

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 deterjennya. Deterjen 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 alkil benzena sulfonat linier (LABS).

Linear Alkil benzena sulfonat (LABS) digunakan oleh produsen untuk mengambil alih cabang Branch alkil benzena (BAB) yang dianggap Lebih ramah lingkungan dan mudah terurai oleh mikroorganisme (biodegradability).

Alkil benzena 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 alkil benzena sulfonat (LABS) adalah surfaktan yang umum digunakan.

Dalam hal ini perlu didirikan pabrik Linear Alkil Benzena Sulfonat (LABS) di Indonesia dengan mempertimbangkan hal-hal sebagai berikut:

Memenuhi kebutuhan dalam negeri dan mengurangi ketergantungan impor untuk menghemat devisa, pembangunan pabrik ini harus menciptakan lapangan kerja dan meningkatkan biaya hidup penduduk, pembangunan pabrik Linear Alkil Benzena Sulfonat (LABS) menggunakan produk dasar LABS untuk mendorong pertumbuhan tanaman lain sehingga dapat ditanam kembali dengan teknik yang lebih besar.

Alkil benzena yang dibeli dari PT KAO Indonesia di Karawang digunakan sebagai bahan baku. Berdasarkan laporan ini, pabrik linear alkil benzena sulfonat dengan kapasitas 40.000 ton/tahun direncanakan akan dibangun di wilayah

Karawang provinsi Jawa Barat. Dengan berdirinya pabrik linear alkil benzena sulfonat diharapkan mampu memenuhi kebutuhan pasar dalam negeri juga.

1.2 Tinjauan Pustaka

1.2.1 Linear Alkil Benzen Sulfonat

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



Gambar 1.2.1 Ikatan Rantai Alkil

Dalam Reaktor Alir Tangki Berpengaduk sulfonasi secara endotermis. Reaksi sulfonasi ini mengkonversi 96% dalam waktu kurang dari 1 menit, dan panas reaksi ($\Delta H = 636,017 \text{ kJ/mol}$) [Austin, 1984].

Kemurnian produk dengan mengencerkan asam sulfonat dari sisa asam sulfat menghasilkan produk dengan kadar sulfat rendah, Asam sulfonat keluaran dinetralkan dengan larutan NaOH pada suhu 50-55°C [Kircher, Miler and Geiser, 1954, Peters and Timmerhaus, 1980]. Netralisasi hasil sulfonasi bersifat endotermis dengan panas reaksi dan panas reaksi sulfonasi [Austin, 1984].

1.2.2 Kegunaan Linear Alkil Benzen Sulfonat

Deterjen merupakan salah satu produk yang sering menjadi bagian kehidupan sehari-hari mulai rumah tangga hingga industri. Deterjen muncul diperkenalkan tahun 1960-an dengan bahan kimia pengaktif permukaan (surfaktan) Alkyl Benzene Sulfonate (ABS) sebagai penghasil busa (Morrow & Piwoni, 1993). Setelah riset

diketahui bahwa ABS punya dampak buruk tak terurai oleh mikroorganisme. Sebab itu, deterjen ditukar dengan bahan aktif yang punya ramah lingkungan dengan 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 menentukan 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 ΔH_r°

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
$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$ (Alkil Benzen)	-4,993	Perry's, 1984
H_2SO_4 (Asam Sulfat)	-810,399	Carl L.Yaws, 1999

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

$$\begin{aligned}\Delta H_r^{\circ 298} &= \Delta H_f^{\circ} \text{produk} - \Delta H_f^{\circ} \text{reaktan} \\ &= (\Delta H_f^{\circ} \text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}) + (\Delta H_f^{\circ} \text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow (\Delta H_f^{\circ} \text{C}_{18}\text{H}_{30}) + (\Delta H_f^{\circ} \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7) \\ &= 636,017 \text{ kJ/mol} \\ &= 152,011 \text{ kKcal/mol.}\end{aligned}$$

Harga ΔH_r° bernilai positif menunjukan 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).

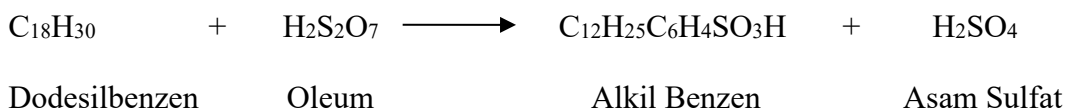
2. Menentukan nilai $\Delta G^{\circ 298}$

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_f°

Komponen	ΔG_f° (kJ/mol)	Sumber
$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ (Dodesilbenzene)	211,7	Carl L.Yaws, 1999
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Oleum)	101,7	You Kyoung Chung, 2017
$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$ (Alkil Bnzen)	-133,26	Perry's, 1984
H_2SO_4 (Asam Sulfat)	-690,003	Carl L.Yaws, 1999

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



(Peters and Timmerhaus, 1991).

