

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Jika ada pertumbuhan di negara ini, Indonesia dapat berkembang di semua bidang yang merupakan kawasan industri, pertumbuhan industri, khususnya industri petrokimia. Diharapkan dapat memenuhi kebutuhan warga dan meningkatkan perkembangan ekonomi warga. Salah satunya adalah produk petrokimia yang terkenal di Indonesia atau belahan dunia lain karena detergennya. Detergen adalah salah satu surfaktan yang paling umum digunakan. Deterjen yang sangat banyak digunakan di rumah tangga atau industri. Asam sulfat paling banyak digunakan dalam proses produksi deterjen sebagai alkilbenzena sulfonat linier (LABS).

Linear Alkylbenzenesulfonate (LABS) digunakan atau digunakan oleh produsen untuk mengambil alih cabang alkilbenzena (BAB) yang dianggap Lebih ramah lingkungan dan mudah terurai oleh mikroorganisme (biodegradability). Alkylbenzene sulfonat linier cair (LABS) termasuk surfaktan anionik. Rumus molekulnya adalah $C_{12}H_{25}C_6H_5(C_{18}H_{30})$. Deterjen dapat diproduksi di industri di mana linear alkylbenzene sulfonate (LABS) adalah surfaktan yang umum digunakan.

Dalam hal ini perlu didirikan pabrik Linear Alkyl Benzene Sulfonate (LABS) di Indonesia dengan mempertimbangkan hal-hal sebagai berikut:

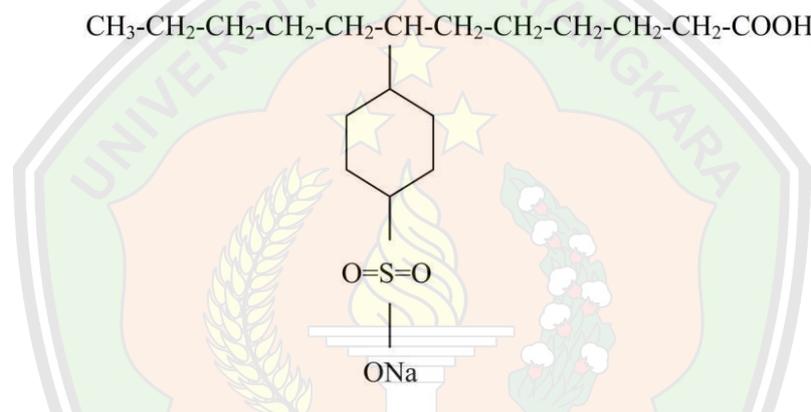
1. Memenuhi kebutuhan dalam negeri dan mengurangi ketergantungan impor untuk menghemat devisa.
2. Pembangunan pabrik ini harus menciptakan lapangan kerja dan meningkatkan biaya hidup penduduk.
3. Pembangunan pabrik Linear Alkyl Benzene Sulfonate (LABS) menggunakan produk dasar LABS untuk mendorong pertumbuhan tanaman lain sehingga dapat ditanam kembali dengan teknik yang lebih besar.

Alkylbenzene yang dibeli dari PT KAO Indonesia di Karawang digunakan sebagai bahan baku. Berdasarkan laporan ini, pabrik linear alkilbenzena sulfonat dengan kapasitas 40.000 ton/tahun direncanakan akan dibangun di wilayah Karawang provinsi Jawa Barat. Dengan berdirinya pabrik alkilbenzena sulfonat diharapkan mampu memenuhi kebutuhan pasar dalam negeri juga.

1.2 Tinjauan Pustaka

1.2.1 Linear Alkil Benzen Sulfonat

Linear alkil benzena sulfonat adalah deterjen yang larut dalam air yang mengandung lebih dari 80.000 isomer C10-C18 dalam rantai alkil (Peters and Timmerhaus, 1980).



Gambar 1.2.1 Ikatan Rantai Alkil

Reaktor aliran tangki berpengaduk memiliki proses sulfonasi endotermik. Reaksi sulfonasi ini sangat cepat, mengubah 96° dalam waktu kurang dari 1 menit dan memiliki respon termal ($\Delta H = 636,017 \text{ kJ/mol}$) [Austin, 198].

