

# PENENTUAN WAKTU REAKSI POLIMERISASI ASETILEN MENGUNAKAN KATALIS ZIEGLER - NATTA

Loekman Satibi\*

## ABSTRACT

Any chemical reactor is not possible to be designed without residence-time data of the reaction, as the content of the reactor is simply the product of the volumetric flow rate and residence-time. Further, a safety factor around 20% - 25 % of this content should be added to get the total volume of the reactor. The purpose of this safety factor is to create turbulence among the reactants thus increase collision frequency and speed up the reaction.

The main objective of this work is to investigate the polymerization kinetic of acetylene using Ziegler-Natta catalyst. Through this polymerization kinetic, residence-time of acetylene polymerization can be obtained and by extrapolation the value of 20 minutes is considered to be adequate.

## PENDAHULUAN

### Latar Belakang

Salah satu syarat agar proses kimia hasil penelitian dapat diterapkan dalam industri adalah tersedianya data kinetika reaksi.

Polimerisasi asetilen, sebagaimana polimerisasi monomer lain, merupakan reaksi kimia. Setiap reaksi kimia memerlukan energi aktivasi. Itulah salah satu perbedaan antara reaksi kimia dengan peristiwa fisik. Harga energi aktivasi berbeda untuk satu reaksi dengan reaksi lainnya. Hubungan antara energi aktivasi dengan laju reaksi diberikan oleh persamaan Arrhenius : (6)

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

dimana : k = konstanta laju reaksi

A = frekuensi tumbukan antar reaktan

E<sub>a</sub> = energi aktivasi

R = konstanta gas universal dan

T = temperatur absolut reaksi.

Untuk reaksi yang memerlukan energi aktivasi kecil maka reaksi dapat berlangsung pada temperatur rendah dengan laju reaksi yang memadai. Bahan-bahan seperti ini digolongkan ke dalam kelompok bahan hipergolik. Reaksi yang memerlukan energi aktivasi, E<sub>a</sub> besar maka berarti bahwa reaksi baru dapat berlangsung pada tingkat laju reaksi yang memadai jika reaksi dilakukan pada temperatur tinggi. Jika reaksi juga menuntut harus dilakukan pada tekanan tinggi maka akan menimbulkan masalah baru

dalam memperoleh bahan konstruksi reaktor yang tahan temperatur dan tekanan tinggi. Dalam hal seperti ini maka katalis dapat berperan menurunkan energi aktivasi sehingga reaksi dapat dilakukan dalam kondisi operasi yang relatif bersahabat yaitu pada temperatur yang relatif rendah.

Polimerisasi asetilen menggunakan katalis Ziegler - Natta ini termasuk reaksi hipergolik karena dilangsungkan pada temperatur - 78 ° C.

Sasaran dari pekerjaan ini adalah untuk memperoleh poliasetilen dalam bentuk film tipis yang bersifat konduktor listrik.

### Maksud dan Tujuan

Maksud penelitian ini adalah untuk menelusuri kinetika polimerisasi asetilen menggunakan katalis Ziegler - Natta pada kondisi operasi tertentu (tekanan, temperatur, umur katalis, Ti / Al dan kadar tetrabutoksitan serta geometri reaktor).

Tujuannya adalah untuk memperoleh waktu tinggal yang sangat diperlukan dalam merancang reaktor.

### DASAR TEORI

Polimerisasi adalah reaksi pembentukan senyawa molekul besar atau senyawa rantai panjang dengan cara penyusunan berulang (repetisi) molekul - molekul sederhana atau molekul - molekul rantai pendek yang disebut mer atau monomer (1).

