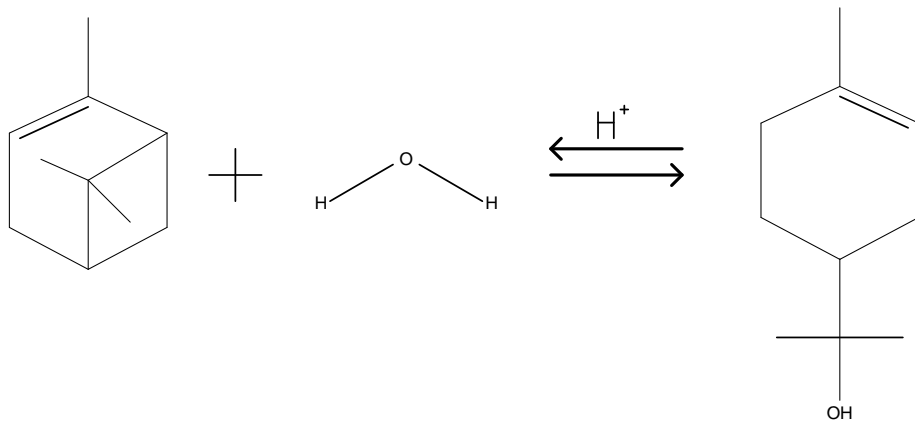


II. DESKRIPSI PROSES

2.1. Macam – Macam Proses

2.1.1. Hidrasi langsung α -pinene dengan menggunakan katalis *Chloroacetic acid*.

A-terpineol disintesis dari hidrasi α -pinene dengan menggunakan katalis asam. dan Katalis asam yang baik digunakan adalah *Chloroacetic acid* (Aguirre, 2005). Reaksi ini melibatkan transfer massa antara kedua fasa cairan yang tidak saling campur antara *turpentin oil* sebagai sumber α -pinene dan air yang dilengkapi dengan asam terlarut sebagai katalisnya. Stokiometri reaksi sebagai berikut:



Gambar 2.1. Reaksi hidrasi alpha pinene menjadi alpha terpineol

Setelah reaksi selama 4 jam pada temperature 70°C menghasilkan selektivitas 99,5% pada konversi 10% atau dengan konversi 99% besar dengan selektivitas 69%.

2.1.2. Reaksi α -pinene dengan katalis asam sulfat

Proses ini terdiri dari dua tahap reaksi antara lain :

1. α -pinene dengan asam sulfat untuk membentuk produk antara *terpin hydrate*
2. dehidrasi *terpin hydrate* menjadi α -terpineol.

Pada tahap satu, mengkonversi α -pinene dengan bantuan katalis asam sulfat pada yang temperature dan waktu cukup untuk membentuk *slurry terpin hydrat* dalam cairan asam sulfat, α -pinene sisa dan komponen turpentine oil yang inert. Pada tahap ini juga diikuti dengan pemisahan asam sulfat dan pemurnian *terpin hydrat* dari berbagai pengotor dengan berbagai cara. Umumnya dengan netralisasi, steam distilasi atau dengan sentrifuse dan dilanjutkan dengan pencucian menggunakan media air secara berulang. Pemurnian *terpin hydrate* tersebut sangat penting dilakukan untuk memperoleh hasil yang baik pada tahap kedua yaitu dehidrasi parsial *terpin hydrate* menjadi α -terpineol.

Pada tahap dehidrasi tersebut dilakukan reaksi dengan larutan asam berkonsentrasi rendah, baik asam organik maupun anorganik seperti asam sulfat, asam pospat dan asam oksalat. Kemudian dilanjutkan dengan

penghilangan satu mol air yang terikat dan hidroksil radikal serta atom hydrogen dari *terpin hydrate* untuk membentuk *α -terpineol*.

Pada tahap dehidrasi dibutuhkan sejumlah asam, namun jika langkah pemurnian intermediet tidak dilakukan dengan benar dan jumlah asam tidak diketahui dengan pasti, proses dehidrasi akan mengarah ke produk lain seperti dipentene dan menurunkan yield *terpineol*. Dengan demikian, control jumlah asam kritis pada tahap dehidrasi tersebut menjadi masalah operasional yang sulit, sehingga membutuhkan latihan tingkat tinggi keterampilan dan perawatan agar titik kritis keasaman dapat dikontrol untuk menghindari over-dehidrasi.

