \times 10^{-4}} = 0.0000056$$

$$x_{C_5H_{10}O_3} = 5.6 \times 10^{-4} \%$$

5. Hasil analisa eksperimen dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC)

Sampel-sampel dari eksperimen dianalisa dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC) agar komposisi tiap-tiap komponen dapat diketahui. Secara umum digunakan prosedur untuk memperoleh komposisi DEC pada setiap sampel:

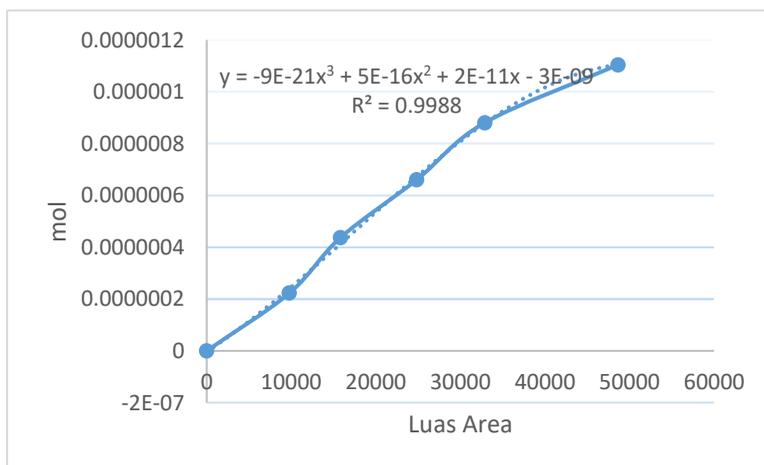
- Menginjeksikan masing-masing sampel dan DEC murni pada *Gas Chromatography* sebanyak 1 μ L
- Dari hasil analisa *Gas Chromatography* didapatkan area dan retention time

Perhitungan Komposisi Eksperimen

Dari hasil analisa GC, didapatkan kurva kalibrasi dari DEC murni:

DEC (gr)	Massa Ethanol (gr)	Densitas Campuran	Massa 1 μ L	Massa DEC	Mol DEC
0.2515	1.58	0.8194	0.000819	0.00013044	1.10419E-06
0.2020	1.58	0.8136	0.000813	0.00010402	8.80588E-07
0.1525	1.58	0.8078	0.000807	7.7973E-05	6.60065E-07
0.1017	1.58	0.8019	0.0008019	5.1616E-05	4.36946E-07
0.0522	1.58	0.7961	0.0007961	2.6302E-05	2.22652E-07
0	1.58	0.79	0.00079	0	0

Maka didapat kurva kalibrasi DEC :



Dan hasil analisa Gas Chromatography untuk DEC, luas area tiap sampel ditabelkan dibawah ini.

Tabel A.1 Hasil Analisa *Gas Chromatography*

Sampel	Area
Sampel 1	2558.3
Sampel 2	3285.9
Sampel 3	4008.4
Sampel 4	2046.2
Sampel 5	1746
Sampel 6	225.2
Sampel 7	730.3
Sampel 8	547.6
Sampel 9	473.2
Sampel 10	424.3
Sampel 11	9276.6
Sampel 12	7507.5
Sampel 13	1547.6
Sampel 14	9808.7
Sampel 15	13165.6
Sampel 16	8542.7
Sampel 17	543
Sampel 18	605.7
Sampel 19	14066.1
Sampel 20	3565.7

Maka yield dari DEC dapat dihitung menggunakan perbandingan area terhadap mol DEC.

Sebagai contoh pada sampel nomor 11

- Densitas DEC (30°C, 1.013 bar) = 0.975 gr/ml
- Volume sampel diinjeksikan = 1×10^{-3} ml
- Volume sampel = 11,5 ml

