



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik *Sodium Dodecylbenzene Sulfonate* dari *Dodecylbenzene* dan *Sulfuric Acid* dengan Proses Sulfonasi dan Netralisasi Kapasitas 60.000 Ton/Tahun”

BAB II

SELEKSI DAN URAIAN PROSES

II.1 Macam Proses

Pada pembuatan sodium dodecylbenzene sulfonate terdiri dari 2 tahap, yaitu tahap sulfonasi dan tahap netralisasi. Tahap sulfonasi ini dapat digunakan dengan beberapa macam proses, sehingga dibutuhkan seleksi untuk mendapatkan hasil yang optimal. Berikut 3 macam proses pembuatan sodium dodecylbenzene sulfonate antara lain:

1. Reaksi Sulfonasi dengan Asam Sulfat

Proses sulfonasi dengan mereaksikan H_2SO_4 sebagai sulfonating agent merupakan cara yang pertama kali dilakukan. Proses ini dapat terjadi di dalam reaktor alir tangki berpengaduk baik secara batch maupun kontinyu. Asam sulfat yang digunakan sebagai sulfonating agent adalah H_2SO_4 98-100% yang menghasilkan dodecylbenzene sulfonic acid dan air. Proses ini berlangsung pada temperatur 55°C dengan tekanan 1 atm dengan perbandingan mol dodecylbenzene dan H_2SO_4 sebesar 1:3 (Othmer, 2001).

Reaksi sulfonasi:



Reaksi netralisasi:



Kemudian produk dari sulfonasi yang berupa dodecylbenzene sulfonate acid direaksikan dengan NaOH 20% yang menghasilkan produk akhir yaitu sodium dodecylbenzene sulfonate.

2. Reaksi Sulfonasi dengan Oleum

Proses sulfonasi dengan Oleum 20% reaksi terjadi pada reaktor alir tangki berpengaduk dengan suhu reaksi 60°C dan tekanan 1 atm. Oleum 20% ($1.3\text{SO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) terdiri dari 22% berat SO_3 murni dan 78% berat asam



Pra Rencana Pabrik

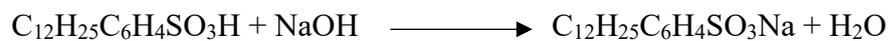
“Pabrik *Sodium Dodecylbenzene Sulfonate* dari *Dodecylbenzene* dan *Sulfuric Acid* dengan Proses Sulfonasi dan Netralisasi Kapasitas 60.000 Ton/Tahun”

sulfat ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$) murni. Oleum yang digunakan pada reaksi ini adalah oleum 20% dengan perbandingan mol antara dodekilbenzene dan oleum 20% adalah 1: 1,25. Dodecylbenzene dan oleum 20% dialirkan ke dalam reaktor dengan hasil keluaran berupa asam Dodecylbenzene Sulfonate dan H_2SO_4 dengan sedikit air (Peters and Timmerhaus, 1991).

Reaksi sulfonasi:



Reaksi netralisasi:



Asam sulfat yang terbawa diencerkan dengan menggunakan air. Tujuan pengenceran dilakukan agar asam sulfat dapat terpisahkan dengan produk utama. Dodecylbenzene sulfonate acid yang terbentuk dinetralkan dengan NaOH 20% pada tangki neutralizer sehingga didapatkan produk sodium dodecylbenzene sulfonate dengan impuritis Na_2SO_4 .

3. Reaksi Sulfonasi dengan SO_3

Pada pembuatan sodium dodekilbenzen sulfonat dengan gas SO_3 terdiri dari empat tahapan yaitu proses pemanasan sulfur, oksidasi gas SO_2 menjadi SO_3 , proses sulfonasi dan proses netralisasi. Pengeringan udara dalam proses ini bertujuan untuk menghilangkan kandungan air yang terdapat di udara dan apabila diudara masih terdapat kandungan air dalam jumlah yang cukup banyak maka akan mengakibatkan terbentuknya oleum pada reaksi antara H_2O dengan SO_3 , serta menyebabkan kualitas warna sodium dodekilbenzen sulfonat menjadi rendah.