Kemurnian produk dikendalikan dengan mengencerkan asam sulfonat dari sisa asam sulfat, menghasilkan produk dengan kandungan sulfat rendah °C [Kircher, Miler & Geiser, 195, Peters & Timmerhaus, 1980]. Netralisasi hasil sulfonasi bersifat endotermis dan panas reaksi 6-8 kali lebih besar dari panas reaksi sulfonasi [Austin, 198].

1.2.2 Kegunaan Linear Alkil Benzen Sulfonat

Deterjen ialah salah satu hasil produk teknologi yang strategis yang telah jadi bagian dalam kehidupan tiap hari pada warga modern mulai rumah tangga hingga

industri. Deterjen awal kali timbul serta mulai diperkenalkan ke warga dekat tahun 1960- an dengan memakai bahan kimia pengaktif permukaan(surfaktan) Alkyl Benzene Sulfonate(ABS) selaku penghasil busa(Morrow& Piwoni, 1993). Sehabis dicoba riset lebih lanjut dikenal kalau ABS mempunyai dampak destruktif(kurang baik) terhadap area ialah susah dijabarkan oleh mikroorganisme. Oleh sebab itu, bahan aktif pada detergen ditukar dengan bahan aktif yang mempunyai watak lebih ramah area ialah Linear Alkil benzen Sulfonat (LAS).

1.2.3 Tinjauan Termodinamika

Tinjauan secara Termodinamika digunakan untuk mengetahui sifat reaksi tersebut, membutuhkan panas (endotermis) atau melepaskan panas (eksotermis), dan juga untuk mengetahui apakah reaksi dapat berlangsung, dan arah reaksi apakah reaksi tersebut berjalan searah (*irreversible*) atau berbalik (*reversible*). Untuk memutuskan sifat reaksi berjalan eksotermis atau endotermis dengan menggunakan panas pembentukan standar (ΔH_f°) pada tekanan 1 atm dan suhu 298,15 K dari reaktan dan produk.

Konsep tinjauan termodinamika dari reaksi pembuatan linear alkil benzen sulfonat ditinjau dari reaksi utamanya, yaitu :



1. Menentukan nilai $\Delta H_r^\circ_{298}$

Untuk mengetahui reaksi berlangsung secara eksotermis atau endotermis, dapat dihitung dari persamaan :

$$\Delta H_r^\circ = H_f^\circ(p) - H_f^\circ(r)$$

Tabel 1.2.3 Nilai ΔH_f°

| Komponen | ΔH_f° (kJ/mol) | Sumber |
|---|-----------------------------|---------------------|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ (Dodesilbenzene) | -179 | Carl L.Yaws, 1999 |
| $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Oleum) | -1272,4 | Holleman A.F., 1995 |

| | | |
|---|----------|-------------------|
| C ₁₈ H ₃₀ O ₃ S (Alkil Benzen) | -4,993 | Perry's, 1984 |
| H ₂ SO ₄ (Asam Sulfat) | -810,399 | Carl L.Yaws, 1999 |

Untuk mengetahui reaksi berlangsung secara eksotermis atau endotermis, dapat dihitung dengan persamaannya :

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{r298}^{\circ} &= \Delta H_{f}^{\circ} \text{ produk} - \Delta H_{f}^{\circ} \text{ reaktan} \\
 &= (\Delta H_{f}^{\circ} \text{ C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{3}\text{S}) + (\Delta H_{f}^{\circ} \text{ H}_{2}\text{SO}_{4}) \rightarrow (\Delta H_{f}^{\circ} \text{ C}_{18}\text{H}_{30}) + (\Delta H_{f}^{\circ} \text{ H}_{2}\text{S}_{2}\text{O}_{7}) \\
 &= 636,017 \text{ kJ/mol} \\
 &= 152,011 \text{ kKal/mol.}
 \end{aligned}$$

Harga ΔH_{r}° bernilai positif menunjukkan bahwa reaksi pembentukan Alkil Benzena bersifat endoterm, yaitu reaksi yang terjadi menjadi turun dan menjadi lebih dingin karena adanya perpindahan panas. Hal itu karena endoterm ini sifatnya menyerap energi yang menyebabkan energi sistem bertambah, tetapi lingkungan berkurang. Dapat diambil kesimpulan bahwa entalpi pembentukannya mempunyai harga positif yang berarti reaksi bersifat endotermis (Memerlukan panas).