Sampai saat ini usaha untuk menghilangkan asam sulfat dari *terpin hydrate* mentah dengan metode pencucian dinilai kurang berhasil karena terbentuknya aglomerasi asam sulfat dan berimplikasi pada sistem pemisahan dan pemurnian yang melibatkan steam distilasi dan netralisasi. Metode ini dinilai sangat komplis. Membutuhkan waktu yang lama dan prosesnya mahal. Dan di dalam kasus sentrifugus memerlukan pemindahan produk dari tempat reaksi.

2.1.3. Reaksi *α -pinene* dengan katalis asam tanpa pemurnian produk antara

Pada metode ini, *α -terpineol* diproduksi tanpa melalui proses pemurnian produk antara *terpin hydrate* dan tidak memindahkan produk dari reaktor

(*screening*) seperti metode diatas yang membutuhkan peralatan mahal seperti *steam destilation* dan *centrifuge*. Metode tersebut dapat dicapai dengan mereaksikan α -*pinene* dengan air berkatalis asam sulfat pada kondisi yang sesuai sehingga diperoleh diakhir reaksi berupa lapisan tipis larutan asam sulfat pada bagian bawah dan pada lapisan atas terdiri dari produk mentah *terpine hydrate*, α -*pinene* sisa dan asam sulfat yang teraglomerasi dalam produk tersebut.

Asam sulfat yang teraglomerasi dalam *terpin hydrate* dilarutkan menggunakan minyak terpenaliphatic atau hidrokarbon aromatic. Hal ini bertujuan untuk memudahkan pencucian menggunakan air. Solven tersebut harus memiliki beda temperature yang cukup untuk pemisahan dengan distilasi dan mampu menurunkan viskositas campuran. Kemudian *terpin hydrate* tersebut di ukur hingga konsentrasi asam sulfat sampai batas control yang sesuai untuk bereaksi membentuk α -*terpineol*, umumnya 0,5 % (b/b).

Bahan pengemulsi yang digunakan selama reaksi *hydrasi* tersebut harus tahan dalam kondisi asam maupun pengaruh pengadukan. Dan diakhir reaksi diperoleh dua lapisan yang mudah terpisahkan dengan dekantasi. Pengemulsi yang umum digunakan adalah kondensat *alkylphenols*, *ethylene oxide* atau anionic agent seperti *igepon T product*.

2.2. Perbandingan Proses

2.2.1. Hidrasi langsung *α -pinene* dengan menggunakan katalis *Chloroacetic acid*

Chloroacetic acid merupakan katalis asam terbaik dibanding dengan katalis asam lainnya (Aguirre et al, 2005). Proses ini dilangsungkan pada temperature 70°C selama 4 jam menghasilkan selektivitas 99% pada konversi 10% atau dengan konversi 99% besar dengan selektivitas 69%. Entalpi reaksi $\Delta H_R + 1298$ kJ/mol bersifat endotermis. Jenis reaksi yang digunakan dalam proses ini adalah reaksi heterogen, karena melibatkan transfer massa molekul air dari fasa air menuju lapisan *turpentin oil*.

2.2.2. Reaksi *α -pinene* dengan katalis Asam Sulfat

Proses *hydrasia-pinene* menjadi produk antara berlangsung pada temperature 25-35 °C dengan kondisi optimum pada perbandingan mol *α -pinene* dan asam sulfat 1:2 dengan konsentrasi asam sulfat 30%. Proses ini terdiri dari tahap reaksi pembentukan produk antara *terpin hydrate*, pemurnian produk antara *terpin hydrate* dan dehidrasi *terpin hydrate* menjadi *α -terpineol*. Pemurnian produk antara dari sisa rektan dan katalis (asam sulfat) harus dilakukan untuk memperoleh yield yang tinggi. Karena terbentuknya agglomerasi asam sulfat di dalam *crude terpin hydrate* menyebabkan sulitnya pemurnian sehingga proses ini tidak lagi menjadi pilihan (Herrlinger et al, 1958).

