

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan industri di Negara Indonesia saat ini terus mengalami peningkatan. Hal ini disebabkan karena tingkat kebutuhan akan produk yang tinggi, serta ketersediaan bahan baku yang cukup banyak dihasilkan di Indonesia. Peningkatan secara kualitatif maupun kuantitatif juga terjadi dalam industri kimia, industri kimia ini banyak mempunyai keterkaitan dengan pengembangan industri lainnya dan berbagai kegiatan ekonomi, baik industri kimia yang menghasilkan suatu produk jadi maupun yang menghasilkan produk antara. Salah satu industri yang menghasilkan produk antara yaitu industri Asam Benzoat.

Asam Benzoat merupakan salah satu jenis bahan pengawet yang cukup banyak dipakai di Indonesia khususnya pada industri makanan dan minuman. Dari tahun ketahun kebutuhan akan asam benzoat semakin meningkat, untuk memenuhi kebutuhan tersebut hingga saat ini Indonesia masih terus mengimpor asam benzoat dari berbagai negara karena pabrik asam benzoat belum ada di Indonesia. (del Olmo, Calzada, and Nuñez 2017)

Asam benzoat dengan rumus molekul C_6H_5COOH merupakan salah satu industri kimia yang mempunyai kegunaan yang penting dan peluang yang bagus di masa mendatang. Bahan kimia ini mempunyai manfaat yang sangat luas dan banyak dipakai dalam berbagai industri, antara lain:

- 1) Sebagai bahan baku pada industri obat-obatan jenis tertentu.
- 2) Sebagai bahan pengawet pada industri makanan dan minuman.
- 3) Sebagai bahan adiktif pada industri kosmetik.

(Kirk & Othmer, 1978)

Asam benzoat umumnya diproduksi dari toluen yang direaksikan dengan oksigen pada kondisi dan operasi tertentu. Toluene sebagai bahan baku pembuatan asam benzoat dapat diperoleh dengan cukup mudah, karena bahan tersebut diproduksi di Indonesia.

Ketersediaan dan harga bahan baku merupakan salah satu factor utama dalam penentuan lokasi dari suatu perusahaan/pabrik. Ditinjau dari faktor ini, maka pabrik hendaknya didirikan dekat dengan sumber bahan baku, yaitu meliputi:

- Letak sumber bahan baku
- Kualitas bahan baku yang ada serta apakah kualitas ini sesuai dengan persyaratan yang dibutuhkan
- Kapasitas sumber bahan baku dan berapa lama sumber bahan baku dapat diandalkan pengadaannya

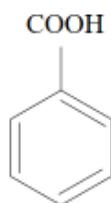
Bahan baku yang digunakan adalah toluene yang dibeli dari PT Trans Pasific Petrochemical Indotama yang berlokasi di Tuban. PT TPPI memiliki kapasitas produksi toluene sebesar 300.000 ton/tahun. Berdasarkan tinjauan tersebut maka lokasi pabrik asam benzoat dengan kapasitas 60.000 ton/tahun direncanakan akan didirikan di daerah Tuban, Propinsi Jawa Timur. Dengan didirikannya pabrik asam benzoat ini diharapkan mampu memenuhi kebutuhan pasar dalam negeri.

1.2 Tinjauan Pustaka

1.2.1 Asam Benzoat

Asam benzoat (C_6H_5COOH) adalah padatan kristal berwarna putih dan merupakan asam karboksilat aromatik yang paling sederhana. Nama asam ini berasal dari gum benzoin (getah kemenyan), yang dahulu merupakan satu satunya sumber asam benzoat. Asam lemah ini beserta garam turunannya digunakan sebagai pengawet makanan. Asam benzoat adalah prekursor yang penting dalam sintesis banyak bahan-bahan kimia lainnya.

