

JRL	Vol.5	No.3	Hal. 257 - 264	Jakarta, November 2009	ISSN : 0216.7735, No169/Akred-LIPI/P2MBI/07/2009
-----	-------	------	----------------	---------------------------	---

PENGUNAAN AIR SUPER KRITIS PADA DEPOLIMERISASI NYLON-12 (*BATCH PROCESS*)

Mohamad Yusman

Peneliti di Pusat Teknologi Lingkungan
Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi

Abstract

Water at the supercritical state is a new process for the chemical recycling. At this thermodynamic state i.e. $P_c = 218$ atmospheres and $T_c = 374^\circ\text{C}$, water behaves very differently from its everyday temperament and it is a very good solvent for organic components. Experimental studies show that supercritical water can decompose hydrocarbons/polymers and produce useful products like 2-Azacyclotridecanone /lactam-1 from Nylon-12 (batch process). The decomposition process itself was carried out in batch reaction system in order to get more information about product distributions, time dependence, and scale-up possibilities.

Keywords: supercritical water, decomposition, batch, polymer, hydrocarbon

1. Pendahuluan

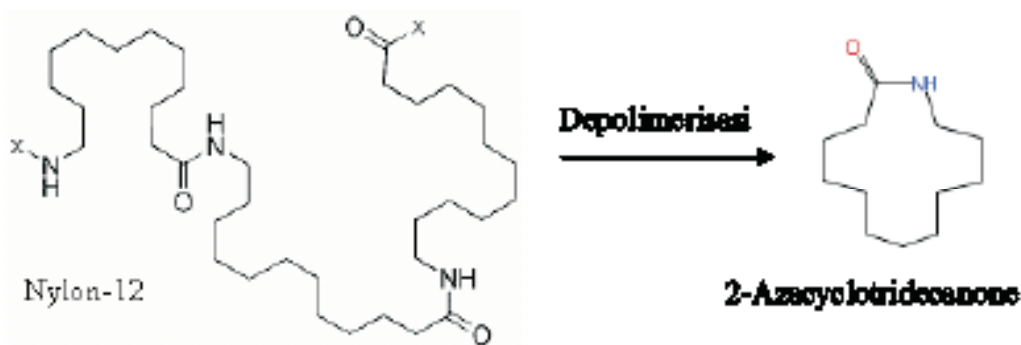
1.1 Latar Belakang

Titik kritis untuk berbagai macam fluida sebetulnya sudah ditemukan lebih dari dua abad yang silam oleh seorang peneliti asal Perancis Charles Cagniard de la Tour pada tahun 1822 (Anonym, Wikipedia). Dari hasil temuannya tentang titik kritis berbagai macam fluida termasuk air, dia menyimpulkan bahwa di atas suhu kritis densitas fluida pada fasa gas dan cairnya adalah sama dan tidak ada perbedaan diantara keduanya

serta menghasilkan fasa fluida superkritis.

Pada proses pengolahan limbah, teknologi ini dapat digunakan antara lain untuk mendaur ulang limbah plastik, baik itu dari jenis thermoset maupun thermoplastic. Limbah plastik seperti nylon 12 (*fiber glass*) akan terdepolimerisasi menjadi senyawa monomer (2-Azacyclotridecanone) pembentuk polimer nylon 12 seperti terlihat dalam gambar 1.

Penggunaan fluida seperti air pada kondisi superkritis untuk berbagai reaksi kimia baru berkembang sejak beberapa tahun terakhir dalam



kaitannya dengan berbagai macam pengolahan seperti pangan dan limbah Di bidang pangan misalnya, teknologi fluida superkritis digunakan untuk mengekstraksi kafein dari kopi sehingga dikenal dengan kopi bebas kafein (*decaffeinated coffee*).

Senyawa 2-Azacyclotridecanone tersebut apabila dilakukan re-polimerisasi akan terbentuk kembali polimer nylon-12.