Keterangan	Waktu Reaksi	Jumlah mol awal			Jumlah mol akhir
		Etanol	CO ²	Agen Pendehidrasi	DEC
KI-EtONa; Etilen Oksida	1	0.2372	21.88	0.02372	0.000334
	2	0.2372	21.88	0.02372	0.000499
	3	0.2372	21.88	0.02372	0.000603
	4	0.2372	21.88	0.02372	0.000881
	5	0.2372	21.88	0.02372	0.001142
KI-M. Sieve; Etilen Oksida	1	0.2372	21.88	0.02372	0.000020
	2	0.2372	21.88	0.02372	0.000160
	3	0.2372	21.88	0.02372	0.000089
	4	0.2372	21.88	0.02372	0.000077
	5	0.2372	21.88	0.02372	0.000067
KI-EtONa; Butilen Oksida	1	0.2372	21.88	0.02372	0.000422
	2	0.2372	21.88	0.02372	0.000897
	3	0.2372	21.88	0.02372	0.002511
	4	0.2372	21.88	0.02372	0.003317
	5	0.2372	21.88	0.02372	0.004652
KI-M.Sieve ; Butilen Oksida	1	0.2372	21.88	0.02372	0.000142
	2	0.2372	21.88	0.02372	0.000120
	3	0.2372	21.88	0.02372	0.002434
	4	0.2372	21.88	0.02372	0.000928
	5	0.2372	21.88	0.02372	0.004931

➤ BM DEC = 118.13 g/mol

Dari persamaan kurva kalibrasi $y = -9E-21x^3 + 5E-16x^2 + 2E-11x - 3E-09$

Dengan sumbu y adalah luas area dan sumbu x mol DEC, maka didapat mol sampel nomor 11 = $2.18378E-07 \text{ mol}/\mu\text{L} * 11500 \mu\text{L}$
 $= 0.002511343 \text{ mol}$

Tabel A.2 Data Jumlah Mol Awal dan Akhir Selama Reaksi

Yield DEC terhadap etilen oksida adalah

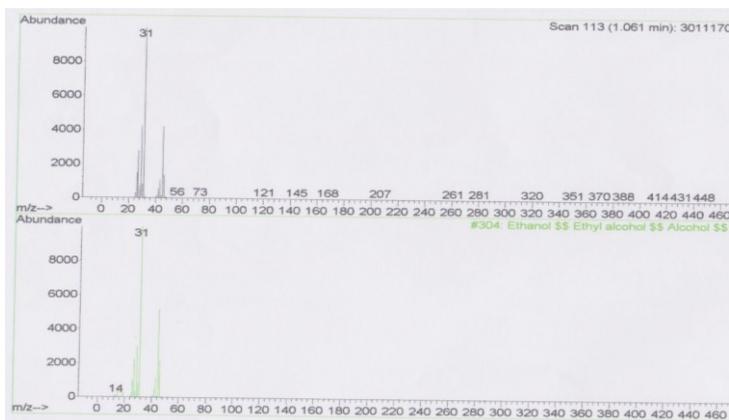
$$\text{Yield DEC pada sampel 10} = \frac{\text{mol DEC}}{\text{mol etilen oksida}} \times 100 \%$$

$$\text{Yield DEC pada sampel 10} = \frac{0.0025113}{0.02372} \times 100 \%$$

$$\text{Yield DEC pada sampel 10} = 10.59\%$$

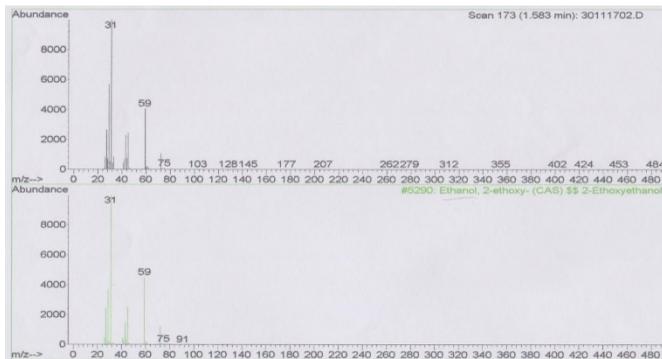
6. Hasil Analisa Kualitatif

Berdasarkan **Gambar 4.5** dan **4.6** terdapat sedikitnya lima komponen yang dapat dianalisa secara Mass Spectrophotometry. Pada peak pertama hasil analisa secara MS dapat dilihat pada **Gambar A.1**.