2.2.3. Reaksi α -pinene dengan katalis asam tanpa pemurnian produk antara

Seperti halnya metode II diatas, proses *hydrasia-pinene* menjadi produk antara berlangsung pada temperature 25-35 °C dengan kondisi optimum pada perbandingan mol α -pinene dan asam sulfat 1:2 dengan konsentrasi asam sulfat 30%. Pada metode ini, asam sulfat yang teraglomerasi di pecahkan dengan menggunakan hidrokarbon sehingga proses dehidrasi *terpin hydrate* menjadi α -terpineol dapat dilangsungkan setelah dilakukan pencucian *crude terpin hydrate* menggunakan air sampai batas konsentrasi asam sulfat optimum 0,05-1%.

Setelah kadar asam sulfat ditetapkan, selanjutnya dilakukan reaksi dehidrasi *terpin hydrate* menjadi α -terpineol dengan memanaskanya selama selama 3 jam pada 75-85°C.

2.3. Pemilihan Proses

2.3.1. Berdasarkan kelayakan teknis dan ekonomi

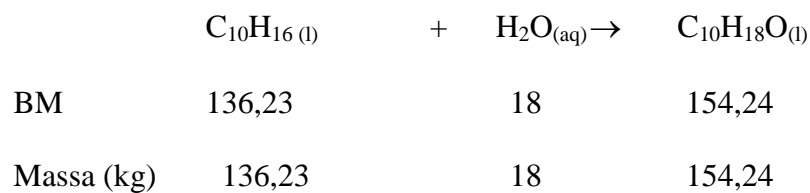
a. Hidrasi langsung α -pinene dengan menggunakan katalis *Chloroacetic acid*.

Pada proses ini α -pinene dan β -pinene direaksikan pada reaktor berpengaduk dengan perbandingan mol terhadap air = 1 : 2,4 dengan konsentrasi katalis 6 mol/liter dan konversi 10% untuk menghasilkan selektivitas 99,5%. Dari reaktor, α -terpineol dipisahkan dari sisa reaktan,

inert dan impuritis yang tidak diinginkan dengan menggunakan *Packed* kolom separator. Dengan metode ini peralatan utama yang dibutuhkan antara lain: HE, reaktor, dekanter dan distilasi.

Estimasi kasar biaya produksi dan keuntungan per kmol penggunaan bahan baku

Reaksi :



Harga :

Harga $C_{10}H_{16(l)}$ (kadar 80%) = Rp. 15.107,-/Kg

Harga $H_2O_{(l)}$ = Rp. 0,-

Harga $C_{10}H_{18}O_{(l)}$ (kadar 96 %) = \$ 4/kg (\$ 1 = Rp. 9.800,-)

Rp. 39.200,-/kg

Biaya $C_{10}H_{16(l)}$ per kmol bahan baku = $\frac{Rp.15.107/kg}{0,8} \times 136,2 \text{ kg}$

= Rp. 2.571.967,-

Keuntungan Produk $C_{10}H_{18}O_{(l)}$ per kmol bahan baku

$$\frac{Rp.39.200,-/kg}{0,96} \times 154,4 \times 0,955 = Rp. 6.020.956,7 = Rp. 6.021.000.$$

Keuntungan per kmol bahan baku

$$= Rp. 6.021.000 - Rp. 2.572.000 = Rp.$$

3.449.000,-

Keuntungan per kg

$$= \frac{\text{Rp.}3.449000}{154.4} = \text{Rp. } 22.338,- = \text{Rp. } 22.300.-$$

Biaya pemakaian katalis:

Diketahui:

Harga katalis = \$780/MT (\$ 1 = Rp. 9.800,-)

$$= \text{Rp. } 7800,-/\text{Kg}$$

Biaya pemakaian katalis per kmol reaksi:

Konsentrasi optimum penggunaan katalis adalah 6 mol/liter.jumlah air yang dibutuhkan adalah 2,4 mol. Maka jumlah katalis yang digunakan dapat dihitung dengan persamaan pencampuran berikut:

$$M_{\text{total}} = \frac{M_1V_1 + M_2V_2}{V_1 + V_2}$$

... (2.1)

Dengan:

M = konsentrasi (mol/liter)