Apabila air superkritis ini dalam prosesnya dikombinasikan dengan oksigen menjadi SCWO (*Supercritical water oxidation*) dapat dimanfaatkan untuk mendekomposisi limbah PCB (*Polychlorinated biphenyls*) dan lebih aman dibanding dengan cara insinerasi (Suzuki, 1997).

1.2 Tinjauan Pustaka

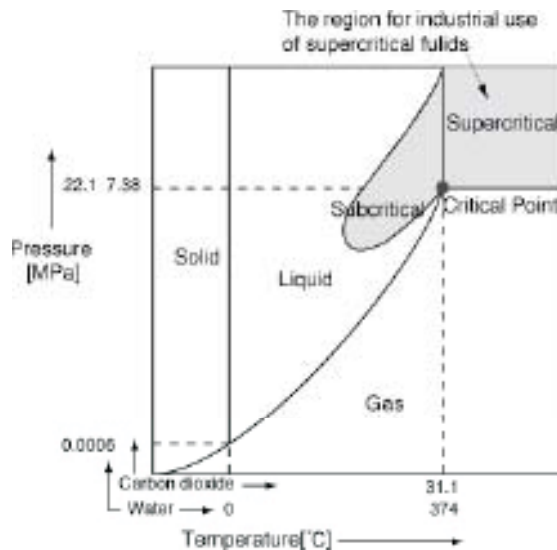
Air pada kondisi superkritis ASK (Suhu 647°K dan Tekanan 22 Mpa atau sekitar 218 atm) memiliki sifat yang berbeda dengan air pada kondisi normal. Pada kondisi superkritis ini air akan berubah fasa antara cair dan gas serta memiliki sifat keduanya (gambar 2) dan mampu melarutkan berbagai bahan seperti hidrokarbon dalam waktu yang relatif singkat. Densitas ASK dapat dikontrol secara sinambung di antara nilai air dan gas dengan cara bervariasi suhu dan tekanan. Sedangkan nilai Konstanta Dielektrik Ask yang merupakan parameter untuk memperkirakan polaritas solven akan meningkat dengan meningkatnya densitas sebagaimana ditunjukkan dalam gambar 3. Pada kondisi superkritis, nilai konstanta dielektrik air dicapai antara 5 hingga 25. Nilai ini bersesuaian dengan sifat dielektrik bahan organik polar pada kondisi normal.

Sifat fisik berikutnya adalah Hasil Kali Kelarutan Air (Kw). Pada kondisi standar, air akan sedikit terdisosiasi menjadi ion H⁺ dan OH⁻, hasil kali kelarutan air ini (Kw) sekitar 10-14 mol /l. Sedangkan pada kondisi superkritis, Kw mencapai 10-11 mol/l. Hal ini berarti bahwa konsentrasi ion hydrogen hampir mencapai 3 x 10⁻⁷ mol/l, atau dengan kata lain bahwa air pada kondisi superkritis ini juga bertindak sebagai katalis asam (Gambar 4).

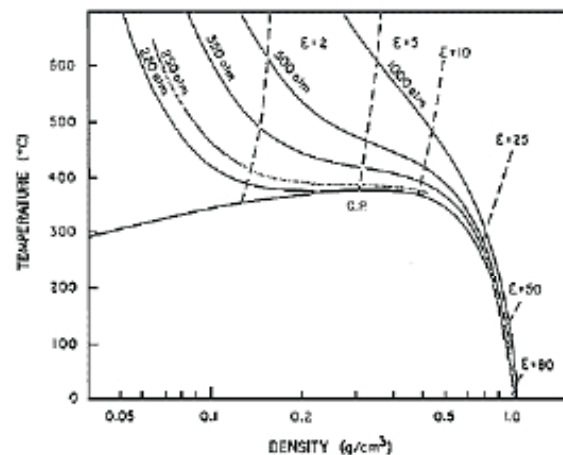
Kemampuan air dalam melarutkan senyawa hidrokarbon seperti yang terdapat pada limbah pertanian, limbah plastik dll. ditunjukkan dalam gambar 5. Pada gambar tersebut terlihat bahwa pada suhu mendekati suhu kritis, yakni sub-kritis, senyawa hidrokarbon mulai larut dan berlanjut

hingga suhu superkritis air. Sedangkan untuk senyawa garam anorganik seperti Na-sulfates, K-sulfates, dan Na-karbonat akan terjadi hal sebaliknya.

