

PEMISAHAN INHIBITOR DAN AIR DARI BUTADIEN

Heri Budi Wibowo

Peneliti Pusat Teknologi Dirgantara Terapan, LAPAN
e-mail: heribw@gmail.com

ABSTRACT

Material Hydroxyl terminated Polybutadiene (HTPB) is the principal constituent components of composite solid rocket propellant that is very important in addition to Ammonium Perchlorate (AP). HTPB can be prepared by several mechanisms (anionic, free radical, ionik coordination) through the polymerization of butadiene. Before conducting the process of polymerization, butadiene as the raw-material, must be purified from inhibitor and water. The inhibitor contained in the butadiene is tert-butyl catecol (TBC). Several methods of physical separation can be applied by using a column with alumina as an absorber can be applied to separate the inhibitor and water from the butadiene. The separation is done with two columns. In the first column, the alumina absorber will absorb the inhibitor and water from the butadiene. In the Second column, the alumina absorber will absorb the remainder inhibitor. The results show that, by using the two columns, the inhibitor and water can be separated well from the butadiene. Quantity of inhibitor absorbed from the butadiene is 95%.

Keywords: *Butadiene, TBC, Inhibitor*

ABSTRAK

Bahan *Hydroxy Terminated Polybutadiene* (HTPB) merupakan komponen pokok penyusun propelan komposit "roket padat" (roket berbahan bakar padat) yang sangat penting selain Amonium Perklorat (AP). Pembuatan HTPB dapat dilakukan dengan polimerisasi butadien melalui beberapa mekanisme (anionik, radikal bebas, ionik koordinasi). Dalam proses polimerisasi, butadien sebagai umpan masuk, perlu dimurnikan dahulu dari inhibitor dan air agar keduanya tidak mengganggu. Oleh karena itu, penelitian pemurnian butadien perlu dilakukan untuk mendapatkan butadiene murni yang dapat bereaksi polimerisasi menghasilkan polibutadien. Inhibitor yang terkandung dalam butadiene adalah *tert-butyl catecol* (TBC). Metode pemisahan fisik dapat dilakukan untuk menghilangkan TBC. Pemisahan menggunakan kolom penyerap dilakukan untuk menyerap inhibitor dan air yang terkandung dalam butadiene tersebut. Pemisahan dilakukan melalui dua tahap, yaitu tahap pertama kolom dengan bahan penyerap alumina akan menyerap air dan inhibitor. Tahap kedua kolom dengan penyerap bahan aluminat akan menyerap sisa inhibitor yang masih ada dalam butadien. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan dua kolom dengan bahan penyerap alumina, dapat menyerap inhibitor dan air dari butadien secara baik. Banyaknya TBC yang bisa dipisahkan dari butadien adalah 95%.

Kata Kunci: *Butadiene, Inhibitor, TBC*

1 PENDAHULUAN

Butadien merupakan bahan dasar pembuatan polimer butadiene (polibutadien). Polibutadien merupakan polimer yang dapat digunakan sebagai *precursor* (bahan baku) untuk menghasilkan polimer-polimer lain seperti

elastomer, resin, polimer cair, busa, perekat, dan sebagainya. Salah satu turunan polibutadien yaitu *hidroxy terminated polybutadiene* (HTPB) merupakan polimer yang digunakan sebagai *fuel binder* propelan. HTPB ini memiliki nilai strategis yang tinggi bagi

negara sehingga tidak mudah untuk mendapatkannya. Butadiene untuk proses polimerisasi berasal dari pabrik butadiene dengan *grade teknis* dan masih mengandung bahan pengotor.

Pada suhu kamar, butadien secara umum tidak aktif. Meski begitu, butadien bisa juga rusak akibat terjadinya autopolimerisasi atau oksidasi. Hal ini bisa terjadi selama transportasi oleh suplier dan selama penyimpanan di gudang. Untuk mencegah hal itu perlu ditambahkan inhibitor, meski inhibitor ini harus dihilangkan saat butadien akan dipolimerisasi. Butadien memiliki kecenderungan terjadi autopolimerisasi membentuk dimer yang tidak aktif sehingga tidak dapat digunakan untuk proses lebih lanjut. Reaksi oksidasi butadiene akan membentuk *oksiran* yang tidak akan membentuk polibutadien namun membentuk polimer lain yang tidak diinginkan.