Asam benzoat merupakan zat pengawet yang sering dipergunakan dalam saos dan sambal. Asam benzoat disebut juga senyawa antimikroba karena tujuan penggunaan zat pengawet ini dalam kedua makanan tersebut untuk mencegah pertumbuhan khamir dan bakteri terutama untuk makanan yang telah dibuka dari kemasannya. Struktur asam benzoat seperti pada gambar 1.1 berikut ini



Gambar 1.1 Struktur Asam Benzoat (Wikipedia, 2010)

Jumlah maksimum asam benzoat yang boleh digunakan adalah 1000 ppm atau 1 gram per kg bahan (permenkes No 722/Menkes/per/1X/1988). Pembatasan penggunaan asam benzoat ini bertujuan agar tidak terjadi kera cunan pada tubuh manusia. Konsumsi yang berlebihan dari asam benzoat dalam suatu bahan makanan tidak dianjurkan karena jumlah zat pengawet yang masuk ke dalam tubuh akan bertambah dengan semakin banyak dan seringnya mengkonsumsi. Lebih-lebih lagi jika dibarengi dengan konsumsi makanan awetan lain yang mengandung asam benzoat. Asam benzoat mempunyai ADI 5 mg per kg berat badan (hanssen, 1989 dalam Warta Konsumen, 1997)

1.2.2 Kegunaan Asam Benzoat

Asam benzoat ditemukan pada abad ke-16. Pada saat itu asam benzoate dikeringkan dengan distilasi dan pertama kali dijelaskan oleh Nostradamus dan Alexius Pedemontanus. Justus Von Liebig dan Friedrich Wohler mengidentifikasi asam benzoat pada tahun 1832. Asam benzoat diperoleh pada tahun 1961 dengan oksidasi toluena dan hidrolisis asam benzoat. Pada tahun 1972, 155 juta asam benzoat diproduksi. Karena asam benzoat banyak digunakan dalam:

1. Industri kimia digunakan sebagai bahan untuk pembuatan beberapa unsur kimia seperti natrium benzoat, benzoil klorida, dan alat-alat pembuatan plastik.
2. Industri farmasi digunakan sebagai pewarna
3. Industri makanan sebagai pengawet

Dan dengan berdirinya industri industri yang membutuhkan asam maka perlu adanya industri yang memproduksi asam benzoat. (Kasus Donald B, 1961)

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 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 Asam Benzoat ditinjau dari reaksi utamanya, yaitu :



- a) Menentukan nilai ΔH°_{f298}
Untuk mengetahui reaksi berlangsung secara eksotermis atau endotermis, dapat dihitung dengan persamaan :

$$\Delta H_r^\circ = H^\circ_{f(p)} - H^\circ_{f(r)}$$

Table 1.1 Nilai ΔH°_{f298} Reaksi Asam Benzoat

Komponen		ΔH°_f (Kj/mol)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	(toluene)	12,40
O_2	(Oksigen)	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	(Asam Benzoat)	-385,20
H_2O	(Air)	-285,83

(Yaws Appendix 2012)

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{r_{298}} &= \Sigma(n. \Delta H^{\circ}_f \text{ Produk}) - \Sigma(n. \Delta H^{\circ}_f \text{ Reaktan}) \\ \Delta H^{\circ}_{r_{298}} &= [1(\Delta H^{\circ}_f \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOH}) + 1(\Delta H^{\circ}_f \text{ H}_2\text{O})] - \\ &\quad [1(\Delta H^{\circ}_f \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) + 3/2((\Delta H^{\circ}_f \text{ O}_2))] \\ \Delta H^{\circ}_{r_{298}} &= [1(-385,20) + 1(-285,83) - [1(12,40) + 3/2(0)]] \\ \Delta H^{\circ}_{r_{298}} &= -683,43 \text{ KJ/mol} = -163,34 \text{ kkal/mol}\end{aligned}$$