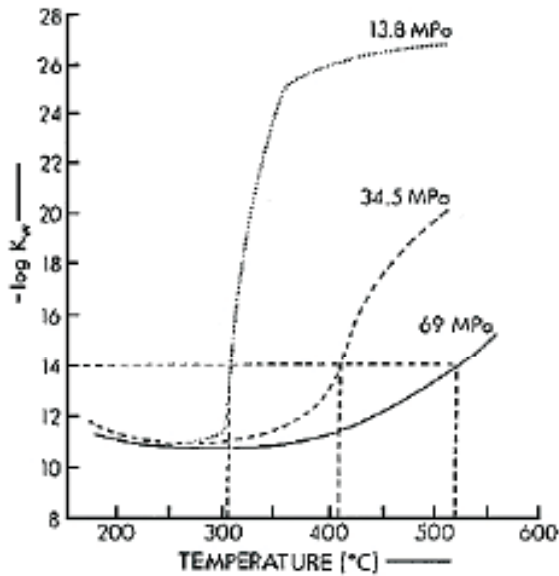
Gambar 2. Diagram Fase Air (Mogik, serc.carleton.edu/.../equilibria/fasarule.html)



Gambar 3. Diagram Konstanta Dielektrik Air Superkritis (Anonym, Kobelco)



Gambar 4. Diagram Hasil Kali Kelarutan Air (Anonym, Kobelco)



2. Tujuan

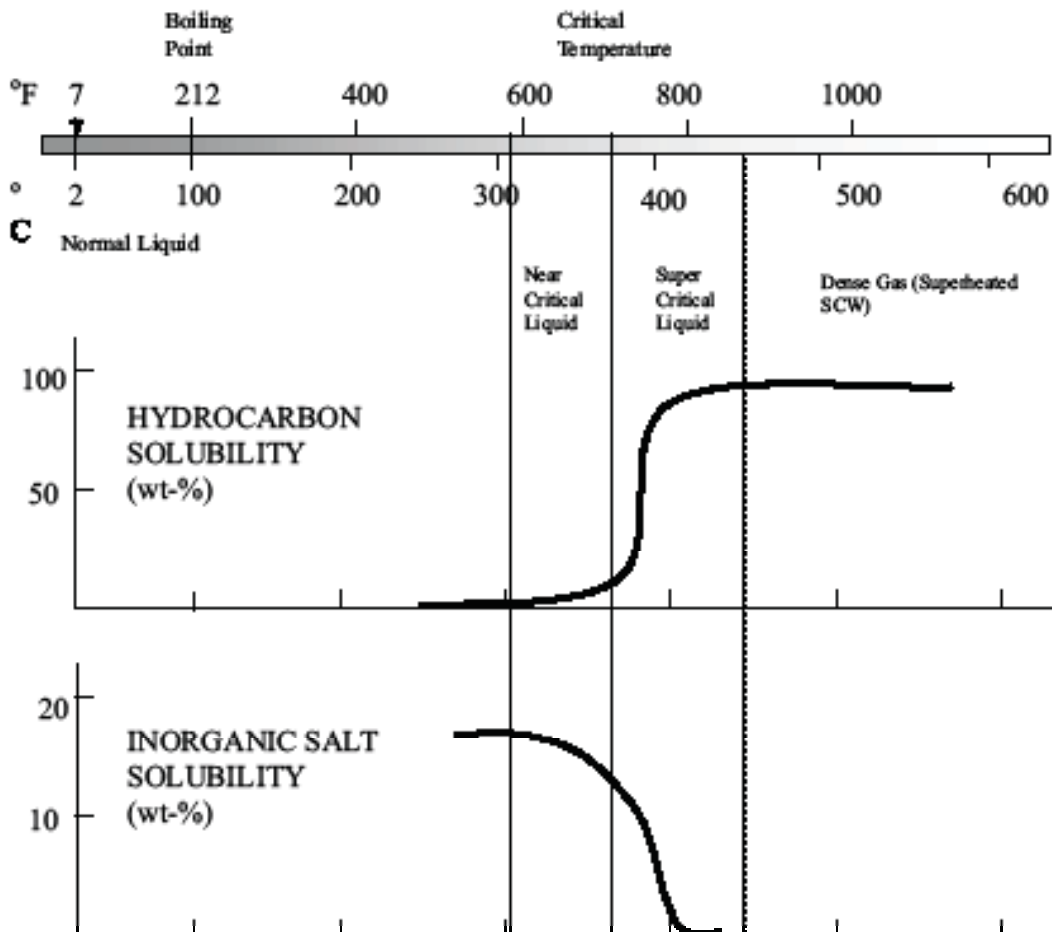
Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh suhu/tekanan, waktu tinggal dan rasio air/umpan terhadap variasi komposisi produk hasil penguraian.

