



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Natural Gas

Gas alam sering juga disebut sebagai gas bumi atau gas rawa, yakni bahan bakar fosil berbentuk gas yang terutama terdiri dari metana ( $\text{CH}_4$ ). Ia dapat ditemukan di ladang minyak, ladang gas bumi dan juga tambang batu bara. Ketika gas yang kaya dengan metana diproduksi melalui pembusukan oleh bakteri anaerobik dari bahan-bahan organik selain dari fosil, maka ia disebut biogas. Sumber biogas dapat ditemukan di rawa-rawa, tempat pembuangan akhir sampah, serta penampungan kotoran manusia dan hewan.

Komponen utama dalam gas alam adalah metana ( $\text{CH}_4$ ), yang merupakan molekul hidrokarbon rantai terpendek dan teringan. Gas alam juga mengandung molekul-molekul hidrokarbon yang lebih berat seperti etana ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propana ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) dan butana ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), selain juga gas-gas yang mengandung sulfur (belerang). Gas alam juga merupakan sumber utama untuk sumber gas helium.

Campuran organosulfur dan hidrogen sulfida adalah kontaminan (pengotor) utama dari gas yang harus dipisahkan. Gas dengan jumlah pengotor sulfur yang signifikan dinamakan sour gas dan sering disebut juga sebagai "acid gas (gas asam)". Gas alam yang telah diproses dan akan dijual bersifat tidak berasa dan tidak berbau. Akan tetapi, sebelum gas tersebut didistribusikan ke pengguna akhir, biasanya gas tersebut diberi bau dengan menambahkan thiol, agar dapat terdeteksi bila terjadi kebocoran gas. Gas alam yang telah diproses itu sendiri sebenarnya tidak berbahaya, akan tetapi gas alam tanpa proses dapat menyebabkan tercekiknya pernapasan karena ia dapat mengurangi kandungan oksigen di udara pada level yang dapat membahayakan.

Gas alam dapat berbahaya karena sifatnya yang sangat mudah terbakar dan menimbulkan ledakan. Metode penyimpanan gas alam dilakukan dengan "Natural Gas Underground Storage", yakni suatu ruangan raksasa di bawah tanah yang lazim disebut



sebagai "salt dome" yakni kubah-kubah di bawah tanah yang terjadi dari reservoir sumber-sumber gas alam yang telah depleted. Hal ini sangat tepat untuk negeri 4 musim. Pada musim panas saat pemakaian gas untuk pemanas jauh berkurang (low demand), gas alam diinjeksikan melalui kompresor-kompresor gas kedalam kubah di dalam tanah tersebut. Pada musim dingin, dimana terjadi kebutuhan yang sangat signifikan, gas alam yang disimpan di dalam kubah bawah tanah dikeluarkan untuk disalurkan kepada konsumen yang membutuhkan. Bagi perusahaan (operator) penyedia gas alam, cara ini sangat membantu untuk menjaga stabilitas operasional pasokan gas alam melalui jaringan pipa gas alam.

Pada dasarnya sistem transportasi gas alam meliputi :

- Transportasi melalui pipa salur.
- Transportasi dalam bentuk Liquefied Natural Gas (LNG) dengan kapal tanker LNG untuk pengangkutan jarak jauh.
- Transportasi dalam bentuk Compressed Natural Gas (CNG), baik di daratan dengan road tanker maupun dengan kapal tanker CNG di laut, untuk jarak dekat dan menengah (antar pulau).

(Sumber: [https://id.wikipedia.org/wiki/Gas\\_alam](https://id.wikipedia.org/wiki/Gas_alam))

## 2.2 Syn Gas

Syngas atau gas sintesis adalah campuran gas bakar yang terutama terdiri dari hidrogen, karbon monoksida, dan sangat sering beberapa karbon dioksida. Nama tersebut berasal dari penggunaannya sebagai zat antara dalam pembuatan gas alam sintetis (SNG) dan untuk memproduksi amonia atau metanol. Syngas biasanya merupakan produk gasifikasi dan aplikasi utamanya adalah pembangkit listrik. Syngas mudah terbakar dan sering digunakan sebagai bahan bakar mesin pembakaran dalam. Ini memiliki kurang dari setengah kepadatan energi gas alam.