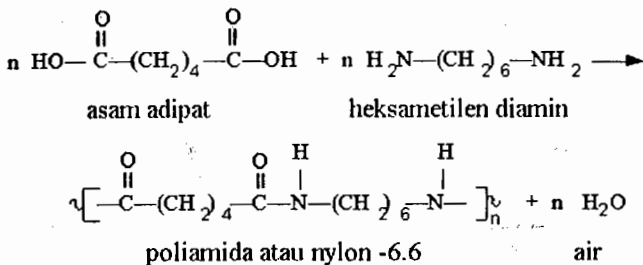
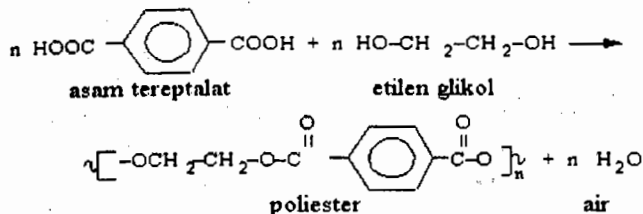
\* Dr. Ir. H. Loekman Satibi, Ahli Peneliti Madya, Bidang Propulsi Roket, Lembaga Penerbangan dan Antariksa Nasional (LAPAN), Jakarta

Monomer dapat dibagi menjadi dua golongan yaitu monomer senyawa jenuh dan monomer senyawa tak jenuh yang biasa disebut kelompok olefin.

Agar bisa membentuk polimer dari senyawa jenuh maka senyawa atau senyawa-senyawa jenuh harus mempunyai gugus fungsi paling tidak dua buah.

Polimerisasi dari monomer kelas ini biasa disebut polikondensasi karena polimerisasi ini selalu menghasilkan produk lain atau produk samping, biasanya molekul H<sub>2</sub>O.

Pembentukan serat poliester dan serat poliamida misalnya serat nylon-6.6., termasuk polikondensasi (2), (3).

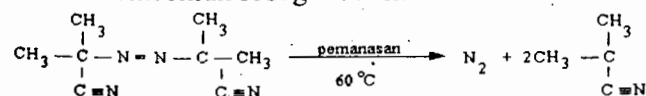


Polimerisasi dari monomer-monomer senyawa tak jenuh yang digolongkan ke dalam senyawa olefin disebut polimerisasi adisi.

Berdasarkan atas mekanisme reaksi, maka polimerisasi adisi dapat diklasifikasikan menjadi tiga kelompok yaitu polimerisasi radikalair, ionik dan polimerisasi Ziegler-Natta (4).

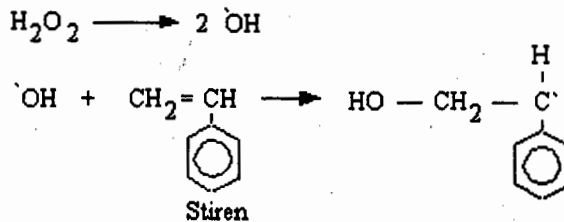
Polimerisasi radikalair adalah polimerisasi yang dimulai dari pembentukan radikal bebas yang akan menyerang ikatan rangkap dari monomer. Senyawa pembentuk radikal bebas umumnya merupakan senyawa peroksida seperti misalnya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, benzoilperoksida dan senyawa azo misalnya azobisisobutironitril yang pada pemanasan sampai temperatur moderat akan terurai menjadi radikal-radikal bebas.

Azobisisobutironitril termasuk senyawa pembentuk radikal bebas yang sering digunakan di dalam industri pada pemanasan sekitar 60° C akan terurai membentuk sebagai berikut :

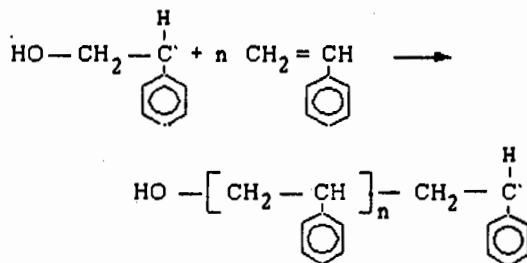


Reaksi polimerisasinya terdiri dari tiga tahap.

