



# SULFONASI DAN SULFASI

FARIKHA MAHARANI, ST., MT

# Sulfonasi dan sulfatasi

---



DEFINISI



APLIKASI SENYAWA SULFONATE



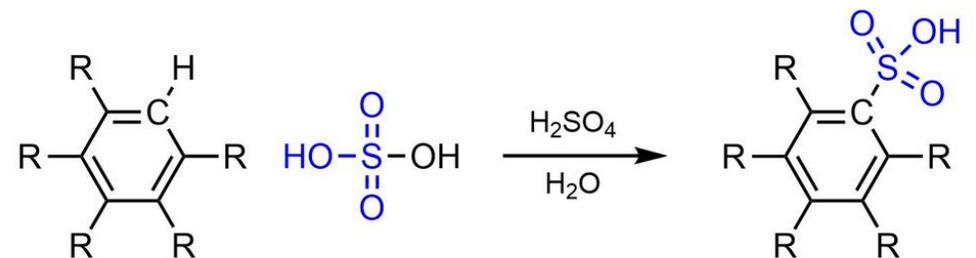
TINJAUAN PROSES



SULFONASI SULFASI: INDUSTRIAL PROCESS

# Sulfonasi

- Proses kimia untuk memasukkan gugus sulfonat ( $-SO_3H$ ) dan garamnya atau gugus sulfonil halida (misal  $-SO_2Cl$ ) kedalam senyawa organik.
- Hasil reaksi sulfonasi dapat berupa :
  - ✓ Senyawa sulfonat
  - ✓ Senyawa sulfat
  - ✓ Senyawa sulfanat
- Gugus gugus tersebut dapat melekat pada atom C, O atau N
  - ✓  $-C-SO_3H$ : senyawa sulfonat
  - ✓  $-O-SO_3H$ : senyawa sulfat
  - ✓  $-N-SO_3H$ : senyawa sulfanat



# Sulfonasi

Pengertian-pengertian lain:

- Sulfoklorinasi : proses pemasukan gugus  $-SO_2Cl$  kedalam alkana menggunakan  $SO_2$  dan  $Cl_2$
- Halosulfonasi : reaksi antara asam halosulfonat  $-ClSO_3H$  atau  $FSO_3H$  dengan senyawa aromatik atau heterosiklis untuk memasukkan gugus  $SO_2Cl$  atau  $-SO_2F$
- Sulfooksidasi : reaksi sulfonasi menggunakan  $SO_2$  dan  $O_2$
- Sulfatasi : proses melekatkan gugus  $-OSO_2OH$  pada atom karbon untuk menghasilkan  $ROSO_2OH$  atau melekatkan gugus  $-SO_4^-$  diantara 2 karbon membentuk  $ROSO_2OR$
- Sulfoalkilasi, sulfoacylasi, sulfoarylasi : proses memasukkan gugus sulfoalkil, sulfoacyl dan sulfoaryl kedalam senyawa



# Aplikasi Senyawa Sulfonat

Pemakaian senyawa sulfonat/sulfat:

- ❑ Senyawa sulfonat/sulfat yang dipasarkan dalam bentuk asam, biasanya digunakan sebagai katalis atau electroplating additive.
- ❑ Senyawa sulfonat/sulfat yang dipasarkan dalam bentuk garam, tapi dipakai dalam media asam, biasanya digunakan pada industri tekstil untuk melekatkan asam dan pada industri kulit untuk melemaskan kulit.
- ❑ Senyawa sulfonat/sulfat yang dipasarkan dalam bentuk garam, dipakai untuk detergen, zat pengemulsi, dan lubricant additive.

# Reacting agents: Sulfonasi

1.  $\text{SO}_2$  dan turunannya.  
Zat pengolah kelompok itu dapat berupa:
  - a.  $\text{SO}_3$
  - b.  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (oleum,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  encer,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat)
  - c.  $\text{SO}_3 + \text{HCl}$
  - d.  $\text{SO}_3 +$  senyawa organik
2.  $\text{SO}_2$  dengan bantuan zat lain.  
Zat pengolah kelompok ini dapat berupa:
  - a.  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ : sulfo oksidasi
  - b.  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ : sulfo klorinasi
  - c.  $\text{SO}_2 + \text{H}_2$
  - d. Sulfit

# Sulfonasi

Untuk sulfoalkilasi, dipergunakan zat pengolah berupa senyawa sulfonat.