Syngas dapat diproduksi dari banyak sumber, termasuk gas alam, batubara, biomassa, atau hampir semua bahan umpan hidrokarbon, melalui reaksi dengan uap (steam reforming), karbon dioksida (dry reforming) atau oksigen (oksidasi parsial). Syngas adalah sumber daya intermediate yang penting untuk produksi hidrogen, amonia, metanol, dan bahan bakar hidrokarbon sintetis. Metode produksi meliputi steam reforming gas alam atau hidrokarbon cair untuk menghasilkan hidrogen, gasifikasi batubara, biomassa, dan di beberapa jenis fasilitas gasifikasi limbah-ke-energi.

Komposisi kimiawi syngas bervariasi berdasarkan bahan baku dan prosesnya. Syngas yang dihasilkan oleh gasifikasi batubara umumnya adalah campuran 30 sampai 60% karbon monoksida, hidrogen 25 sampai 30%, 5 sampai 15% karbon dioksida, dan 0 sampai 5% metana. Ini juga mengandung jumlah gas lainnya yang lebih sedikit.

(Sumber: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ethane>)

### **2.3. Proses OXO**

Proses Oxo merupakan reaksi antara karbon monoksida dan hidrogen dengan jenis olefin. Proses oxo dijalankan pada tekanan yang sangat tinggi sehingga membutuhkan biaya yang besar. Pada mulanya reaksi hidroformilasi propylene dengan syngas menggunakan katalis kobalt.

(Sumber : <https://www.scribd.com/document/169118273/Proses-Oxo>)

Pembuatan n-butyraldehida telah lama dilakukan melalui reaksi hidroformilasi dengan bahan baku propylene, karbon monoksida serta hidrogen. Reaksi hidroformilasi ini kemudian disebut Proses Oxo. Proses Oxo merupakan reaksi antara karbon monoksida dan hidrogen dengan jenis olefin. Proses oxo dijalankan pada tekanan yang sangat tinggi sehingga membutuhkan biaya yang besar. Pada mulanya reaksi hidroformilasi propylene dengan *syngas* menggunakan katalis kobalt. Sayangnya, penggunaan katalis kobalt hanya memberikan rasio perolehan antara n-butyraldehida dengan iso-butyraldehida sebesar 2:1 sampai 4:1.

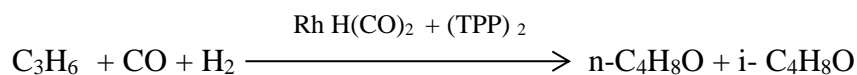


Seiring dengan kemajuan teknologi, dikembangkan lah proses *LPO* dengan menggunakan katalis rhodium yang memberikan perolehan *normal isomer* yang lebih berharga lebih banyak, yakni 8:1 sampai 12:1. Selain itu, kondisi operasi yang diperlukan lebih rendah, dan memberikan efisiensi energi yang lebih tinggi dibanding penggunaan katalis kobalt (Othmer,1991).

Proses pembuatan n-butyraldehida dengan proses *Oxo* dibedakan menjadi dua, yakni:

1) Proses Oxo dengan katalis Cobalt.

Reaksi berlangsung dalam fase cair pada suhu 130-160 °C dan tekanan 100 - 200 atm. Propilena, hidrogen dan karbon monoksida dikontakan dalam reaktor yang berisi katalis berupa kobalt hidrokarbonil  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ . Perbandingan n-butyraldehida dan i-butyraldehida yang dihasilkan adalah 2:1 sampai 4:1. Reaksi yang terjadi menurut Othmer, 1991, adalah:



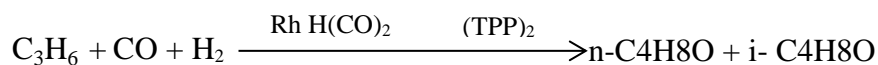
Salah satu kekurangan dari proses hydroformilasi dengan menggunakan katalis kobalt hidrokarbonil adalah ketergantungannya terhadap tekanan operasi yang sangat tinggi (200 atm). Hal ini bertujuan untuk menjaga kualitas kobalt pada bentuk yang stabil. Kekurangan yang lain adalah selektivitas dari katalis kobalt yang rendah sehingga sulit untuk memperoleh rasio n-butyraldehida dan iso-butyraldehida yang relatif tinggi.