V = volume air (liter)

$$P_{\text{katalis}} = 1.4043 \text{ kg/l}$$

$$M_{\text{katalis}} = \frac{1.4043 \text{ kg/l}}{94,5 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}} = 14,86 \text{ mol/liter}$$

$$M_{\text{air}} = 0$$

$$V_1 (V_{\text{air}}) = 2,4 \text{ kmol} \times 18 \text{ kg/kgmol} = 43,2 \text{ kg}$$

$$= 43,2 \text{ liter}$$

Maka:

$$6 \text{ mol/Liter} = \frac{0xV_1 + 14,86 \frac{\text{mol}}{\text{l}} v_2}{43.2 \text{ l} + V_2}$$

$$6 \text{ mol/liter} \times (43,2 \text{ liter} + V_2) = 14,86 \text{ mol/liter} \times V_2$$

$$V_2 = \frac{6 \times 43,2 \text{ mol}}{(14,86-6) \text{ mol/liter}}$$

$$V_2 = 29,255 \text{ liter}$$

$$M_2 = 41,083 \text{ kg}$$

Massa katalis yang digunakan per kmol reaksi adalah 41.083 kg. maka biaya penggunaan katalis: $41,083 \text{ kg} \times \text{Rp. } 7800,-/\text{Kg} = \text{Rp. } 320.446,- = \text{Rp. } 320.000,-$

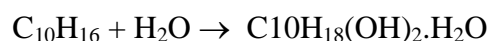
b. Reaksi α -pinene dengan katalis asam sulfat

Proses *hydrasia-pinene* menjadi produk antara (*terpin hydrate*) berlangsung pada temperature 25-35 °C dan tekanan 1 atm dengan kondisi optimum pada perbandingan mol α -pinene dan asam sulfat 1:2 dengan konsentrasi asam sulfat 30% (b/b) dan yield 58 %.

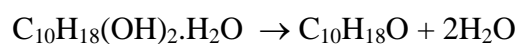
Estimasi kasar biaya produksi dan keuntungan per mol produksi

Reaksi :

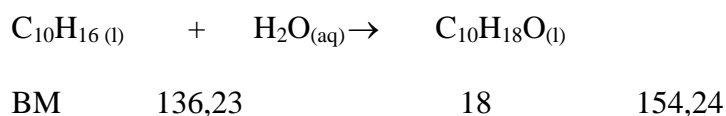
Tahap Hidrasi:



Tahap Dehidrasi



Reaksi keseluruhan



Konsentrasi optimum penggunaan katalis adalah 6 mol/liter. jumlah air yang dibutuhkan adalah 2 mol. Maka jumlah katalis yang digunakan dapat dihitung dengan persamaan pencampuran berikut:

$$M_{\text{total}} = \frac{M_1V_1 + M_2V_2}{V_1 + V_2}$$

... (2.1)

Dengan:

M = konsentrasi (mol/liter)

V = volume air (liter)

$P_{\text{katalis}} = 1.841 \text{ kg/l}$

$M_{\text{katalis}} = \frac{1.841 \text{ kg/l}}{98,08 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}} = 18,77 \text{ mol/liter}$

$M_{\text{air}} = 0$

$V_1 (V_{\text{air}}) = 2 \text{ kmol} \times 18 \text{ kg/kgmol} \times 1 \text{ kg/liter} = 36 \text{ liter}$

Maka:

$$\frac{300}{98,08} \text{ mol/l} = \frac{0 \times V_1 + 18,77 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{36 \text{ l} + V_2}$$

$V_2 = 7,008 \text{ liter}$

$M_2 = 12,902 \text{ kg}$

Massa katalis yang digunakan per kmol reaksi adalah 12,902 kg. maka biaya penggunaan katalis: $12,902 \text{ kg} \times \text{Rp. } 2.450,-/\text{Kg} = \text{Rp. } 31.609 = \text{Rp. } 31.600,-$

Proses 2 dan 3 memiliki kondisi operasi optimum yang sama, namun pada proses 3, tidak dilakukan pemurnian produk antara (*terpin hydrate*) dan

dilaksanakan dengan pencucian hingga kadar asam optimum untuk reaksi tahap 2 (hidrasi *terpin hydrate*).