2. Menentukan nilai ΔG°_{298}

Energi Bebas Gibbs (ΔG) digunakan untuk menentukan apakah reaksi pembentukan berlangsung apa secara spontan, tidak spontan, atau berada dalam kesetimbangan. Jika nilai ΔG° adalah maka reaksi dapat berjalan secara langsung, jika bernilai positif maka reaksi tidak dapat berjalan secara langsung, sedangkan jika ΔG° adalah nol maka reaksi bersifat spontan.

Tabel 1.2.3 Nilai ΔG°

| Komponen | ΔG° (kJ/mol) | Sumber |
|--|-----------------------------|------------------------|
| C ₁₈ H ₃₀ (Dodesilbenzene) | 211,7 | Carl L.Yaws, 1999 |
| H ₂ S ₂ O ₇ (Oleum) | 101,7 | You Kyoung Chung, 2017 |
| C ₁₈ H ₃₀ O ₃ S (Alkil Bnzen) | -133,26 | Perry's, 1984 |
| H ₂ SO ₄ (Asam Sulfat) | -690,003 | Carl L.Yaws, 1999 |

Untuk mencari ΔG° menggunakan data energi gibbs standar, sehingga ΔG° dari reaksi tersebut adalah :



Menentukan ΔG° standar $25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$

$$\begin{aligned}
 \Delta G^\circ_{298} &= \Delta G^\circ_{\text{produk}} - \Delta G^\circ_{\text{reaktan}} \\
 &= (\Delta H_f^\circ \text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}) + (\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow (\Delta H_f^\circ \text{C}_{18}\text{H}_{30}) + (\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7) \\
 &= -1136,663 \text{ kJ/mol} \\
 &= -271,66 \text{ kKal/mol.}
 \end{aligned}$$

ΔG operasi $55^\circ\text{C} = 328^\circ\text{K}$

$$\begin{aligned}
 \Delta G^\circ_{328} &= -R.T.\ln K_{328} \\
 &= -314,3742 \text{ kKal/mol.}
 \end{aligned}$$

Dari perhitungan diatas nilai ΔG° hasilnya negatif maka reaksi tersebut berjalan secara spontan. Untuk mengetahui apakah reaksinya *irreversible* atau *reversible* (harga K) dapat dihitung dengan persamaan konstanta kesetimbangan berikut :

Pada keadaan setimbang $\Delta G = 0$, maka :

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K$$

dan

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Dimana :

ΔG° = Energi gibbs pada keadaan standar ($T = 298^\circ\text{K}$, $P = 1 \text{ atm}$), J/mol

ΔH_r° = Panas reaksi (J/mol)

K = Konstanta kesetimbangan

T = Suhu standar = 298°K

R = Tetapan gas ideal = $1,987 \text{ kKal/kmol.K}$

(S.K Dogra & S.Dogra, 1990)

Dari persamaan diatas dapat dihitung konstanta kesetimbangan pada Referensi = 298°K adalah sebagai berikut :

$K_{298} \rightarrow K_{\text{suhu standar}}$

$$\begin{aligned} K_{298} &= \exp \left[-\frac{\Delta G_{298}}{RT} \right] \\ &= e^{0,4587} \\ &= 1,5820 \end{aligned}$$

Reaksi dijalankan pada temperatur 55°C, sehingga harga konstanta kesetimbangan K pada temperatur 55°C (328°K) dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut.