## 2) Proses *Low Pressure Oxo* dengan katalis Rhodium.

Reaksi berlangsung dalam fase gas pada suhu 80-120 °C dan tekanan 7-30 atm. Propilena, hidrogen dan karbon monoksida dengan perbandingan mol 1:1:1 dialirkan ke dalam reaktor, yang telah diisi dengan katalis rhodium (Rh) yang dilarutkan pada ligan cair berupa *triphenylposphine* (US.Patent no.4,108,905, tahun 1978). Menurut Peterson dkk dalam US.Patent no.2008/0027248A1 tahun 2008, penggunaan ligan cair bertujuan untuk menjaga stabilitas rhodium sehingga mencegah terjadinya kehilangan katalis. Perbandingan n-butyraldehida dan i-butyraldehida yang dihasilkan adalah 8:1 sampai 12:1 (Othmer, 1991).

Reaksi yang terjadi menurut Othmer, 1991, adalah:



Pada U.S. Patent nomor 5, 410, 091 tahun 1995 oleh Nall dkk, menyatakan bahwa penggunaan katalis rhodium pada reaksi oxo memberikan produk yang didominasi oleh aldehida atau alkohol. Charles dkk cenderung memilih menggunakan katalis *triphenyl-rhodium-carbonyl complex* pada suhu antara 80-150 °C. Pada contoh yang dicantumkan dalam patent tersebut, disebutkan bahwa penggunaan katalis rhodium pada kondisi operasi tersebut dapat dihasilkan rasio n-butyraldehida banding i-butyraldehida yang lebih besar dibanding dengan penggunaan katalis kobalt.

### **2.4. Normal Butanol**

n-Butanol atau n-butil alkohol atau juga normal butanol adalah alkohol primer dengan struktur 4-karbon, dan memiliki rumus kimia C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH. Isomernya antara lain iso-butanol, 2-butanol, dan ters-butanol. Butanol adalah salah satu dari kelompok "alkohol fusel", yang memiliki lebih dari dua atom karbon dan mudah larut dalam air.



Berikut data tabel sifat daripada Normal Butanol:

**Tabel 2.1.** Sifat bahan Normal Butanol

<b>Rumus kimia</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O</b>
<b>Massa molar</b>	74.12 g mol <sup>-1</sup>
<b>Penampilan</b>	Tak berwarna, cairan kental
<b>Densitas</b>	0,81 g cm <sup>-3</sup>
<b>Titik lebur</b>	-89,8 °C
<b>Titik didih</b>	117,7 °C
<b>Kelarutan dalam air</b>	73 g L <sup>-1</sup> pada suhu 25 °C
<b>Kelarutan</b>	sangat mudah larut dalam aseton bercampur dengan etanol, etil eter
<b>Tekanan uap</b>	6 mmHg (20 °C)
<b>Viskositas</b>	2,573 mPa·s (at 25 °C)

#### 2.4.1. Produksi NBA

n-Butanol diproduksi secara industri dari bahan baku petrokimia propilena. Propilena diberi perlakuan hidroformilasi menjadi butiraldehida (proses oxo) dengan keberadaan katalis homogen berbasis rhodium, mirip dengan katalis Wilkinson. Butiraldehida kemudian diberi perlakuan hidrogenasi untuk menghasilkan n-butanol.

n-Butanol merupakan produk antara pada produksi butil akrilat, butil asetat, dibutil ftalat, dibutil sebakat, dan butil ester lainnya, butil eter seperti etilen glikol monobutil eter,



di- dan trietilen glikol monobutil eter, dan butil eter asetat terkait. Penggunaan industrial lainnya mencakup fabrikasi farmasi, polimer, plastik piroksilin, ester herbisida, printing dan butil xantat. Ini juga digunakan sebagai diluen atau pereaksi dalam pembuatan urea-formaldehida dan melamin-resin formaldehida.

#### **2.4.2. Aplikasi NBA**

n-Butanol digunakan sebagai bahan aktif dalam parfum dan sebagai pelarut untuk ekstraksi minyak atsiri. n-Butanol juga digunakan sebagai pengekstrak pada industri antibiotika, hormon, vitamin, pelarut untuk cat, pelapis, resin alami, getah, resin sintetis, pewarna, alkaloid, dan camphor. Aplikasi minor lainnya antara lain sebagai zat pengembang dalam tekstil, komponen hidrolis dalam minyak rem, formulasi pembersih, penghilang lemak pelumas, sebagai komponen zat pengapung batuan, dan sistem perlakuan kayu.

n-Butanol telah diusulkan sebagai pengganti untuk minyak solar dan bensin. Senyawa ini diproduksi dalam jumlah kecil dari hampir seluruh fermentasi (lihat minyak fusel), tetapi spesies *Clostridium* memproduksi lebih banyak rendemen butanol, dan penelitian terkini sedang menjajagi untuk meningkatkan rendemen biobutanol dari biomassa.