Reaksi antara SO_2 dan O_2 :



Reaksi Sulfonasi:





Pra Rencana Pabrik

“Pabrik *Sodium Dodecylbenzene Sulfonate* dari *Dodecylbenzene* dan *Sulfuric Acid* dengan Proses Sulfonasi dan Netralisasi Kapasitas 60.000 Ton/Tahun”

Reaksi netralisasi:



Reaksi sulfonasi berlangsung dalam satu reaktor gelembung, suhu reaksi 60°C dan tekanan 1,5 atm (Kirk and Othmer, 1998). Selain sangat mudah terbentuknya reaksi samping yang tidak diinginkan, biaya produksi proses sulfonasi dengan gas SO₃ cenderung lebih mahal.

II.2 Seleksi Proses

Berdasarkan uraian macam-macam proses diatas, maka dapat diuraikan pertimbangan dalam pemilihan proses yang akan digunakan. Berikut kelebihan dan kekurangan dari masing-masing proses:

Tabel II. 1 Perbandingan Proses Pembuatan Sodium Dodecylbenzene Sulfonate

No	Parameter	Bahan Baku		
		H ₂ SO ₄	Oleum 20%	Gas SO ₃
1	Reaktor	RATB	RATB	Reaktor Gelembung
2	Tekanan	1 atm	1 atm	1,5 atm
3	Temperature	55°C	60°C	60°C
4	Konversi	98%	98%	99%
5	Hasil samping	H ₂ O	H ₂ SO ₄ & Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄

Berdasarkan tabel diatas, maka dapat dipilih proses yang dipakai yaitu proses reaksi sulfonasi dengan mereaksi dengan H₂SO₄. Alasan pemilihan proses tersebut diantaranya:

1. Bahan baku mudah didapat dan relatif lebih murah dari bahan baku proses lainnya
2. Kondisi operasi baik tekanan maupun temperature rendah sehingga biaya yang dikeluarkan lebih murah dan energi yang dibutuhkan juga lebih sedikit.



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik *Sodium Dodecylbenzene Sulfonate* dari *Dodecylbenzene* dan *Sulfuric Acid* dengan Proses Sulfonasi dan Netralisasi Kapasitas 60.000 Ton/Tahun”

II.3 Tinjauan Thermodinamika

Penentuan sifat reaksi berjalan secara eksotermis atau endotermis dapat ditinjau dari panas pembentukan reaksi standar (ΔH°_R). Nilai ΔH°_R dapat ditentukan dengan persamaan sebagai berikut (Perry, 2007):

$$\Delta H^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_f \text{ produk} - \Delta H^{\circ}_f \text{ reaktan}$$

Nilai panas pembentukan masing-masing komponen dapat ditentukan dengan menggunakan Metode Joback sebagai berikut:

$$\Delta H^{\circ}_f = 68,29 + \sum_{i=1}^n N_i \cdot \Delta H_i$$

dengan,

f: Panas pembentukan pada suhu standar(kJ/mol)

n: Jumlah kelompok atom yang berbeda dalam molekul

Ni: Jumlah kelompok atom i dalam molekul

Hi: Nilai entalpi kelompok atom i

Tabel II. 2 Nilai Panas Pembentukan Kelompok Atom

Type	Molekul	Entalpi (kJ/mol)
<i>Nonring increments</i>	=CH ₃	-76,45
	-CH ₂ -	-20,64
<i>Ring increments</i>	=CH-	2,09
	=C=	46,43
<i>Oxygen increments</i>	-OH	-208,04
	=O	-247,61
<i>Sulfur increments</i>	-S-	41,87