Inhibitor yang biasa ditambahkan ke dalam butadiene adalah senyawa hidrokarbon seperti *hidrokuinon* dan *para-tert butil catecol*. Inhibitor harus dihilangkan sebelum dimasukkan ke reaktor polimerisasi. Adanya inhibitor dalam butadien akan mengakibatkan banyak monomer yang tidak terpolimerisasi (monomer sisa) atau kebutuhan "katalisator reaksi" yang lebih banyak sehingga peran katalis tidak efektif. Monomer adalah satuan terkecil (satuan berulang) dari polimer, dalam hal ini butadien adalah monomer. Katalisator adalah bahan untuk mempercepat terjadinya reaksi (Wibowo, H.B., 2009).

Inhibitor secara konvensional dihilangkan dengan distilasi fraksinasi pada suhu tinggi yang akan menaikkan aktifitas polimerisasi secara bebas. Polimerisasi secara bebas bisa

menghasilkan polimer yang tidak diinginkan. Metode pemisahan ini akan menghilangkan beberapa monomer yang tersedia untuk proses polimerisasi. Proses distilasi dalam skala besar tidak efektif karena membutuhkan biaya yang cukup besar (US Patent No. 3240830).

Selain inhibitor, butadiene komersial biasanya mengandung air setelah proses penyimpanan yang lama. Kadar air yang diperbolehkan adalah kurang dari 15 ppm. Adanya air dalam butadiene akan berdampak buruk dalam polimerisasi karena fungsi katalisator dalam proses polimerisasi akan terganggu oleh air. Oleh karena itu, diperlukan pemilihan metode pemisahan inhibitor dan air dari monomer butadiene dan pemilihan peralatan yang digunakan agar hasilnya dapat diregenerasi untuk proses berikutnya. Dalam penelitian ini akan dicoba metode pemisahan inhibitor dan air menggunakan kolom dengan absorber alumina. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan butadien murni yang bebas dari air dan inhibitor TBC.

2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sifat-sifat Butadien (1, 3-butadiene)

Butadien memiliki rumus molekul $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, berbentuk gas tak berwarna, tidak larut dalam air, larut pada pelarut organik, berat molekul 54,09 g/mol, titik didih normal $-4,41^\circ\text{C}$, titik leleh $-108,9^\circ\text{C}$, densitas (25°C) 0,6149 g/ml, temperatur kritis 152°C , tekanan kritis 42,7 atm, panas pembentukan pada suhu 25°C adalah 26,33 kcal/mol dalam bentuk gas dan 21,21 kcal/mol dalam bentuk cair (Wibowo, H.B., 2009). Komposisi yang terkandung dalam butadiene teknis seperti disajikan pada Tabel 2-1.

Tabel 2-1: KOMPOSISI BUTADIEN TEKNIS DENGAN KEMURNIAN 99,5%

Komponen	Kuantitas	Komponen	Kuantitas
Propadien	<10 ppm	Peroksida	<10 ppm
Butadien-1,2	<100 ppm	Pelarut	<5 ppm
Asetilen-total	<100 ppm	Dimer	<0,2 ppm
Asetilen-vinil	<80 ppm	4 TBC	>100 ppm
Asetilin-metil	<10 ppm	Eksplorisif atas	2%
Asetaldehid	<30 ppm	Eksplorisif bawah	11,5%
Belerang	<10 ppm	Alkohol-metil,	<10 ppm
Oksigen	<0,1%	Isopropil, Glikol	
Bahan non volatil	<0,1 %		

2.2 Produk Polibutadien

Konfigurasi (struktur geometri) polibutadien adalah *cis*, *trans*, dan *vinil*. Adanya dua ikatan rangkap dalam proses polimerisasi dapat memberikan adisi 1,4- yang dapat berupa struktur *cis*-1,4 atau *trans*-1,4. Adanya ikatan tunggal dapat menghasilkan struktur *vinil* 1,2 (ikatan rangkap dua) dengan kemungkinan struktur *isotaktik*, *sindiotaktik*, dan statik (Wibowo, H.B., 2009).