Gambar A.1 Grafik Mass Spectrophotometry Etanol Hasil Analisa GC-MS

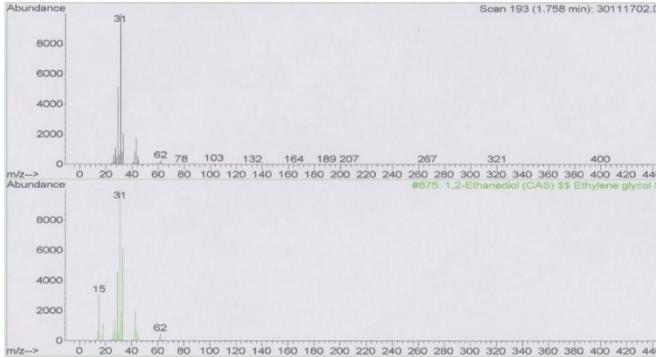
Pada **Gambar A.1** terlihat bahwa garis tertinggi pada 31, sehingga apabila dibandingkan dengan standar yang ada, dapat didefinisikan sebagai ethanol untuk peak yang pertama.



Gambar A.2 Grafik Mass Spectrophotometry Standar untuk DEC

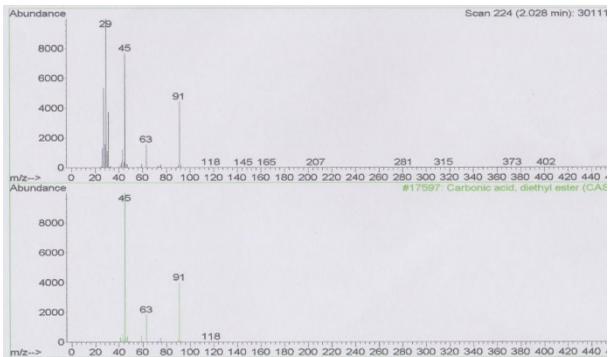
Pada peak kedua, dengan *retention time* 1.58. Pada **Gambar A.2** menunjukkan peak tinggi terdapat pada titik 31, 59, 75, dan 91. Yang ditunjukkan dari hasil GC-MS menunjukkan hasil konsisten untuk senyawa yang memiliki peak pada titik 31, 59 dan 75. Sehingga dapat diambil suatu kesimpulan bahwa peak kedua merupakan 2-ethoxyethanol.

Pada peak ketiga dengan *retention time* 1.79, dari perbandingan hasil analisa dan standar diketahui bahwa zat tersebut adalah *ethylene glycol* sesuai **Gambar A.3**. Terdapat kesesuaian mass spectrum untuk *ethylene glycol* yaitu 31 dan 62.



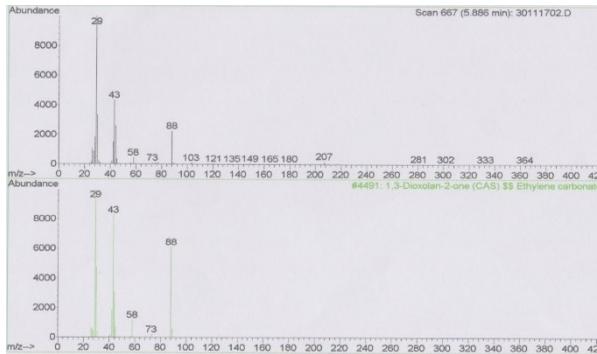
Gambar A.3 Grafik Mass Spectrophotometry Etilen Glikol Hasil Analisa GC-MS

Selanjutnya pada peak ke empat, dengan *retention time* 2.03 dibandingkan dengan standar, didapat kesesuaian mass spectrum dengan standar dietil karbonat, seperti pada **Gambar A.4**. Dimana mass spectrum yang sama yaitu 45, 63, 91 dan 118.



Gambar A.4 Grafik Mass Spectrophotometry DEC Hasil Analisa GC-MS

Peak ke lima dengan *retention time* 5.89 dari hasil analisa GC-MS, dari perbandingan sampel dan standar, dapat diketahui zat ini adalah *ethylene carbonate*. Perbandingan tersebut dapat dilihat di **Gambar A.5**.