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik *Sodium Dodecylbenzene Sulfonate* dari *Dodecylbenzene* dan *Sulfuric Acid* dengan Proses Sulfonasi dan Netralisasi Kapasitas 60.000 Ton/Tahun”

a) Reaksi Sulfonasi

Pembentukan nilai panas pembentukan dodecylbenzene sulfonic acid mengikuti persamaan pada suhu 298,15 K yaitu:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f C_{18}H_{30}SO_3 &= 68,29 + ((-76,45) + 11 \times (-20,64) + 2 \times 46,43 + 4 \times 2,09 + \\ &41,87 + 2 \times (-247,61) + (-208,04)) \\ &= -795,37 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f C_{18}H_{30} &= 68,29 + ((-76,45) + 11 \times (-20,64) + 46,43 + 5 \times 2,09 \\ &= -178,32 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f H_2SO_4 &= 68,29 + 2 \times (-208,04) + 41,87 + 2 \times (-247,61) \\ &= -801,14 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\Delta H^{\circ}f H_2O = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}R = \Delta H^{\circ}f \text{ produk} - \Delta H^{\circ}f \text{ reaktan}$$

$$= (\Delta H^{\circ}f C_{18}H_{29}SO_3H + \Delta H^{\circ}f H_2O) - (\Delta H^{\circ}f C_{12}H_{25}C_6H_5 + \Delta H^{\circ}f H_2SO_4)$$

$$= (-795,37 + (-285,8)) - (-178,32 + (-801,14))$$

$$= -101,71 \text{ kJ/mol}$$

Nilai $\Delta H^{\circ}R$ yang negatif menunjukkan reaksi sulfonasi yang menghasilkan dodecylbenzene sulfonic acid merupakan reaksi eksotermis.

b) Reaksi Netralisasi

Pembentukan nilai panas pembentukan sodium dodecylbenzene sulfonate mengikuti persamaan pada suhu 298,15 K yaitu:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f C_{18}H_{29}SO_3Na &= 68,29 + ((-76,45) + 11 \times (-20,64) + 2 \times 46,43 + 4 \times 2,09 \\ &41,87 + 2 \times (-247,61) + (-416) \\ &= -1003,3 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}f C_{18}H_{30}SO_3 &= 68,29 + ((-76,45) + 11 \times (-20,64) + 2 \times 46,43 + 4 \times 2,09 + \\ &41,87 + 2 \times (-247,61) + (-208,04)) \\ &= -795,37 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\Delta H^{\circ}f NaOH = -360 \text{ kJ/mol}$$



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik *Sodium Dodecylbenzene Sulfonate* dari *Dodecylbenzene* dan *Sulfuric Acid* dengan Proses Sulfonasi dan Netralisasi Kapasitas 60.000 Ton/Tahun”

$$\Delta H^{\circ}f \text{ H}_2\text{O} = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}R &= \Delta H^{\circ}f \text{ produk} - \Delta H^{\circ}f \text{ reaktan} \\ &= (\Delta H^{\circ}f \text{ C}_{18}\text{H}_{29}\text{Na} + \Delta H^{\circ}f \text{ H}_2\text{O}) - (\Delta H^{\circ}f \text{ C}_{18}\text{H}_{30}\text{SO}_3 + \Delta H^{\circ}f \text{ NaOH}) \\ &= (-1003,3) + (-285,8) - (-795,37 - 360) \\ &= -133,73 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Nilai $\Delta H^{\circ}R$ yang negatif menunjukkan reaksi netralisasi pembuatan sodium dodecylbenzene sulfonate merupakan reaksi eksotermis.