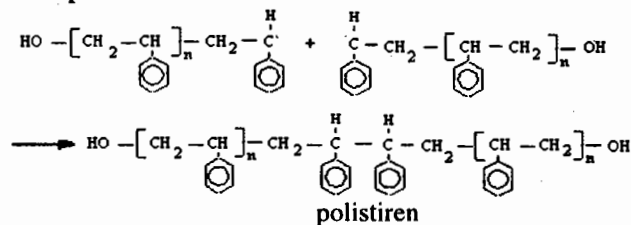
a) Tahap inisiasi



b) Tahap propagasi



c) Tahap terminasi

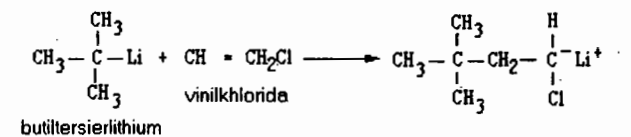


Polimerisasi ionik adalah polimerisasi yang diawali oleh reaksi antara inisiator ionik dengan monomer.

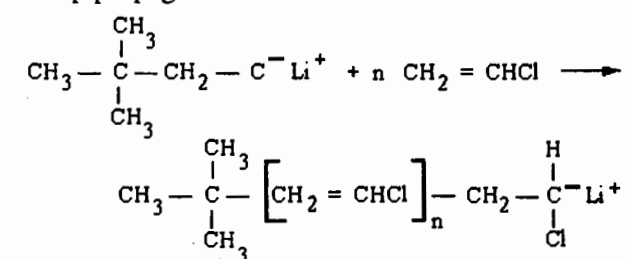
Sebagai inisiator ionik digunakan senyawa organometalik, misalnya butiltersier lithium (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li) dan naftalenlithium (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Li<sub>2</sub>).

Polimerisasi ionik juga terdiri dari tiga tahap yaitu :

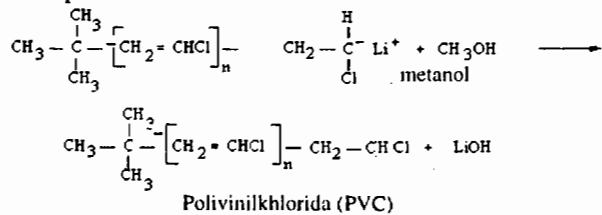
a) Tahap inisiasi



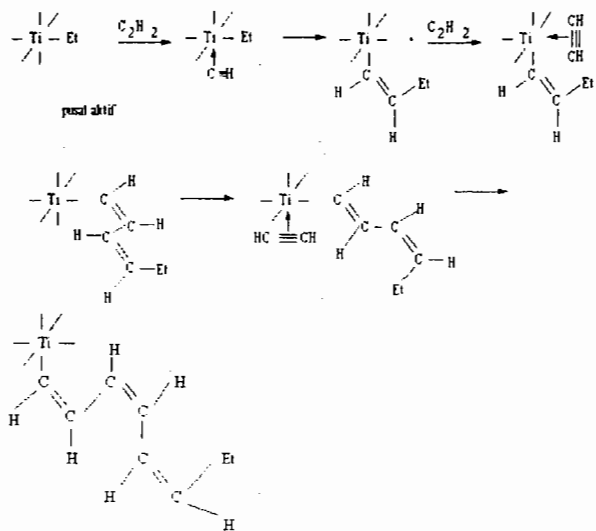
b) Tahap propagasi



c) Tahap terminasi



Pada polimerisasi Ziegler-Natta reaksi dimulai oleh masuknya monomer ke dalam ikatan Ti - C dari katalis kompleks setelah monomer diaktifkan dan diikuti oleh pembukaan ikatan rangkap tiga (5).



Pengukuran laju reaksi polimerisasi dapat dilakukan dengan menimbang polimerisasi yang diperoleh selama waktu tertentu atau dengan cara mengukur volume monomer yang digunakan selama interval waktu tertentu yang dilakukan pada tekanan konstan. Pada penelitian ini dilakukan pengukuran volume monomer yang dikonsumsi selama interval waktu tertentu. Cara ini memungkinkan untuk mempelajari kinetika reaksi cukup melalui satu percobaan seri dengan kondisi operasi tertentu dan pengamatan seri.