3. Metodologi

Penelitian dilakukan dengan menggunakan reaktor tabung/pipa stainless 0,5" SUS 316 dengan volume total 10 cm³. Reaktor ini direndamkan ke dalam Molten Salt Bath yang berisi campuran garam NaNO₃ and KNO₃, seperti yang terlihat pada gambar 6.

Sampel (nylon-12) dimasukkan ke dalam tabung reaktor dengan rasio komposisi air/umpan tertentu. Kemudian dipanaskan pada suhu, tekanan dan waktu tinggal yang tertentu pula.

Pada percobaan ini digunakan interval suhu 300 hingga 420°C yakni pada suhu mendekati dan melewati suhu kritis (374°C) dan



waktu tinggal (*residence time*) divariasikan dari 1 hingga 3 jam.

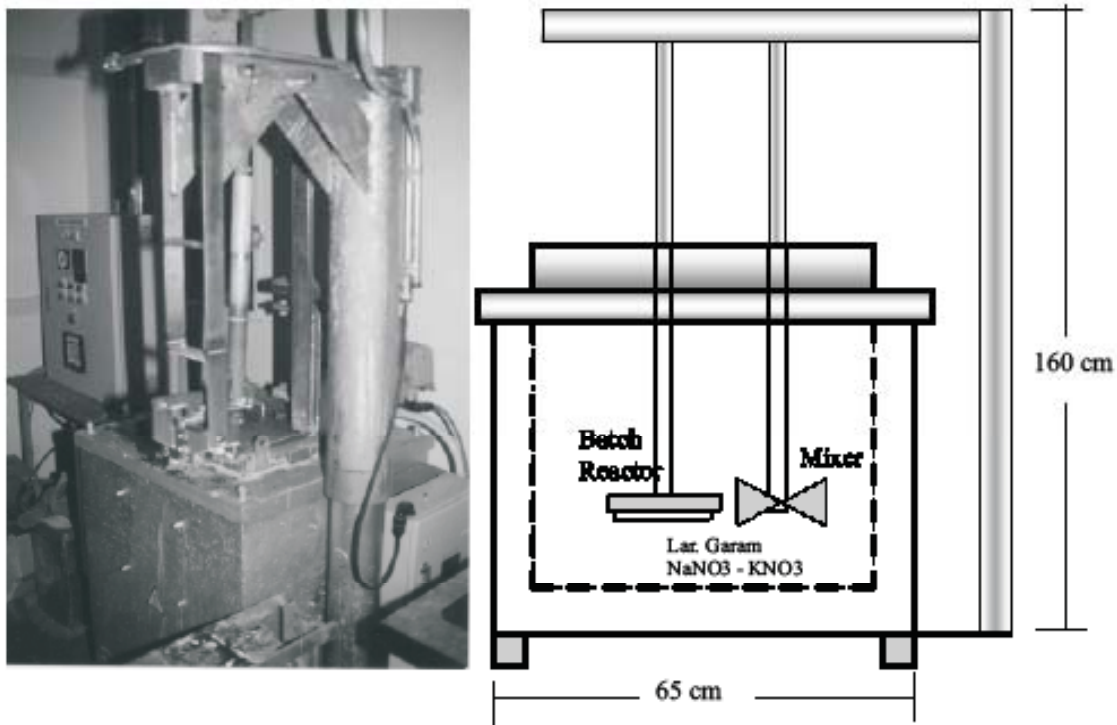
Pada akhir reaksi, tabung reaktor didinginkan kedalam bak es selama 10 menit, kemudian dikeluarkan produknya yang berupa pasta padat. Produk yang dihasilkan selanjutnya disaring dengan menggunakan saringan 1,0 μm untuk memisahkan antara cairan dan padatan. Solven CHCl_3 digunakan untuk mengekstraksi fase cair yang diikuti penghilangan CHCl_3 dengan menggunakan vacuum evaporator (*rotary*).