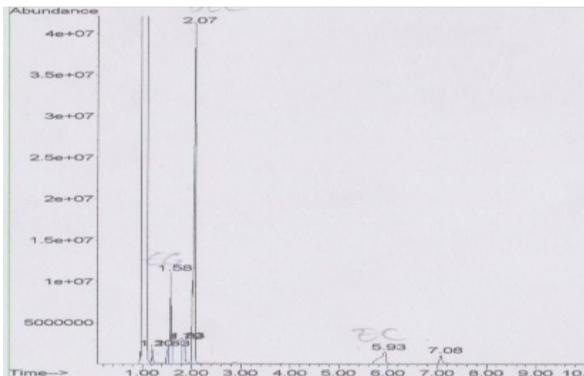


Gambar A.5 Grafik Mass Spectrophotometry Etilen Karbonat Hasil Analisa GC-MS

Sehingga dari hasil analisa GC-MS, dapat disimpulkan bahwa terdapat lima senyawa yang dapat dibaca oleh alat GC-MS yang terkandung dalam hasil sintesa, yaitu ethanol, 2-ethoxyethanol, etilen glikol, dietil karbonat, dan etilen karbonat. Namun hasil GC-MS tidak dapat menunjukkan jumlah dari setiap komponen yang ada pada sampel, sehingga diperlukan analisa GC untuk mengetahui jumlah senyawa pada sampel.

LAMPIRAN

Contoh Hasil Analisa GC-MS

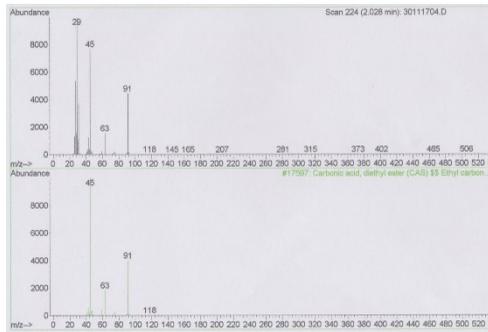


Gambar A.1 Hasil Analisa GC-MS : Grafik Peak pada Sampel 1

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	1.200	126	129	153	VV	1709572	42564028	4.48%	2.326%
2	1.531	161	167	168	M3	1962255	41256171	4.35%	2.255%
3	1.583	168	173	177	M	11264984	183684233	19.35%	10.039%
4	1.792	177	197	198	VV 4	2734413	286969595	30.23%	15.683%
5	1.836	198	202	218	VV 3	2816705	124743490	13.14%	6.817%
6	2.071	218	229	249	VV	38706016	949243553	100.00%	51.877%
7	5.929	619	672	704	BV 2	1473566	136862753	14.42%	7.480%
8	7.079	797	804	832	VB 2	1059876	40844750	4.30%	2.232%
9	12.887	1461	1471	1494	BB 3	255606	13680974	1.44%	0.748%
10	15.099	1718	1725	1742	BB	385695	9944337	1.05%	0.543%

Sum of corrected areas: 1829793884

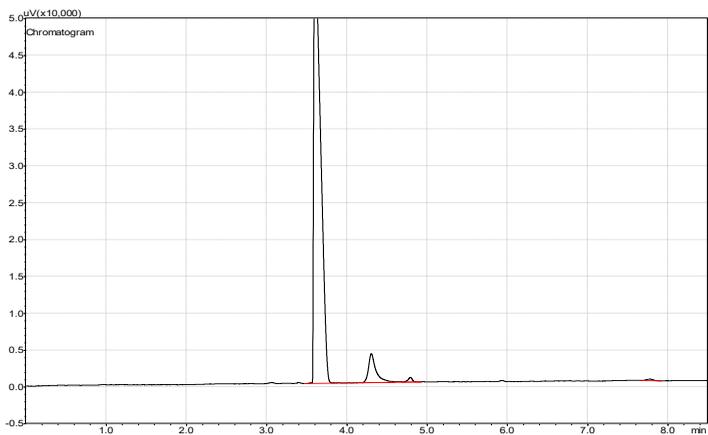
Gambar A.2 Hasil Analisa GC-MS : Penyebaran Luas Area Sampel 1