Antara lain:

- Hydroximetan sulfonat:  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$
- Amino metan sulfonat:  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$

Zat pengolah sulfonasi yang berupa  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , merupakan zat pengolah yang paling banyak dipakai. Ini disebabkan oleh karena zat pengolah ini mempunyai variasi yang cukup banyak, yaitu:

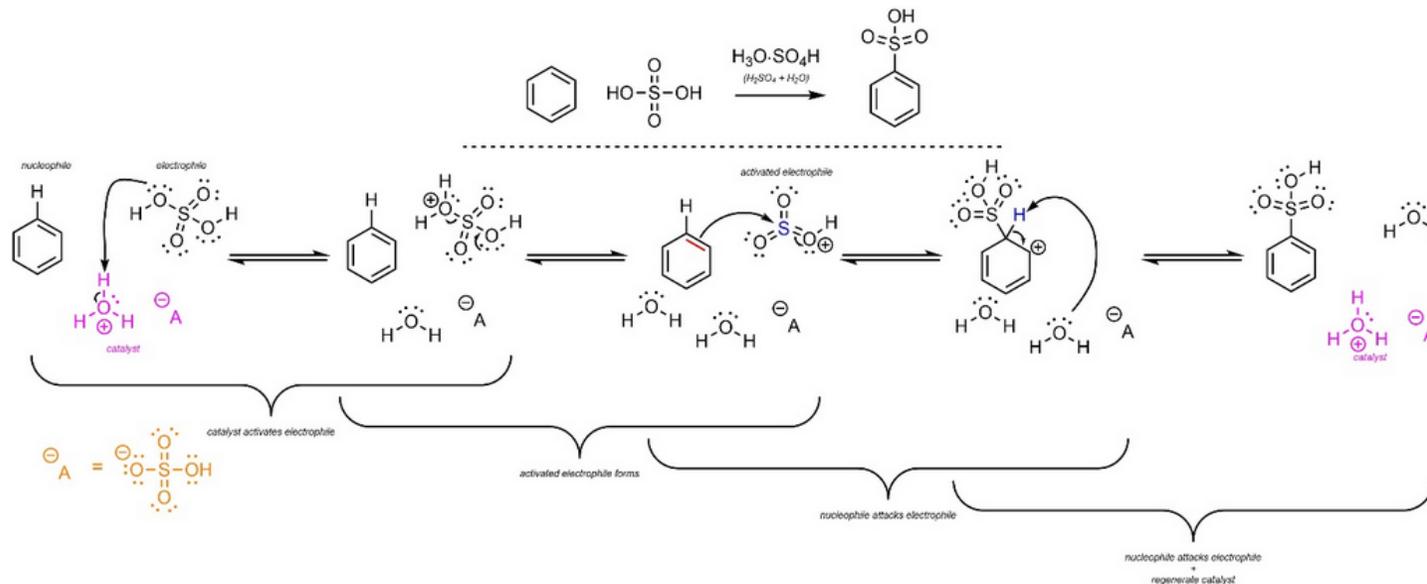
- $\text{SO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dengan perbandingan 1:1, diperoleh asam sulfat.
- $\text{SO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dengan perbandingan  $>1$ , diperoleh oleum.
- $\text{SO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dengan perbandingan  $<1$ , diperoleh larutan asam sulfat.

## Katalis untuk Proses Sulfonasi

- ✓ Reaksi sulfonasi merupakan reaksi yang unik karena reagen yang digunakan yakni asam sulfat, berperan ganda
- ✓ Asam sulfat merupakan bahan awal sekaligus berperan sebagai katalis untuk reaksi tersebut.
- ✓ Tidak diperlukan katalis tambahan.
- ✓ Penting untuk diingat bahwa asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) selalu terkontaminasi dengan sedikit air ( $\text{H}_2\text{O}$ ).
- ✓ Reaksi sulfonasi dapat dilakukan dengan menggunakan sulfur trioksida ( $\text{SO}_3$ ) dalam asam sulfat.
- ✓ Mekanismenya secara keseluruhan sama, namun reaksinya (jauh) lebih cepat.
- ✓ Namun penggunaan sulfur trioksida memerlukan kondisi dan peralatan khusus. Oleh karena itu, prosedur ini kurang umum dilakukan.