Energi Gibbs

Penentuan reaksi bisa berlangsung atau tidak dapat ditinjau dari nilai ΔG_R dengan mengikuti persamaan berikut.

$$\Delta G_R = \Delta G_f \text{ produk} - \Delta G_f \text{ reaktan}$$

Nilai energi Gibbs pembentukan masing-masing komponen dapat ditentukan menggunakan metode joback

$$\Delta G^{\circ}f = 53,88 + \sum_{i=1}^n N_i \cdot \Delta G_i$$

Dengan,

$\Delta G^{\circ}f$: Energi gibbs pembentukan pada suhu standar (kJ/mol)

n: Jumlah kelompok atom yang berbeda dalam molekul

N_i : Jumlah kelompok atom i dalam molekul

G_i : Nilai gibbs kelompok atom i

Tabel II. 3 Nilai Energi Gibbs Kelompok Atom



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik *Sodium Dodecylbenzene Sulfonate* dari *Dodecylbenzene* dan *Sulfuric Acid* dengan Proses Sulfonasi dan Netralisasi Kapasitas 60.000 Ton/Tahun”

Tipe	Molekul	Energi Gibbs (kJ/mol)
<i>Nonring increments</i>	=CH ₃	-43,96
	-CH ₂ -	-8,42
<i>Ring increments</i>	=CH-	11,30
	=C=	54,05
<i>Oxygen increments</i>	-OH	-189,20
	=O	-250,83
<i>Sulfur increments</i>	-S-	33,12
<i>Sodium increments</i>	-Na	54

a) Reaksi Sulfonasi

Pembentukan nilai energi gibbs pembentukan dodecylbenzene sulfonic acid mengikuti persamaan pada suhu 298,15 K yaitu:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_f \text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{H} &= 53,88 + ((-43,96) + 11 \times (-8,42) + 2 \times 54,05 + 4 \times 11,30 \\ &\quad + 33,12 + 2 \times (-250,83) + (-189,20)) \\ &= -587,14 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_f \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_5 &= 53,88 + ((-43,96) + 11 \times (-8,42) + 46,43 + 5 \times 11,30 \\ &= 20,23 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Nilai energi Gibbs pembentukan komponen lain dihitung dengan cara yang sama dan hasil selengkapnya dapat dilihat pada Tabel dibawah

Tabel II. 4 Energi Gibbs Tiap Komponen

Komponen	ΔG°_f (kJ/mol)
H ₂ SO ₄	-689,91
H ₂ O	-273,14

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_R &= \Delta G^{\circ}_f \text{ produk} - \Delta G^{\circ}_f \text{ reaktan} \\ &= (\Delta G^{\circ}_f \text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{H} + \Delta G^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}) - (\Delta G^{\circ}_f \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_5 + \Delta G^{\circ}_f \text{H}_2\text{SO}_4) \\ &= (-587,14 + (-273,14)) - (20,23 + (-689,91)) \\ &= -190,61 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik *Sodium Dodecylbenzene Sulfonate* dari *Dodecylbenzene* dan *Sulfuric Acid* dengan Proses Sulfonasi dan Netralisasi Kapasitas 60.000 Ton/Tahun”

Nilai ΔG°_R yang bernilai negatif menunjukkan reaksi pembuatan dodecylbenzene sulfonic acid berlangsung secara spontan.

Penentuan konstanta kesetimbangan reaksi pembuatan dodecylbenzene sulfonic acid pada suhu 298,15 K mengikuti persamaan dibawah

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_R}{R \cdot T_1}\right)$$
$$K_1 = \exp\left(-\frac{-190,61}{8,314 \times 298,15}\right)$$
$$K_1 = 1,0799$$

reaksi terjadi pada suhu 55°C (328,15 K), besarnya nilai konstanta kesetimbangan dapat ditentukan mengikuti persamaan

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$
$$\frac{K_2}{K_1} = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$
$$K_2 = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$
$$K_2 = 1,0799 \exp\left(-\frac{-101,71}{8,314} \left(\frac{1}{328,15} - \frac{1}{298,15}\right)\right)$$
$$K_2 = 1,0765$$

Berdasarkan perhitungan diatas didapatkan nilai Konstanta Kesetimbangan (K) lebih dari satu, sehingga reaksi berjalan searah (irreversible) kearah produk.