**PROSEDUR**

**Peralatan dan bahan**

Peralatan yang digunakan dalam percobaan ini meliputi :

- 1). Rangkaian sistem vakum  
skema sisten vakum terlihat di dalam Gambar-1 (lampiran). Pada gambar terlihat antara lain pompa vakum, termos yang berisi nitrogen cair untuk membantu menciptakan vakum yang lebih besar, labu penyimpanan pelarut seperti toluen atau pentana yang disimpan dalam keadaan terdapat

CaH<sub>2</sub>, saluran ke reaktor dan sistem pengukur volume asetilen pada tekanan konstan yang terkonsumsi selama interval waktu tertentu.

- 2). Reaktor untuk pencampuran katalis dan ko-katalis, Gambar-2 (lampiran). Reaktor ini dilengkapi dengan saluran gas inert (gas N<sub>2</sub> kemurnian tinggi).
- 3). Reaktor polimerisasi asetilen, Gambar-3 (lampiran). Reaktor ini dilengkapi tutup dari bahan karet tempat menginjeksikan larutan katalis menggunakan serign hipodermik. Reaktor ini tanpa pengaduk.
- 4). Tabung asetilen lengkap dengan sistem pemurniannya, Gambar-4 (lampiran).
- 5). Rangkaian alat untuk mengukur volume monomer (gas asetilen) pada tekanan dan temperatur tertentu, sehingga banyaknya asetilen dalam "mole" maupun dalam massa dapat dihitung dengan asumsi bahwa gas asetilen merupakan gas ideal, Gambar-5 (lampiran).
- 6). Serign untuk menyuntikan katalis.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi :

- 1). Gas asetilen.
- 2). Tetra butoksitan.
- 3). Trietilaluminium.
- 4). Toluena.
- 5). Pentana.

**Pelaksanaan**

1). Preparasi Sistem Katalitik

Sistem katalitik dipersiapkan menggunakan reaktor Gambar-1 (lampiran). Tetrabutoksi-titan (MERCK) dan trietilaluminium (FLUKA) digunakan dalam keadaan aslinya (proanalisis). Tetrabutoksitan di ambil dalam suasana gas inert (gas N<sub>2</sub> kemurnian tinggi) menggunakan serign hipodermik dan dilarutkan secara terpisah dalam toluen yang sebelumnya telah dimurnikan, dalam volume tertentu. Setelah membebaskan gas-gas yang timbul oleh keadaan vakum, larutan ko-katalis kemudian dimasukkan dengan cara yang sama, segera terjadi suatu reaksi yang menimbulkan warna coklat spesifik dari sistem katalis ini. Sekali lagi dibebaskan dari gas-gas yang timbul karena interaksi antara dua buah senyawa sistem katalis. Preparasi sistem katalitik ini dilakukan pada temperatur kamar. Setelah dibiarkan selama 30 menit pada temperatur kamar, larutan sistem katalitik ini didinginkan pada penelitian kinetika polimerisasi asetilen ini

digunakan sistem katalis dengan umur 30 menit dan perbandingan katalis – ke-katalis adalah 0.25 (hasil terbaik pada penelitian sebelumnya untuk variasi “*catalyst co- catalyst ratio*”).

## 2). Polimerisasi Asetilen.

Kinetika polimerisasi asetilen dengan katalis Ziegler-Natta dilakukan menggunakan reaktor seperti tampak pada Gambar-3 (lampiran). Reaktor dipasang pada rangkaian vakum tekanan  $10^{-5} \sim 10^{-10}$  mmHg. Setelah larutan sistem katalitik dengan umur 30 menit, dengan perbandingan katalis-ko-katalis 0,25 diinjeksikan ke dalam reaktor menggunakan serign hipodermik maka gas asetilen dimasukkan ke dalam reaktor yang temperaturnya dijaga pada  $-78^{\circ}\text{C}$ . Konsumsi gas asetilen selama interval waktu tertentu dapat diamati dengan adanya penurunan tekanan yang segera dapat diterjemahkan ke dalam volume dengan cara menaikkan air raksa di dalam bejana tekan. Ketinggian air raksa dalam bejana tekan pada setiap koreksi tekanan dicatat. Reaksi polimerisasi diakhiri dengan menutup gas asetilen dan reaktor divakumkan. Poliasetilen dalam bentuk film tipis dipisahkan dari larutan sistem katalitik, dicuci dalam pentana, dimasukkan ke dalam tabung gelas dan *diseal* serta disimpan pada temperatur  $-30^{\circ}\text{C}$  untuk keperluan identifikasi dan analisis “Mole” asetilen yang digunakan dihitung menggunakan formula berikut:

$$M = \frac{s \cdot h}{R \cdot T} P_{as} \quad (2)$$

di mana :