Tabel 2.1 Perbandingan Metode Pembuatan *Alpha Terpineol*

Kriteria	Metode I	Metode 2	Metode 3
Bahan Baku			
Bahan Baku	alpa-pinene	alpa-pinene	alpa-pinene
Pengotor	Camphene Beta-pinene Alpa-pinene 3-carene D-limonene	Camphene Beta-pinene Alpa-pinene 3-carene D-limonene	Camphene Beta-pinene Alpa-pinene 3-carene D-limonene
Proses			
Reaksi	$\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (fase cair)	Tahap Hidrasi: $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tahap Dehidrasi: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	Tahap Hidrasi: $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tahap Dehidrasi: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

		2H ₂ O	
Kondisi	70°C	25°C-35°C	25°C-35°C
operasi	1 atm	1 atm	1 atm
Konversi	10%	70% – 80%	70%-80%
Tahapan reaksi	Hidarsi	Hidrasi dan Dehidrasi	Hidrasi dan Dehidrasi
Selektivitas	99,5%	10%	46%
Katalisator	<i>Choroacetid acid</i>	Asam sulfat	Asam sulfat
Produk samping	<i>3-carene</i>	<i>Monocyclic terpen</i> <i>Secondary alcohol</i>	<i>Monocyclic terpen</i> <i>Secondary alcohol</i>
Potensi ekonomi (biayaproduksi perKg bahan baku)			
Keuntungan	Rp. 22.300.-/Kg	Rp. 523,6-/Kg	Rp. 2450,-/Kg
Biaya pemakaian katalis per kilogram produk	Rp. 344,89.- (Recovery 96,48%)	Rp. 0.- (Recovery 100%)	Rp. 0.- (Recovery 100%)

Berdasarkan uraian dan tabel diatas dipilih proses 1, dengan pertimbangan:

1. Memberikan keuntungan yang lebih tinggi dibanding proses 2 dan 3

2. Reaksi satu tahap, sehingga membutuhkan 1 unit reaktor dan tidak memerlukan pemurnian produk antara seperti proses 1.

2.3.2. Tinjauan Termodinamika

Reaksi kimia akan terjadi jika ΔG_R bernilai negatif seperti yang terjadi pada reaksi pembentukan Alpa terpineol di bawah ini (perhitungan keadaan standar 298,15 K)

$$\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ produk} - \sum \Delta G_f^0 \text{ reaktan}$$

Tabel 2.2. ΔG_f^0 bahan

ΔG_f^0	kJ/mol
Alpa Pinene	95,97
Beta Pinene	173
D-limonene	8,077
Alpa terpineol	-350
Air	-237,1

Tabel 2.3. Perhitungan ΔG_R^0 semua reaksi

Reaksi	Produk	G
Alpa Pinene + Air	Alpa Terpineol	-208,84
Alpa Pinene + Air	Alpa Terpineol	-285,867
Alpa Pinene + Air	Alpa Terpineol	-120,947

2.4. Uraian Singkat Proses

Proses pembuatan α -terpineol secara garis besar dibagi menjadi 4 tahap yaitu :

1. Unit Penyediaan Bahan Baku

Bahan baku yang digunakan adalah Terpentin dengan komponen utamanya sebagai reaktan antara lain: Alpa pinene, Beta pinene dan D-

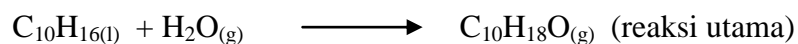
limonene dengan pengotornya 3-carene dan Champehe. 3-carene dan Champhene memiliki titik beku (*melting point*) pada suhu 25°C. Dengan demikian, terpentin harus disimpan dalam tangki bahan baku yang dilengkapi koil pemanas (Saat malam suhu dapat mencapai 20°C).

Sebelum memasuki unit reaksi, terlebih dahulu terpentin dimurnikan. Dengan pertimbangan bahwa konsentrasi 3-carene dan camphene relatif tinggi (15,67%) dan pemisahan relatif mudah. 3-carene dan Camphene memiliki titik beku pada suhu 25°C. Jenis pemisahan yang terjadi adalah pengambilan padatan dengan cara mendinginkan cairan induknya atau *Crystallization from melts* (Coulson, 2002).

2. Unit Reaktor / Tahap Reaksi

Reaktan dari *mixed point* 1 (pencampuran bahan baku dan katalis) dialirkan menuju reaktor pada temperatur 70°C dan tekanan 1 atm. Adapun reaksi yang terjadi adalah eksotermis dalam fase cair.