Gambar A.3 Hasil Analisa GC-MS : Pencocokan Spektrum Komponen

Library Searched : C:\Database\wiley7n.l
 Quality : 74
 ID : Carbonic acid, diethyl ester (CAS) \$ Ethyl carbonate \$ Diethyl carbonate \$ Eufin \$ Diatol \$ Ethyl carbonate ((EtO)2CO) \$ Carbonic acid diethyl ester \$ Diethyl ester of carbonic acid \$ C2H5OC(O)OC2H5 \$ Ethoxyformic anhydride \$ Diethylcarbonat \$

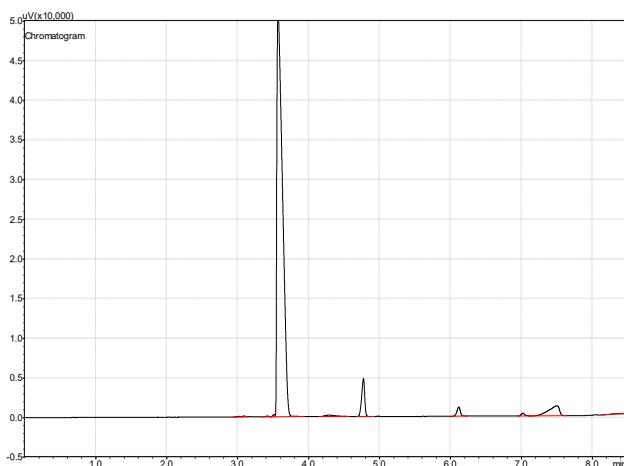
Gambar A.4 Hasil Analisa GC-MS Penjelasan Komponen



Gambar A.5 Grafik Peak Hasil Analisa GC Untuk Sampel 1 (3 jam; KI-EtONa; Ethylene Oxide)

Tabel A.1 Area Komponen Hasil Analisa GC Untuk Sampel 1 (3 jam; KI-EtONa; Ethylene Oxide)

Peak#	Area	Ret.Time	Conc.	Area%
1	351534.1	3.602	0	92.2287
2	25883.7	4.303	0	6.7909
3	2558.3	4.79	0	0.6712
4	1178.6	7.774	0	0.3092



Gambar A.6 Grafik Peak Hasil Analisa GC Untuk Sampel 19 (5 jam; KI-M. Sieve; Butylene Oxide)

Tabel A.2 Area Komponen Hasil Analisa GC Untuk Sampel 19 (5 jam; KI-M.Sieve; Butylene Oxide)

Peak#	Area	Ret.Time	Conc.	Area%
1	324.8	3.026	0	0.1019
2	342	3.091	0	0.1073
3	246.3	3.418	0	0.0773
4	543.5	3.509	0	0.1705
5	282628.1	3.57	0	88.6763
6	1876.3	4.288	0	0.5887
7	14066.1	4.772	0	4.4133
8	3715.8	6.117	0	1.1658
9	1102.6	7.02	0	0.3459
10	13105.4	7.501	0	4.1119
11	767.9	8.437	0	0.2409

BIODATA PENULIS



Bunga Mega Putu Ijayanti lahir pada tanggal 02 Oktober 1994 di Kota Samarinda, merupakan anak pertama dari 2 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SD Negeri 001 Samarinda Iilir, kemudian menempuh pendidikan menengahnya di SMP Negeri 2 Samarinda dan SMA Negeri 3 Samarinda. Pada tahun 2012, penulis melanjutkan pendidikan Diploma D3-nya di Politeknik Negeri Samarinda, Jurusan Teknik Kimia, Program

Studi Petro dan Oleo Kimia. Selama menjadi mahasiswa Diploma D3, penulis aktif dalam berorganisasi, berfokus pada divisi pengembangan akademik mahasiswa dan juga aktif mengikuti berbagai lomba karya ilmiah, serta beberapa seminar nasional untuk publikasi penelitian. Karena keaktifan dalam bidang karya ilmiah dan prestasi akademik yang baik, penulis terpilih menjadi finalis Mawapres 2014 untuk mewakili kampus Politeknik Samarinda. Penulis berhasil mendapatkan gelar A. Md pada tahun 2015 dengan judul Tugas Akhir Pemanfaatan Tanin dalam Ekstrak Kasar Daun Ketapang sebagai Koagulan Alami untuk Mengikat Logam Fe dan Mn pada Limbah Cair Batubara. Kemudian pada tahun 2016 Penulis melanjutkan studinya, melalui program Lintas Jalur S-1 Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Fakultas Teknologi Industri, Program Studi Teknik Kimia, sampai terselesaikannya buku ini.