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 Treferensi = 298°K adalah sebagai berikut :

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

$$K_{298} = \exp \left[-\frac{\Delta G_{298}}{RT} \right]$$

$$= e^{0,4587}$$

$$= 1,5820$$

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

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

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

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

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

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

$$K > 1$$

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 menggambarkan kesetimbangan reaksinya. Pergeseran kesetimbangan reaksi kimia salah satunya di pengaruhi oleh suhu reaksi, jika dalam suatu reaksi eksotermis dilakukan perubahan suhu reaksi, maka kesetimbangan reaksi kimia akan bergeser ke arah reaksi endotermis (ke arah kiri), sehingga produk yang terbentuk menjadi berkurang. Kesetimbangan kimia terjadi apabila kecepatan reaksi ke kanan sama dengan kecepatan reaksi ke 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 :

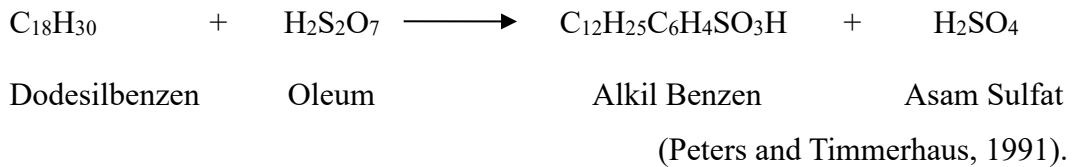
$$A = 2,2172 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{kmol.s} \text{ (Jamal M. Amous, 2016)}$$

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

R = 8,314 kKal/kmol (Jamal M. Amous, 2016)

T = 328°K (Suhu Operasi)

Reaksi :



Persamaan Arrhenius :

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

Keterangan :

k = konstanta kecepatan reaksi (m³/kmol.s)

A = faktor tumbukan (cm³/kmol.s)

E_a = energi aktivasi (kKal/mol)

T = suhu reaktor (K)

R = tetapan gas (1,9870 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 ialah penentuan dalam pembangunan pabrik. Ini terlihat dari keuntungan dalam ekonomi atau proses. Pembuatan yang mengikat gugus fungsi asam sulfonat (-SO₃H) pada molekul atau ion, Sulfonasi ini ada tiga cara, yaitu :

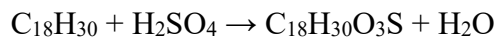
1. Reaksi Sulfonasi dengan H₂SO₄
2. Reaksi Sulfonasi dengan gas SO₃

3. Reaksi sulfonasi dengan Oleum.

1. Reaksi dengan H₂SO₄

Proses sulfonasi dengan bantuan H₂SO₄ berjalan batch ataupun kontinyu. Proses bersuhu 0–51°C dan tekanan 1 atm, tergantung kualitas yang diinginkan. Proses tanpa katalis bereaksi langsung dengan H₂SO₄ 100% perbandingan H₂SO₄ dan Alkil Benzen 1,6 : 1,8 (Kirk and Othmer, 1998).

Reaksi Sulfonasi



Reaksi Netralisasi

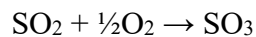


Hasil selanjutnya direaksikan NaOH (Peters and Timmerhaus, 1991) dan menghasilkan Linear Alkil Benzen Sulfonat. Reaksi dengan H₂SO₄ menghasilkan air sehingga menghasilkan larutan encer berbuih. Lalu air menjadi reaksi bergeser ke kiri dan memperlambat laju reaksi (Kadirun, 2010).

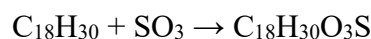
2. Reaksi dengan Gas SO₃

Proses Linear Alkil Benzen sulfonat dengan gas SO₃ terdapat empat langkah, proses pengeringan udara, produksi gas SO₂, konversi gas SO₂ menjadi gas SO₃ dan proses sulfonasi. Proses pengeringan udara mengurangi kandungan air di udara. Jika ada kandungan air Oleum terbentuk dari reaksi H₂O dengan SO₃ dan menurunkan kualitas produk. Gas SO₃ dihasilkan dari udara kering yang bereaksi dengan sulfur cair dari gas SO₂ menjadi gas SO₃ dibantu katalis V₂O₃.

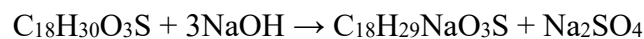
Reaksi antara SO₂ dan O₂



Reaksi Sulfonasi



Reaksi Netralisasi

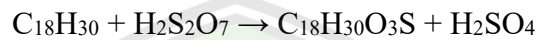


Reaksi sulfonasi berlangsung pada reaktor gelembung dengan suhu 50°C bertekanan 1,5 atm (Kirk and Othmer, 1998). Dengan dan warna produk lebih gelap ini mempermudah reaksi samping yang tak terduga (Kadirun, 2010).

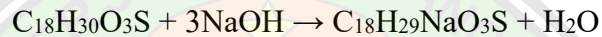
3. Reaksi dengan Oleum

Proses sulfonasi dengan Oleum ini berlangsung pada reaktor alir tangki berpengaduk dengan suhu 38-60°C bertekanan 1 atm, dengan Oleum perbandingan Alkil Benzen dan Oleum adalah 1 : 1,25 (Peters and Timmerhaus, 1991).

Reaksi Sulfonasi



Reaksi Netralisasi



Proses ini memiliki warna produk terang dan menghasilkan produk samping H₂SO₄ yang jika mau dapat dijual di pasaran (Kirk and Othmer, 1983).

Dari bermacam proses sulfonasi, maka dipilih proses dengan Oleum. Karenanya :

1. Terdapat produk samping H₂SO₄ yang kalau mau bisa dijual dipasaran.
2. Hidrokarbon yang tersulfonasi mencapai 96%.
3. Kondisi berlangsung di suhu rendah dan tekanan atmosfer.