Hasil monomer 2-Azacyclotridecanone larut dalam CHCl_3 . Hasil dekomposisi disajikan dalam tabel 1.

4.1 Pengaruh Suhu dan Waktu

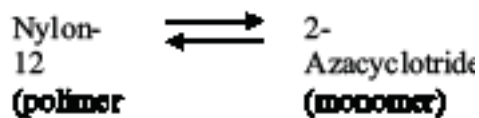
Nylon-12 merupakan bahan tahan panas dan agak sulit didaur ulang dengan cara biasa. Dengan metode superkritis, bahan tersebut menjadi lebih mudah diurai menjadi komponen penyusun awalnya.

Gambar 6. Molten Salt Bath



4. Hasil Dan Pembahasan

Pada suhu pemanasan hingga mendekati suhu kritis air, yakni sekitar 374°C dan tekanan 22 MPa, senyawa hidrokarbon (nylon-12) akan mulai terdekomposisi oleh air, dan di atas suhu kritis (superkritis) dekomposisi akan berlanjut. Produk dekomposisi dari nylon-12 adalah sebagai berikut :



Pada percobaan ini dilakukan variasi suhu/tekanan serta korelasinya terhadap konversi produk dekomposisi yang dihasilkan sebagaimana diperlihatkan pada gambar 7. Waktu reaksi dan jumlah air ditetapkan 1 jam dan 3,5 ml.

Pada saat suhu mencapai 300°C konversi dicapai sekitar 30%. Kenaikan konversi diperlihatkan pada saat suhu dinaikkan menjadi 380°C (superkritis) dan reaksi dekomposisi mulai terlihat nyata pada rentang suhu ini. Pada suhu 420°C konversi yang didapat mencapai 84%. Apabila jumlah air ditambah hingga 5 ml maka residu nylon akan berkurang dengan meningkatnya suhu seperti diperlihatkan pada gambar 8.

Tabel 1. Hasil dekomposisi nylon-12

Kondisi Dekomposisi		Nylon yang tidak terdekomposisi (%)	Hasil yg larut dalam CHCl ₃ (%)	Hasil yg larut dalam air (%)
Waktu (jam)	Suhu (°C).			
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Air = 3.5 ml				
1	300	67,79	10,74	21,47
	360	69,77	18,39	11,84
	400	45,67	40	4,33
2	300	73,36	13,91	12,73
	360	57,24	33,33	9,43
	400	19,74	58,28	21,98
3	300	79,47	16,45	4,08
	360	40,85	38,82	20,33
	400	7,95	69,08	22,97
Air = 5,0 ml				
1	300	81,05	18,95	0
	360	75,99	17,63	6,38
	400	70,96	27,72	1,32
3	300	83,17	16,83	0
	360	71,72	23,51	4,77
	400	46,05	52,63	1,32

Pada percobaan ini dilakukan variasi suhu/tekanan serta korelasinya terhadap konversi produk dekomposisi yang dihasilkan sebagaimana diperlihatkan pada gambar 7. Waktu reaksi dan jumlah air ditetapkan 1 jam dan 3,5 ml.