Penulis menjalani *internship* di PT. Cahaya Fajar Kaltim PLTU Embalut, Tenggarong, Kalimantan Timur. Pada akhir studinya, penulis memilih Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia untuk pengerjaan tugas akhir. Penulis menyelesaikan tugas Pra-Desain Pabrik Bioethanol dari Bahan Baku Molasses Terintegrasi dengan Pabrik Biogas yang Memanfaatkan Limbah Cair Pabrik Bioethanol dan skripsi yang berjudul Sintesis CO₂ menjadi Dietil

Karbonat dengan Reaksi Katalis dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng dan Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T. Apabila ada kritik dan saran tentang penelitian ini, pembaca dapat menghubungi penulis via email: bungamegaputu@gmail.com

BIODATA PENULIS

Nama Lengkap : Athari Fadhilah
NRP : 2315106025
Tempat, tanggal lahir : Padang , 25 Desember 1994
Agama : Islam
Alamat rumah : Komp. Taman Citra Berlindo
Block D-14, Tabing, Padang
Alamat di Surabaya : Keputih 1 A Gang nur hasyim
no.34 Sukolilo, Surabaya
HP : 081374374033
Email : atharifadhilah87@gmail.com



Riwayat Pendidikan

	Nama Sekolah / Institut	Jurusan	Periode
Perguruan Tinggi	Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya	S1 Teknik Kimia	2015 – 2017
DIII	Akademi Teknologi Industri Padang	DIII Teknik Kimia	2012 - 2015
SMA	SMA N 1 Lembah Melintang Kab. Pasaman Barat	IPA	2009 – 2012
SMP	SMP N 1 Lembah Melintang Kab. Pasaman Barat	-	2006 – 2009
SD	SD PT. BPP Sei Aur	-	2000 - 2006

Pengalaman Organisasi dan Kerja Praktek :

- Kerja Praktek PT. Cahaya Fajar Kaltim, Embalut-Kalimantan Timur, 2017
- Kerja Praktek PT. Bakrie Pasaman Plantation, Pasaman Barat-Sumatera Barat, 2016

TANGGAPAN DAN REVISI TERHADAP PERTANYAAN TIM PENGUJI

Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA (Penguji I)

1. Reaksi yang terjadi pada fasa liquid atau gas?
Dari properties komponen pada tekanan 30 bar dan suhu 170 °C diketahui reaktan etanol, etilen oksida, butilen oksida berada pada fasa liquid. Namun untuk fasa CO₂ pada kondisi operasi yang ditetapkan, masih belum dapat dipastikan. Dari studi literatur, Leino, *et al.* (2011) mengatakan, etanol pada tekanan dibawah 9 MPa dan suhu 180 °C etanol berada pada fasa liquid. Sedangkan CO₂ kemungkinan ada pada titik superkritis, namun hal ini belum dapat dipastikan, mengingat dalam reaksi melibatkan banyak reaktan, bukan hanya CO₂ murni. Jika menganggap reaksi terjadi pada fasa gas, yield equilibrium DEC pada suhu 423 K dan tekanan 9MPa sekitar 14.2% terhadap etanol, yield akan lebih sedikit jika dibandingkan dengan reaksi jika dianggap pada fasa liquid, yaitu lebih dari 30% (Wang, *et al.*, 2016). Sehingga kemungkinan reaksi pembentukan DEC terjadi pada fasa liquid lebih besar dibandingkan dengan fasa gas.
2. Tabel 4.1 diperbaiki ΔH diganti ΔH_f
Tabel telah diperbaiki, dapat dilihat pada halaman 30.
3. Hasil analisa ditaruh di appendix
Hasil analisa kualitatif dapat dilihat pada appendix halaman 66.