Harga $\Delta H^{\circ}_{r_{298}}$ bernilai negative menunjukan bahwa reaksi pembentukan Asam Benzoat bersifat eksotermis, yaitu reaksi yang terjadi mengeluarkan panas atau menghasilkan panas, sehingga untuk menjaga agar reaksi tetap berlangsung pada kondisi proses perlu di tambahkan pendingin.

b) Menentukan nilai ΔG°_R

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

Tabel 1.2 Nilai ΔG°_f Reaksi Asam Benzoat

Komponen	ΔG°_f (kj/mol)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	113,6
O_2	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	-245,3
H_2O	-228,572

(Yaws Appendix 2012)

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= \Delta G^{\circ} \text{ Produk} - \Delta G^{\circ} \text{ Reaktan} \\ \Delta G^{\circ} &= [1(\Delta G^{\circ} \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOH}) + 1(\Delta G^{\circ} \text{ H}_2\text{O})] - [1(\Delta G^{\circ} \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) + 3/2(\Delta G^{\circ} \text{ O}_2)] \\ \Delta G^{\circ} &= [1(-245,3) + 1(-228,60)] - [1(113,630) + 3/2(0)] \\ \Delta G^{\circ} &= -587,502 \text{ kj/mol} = -140,41 \text{ Kkal/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta G^\circ(473) &= -R \cdot T \ln K_{473} \\
 &= -1,987 \times 473 \times \ln 1,144631 \\
 &= -126,9572 \text{ Kkal/mol}
 \end{aligned}$$

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 :

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

Atau

$$K = \exp -\Delta G/RT$$

Dimana :

ΔG° = Energi bebas Gibbs standar, (Kkal/mol)

R = Tetapan gas ideal, (1,987 Kkal/mol. K)

T = Temperatur, K

K = Konstanta Kesetimbangan

(S.K Dogra & S. Dogra 1990)

Dari persamaan diatas dapat dihitung konstanta kesetimbangan pada Treferensi = 298 K adalah sebagai berikut

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

$$K_{298} = \exp \left[-\frac{-140,4163}{1,987 \times 298} \right]$$

$$K_{298} = 1,267617.$$

Reaksi dijalankan pada temperatur 200 °C, sehingga harga konstanta kesetimbangan K pada temperatur 200°C (473 K) dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut.

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

$$\frac{K_{operasi}}{1,267617.} = \exp -\frac{-163,34}{1,987} \left[\frac{1}{473} - \frac{1}{298} \right]$$

$$\frac{K_{operasi}}{1,267617} = \exp - 0,102056$$

$$K_{operasi} = 1,144631 \quad K > 1$$

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 reaksi nya. Pergeseran kesetimbangan reaksi kimia salah satunya dipengaruhi oleh suhu reaksi, Jika dalam suatu reaksi eksotermis dilakukan perubahan suhu reaksi, maka kesetimbangan reaksi kimia akan bergeser ke arah reaksi endotermik (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

Menghitung harga konstanta kecepatan reaksi (k) :

Reaksi yang terjadi adalah :

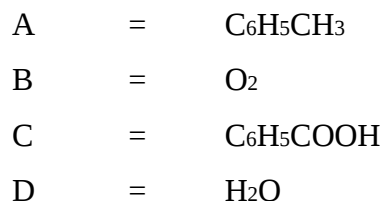


(M. K. Faith, W. L 1975)

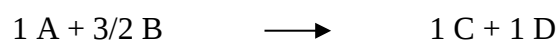
Apabila diganti dengan simbol :



Dengan :



Maka reaksi kinetika dapat ditulis :



Sehingga persamaan kecepatan reaksi dicari dengan teori tumbukan sebagai berikut:

$$-r_a = k [Ca][Cb]^{3/2}$$

Reaksi berjalan pada kondisi operasi fase cair-gas dengan suhu 200°C, tekanan 3 atm, dengan konversi 98%, bersifat non adiabatic, dan isothermal. Reaksi ini merupakan reaksi orde 2.