b) Reaksi Netralisasi

Pembentukan nilai energi gibbs pembentukan sodium dodecylbenzene sulfonate mengikuti persamaan pada suhu 298,15 K yaitu:

$$\Delta G^\circ_f C_{18}H_{29}SO_3H = 53,88 + ((-43,96) + 11 \times (-8,42) + 2 \times 54,05 + 4 \times 11,30$$
$$+ 33,12 + 2 \times (-250,83) + (-189,20))$$
$$= -587,14 \text{ kJ/mol}$$



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik *Sodium Dodecylbenzene Sulfonate* dari *Dodecylbenzene* dan *Sulfuric Acid* dengan Proses Sulfonasi dan Netralisasi Kapasitas 60.000 Ton/Tahun”

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_f \text{ C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na} &= 53,88 + ((-43,96) + 11 \times (-8,42) + 2 \times 54,05 + 4 \times \\ &11,30 + 33,12 + 2 \times (-250,83) + (-377,1)) \\ &= -775,04 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Nilai energi Gibbs pembentukan komponen lain dihitung dengan cara yang sama dan hasil selengkapnya dapat dilihat pada Tabel dibawah

Tabel II. 5 Energi Gibbs Tiap Komponen

Komponen	ΔG°_f (kJ/mol)
NaOH	-379,4
H ₂ O	-273,14

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_R &= \Delta G^{\circ}_f \text{ produk} - \Delta G^{\circ}_f \text{ reaktan} \\ &= (\Delta G^{\circ}_f \text{ C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na} + \Delta G^{\circ}_f \text{ H}_2\text{O}) - (\Delta G^{\circ}_f \text{ C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{H} + \Delta G^{\circ}_f \text{ NaOH}) \\ &= (-775,04 + (-273,14)) - (-587,14 + (-379,4)) \\ &= -81,64 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Nilai ΔG°_R yang bernilai negatif menunjukkan reaksi pembuatan sodium dodecylbenzene sulfonate berlangsung secara spontan.

Penentuan konstanta kesetimbangan reaksi pembuatan sodium dodecylbenzene sulfonate pada suhu 298,15 K mengikuti persamaan dibawah

$$\begin{aligned}K_1 &= \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_R}{R \cdot T_1}\right) \\ K_1 &= \exp\left(-\frac{-81,64}{8,314 \times 298,15}\right) \\ K_1 &= 1,0334\end{aligned}$$

Reaksi terjadi pada suhu 55°C (328,15 K), besarnya nilai konstanta kesetimbangan dapat ditentukan mengikuti persamaan

$$\begin{aligned}\ln \frac{K_2}{K_1} &= -\frac{\Delta H^{\circ}_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \\ \frac{K_2}{K_1} &= \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)\end{aligned}$$

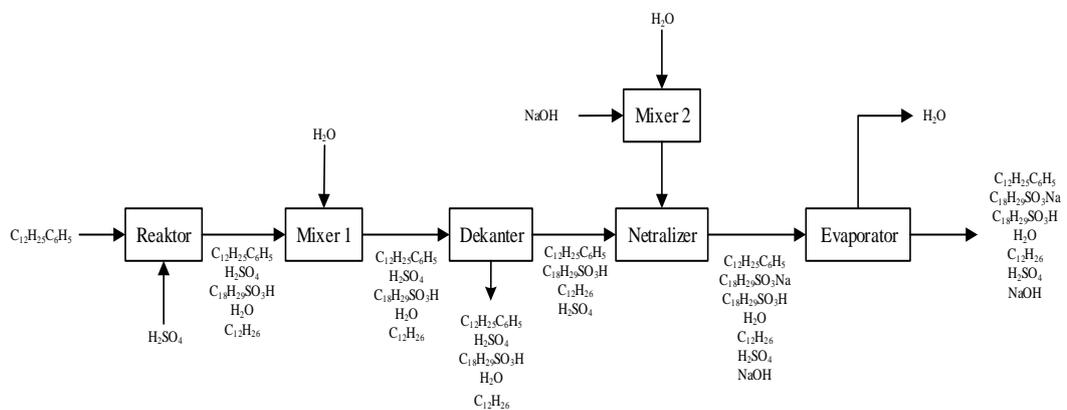
$$K2 = K1 \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ} R}{R} \left(\frac{1}{T2} - \frac{1}{T1}\right)\right)$$