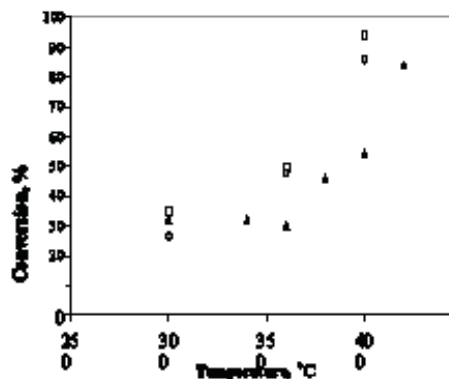
4.2 Distribusi Komponen

Distribusi produk kaitannya dengan reaksi yang dijelaskan diatas disajikan dalam gambar 9 hingga 11. Sedangkan gambar 12 memperlihatkan Perubahan distribusi komponen dari produk yang larut dalam CHCl₃ oleh suhu reaksi.

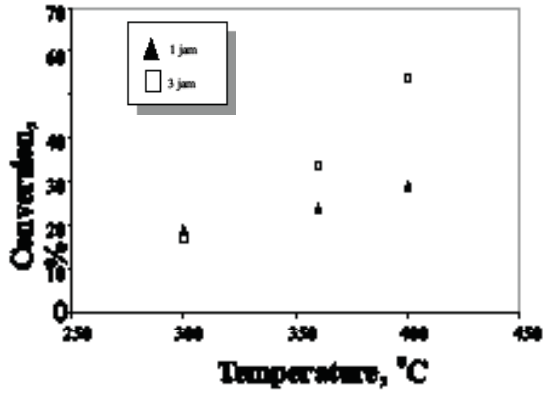
Komposisi yang belum diketahui (*unknown composition*) diperoleh dengan cara mengurangi berat awal nylon 12 dengan berat padatan dan produk yang terlarut dalam CHCl₃. Jika suhu reaksi dinaikkan dari 300 ke 400°C, kenaikan konversi akan menambah pembentukan produk yang larut dalam CHCl₃. Terdapat dua kemungkinan terhadap meningkatnya fraksi yang belum diketahui (*unknown fraction*) yakni konversi langsung dari residu padatan dan pembentukan

dari reaksi cracking produk yang larut dalam CHCl₃. Reaksi pembentukan fraksi yang belum diketahui tersebut dapat terungkap apabila dilakukan analisa terhadap gas dan produk yang terlarut dalam CHCl₃.

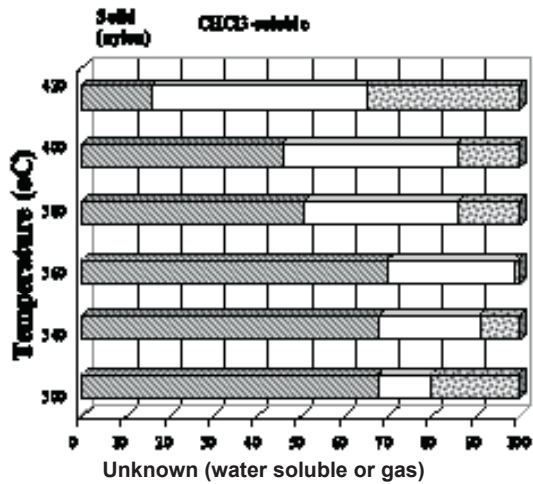
Gambar 7. Pengaruh suhu terhadap dekomposisi nylon-12 pada kondisi sub- dan superkritis (nylon 12 : 300 mg; air: 3,5 ml)



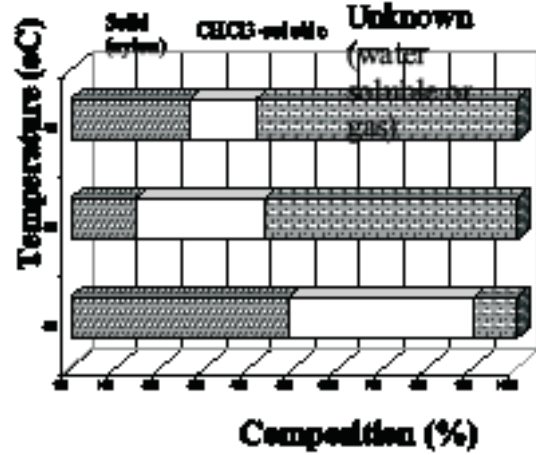
Gambar 8. Pengaruh kenaikan rasio air terhadap nylon-12 (nylon-12 : 300 mg;air: 5.0 ml)