$K_{328} \rightarrow K_{\text{operasi}}$

$$\frac{K_{\text{operasi}}}{K_{298}} = \exp \frac{-\Delta H_{r298}}{R} \left[\frac{1}{T_{\text{operasi}}} - \frac{1}{T_{298}} \right]$$

$$\frac{K_{\text{operasi}}}{1,5820} = e^{(0,02371)}$$

$$\frac{K_{\text{operasi}}}{1,5820} = 1,0239$$

$$K_{\text{operasi (328)}} = 1,619$$

$K > 1$

Dari perhitungan diatas harga $K > 1$ sehingga produk tidak dapat kembali menjadi reaktan atau diasumsikan bahwa reaksi bersifat *irreversible* (searah), karena arah pergeseran reaksi dapat menggambarakan kesetimbangan reaksinya. Pergeseran kesetimbangan reaksi kimia salah satunya di pengaruhi oleh suhu reaksi, jika terjadi perubahan suhu reaksi pada reaksi eksoterm, kesetimbangan reaksi kimia berubah kearah reaksi endoterm (kearah kiri), sehingga produk yang terbentuk berkurang. Kesetimbangan kimia terjadi jika laju reaksi di sebelah kanan sama dengan laju reaksi di sebelah kiri.

1.2.4 Tinjauan Kinetika

Tinjauan secara kinetika digunakan untuk mengetahui sifat reaksi tersebut. Untuk menentukan sifat reaksi Linear Alkil benzen Sulfonat dari Dodesilbenzen dan Oleum 20% ditentukan menggunakan persamaan Arrhenius :

Mencari konstanta kecepatan reaksi dengan mengetahui data :

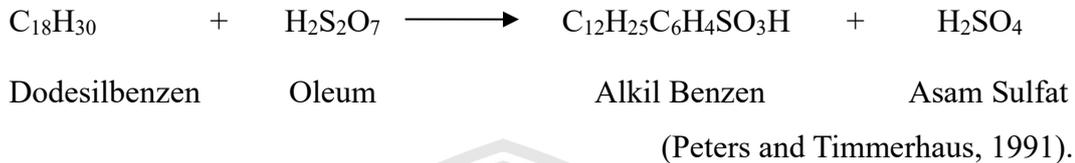
$$A = 2,2172 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{kmol.s} \text{ (Jamal M. Amous, 2016)}$$

$$E_a = 5207 \text{ kKal/kmol} \text{ (Jamal M. Amous, 2016)}$$

$$R = 8,314 \text{ kKal/kmol} \text{ (Jamal M. Amous, 2016)}$$

$$T = 328^\circ\text{K} \text{ (Suhu Operasi)}$$

Reaksi :



Persamaan Arrhenius :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Keterangan :

k = konstanta kecepatan reaksi ($\text{m}^3/\text{kmol.s}$)

A = faktor tumbukan ($\text{cm}^3/\text{kmol.s}$)

E_a = energi aktivasi (kKal/mol)

T = suhu reaktor (K)

R = tetapan gas ($1,9870 \text{ kKal/kmol.K}$)

$$k = 2,2172 \times 10^3 \exp\left(-\frac{5207}{RT}\right)$$

$$= 315,311 \text{ (L/mol)}$$

$$-r_{\text{DB}} = k \times C_{\text{SO}_3}^{1,59} \times C_{\text{DB}}^{0,74} \dots\dots\dots \text{(orde 2)}$$

Berdasarkan jurnal Jamal M. Amous bila reaksi berjalan sebagai orde 2.

1.2.5 Seleksi Proses

Pemilihan proses dimaksudkan untuk menentukan proses yang digunakan dalam fasilitas produksi. Ini tercermin dalam keuntungan yang dapat dicapai dalam hal ekonomi dan proses. Produksi alkilbenzena sulfonat linier dengan proses

sulfonasi adalah reaksi kimia di mana gugus fungsional asam sulfonat (-SO₃H) terikat pada molekul atau ion.

Ada tiga metode sulfonasi, terdiri :

1. Reaksi Sulfonasi dengan H₂SO₄
2. Reaksi Sulfonasi dengan gas SO₃
3. Reaksi sulfonasi dengan Oleum.

1. Reaksi Sulfonasi dengan H₂SO₄

Proses sulfonasi menggunakan limbah H₂SO₄ adalah metode pertama yang dicoba. Proses ini dapat dijalankan secara batch atau terus menerus. Proses ini dilakukan pada tekanan 1 atm dan suhu 0-51°C, tergantung kualitas warna produk yang diinginkan Alkylbenzene sulfonate bereaksi langsung dengan H₂SO₄ 100% pada linear alkil benzen dengan perbandingan 1.6:1.8 (Kirk and Othmer, 1998).