Reaksi yang terjadi :



Tipe reaktor yang digunakan adalah *continus stired tank reaktor*. Produk dari unit Reaktor terdiri dari 2 campuran yang tidak mencampur berupa larutan *Chloroacetic acid* dan *α-terpineol* yang terlarut dalam *turpentin oil*. Oleh karena itu, sebelum masuk ke distilasi untuk pemisahan *α-terpineol*, *α-pinene*, dan *β-pinene*, campuran tersebut dipisahkan dengan dekanter.

3. Unit dekantasi

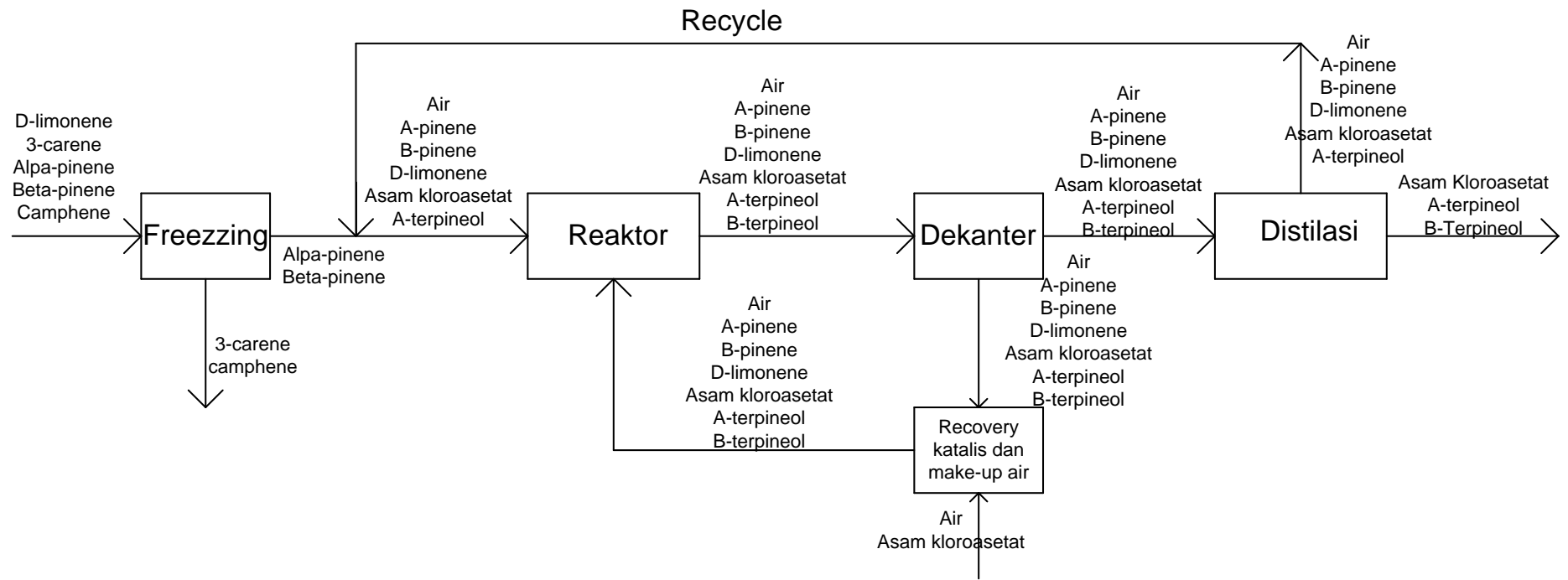
Produk dari unit Reaktor terdiri dari 2 campuran yang tidak mencampur berupa larutan *Chloroacetic acid* dan α -terpineol yang terlarut dalam *turpentin oil*. Oleh karena itu, sebelum masuk ke distilasi untuk pemisahan α -terpineol, α -pinene, dan β -pinene, campuran tersebut dipisahkan dengan dekanter.