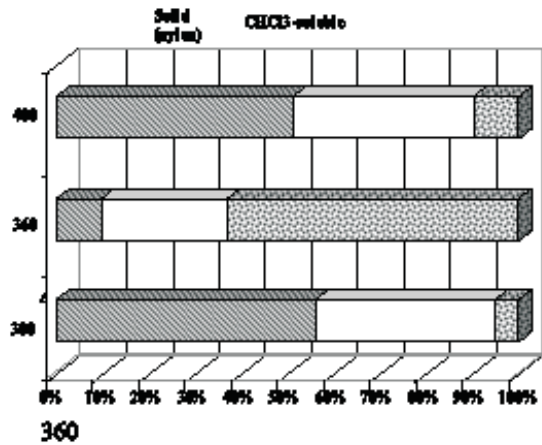
Gambar 9. Distribusi produk dekomposisi dengan berbagai variasi suhu reaksi. Waktu reaksi ditetapkan 1 jam, air 3,5 ml.

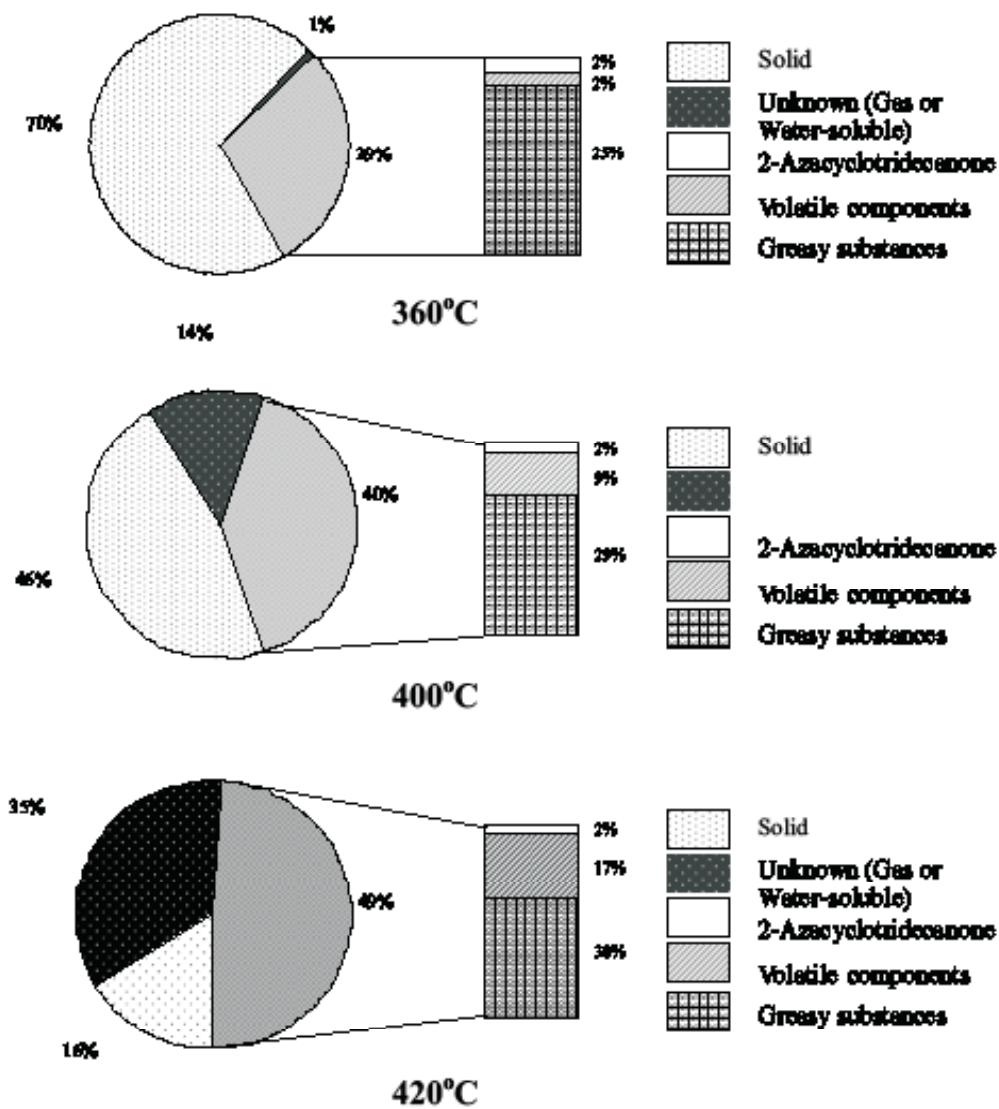


Gambar 10. Distribusi produk dekomposisi dengan berbagai variasi suhu reaksi. Waktu reaksi ditetapkan 2 jam, air 3.5 ml.



Gambar 11. Distribusi produk dekomposisi dengan berbagai variasi suhu reaksi. Waktu reaksi ditetapkan 3 jam, air 3,5 ml





Gambar 12. Perubahan distribusi komponen dari produk yang larut dalam CHCl_3 oleh suhu reaksi

4. Kesimpulan

Air pada kondisi superkritis memiliki kemampuan mendekomposisi senyawa hidrokarbon menjadi komponen asal penyusunnya (*building block material*), seperti 2-Azacyclotridecanone dari Nylon-12. Monomer ini apabila dire-polimerisasi akan menghasilkan kembali polimer nylon-12. Upaya ini merupakan salah satu cara dalam mendaur-ulang sampah plastik tanpa menimbulkan polusi udara karena dalam prosesnya dilakukan dalam bejana tertutup dan tidak menghasilkan jelaga.

Kenaikan tekanan/suhu reaksi berpengaruh terhadap konversi produk yang dihasilkan namun kenaikan tersebut akan menambah pembentukan produk yang larut dalam CHCl_3 , yakni bahan yang mudah menguap, bahan berminyak disamping 2-Azacyclotridecanone itu sendiri sebagai produk utama.