Reaksi yang menggunakan sulfonasi terdapat :

- Reaksi Sulfonasi



- Reaksi Netralisasi



Selain itu, produk sulfonasi direaksikan dengan NaOH 20-50% (Peters and Timmerhaus, 1991) dan produk akhir adalah sulfonat alkil benzena linier. Karena H₂SO₄ tidak banyak digunakan karena menghasilkan air, produk yang dihasilkan berupa larutan cair dan busa. Selanjutnya, adanya kelebihan air menggeser reaksi ke kiri sehingga memperlambat laju reaksi (Kadirun, 2010).

2. Reaksi dengan Gas SO₃

Produksi alkilbenzena sulfonat linier dengan gas SO₃ terdiri dari empat langkah: pengeringan udara, produksi gas SO₂, konversi gas SO₂ menjadi gas SO₃, dan sulfonasi. Tujuan dari pengeringan udara adalah untuk menghilangkan

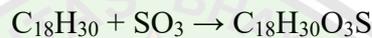
kelembaban dari udara. Ketika ada kelembaban yang cukup di udara, reaksi antara H₂O dan SO₃ dapat mendorong pembentukan asam sulfat berasap, menurunkan kualitas warna sulfonat alkilbenzena linier. Gas SO₃ diproduksi dengan mereaksikan udara kering dengan belerang cair dan mengubah gas SO₂ menjadi gas SO₃ melalui katalis V₂O₃.

Terdiri reaksi yang menggunakan Gas SO₃ :

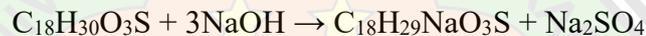
- Reaksi antara SO₂ dan O₂



- Reaksi Sulfonasi



- Reaksi Netralisasi



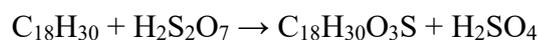
Reaksi sulfonasi dapat dilakukan dalam reaktor gelembung dengan suhu reaksi 50 °C dan tekanan 1,5 atm (Kirk and Othmer, 1998). Reaksi samping yang tidak diinginkan dapat terjadi dengan sangat mudah, biaya proses sulfonasi dengan gas SO₃ biasanya lebih mahal, dan warna produk yang dihasilkan juga lebih hitam (Kadirun, 2010).

3. Reaksi dengan Oleum

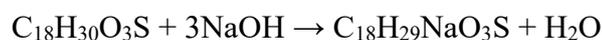
Pada proses sulfonasi dengan Oleum, reaksi berlangsung dalam reaktor alir tangki berpengaduk (RATB) dengan suhu reaksi 38-60 °C dan tekanan 1 atm. Digunakan 20% oleum, dengan rasio molar alkilbenzena terhadap 20% oleum sebesar 1:1,25 (Peters and Timmerhaus, 1991).

Terdiri reaksi yang menggunakan Oleum, yaitu :

- Reaksi Sulfonasi



- Reaksi Netralisasi



Keunggulan dari proses tersebut adalah mudah dalam penanganannya, biaya produksi relatif lebih murah dibandingkan dengan proses lainnya, warna produk yang diperoleh lebih terang, dan produk sampingan H_2SO_4 yang dihasilkan masih dapat dijual (Kirk and Othmer, 1983).

Tabel Perbandingan Seleksi Proses (Kirk and Othmer, 1983 ; Kadirun, 2010).

Dari ketiga penjelasan proses sulfonasi di atas, maka dipilihlah proses ketiga yaitu proses sulfonasi dengan menggunakan oleum. Alasan pemilihan proses ini adalah :

1. Pembuatan produk samping berupa H_2SO_4 yang dapat dijual di pasaran.
2. Senyawa hidrokarbon yang dapat disulfonasi sampai dengan 96%.
3. Kondisi pembedahan terjadi pada suhu dan tekanan atmosfer yang rendah, sehingga penanganannya mudah dan konsumsi energinya minimal paling sedikit.