Struktur *cis*-1,4 yang tinggi adalah lunak, elastomer mudah larut, memiliki sifat dinamis yang baik, histeresis rendah dan tekanan abrasi bagus, dengan suhu transisi gelas sampai -102°C . *Trans*-1,4-polibutadien adalah elastomer yang ulet, kekerasan tinggi dan termoplastik, suhu transisi gelas -107 sampai -83°C . Polibutadien 1,2-*isotaktik* dan 1,2-*sindiotaktik* adalah getas, bahan kristal yang memiliki kelarutan rendah, elastomer lunak dengan karakteristik yang kurang bagus (Wibowo, H.B., 2009). Produk HTPB memiliki spesifikasi yang dapat dilihat pada Tabel 2-2.

Pemisahan suatu senyawa dalam campuran dapat dilakukan berdasarkan perbedaan sifat fisik dari campuran senyawa tersebut seperti perbedaan titik didih, titik beku, fasa, kelarutan, kecepatan terdistribusi, dan lain sebagainya. Pemisahan dengan cara distilasi dilakukan berdasarkan

perbedaan titik didih. Pemisahan secara filtrasi/penyaringan dilakukan berdasarkan perbedaan fasa. Pemisahan dengan cara kolom dilakukan berdasarkan perbedaan kecepatan terdistribusi dalam pelarut. Pemisahan dengan kolom penyerap dilakukan berdasarkan perbedaan kelarutan terhadap penyerap dalam kolom tersebut (US Patent No. 3240830).

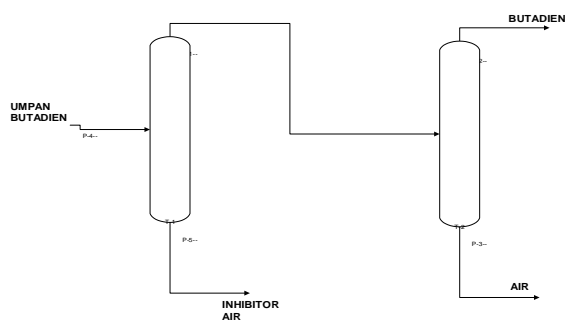
Pemisahan dengan kolom penyerap didasarkan pada kenyataan bahwa suatu senyawa dalam campuran memiliki tingkat polaritas yang berbeda dan ukuran molekul yang berbeda. Proses penyerapan didasarkan pada polaritas bahwa, senyawa polar akan tertarik kepada senyawa penyerap yang polar. Hal ini berlaku untuk resin-resin penukar ion baik kation dan anion. Pemisahan dengan kolom penyerap berdasarkan perbedaan ukuran molekul dapat terjadi karena molekul yang besar akan tertahan pada pori-pori penyerap sedangkan molekul dengan ukuran kecil akan relatif tidak tertahan, sehingga molekul ukuran kecil akan dapat melewati kolom lebih cepat. Beberapa penyerapan berdasarkan perbedaan ukuran molekul adalah alumina dan karbon aktif. Butadien memiliki ukuran lebih kecil dibanding TBC sehingga pemisahan dapat dilakukan berdasarkan perbedaan ukuran molekul (US Patent No. 3240830).

Tabel 2-2:SPESIFIKASI HTPB (WIBOWO, H.B., 2009)

Komponen	Kuantitas	Komponen	Kuantitas
Angka hidroksil	40-50 mg KOH/gr	Zat volatil	<0,1%
Angka asam	<1 mg KOH/gr	Viskositas T=30°C	4000-6500 cps
Densitas	0,9-0,92 gr/ml	Viskositas T=60°C	800-1400 cps
Uap air	<0,1%	Struktur Cis-1,4	20%
Cis-1,4 tak jenuh	20%	Struktur trans-1,4	1,4-60%
Vynil-1,2 tak jenuh	20%		

Inhibitor dan air dalam butadiene dapat dipisahkan dengan dilewatkan ke dalam kolom pemisahan pertama untuk mengambil semua inhibitor dan sebagian air. Monomer yang telah dipisahkan inhibitornya, selanjutnya dialirkan melewati kolom pemisahan kedua untuk mengambil sisa air. Regenerasi kolom pemisah pertama dan isiannya dapat dilakukan dengan pembakaran. Regenerasi kolom pemisahan kedua dapat dilakukan dengan mengalirkan uap pelarut ke kolom pemisahan kedua (US Patent No. 2826581).