Produksi atau, dalam beberapa kasus, penggunaan senyawa berikut berdampak pada eksposur n-butanol: kulit buatan, butil ester, semen karet, pewarna, perisa atau pewarna buah, lak atau pernis, industri film, film fotografi, jas hujan, parfum, plastik piroksilin, rayon, kaca mata pengaman dan pakaian tahan air.



### 2.4.3. Sifat Fisik NBA

Cairan n-butanol, sebagaimana layaknya pelarut organik, sangat mengiritasi terhadap mata; sentuhan berulang dengan kulit dapat juga menyebabkan iritasi. Senyawa ini diyakini memiliki pengaruh generik "defatting". Tidak ada sensitisasi kulit yang teramati. Iritasi jalur pernapasan hanya terjadi pada konsentrasi yang sangat tinggi (>2.400 ppm).

Dengan titik sambar (en: flash point) 35°C, n-butanol memiliki bahaya kebakaran moderat: sedikit lebih mudah terbakar daripada kerosin atau minyak disel, tetapi lebih susah terbakar daripada kebanyakan pelarut organik lainnya. Efek depresannya pada sistem saraf pusat (sama dengan intoksikasi etanol) merupakan bahaya potensial ketika bekerja dengan n-butanol dalam ruangan tertutup, meski ambang batas bau (0,2 – 30 ppm) jauh di bawah konsentrasi yang dapat mempengaruhi saraf.

### 2.4.4. Sifat Kimia NBA

n-Butanol bertoksisitas rendah terhadap lingkungan perairan. Senyawa ini cepat terbiodegradasi dalam air, meskipun sekitar 83% bagian di udara di mana didegradasi oleh radikal hidroksil memiliki waktu paruh 1,2 – 2,3 hari. Memiliki potensial rendah mengalami bioakumulasi. Bahaya potensial pembuangan limbah n-butanol ke perairan adalah peningkatan kebutuhan oksigen kimia (en: chemical oxygen demand, COD) karena terkait dengan biodegradasinya.

(Sumber: <https://id.wikipedia.org/wiki/N-Butanol>)

## 2.5. Iso Butanol

Iso-butanol (IUPAC nomenklatur: 2-methylpropan-1-ol) adalah senyawa organik dengan formula  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ . Cairan tak berwarna dan mudah terbakar ini dengan bau khas terutama digunakan sebagai pelarut. Isomernya, butanol lainnya, termasuk n-butanol, 2-butanol, dan ters-butanol, yang kesemuanya penting dalam industri.





Isobutanol dihasilkan oleh karbonilasi propilena. Dua metode dipraktekkan di industri, hydroformylation lebih umum dan menghasilkan campuran iso-butyraldehydes, yang dihidrogenasi menjadi alkohol dan kemudian dipisahkan. Reaksi karbonilasi juga dilakukan.

### **2.5.1 Aplikasi IBA**

Iso-butanol dapat digunakan sebagai pengganti biofuel untuk bensin dalam infrastruktur perminyakan saat ini. Iso-butanol belum dimasukkan ke dalam penggunaan arus utama sebagai biofuel dan akan berfungsi sebagai pengganti etanol. Etanol adalah biofuel generasi pertama, dan digunakan terutama sebagai bahan bakar bensin dalam infrastruktur perminyakan. Iso-butanol adalah biofuel generasi kedua dengan beberapa kualitas yang mengatasi masalah yang disajikan oleh etanol.

Sifat isobutanol menjadikannya biofuel yang menarik: kepadatan energi yang relative tinggi, 98% dari bensin. Tidak mudah menyerap air dari udara, mencegah korosi mesin dan jaringan pipa. Dapat dicampur dengan proporsi apapun dengan bensin, yang berarti bahan bakar dapat jatuh ke infrastruktur perminyakan yang ada sebagai pengganti bahan bakar atau aditif utama. Dapat diproduksi dari bahan tanaman yang tidak terhubung dengan persediaan makanan, mencegah hubungan harga bahan bakar atau harga pangan. Isobutanol adalah salah satu toksik yang paling toksik dari butanol dengan LD 50 2460 mg/g (tikus, oral). Pada bulan Maret 2009, pemerintah Kanada mengumumkan larangan penggunaan iso-butanol dalam kosmetik.