$$\text{Faktor tumbukan (A)} : \left[\frac{r_a + r_b}{2} \right]^2 \left[8 \pi R T \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{Smith, J.M., 1981})$$

$$\text{Energi Aktivasi (Ea)} : \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln 2 \quad (\text{Missen, R.W., 1999})$$

$$\begin{aligned} \text{Konstanta kecepatan reaksi (k)} : \quad k &= A \cdot e^{-E_a/RT} \\ \ln k &= \ln A - \frac{E_a}{RT} \\ \ln k &= \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \end{aligned}$$

Keterangan:

(-ra)	=	Kecepatan reaksi
k	=	Konstanta kecepatan reaksi (m ³ /kmol.s)
Ca	=	Konsentrasi Toluen (kg/m ³)
Cb	=	Konsentrasi Oksigen (kg/m ³)
A	=	faktor tumbukan (cm ³ /kmol.s)
E	=	Energi aktivasi (kJ/kmol)
R	=	Tetapan gas (1.9870 kJ/kmol.K)
T	=	Suhu reaktor (K)
ra	=	Diameter molekul toluen (cm)
rb	=	Diameter molekul oksigen (cm)
MA	=	Berat molekul toluen (kg/kmol)
MB	=	Berat molekul oksigen (kg/kmol)

- Faktor tumbukan (A)

$$A = \left[\frac{5,791 \times 10^{-8} + 3,467 \times 10^{-8}}{2} \right]^{\wedge 2} \left[8 \cdot 1,9870 \cdot 473 \left(\frac{92 + 32}{92 \cdot 32} \right) \right]^{\wedge 1/2}$$

$$= 6,75703\text{E-}14 \quad \text{cm}^3/\text{molekul.s} \times 6,023\text{E}+23 \quad \text{molekul/mol}$$

$$= 40697570666 \quad \text{cm}^3/\text{mol}$$

$$= 4,07\text{E}+07 \quad \text{cm}^3/\text{kmol}$$

- Energi Aktivasi (Ea)

$$E_a = 15400,02601 \quad \text{kKal/kmol}$$

- Konstanta kecepatan reaksi (k)

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}}$$

$$= 4,07\text{E}+07 \times 7,65284\text{E-}08$$

$$= 3,1145 \quad \text{cm}^3/\text{kmol.s}$$

$$= 0,0112 \quad \text{m}^3/\text{kmol.jam}$$

- Laju reaksi (-ra)

$$C_a = \frac{64,8048 \quad \text{kmol/jam}}{18,7666 \quad \text{m}^3/\text{jam}} = 3,4532 \quad \text{kmol/m}^3$$

$$C_b = \frac{97,2072 \quad \text{kmol/jam}}{18,7666 \quad \text{m}^3/\text{jam}} = 5,1798 \quad \text{kmol/m}^3$$

$$-ra = k [C_a][C_b]^{3/2}$$

$$= 2,6904 \quad \text{kmol/jam.m}^3$$

$$= 0,0007473 \quad \text{mol.s.liter}$$

- Waktu tinggal (t)

$$\text{Waktu tinggal (t)} = \frac{C_{a0} - x_A}{-ra} \quad \text{kmol/m}^3$$

$$\quad \quad \quad \text{kmol/jam.m}^3$$

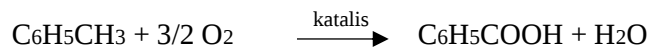
$$= 0,919254 \quad \text{jam}$$

$$= 55,15523 \quad \text{menit}$$

1.2.5 Seleksi Proses

1. Pembentukan asam benzoat dengan Oksidasi Toluena

Oksidasi fase cair yang kontinyu dari toluena dengan adanya katalis kobalt menghasilkan asam benzoat, Agar reaksi yang terjadi dapat didistribusikan dengan sempurna, maka dilakukan pengadukan. Reaksi yang terjadi:



Reaksi yang terjadi di dalam reaktor dikondisikan pada suhu 150 - 200 °C dan pada tekanan 5 - 50 atm dengan penambahan katalis kobalt. campuran reaksi tersebut di alirkan ke kolom distilasi, toluena yang tidak bereaksi dikembalikan lagi ke dalam reaktor, sedangkan hasil produk bawah kolom distilasi dialirkan ke tangki pencampur dengan menambahkan air terlebih dahulu untuk melarutkan asam benzoat, lapisan yang kaya akan asam benzoat didinginkan untuk mendapatkan endapan Kristal asam benzoat. Endapan tersebut kemudian dikeringkan kembali untuk memperoleh kristal asam benzoat dengan kemurnian tinggi. (Heilig 1994)

2. Pembentukan asam benzoat dengan dekarboksilasi phthalat anhidrat

Dalam proses ini phthalat anhidrid mengalami decarboxylasi, setelah direaksikan dengan steam dalam suatu batch kettle tertutup yang dilengkapi dengan pengaduk.

Reaksi yang terjadi:



Agar reaksi tersebut berjalan sempurna, maka ditambahkan katalis. Katalis yg digunakan seng oksida (ZnO). Mula-mula mencampur phthalic anhydride dan katalis dalam reaktor dengan suhu 150-200°C, kemudian steam dimasukkan ke dalam reaktor. Reaksi ini berlangsung sampai campuran mengandung kurang dari 5% phthalic acid. diperlukan kondensor untuk mengembalikan air, asam phthalat dan

asam benzoat yang terbentuk. Gas yang keluar dari condensor sebagian besar terdiri dari CO₂ dan sisanya adalah uap air dan asam benzoat. kemudian asam benzoat dimurnikan dengan cara sublimasi.(Courtney 1927)

3. Pembentukan asam benzoat dengan hidrolisis benzotriklorida

Toluene diklorinasi pada suhu 100 - 150 °C, sampai berat jenis larutan tersebut mencapai harga 1,375 – 1,385 pada suhu 20°C, untuk menghasilkan benzotrichloride.

Reaksi yang terjadi :



Benzotrichloride didestilasi dan kemudian dialirkan ke reactor hidrolizer untuk direaksikan dengan uap air dengan dikondisikan sampai suhu 115 °C dengan katalis ZnCl₂, untuk menghasilkan asam benzoat dan asam klorida. selanjutnya dipurifikasi dengan metode kristalisasi untuk mendapatkan asam benzoate murni. (George 1925)

Dari tiga macam proses pembuatan Asam Benzoat, dapat dilakukan perbandingan sebagai berikut:

Tabel 1.3 Seleksi Proses

Parameter	Proses Oksidasi Toluen	Proses Dekarboksilasi Pthalat Anhidrat	Proses Hidrolisis Benzotriklorida
Bahan Baku	- Toluen - Udara	- Pthalat Anhidrat - H₂O	- Toluen - Cl₂, - Benzotriklorida - H₂O
Suhu	150°C - 200°C	150°C - 200°C	100°C - 150°C
Tekanan	3 atm	1 atm	1 atm

Konversi	98%	65%	-
Yield	98,5%	85%	90%
Katalis	Kobalt Asetat	ZnO	ZnCl ₂
Hasil Samping	H ₂ O	CO ₂	HCl

Dari perbandingan ketiga proses diatas maka dipilih proses Oksidasi Toluen karena :

1. Konversi reaksi yang tinggi dan Yield yang dihasilkan besar
2. Bahan baku yang digunakan lebih murah dan tidak berbahaya
3. Dari analisa perhitungan analisa ekonomi awal profit yang dihasilkan cukup tinggi dibanding dengan metode yang lain
4. Proses Oksidasi Toluen lebih sederhana dibandingkan dengan proses dekarboksilat pthalat anhidrat serta klorinasi toluen.