Metode pemisahan didisain untuk menghilangkan inhibitor turunan dari senyawa mono dan dihidroksi hidrokarbon aromatis seperti para tert-butyl catecol, orto amino fenol, nitrofenol tersubstitusi seperti 2,6-dinitro-4-klorofenol, 2,4-dinitro-6-6-klorofenol, 2,6-dinitro-3-klorofenol, 2,5-dinitro-4-klorofenol, 3,4-diaminofenol hidroklorida, aminothiofenol, 0-hidroksibenzil alkohol, alpha naftol, beta-di-naftol, p-bromofenol, 5-metil1,3-bensendiol, p-fenil fenol, dan lain-lain.



Gambar 2-1: Pemisahan air dan TBC dari butadiene dengan kolom

3 METODE PENELITIAN

Bagian pemisahan merupakan sebagian dari bagian utuh suatu proses polimerisasi, dengan peralatan utama dapat diperlihatkan dalam Gambar 3-1 (US Patent No. 3240830). Peralatan utama pemisahan adalah kolom pemisah pertama (11) dan kolom pemisah kedua (14). Umpan butadien kotor yang mengandung air, butadien, dan inhibitor dimasukkan ke dalam kolom pemisah pertama (11) lewat saluran 15-16 dan valve 17 untuk mengambil semua inhibitor dan sebagian air. Kolom pemisah berisi penyerap selektif untuk bahan yang akan dipisahkan. Butadien setelah melalui pemisah pertama (11) dialirkan ke kolom pemisah kedua (13) melalui saluran 19, 21, 22 dengan valve 18 dan 23. Cairan yang telah dimurnikan melalui kolom pemisah kedua (13) selanjutnya dikirim ke tangki penyimpanan melalui saluran 25, 26 dengan valve 24.

Material penyerap dalam kolom pemisah pertama dan kedua (11 dan 13) dapat berupa alumina, garam alkali anorganik, alumina, karbon aktif, dan aluminat. Alumina komersial biasanya berupa bauksit yang dicuci dengan larutan soda kaustik, dicuci dengan air, dikeringkan atau dikalsinasi. Ukuran partikel alumina memiliki ukuran 10-400 mesh. Bahan penyerap lain yang dapat digunakan adalah silika gel dan karbon aktif (US Patent No. 2950336).

Pelarut untuk monomer, seperti n-heksan dapat diambil dari kolom pemisah pertama dan kedua menuju tangki pengumpul 32 melalui saluran