(Sumber: <https://en.wikipedia.org/wiki/Isobutanol>)

### **2.6. 2-Ethyl Hexanol**



2-Ethylhexanol (disingkat 2-EH) adalah alkohol kiral delapan karbon bercabang. Ini adalah cairan tak berwarna yang tidak larut dalam air namun mudah larut dalam pelarut organik. Ini diproduksi dalam skala besar untuk digunakan dalam berbagai aplikasi seperti pelarut, aroma, wewangian dan terutama sebagai prekursor untuk produksi bahan kimia lain seperti emolien dan plasticizer.

Berikut ini sifat daripada 2-Ethil Hexanol:

**Tabel 2.2.** Sifat bahan 2-Ethyl Hexanol

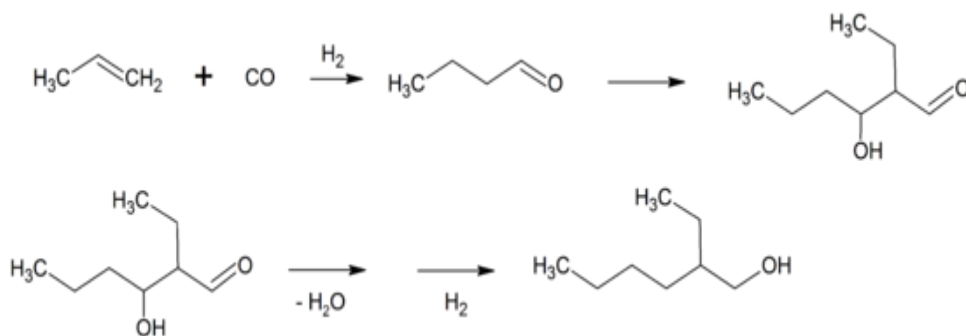
<b>Formula kimia</b>	<b>C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O</b>
<b>Masa molar</b>	130,23 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Penampilan</b>	Cairan tak berwarna
<b>Massa jenis</b>	833 mg mL <sup>-1</sup>
<b>Titik lebur</b>	-76 °C (-105 °F; 197 °K)
<b>Titik didih</b>	180 sampai 186 °C; 356 sampai 367 °F; 453 sampai 459 °K

Percabangan dalam 2-etilheksanol menghambat kristalisasi akibat gangguan pengepakan; ini menghasilkan titik beku yang sangat rendah. Ester dari 2-etilheksanol juga dilakukan dan oleh karena itu menemukan aplikasi sebagai bahan baku dalam produksi peliat dan pelumas, dimana kehadirannya membantu mengurangi viskositas dan titik beku yang lebih rendah.

Hampir semua 2-etilheksanol yang diproduksi digunakan sebagai prekursor untuk sintesis biskuit ester (2-ethylhexyl) phthalateplasticizer. Karena itu adalah alkohol berlemak, esternya cenderung memiliki sifat emolien. Sebagai contoh, octocrylenetabir surya mengandung ester 2-etilheksil untuk tujuan ini.

Hal ini juga umum digunakan sebagai pelarut volatilitas rendah. 2-Ethylhexanol juga dapat digunakan sebagai booster oktan saat direaksikan dengan asam nitrat .

2-Ethylhexanol diproduksi secara industri dengan kondensasi aldol n-butyraldehyde, diikuti dengan hidrogenasi dari hidroksialdehida yang dihasilkan. Sekitar 2.500.000 ton disiapkan dengan cara ini setiap tahun.



**Gambar 2.1.** Struktur reaksi pembentukan 2-Ethylhexanol

N-butyraldehyde dibuat dengan hidroformilasi propilena, baik di pabrik mandiri atau sebagai langkah pertama dalam fasilitas terpadu. Sebagian besar fasilitas membuat n-butanol dan iso-butanol selain 2-etilheksanol. Proses keseluruhan sangat mirip dengan reaksi Guerbet, yang dengannya juga bisa diproduksi.

Paparan udara 2-etilheksanol ke manusia dalam studi kasus yang melibatkan konsentrasi antara 80 dan 470  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  termasuk iritasi tenggorokan, batuk, mata sakit, sakit kepala dan penglihatan kabur. Senyawa organik volatil lainnya juga terdeteksi di udara, namun 2-etilheksanol memiliki konsentrasi tertinggi. Studi lain yang melibatkan beberapa orang yang terpapar pada 2-ethylhexanol melaporkan sakit kepala, pusing, kelelahan dan gangguan saluran cerna, namun konsentrasi 2-etilheksanol dalam kasus ini tidak diketahui.