$$K2 = 1,0334 \exp\left(-\frac{-133,73}{8,314} \left(\frac{1}{328,15} - \frac{1}{298,15}\right)\right)$$

$$K2 = 1,0291$$

Berdasarkan perhitungan diatas didapatkan nilai Konstanta Kesetimbangan (K) lebih dari satu, sehingga reaksi berjalan searah (irreversible) kearah produk.

II.4 Uraian Proses



Gambar II. 1 Block Flow Diagram Pabrik Sodium Dodecylbenzene Sulfonate

Dodecylbenzene dan H₂SO₄ dipanaskan dari suhu 30°C hingga 55°C pada tekanan 1 atm, kemudian dimasukkan ke dalam reaktor dengan perbandingan mol 1:3 pada suhu 55°C dan tekanan 1 atm. Reaksi yang terjadi di dalam reaktor yaitu:



Reaksi ini disebut reaksi sulfonasi yaitu masuknya gugus sulfonate ke dalam senyawa organik. Reaksi ini menghasilkan panas berlebihan atau bersifat eksotermis, sehingga dipasang jacket pendingin pada reaktor untuk menjaga suhu reaksi tetap yaitu 55°C. Reaksi sulfonasi yang bekerja secara kontinyu pada suhu 131 °F (55°C) dan tekanan 1 atm yang dijaga tetap untuk membentuk larutan Asam



Pra Rencana Pabrik

“Pabrik *Sodium Dodecylbenzene Sulfonate* dari *Dodecylbenzene* dan *Sulfuric Acid* dengan Proses Sulfonasi dan Netralisasi Kapasitas 60.000 Ton/Tahun”

Dodecylbenzene Sulfonate. Hasil reaksi sulfonasi dipompa ke mixer dan ditambahkan air dari utilitas untuk mengikat asam sulfat. Produk yang keluar dari mixer dipompa ke dekanter untuk memisahkan asam dodecylbenzene sulfonate dan asam sulfat. Asam dodecylbenzene sulfonate dipompa keluar melalui bagian atas sebagai fraksi ringan dan asam sulfat dialirkan keluar dari bawah sebagai fraksi berat. Asam dodecylbenzene sulfonate dipompa ke netralizer, sedangkan asam sulfat dilakukan proses lanjut menuju unit pengolahan limbah. Bahan baku NaOH 98% dilarutkan menggunakan mixer dengan air dari utilitas hingga kadar larutan NaOH 20%. Larutan NaOH 20% selanjutnya dipompa ke netralizer. Pada netralizer terjadi reaksi asam dodecylbenzene sulfonate dengan larutan NaOH 20% membentuk sodium dodecylbenzene sulfonate dan air.



Reaksi terjadi pada suhu 50°C dan tekanan 1 atm. Reaksi antara larutan NaOH 20% dengan asam dodecylbenzene sulfonat bersifat eksotermis, sehingga untuk menjaga kondisi operasi pada keadaan isothermal dipasang jaket pendingin. Setelah reaksi netralisasi, produk sodium dodecylbenzene sulfonate dipompa menuju evaporator untuk dipekatkan. Kemudian sodium dodecylbenzene sulfonate yang telah dipekatkan oleh evaporator dipompa menuju cooler untuk menurunkan suhunya dari 100 °C menjadi 30°C yang selanjutnya akan dialirkan menuju tangki penyimpanan.