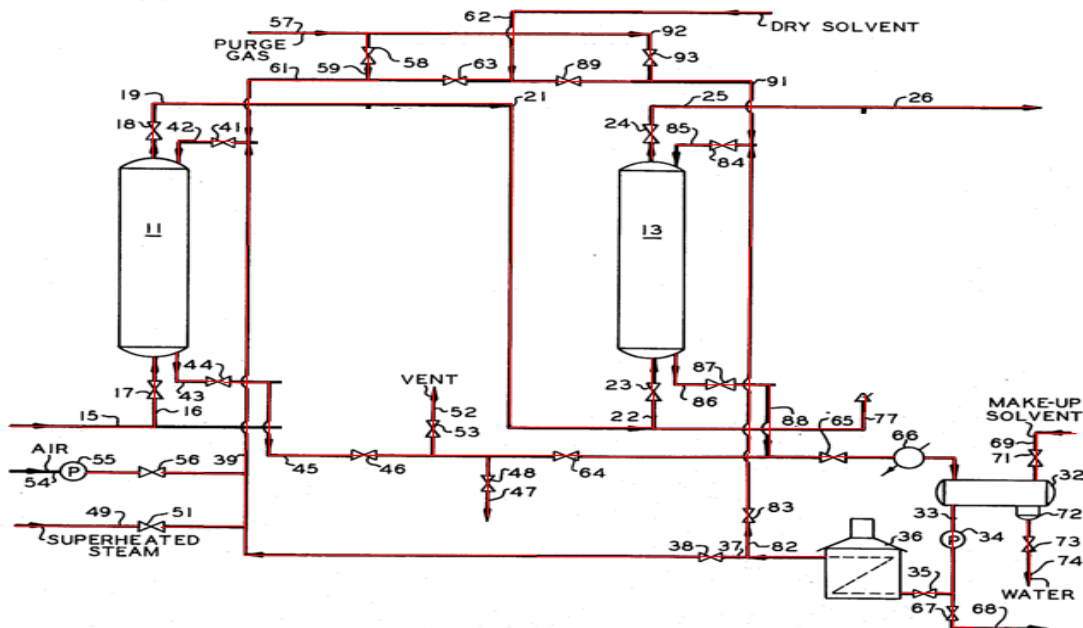
43(+44), 45(+46, 64, 65), kemudian sebagian dipanaskan di boiler 36 melalui saluran 33(+35) disertai alat pengukur tekanan dan dialirkan menuju kolom pemisah pertama (11) melalui saluran 37(+38) dan kolom pemisah kedua (13) melalui saluran 82(+83) 85(+84) setelah dipanaskan pada suhu yang diinginkan (400-500oF). Pelarut yang terdapat dalam monomer diambil dari kolom 11 bagian bawah melalui saluran (43-44) dan (45-46) dan dikeluarkan melalui saluran 47(+48). Pelarut kemudian masuk ke "recovery pelarut" untuk pemurnian dan akan digunakan lagi.

Spent stream diambil dari kolom pemisah pertama 11 melalui saluran 43(+44), 45(+46) untuk dibuang melalui saluran 52(+53). Jika suhu dalam kolom pemisah pertama 11 naik, udara bertekanan dimasukkan melalui saluran 54, dipompa dengan pompa 55 melalui saluran 39(+56) kemudian dicampur dengan uap (superheated) melalui saluran 49 untuk menjaga suhu dalam kolom pemisah pertama 11 tetap.

Jika burnoff inhibitor sudah sempurna, aliran udara dan steam menjadi tidak kontinyu, dan pengeluaran

gas seperti nitrogen dialirkan melalui 57, 58, 59, dan 61, valve 41, 42 ke dalam kolom pemisah pertama 11 untuk mengambil hasil pembakaran dan atau steam. Efluen dari purging dapat dibuang melalui ventilasi 52. Setelah kolom pemisah pertama 11 dipurging, "pelarut bebas air" dialirkan melalui saluran 62(+63), 61, dan 42(+41) ke kolom pemisah pertama 11 untuk mendinginkan material penyerap yang terkandung dalam kolom pada suhu 100-125oF. Pelarut berlebihan dapat diambil dari akumulator 32 dengan saluran 33, pompa 34, 67, 68 ke tangki penyimpanan. Pelarut tambahan dapat ditambahkan ke akumulator 32 melalui saluran 69(+71) jika diperlukan. Air yang terkandung dalam pelarut dapat diambil melalui pemisahan fasa dan disalurkan keluar melalui saluran 72 dan 74(+73).

Uap panas dari boiler disalurkan ke kolom pemisah kedua (13) melalui saluran 82(+83) dan 84(+85) untuk menghilangkan sebagian air di kolom 13. Pelarut yang diuapkan diambil dari kolom 13 disalurkan ke akumulator 32 melalui saluran 86(+87), 88, dan 65(+66).



Gambar 3-2: Rangkaian alat untuk pemurnian butadien

Butadien yang diujicoba adalah butadiene kotor. Ujicoba dilakukan dengan mengalirkan butadiene melewati rangkaian peralatan dengan kecepatan alir tertentu, kemudian keluaran dari butadiene yang dialirkan melalui saluran 15, 21, 26, 49, dan 54 kemudian dianalisis kadar air dan TBC-nya. Kadar TBC ditentukan dengan spektroskopi Fourier Transform Infrared (FTIR) metode AVR. Kadar air ditentukan dengan metode pengeringan. Kadar air ditentukan dengan mengambil cuplikan setiap interval waktu. Setiap sampel dikeringkan tiap 1 (satu) jam pada suhu 105°C dan diukur beratnya. Nilai penyusutan berat merupakan kadar air yang diperoleh.