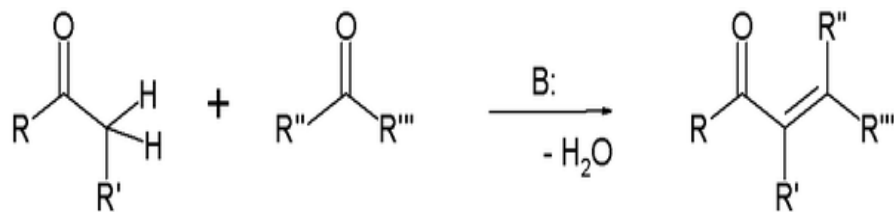
Meskipun isooktanol (dan awalan isooctyl yang diturunkan) umumnya digunakan di industri untuk merujuk pada 2-etilheksanol dan turunannya, konvensi penamaan

IUPAC menyatakan bahwa nama ini diterapkan dengan benar pada isomer oktanol lainnya.

(Sumber: <https://en.wikipedia.org/wiki/2-Ethylhexanol>)

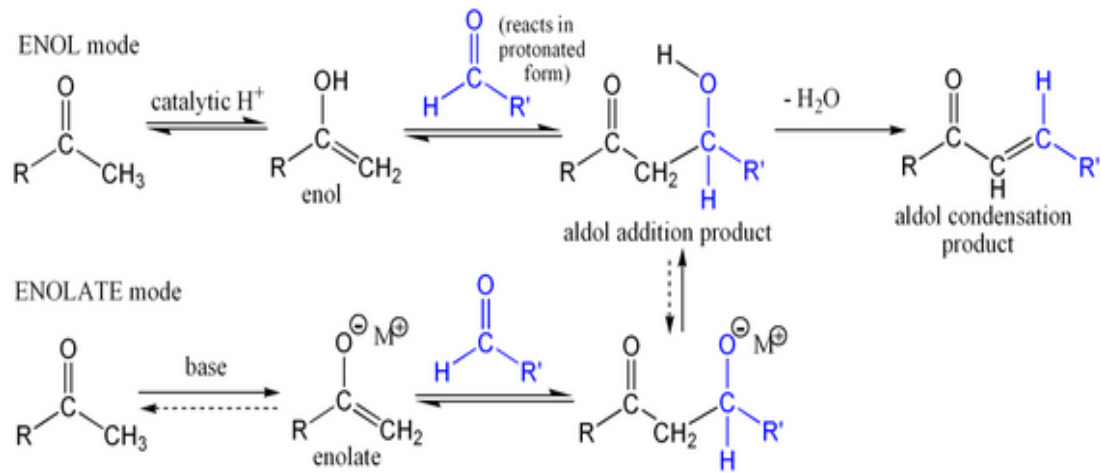
### 2.6.1. Kondensasi Aldol

Kondensasi aldol adalah sebuah reaksi organik antara ion enolat dengan senyawa karbonil, membentuk  $\beta$ -hidroksialdehida atau  $\beta$ -hidroksiketon dan diikuti dengan dehidrasi, menghasilkan sebuah enon terkonjugasi.



**Gambar 2.2.** Struktur reaksi kondensasi aldol sederhana

Kondensasi aldol sangatlah penting dalam sintesis organik karena menghasilkan ikatan karbon-karbon dengan baik. Kondensasi aldol umumnya didiskusikan pada pelajaran kimia organik tingkat universitas. Ia melibatkan adisi nukleofilik sebuah enolat keton ke sebuah aldehida, membentuk  $\beta$ -hidroksi keton, atau sebuah "aldol" (aldehid+alkohol), unit struktural yang dijumpai pada molekul alami dan farmasi.



**Gambar 2.3.** Struktur reaksi kondensasi aldol enol mode dan enolate mode.

Nama kondensasi aldol juga umumnya digunakan untuk merujuk reaksi aldol itu sendiri yang dikatalisasi oleh aldolase (terutama dalam biokimia). Namun reaksi aldol sebenarnya bukanlah sebuah reaksi kondensasi karena ia tidak melibatkan pelepasan molekul yang kecil.

Reaksi antara keton dengan aldehida (kondensasi aldol silang) atau antara dua aldehida juga dinamakan Kondensasi Claisen-Schmidt. Nama reaksi ini berasal dari Rainer Ludwig Claisen dan J. G. Schmidt yang secara terpisah mempublikasi topik ini pada tahun 1880 dan 1881.

(Sumber: [https://id.wikipedia.org/wiki/Kondensasi\\_aldol](https://id.wikipedia.org/wiki/Kondensasi_aldol))