4. Kenapa K sangat kecil? Apa penjelasannya?

Dari literatur diketahui, jika nilai konstanta kesetimbangan kimia memberikan petunjuk tentang jumlah relatif dari produk dan reaktan, apakah kesetimbangan cenderung ke arah reaktan atau produk. Apabila nilai K melebihi satu $K \gg 1$ maka kesetimbangan akan cenderung ke arah produk, sedangkan jika $K \ll 1$ sebaliknya kesetimbangan cenderung ke arah reaktan.

Pada perhitungan ini didapat K lebih kecil dari 1, ada 3 faktor yang dapat mengubah nilai konstanta kesetimbangan,

1) Konsentrasi reaktan

Jika ingin reaksi bergeser ke arah produk, maka perlu memberikan reaktan berlebih. Dalam hal ini etanol, CO_2 dan etilen oksida.

2) Suhu

Dari entalpi reaksi, diketahui reaksi merupakan eksotermis. Agar reaksi dapat bergeser ke arah produksi, seharusnya suhu reaksi perlu diturunkan dan dicari hingga didapatkan $K \gg 1$.

3) Tekanan atau volume pada sistem

Meningkatkan tekanan pada campuran setimbang akan menyebabkan reaksi bergeser ke sisi yang mengandung molekul gas sedikit. Sedangkan menurunkan tekanan pada campuran setimbang menyebabkan reaksi bergeser ke sisi yang mengandung molekul gas banyak.

Dari 3 faktor diatas, suhu dan reaktan bisa menjadi salah satu alasan kenapa K yang didapat kecil.

5. Cek konversi kesetimbangannya, apa bedanya dengan yield?

Perhitungan K dan konversi dapat dilihat pada appendix halaman 49. Perhitungan ini didasarkan pada buku *Introduction Chemical Engineering Thermodynamics 6th edition* halaman 467.

Dari buku Himmelblau, *David M, Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering* halaman 68, dijelaskan perbedaan antara konversi dan yield.

Konversi : fraksi dari feed atau material utama dalam feed tersebut, yang dikonversi menjadi produk.

$$\% \text{ conversion} = \frac{\text{mol (atau massa) dari feed yang bereaksi}}{\text{mol (atau massa) dari feed yang masuk awal}}$$

Yield : berat (massa) atau mol produk akhir yang dibagi dengan berat (massa) atau mol awal atau reaktan utama yang selama reaksi dimakan atau dikonsumsi. Jika reaktan terdapat lebih dari satu, reaktan untuk yield didasarkan pada komponen yang jelas nilainya.

$$\text{Yield} = \frac{\text{massa atau mol produk}}{\text{massa atau mol reaktan awal}}$$

6. Perhitungan mol ratio dari EO?

Perhitungan mol komponen etilen oksida

Dengan perbandingan mol etanol : etilen oksida, 10 : 1 maka mol etilen oksida yang dibutuhkan

Mol etanol : mol etilen oksida

$$10 : 1 = 0.2372 \text{ mol} : \text{mol etilen oksida}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol etilen oksida} &= \frac{1}{10} \times 0.2372 \text{ mol} \\ &= 0.02372 \text{ mol} \end{aligned}$$

Pipa etilen oksida pada water bath (1:10)

Fasa Liquid

Tube Type	Volume	Unit
1/8"	1.085595439	cm3
1/4"	0	cm3
Total Volume	1.085595439	cm3
Pressure	5	bar
Temperature	273.15	K
density of ethylene oxide	0.908303981	g/cm3
mass	0.986050659	g
BM campuran	44.046	g/mol
Mol campuran	0.022386838	mol
mol ethylene oxide	0.020148154	mol

Fasa Gas

Tube Type	Volume	Unit
1/8"	0	cm ³
1/4"	23.47677	cm ³
Total Volume	23.47677	cm ³
Pressure	5	bar
Temperature	303.15	K
density of ethylene oxide	0.009188	g/cm ³
mass	0.215698	g
BM campuran	44.046	g/mol
Mol campuran	0.004897	mol
mol ethylene oxide	0.004407	mol

mol total pada pipa Etilen Oksida = 0.0245 mol

Setiyo Gunawan, S.T., Ph.D (Penguji II)

1. Bahas tentang perbandingan dari massa dan mol antara hasil penelitian dan jurnal wang, *et al.* (2011).

Dapat dicek pada halaman 38.