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil kadar butadien di tiap saluran menunjukkan bahwa, kadar TBC setelah melewati kolom pemisah pertama 11 sudah tidak mengandung TBC lagi (Tabel 4-1). Ini menunjukkan bahwa pemisahan TBC dari butadien dengan kolom berisi alumina adalah cukup baik. Nilai TBC di saluran 15 dan 21 merupakan kadar TBC setelah keluar dari kolom pemisah pertama dengan kadar dari 10 ppm menjadi 0 ppm. Analisis kadar TBC di saluran 49

ternyata juga menyatakan sudah tidak ada lagi TBC.

Air yang terdapat dalam butadiene saat melewati kolom pemisah pertama masih dapat diserap namun jumlahnya tidak seluruh air terserap. Mula-mula air dalam butadiene 2 ml dapat terserap menjadi tersisa 0,5 ml. Air setelah melewati kolom pemisah kedua sudah dapat terserap semua sehingga tidak ada lagi air di saluran 26. Hal tersebut menunjukkan bahwa penyerapan dapat terjadi dengan baik. Dengan demikian pemisahan dengan menggunakan alumina pada kolom pemisah kedua dapat digunakan untuk menjerap air tersisa dalam butadien.

Berdasarkan hasil analisis di atas, dapat diketahui bahwa butadien dapat dimurnikan dengan kolom pemisah dua tahap menggunakan penyerap alumina dan penyerap aluminat dengan hasil yang cukup baik. Semua inhibitor TBC dan air yang terkandung dalam butadiene dapat diambil oleh kolom penyerap tersebut. Metode perlakuan awal terhadap butadiene dengan kolom pemisah tersebut dapat diaplikasikan untuk proses pembuatan polibutadien maupun HTPB sehingga butadiene yang aktif dan murni dapat terpolimerisasi dengan baik, baik dengan mekanisme ionik, radikal bebas, maupun ionik koordinasi.

Tabel 4-1: NILAI KADAR TBC DAN AIR DI TIAP SALURAN HASIL ABSORBSI

Saluran	15	21	26	49
Butadien ml/menit)	2,250	2,250	2,250	-
TBC ppm	10	-	-	-
Air (ml/menit)	2	0,5	-	3.000

5 KESIMPULAN

Agar jangan sampai rusak, selama perjalanan dan penyimpanan, butadien ditambahkan inhibitor. Namun saat akan digunakan, inhibitor dalam butadien justru harus dihilangkan dulu dengan cara pemisahan berdasar perbedaan sifat fisik antara butadien dan inhibitor, yaitu perbedaan ukuran molekul.

Butadiene dapat dimurnikan dengan kolom pemisah dua tahap menggunakan penyerap bahan alumina dan bahan aluminat dengan hasil yang cukup baik. Semua inhibitor TBC dan air yang terkandung dalam butadiene dapat diambil oleh kolom penyerap tersebut. Metode perlakuan awal terhadap butadiene dengan kolom pemisah tersebut dapat diaplikasikan untuk proses pembuatan polibutadien maupun HTPB sehingga butadiene yang aktif dan murni dapat terpolimerisasi dengan baik, baik dengan cara

mekanisme ionik, radikal bebas, maupun ionik koordinasi.

Dengan pemisahan menggunakan dua buah kolom dengan bahan penyerap alumina dan aluminat, maka dapat dihasilkan kuantitas TBC sebesar 95%.

DAFTAR RUJUKAN

US Patent No. 3240830

US Patent No. 2826581

US Patent No. 2950336

Wibowo, H. B., 2009. *Pembentukan Senyawa HTPB dengan Katalis Hidrogen Peroksida Sistem Redoks dengan Pelarut Alkohol*, Proceeding JASAKIAI, Jogjakarta.

Wibowo, H. B., 2009. *Polimerisasi Butadien menjadi Polibutadien dengan Katalis Hidrogen Peroksida Dalam Sistem Multi Fasa Suhu Tinggi*. Proceeding JASAKIAI, Jogjakarta.