4. Unit recovery katalis asam dan penambahan air

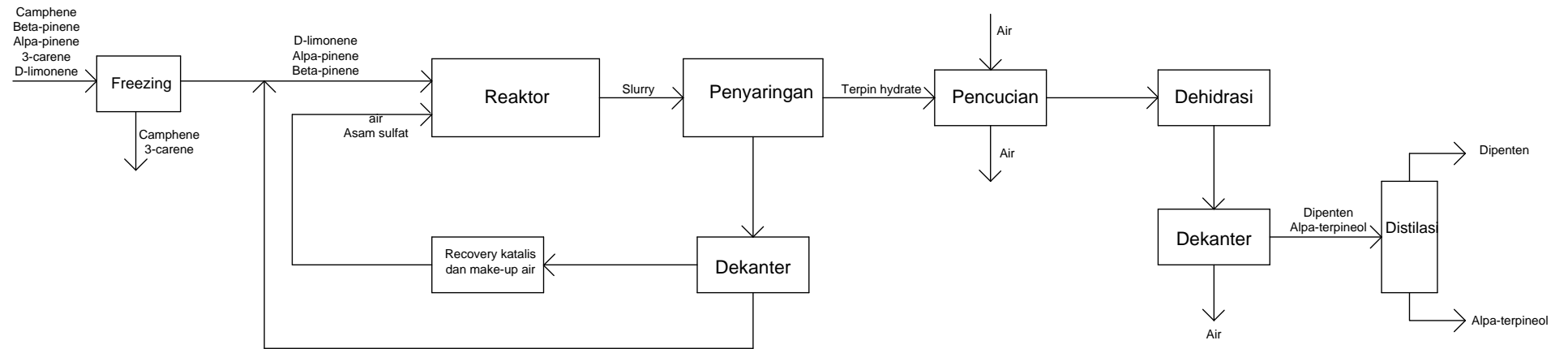
Asam yang telah digunakan, di pulihkan kembali di unit ini. Sebagian kecil asam ada yang terbawa dalam produk, sehingga konsentrasi harus di jaga agar reaksi hidrasi berlangsung optimal. Selain itu pada unit ini ditambahkan air (*make-up water*) karena sebagian air dikonsumsi dalam reaksi pembentukan α -terpineol.

5. Unit Pemurnian (Kolom Distilasi)

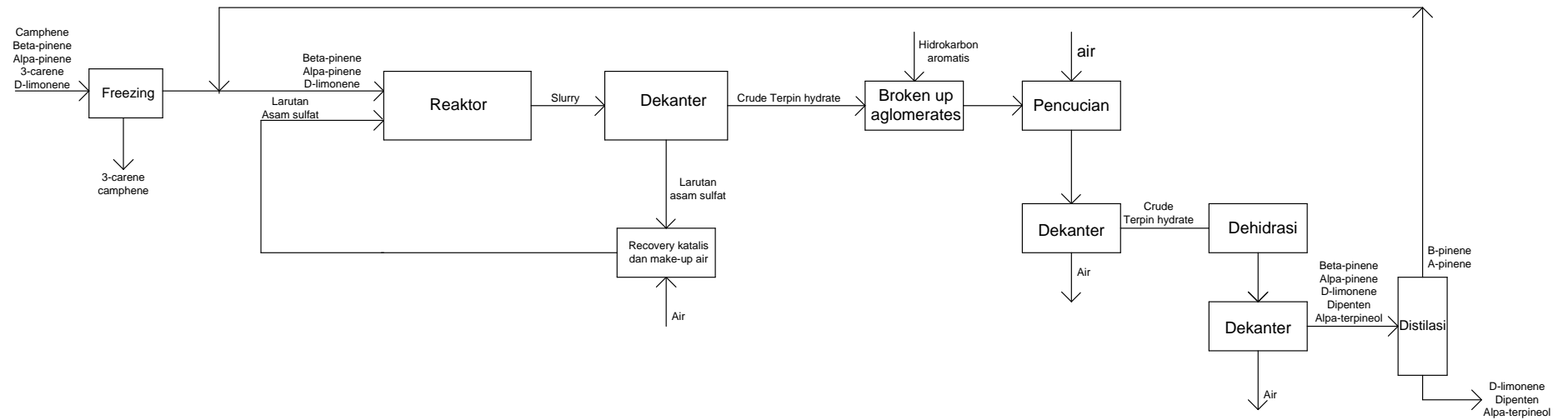
Produk campuran α -terpineol, α -pinene, dan β -pinene dipompakan dari dekanter menuju kolom distilasi. Di unit distilasi, diharapkan kemurnian produk 96% sesuai permintaan pasar, sedangkan α -pinene dan β -pinene yang belum bereaksi di *recycle* kembali ke unit reaksi kembali.



Gambar 2.2. Blok Diagram proses I



Gambar 2.3. Blok Diagram Proses II



Gambar 2.4 Blok Diagram Proses III