M = mole asetilen yang dikonsumsi.

s = luas penampang dalam bejana tekan, Gambar-3 (Lampiran).

h = tinggi bejana tekan terisi oleh air raksa setelah koreksi tekanan.

R = konstanta gas universal  
=  $6236.33 \text{ cmHg} \cdot \text{cm}^3 \cdot ^{\circ}\text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ .

T = temperatur absolut,  $^{\circ}\text{K}$ .

$P_{as}$  = tekanan gas asetilen.

## PENGAMATAN DAN HASIL

Konsumsi gas asetilen diamati pada setiap interval waktu tertentu setelah monomer dimasukkan ke dalam reaktor dan kontak dengan permukaan sistem katalitik. Film tipis poliasetilen berwarna hitam kecoklat-coklatan dengan cerat logam terbentuk.

Konsumsi asetilen sebagai fungsi waktu dilukis dan kurva ini terlihat dalam Gambar-6 (Lampiran).

## PEMBAHASAN

Polimerisasi asetilen merupakan reaksi heterogen dan terjadi segera setelah gas asetilen kontak dengan permukaan katalis. Konsumsi gas asetilen pada tingkat awal teramat cukup besar dan terus menurun dengan waktu. Pada penelitian ini temperatur polimerisasi adalah  $-78^{\circ}\text{C}$  dan tekanan dijaga 61 cmHg. Konsumsi gas asetilen berbanding terbalik dengan tahanan terhadap penetrasi gas asetilen melintasi film. Semakin tebal film semakin besar tahanan sehingga konsumsi asetilen menurun.

Spektrum infra merah absorpsi poliasetilen terlihat dalam Gambar-7 (Lampiran).

## KESIMPULAN

Polimerisasi asetilen berlangsung pada temperatur cukup rendah yaitu  $-78^{\circ}\text{C}$ . hal ini menunjukkan bahwa sistem katalitik Ziegler-Natta sangat efektif dalam menurunkan energi aktivasi.

Dari kurva konsumsi asetilen sebagai fungsi waktu maka ekstrapolasi kurva menyimpulkan bahwa reaksi mencapai saturasi sekitar 20 menit. Gambar-6 (Lampiran).

Mengingat bahwa reaksi polimerisasi terjadi pada permukaan katalis atau saat monomer kontak dengan katalis maka reaksi akan lebih cepat bila tekanan lebih tinggi. “*Scale-up*” reaktor harus memperhatikan luas kontak.

Walaupun spektrum infra merah (IR) absorpsi diambil untuk film poliasetilen yang dibuat pada kondisi operasi berbeda antara lain tekanan 12 cmHg dan umur katalis 270 menit namun hal ini tidak mempengaruhi spektrum IR, karena spektrum IR adalah sidik jari (“*finger print*”) suatu senyawa yang merupakan sifat intrinsik dari senyawa termasuk polimer.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aubineau, C et Audebert.R (1974) “*Les Polymeres Organiques*”, Presses Universitaires de France, Paris, France.
- Austin.G.T.(1986) “*Shreve’s Chemical Industries*“, 5<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Book Company, Singapore.
- Callister,Jr.W.D.(1994), “*Materials Science And Engeneering*“, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley and Sons, Inc. New York, USA.
- Champetier, G et Martinoff, N (1961), “*Buletin Societe Chimiques*“, 2083, Paris, France.
- Ito.T, Shirakawa. N, Ikeda.S. (1974), “*Journal Of Polymer Science, Polymer Chemistry*“, No.12,p 11.
- Perry. R.N. and Don Green (1984), “*Perry’s Chemical Engineers Hand-book*“, 6<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill International Edition, Tokyo, JAPAN.