Pada kondisi superkritis, konsentrasi ion hydrogen meningkat hampir mencapai 3×10^{-7} mol/l, atau dengan kata lain bahwa air pada kondisi superkritis ini juga bertindak sebagai katalis asam. Hal ini perlu dikaji lebih lanjut apakah kondisi ini ada hubungannya dengan korosi pada bagian dalam reaktor pipa Stainless steel SUS 316 atau korosi tersebut hanya disebabkan oleh kondisi operasi yang berjalan pada suhu dan tekanan tinggi. Untuk itu perlu kajian lebih lanjut mengenai bahan aditif dan jenis logam yang dapat menahan laju korosifitas air pada suhu tinggi tersebut.

Air superkritis merupakan salah satu teknologi alternatif daur ulang yang sudah diterapkan pada industri pangan, obat-obatan dll, namun karena reaksinya berjalan secara endothermic (memerlukan panas), maka untuk mulai diterapkan di Indonesia masih diperlukan adanya kajian *feasibility study* terlebih dahulu.

Daftar Pustaka

1. Anonym, http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid
2. Anonym, <http://www.kobelco.co.jp/eneka/p14/sfe01.htm>
3. Journal of Supercritical Fluids, Vol. 16, No. 3, 15 January 2000.
4. Mogk, David., Teaching Fasa Equilibria, Montana State University, at serc.carleton.edu/.../equilibria/fasarule.html
5. Suzuki, Akira., et al., Commercialization of Supercritical Water Oxidation, The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, May 11-14, Sendai, Japan, 1997, pp. 895.
6. Thomason, Terry B. and Michael Modell, "Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes", Hazardous Waste, Vol.1, Number 4, Mary Ann Liebert Inc., USA, 1984, p.458.