4.5 Perbandingan Hasil Penelitian terhadap Literatur

Jumlah massa reaktan dan katalis yang digunakan pada penelitian dan literatur ini ditampilkan pada **Tabel 4.6** dan **4.7**.

Tabel 4.6 Perbandingan Massa Reaktan dan Katalis menggunakan Agen Pendehidrasi Ethylene Oxide (EO)

	Satuan	CO ₂	EO	Ethanol	Katalis (KI: EtONa)	Katalis (KI: Zeolit)
Penelitian	Massa (gr)	896.29	1	10.46	0.19	0.19
	Mol	897.37	1	10	0.11	0.05
Jurnal Wang, <i>et al</i> (2014)	Massa (gr)	468.39	1	15.7	0.1	-
	Mol	473.01	1	15.15	0.057	-

Tabel 4.7 Massa Reaktan dan Katalis menggunakan Agen Pendehidrasi Butylene Oxide (BO)

	Satuan	CO ₂	BO	Ethanol	Katalis (KI: EtONa)	Katalis (KI: Zeolit)
Penelitian	Massa (gr)	547.58	1	6.39	0.12	0.12
	Mol	897.37	1	10	0.11	0.05

Pada **Tabel 4.6** menampilkan hasil penelitian yang telah dilakukan dengan perbandingan massa dan mol antara CO₂ : EO : Etanol : *Catalyst* (KI:EtONa) menggunakan agen pendehidrasi *ethylene oxide* diperoleh yield DEC terbesar yaitu 4,82% dengan waktu operasi selama 5 jam. Sedangkan pada Jurnal Wang, *et al.* (2014) dengan perbandingan massa dan mol antara CO₂ : EO : Etanol : *Catalyst* (KI:EtONa) diperoleh yield DEC sebesar 30,8 % selama 3 jam. Dari perbandingan tersebut dapat disimpulkan bahwa dengan jumlah CO₂ dan Etanol yang berlebih dapat meningkatkan produk DEC. Sedangkan pada **Tabel 4.7** memperlihatkan massa antara reaktan dan katalis menggunakan agen pendehidrasi *butylene oxide*.

Annas Wiguno, S.T., M.T (Penguji III)

1. Kesimpulan diperbaiki.

Kesimpulan menjadi (atau cek pada halaman 39):

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian sintesis CO₂ menjadi dietil karbonat (DEC) dengan reaksi katalis yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut.

5. Dari semua variabel penelitian yang telah dilakukan dengan agen pendehidrasi *butylene oxide*, menggunakan katalis KI:Zeolit menghasilkan yield yang lebih besar daripada penggunaan katalis KI:EtONa.
6. Dengan penggunaan agen pendehidrasi *ethylene oxide*, penggunaan katalis KI:EtONa menghasilkan yield yang lebih baik dari pada penggunaan katalis KI:Zeolit.
7. Penggunaan *butylene oxide* menghasilkan yield lebih tinggi dari pada penggunaan *ethylene oxide*.

8. Waktu reaksi 5 jam menghasilkan yield yang lebih tinggi dibandingkan yield dengan waktu reaksi 1, 2, 3, dan 4 jam

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya sintesis CO₂ menjadi dietil karbonat (DEC) dengan reaksi katalis yaitu dengan penggunaan CO₂ dan *ethanol* yang berlebih akan menghasilkan yield DEC yang besar, sesuai dengan jurnal Wang, *et al.* (2014). Selain itu waktu reaksi juga perlu dilakukan lebih lama, diatas 5 jam. Karena yield masih terus meningkat hingga waktu reaksi 5 jam, yield belum mengalami stagnan atau hasil belum sampai pada titik equilibriumnya. Selain itu, perlu modifikasi alat untuk beberapa titik karena adanya kemungkinan etilen oksida trap dibeberapa titik.

2. Molekular sieve diganti zeolite. Dan perbandingan yang digunakan untuk katalis. Molecular sieve telah diganti zeolite, dapat dilihat pada halaman 29. Untuk perbandingan KI-EtONa menggunakan perbandingan massa 1:3 atau 0.05 gram:0.15 gram.