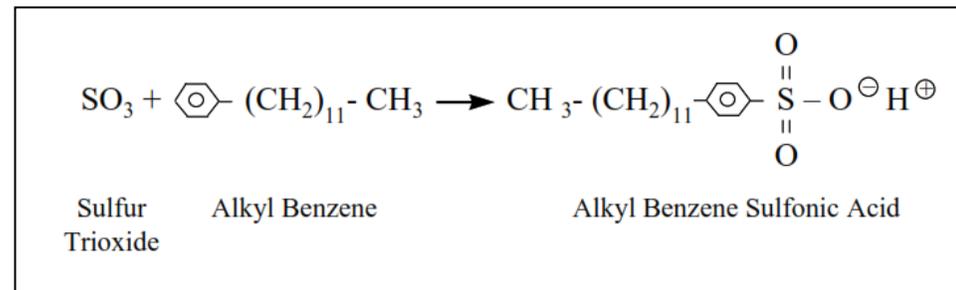
# Mekanisme Sulfonasi

- Mekanisme keseluruhan reaksi ini memiliki dua langkah utama yang sama namun memiliki langkah aktivasi tambahan.
- Asam sulfat bereaksi dengan air membentuk hidronium.
- Pertama, elektrofil ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) diaktifkan oleh katalis.
- Tahap selanjutnya adalah pembentukan air dan pembentukan ion sulfoniloksonium ( $\text{HSO}_3^+$ ).
- Ikatan  $\pi$  dari cincin aromatik (nukleofil) menyerang sulfoniloksonium (elektrofil teraktivasi).
- Ikatan C-S baru dan karbokation akan terbentuk serta air (nukleofil/basa) akan menghilangkan hidrogen asli (elektrofil/asam), yang meregenerasi aromatisitas dan katalis.



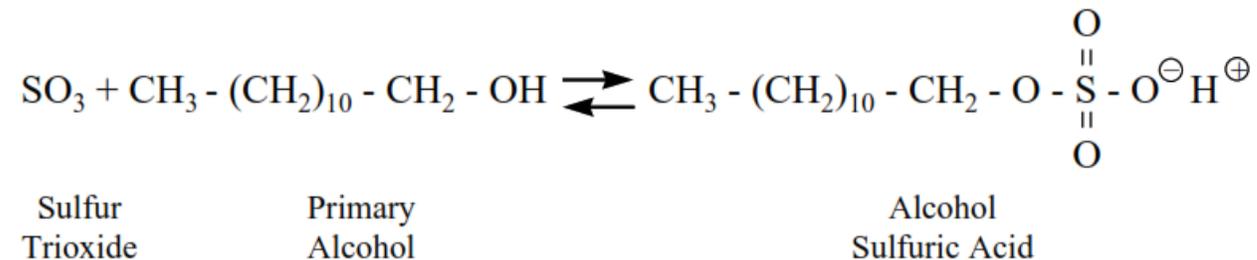
# Tinjauan Proses Sulfonasi

- Meskipun sulfonat dan sulfat memiliki struktur yang serupa, terdapat perbedaan penting.
- Sulfur trioksida ( $\text{SO}_3$ ) bereaksi dengan molekul organik – dalam hal ini alkil benzena – untuk membentuk ikatan sulfur-karbon.
- Salah satu ciri-ciri proses ini adalah asam alkil benzena sulfonat yang dihasilkan adalah molekul yang stabil.

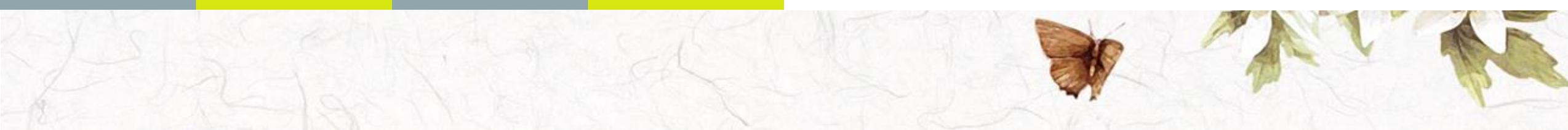


Gambar 1. Reaksi pembentukan sulfonat.

- Sulfasi, sebaliknya, melibatkan pembentukan ikatan karbon-oksigen-sulfur.
- Asam sulfat alkohol yang dihasilkan tidak stabil secara hidrolitik.
- Kecuali dinetralkan, ia terurai menjadi asam sulfat dan alkohol asli.



Gambar 2. Reaksi sulfasi

- 
- Karena stabil, asam sulfonat dapat diisolasi, disimpan, dan dikirim sebagai bahan baku untuk proses produksi sintesa bahan kimia.
  - Sulfat, karena ketidakstabilannya, hanya tersedia sebagai senyawa netral.
  - Perbedaan kestabilan produk reaksi dengan  $\text{SO}_3$  juga mempunyai dampak yang besar pada pilihan proses yang digunakan untuk memproduksi sulfonat atau sulfat.
- 



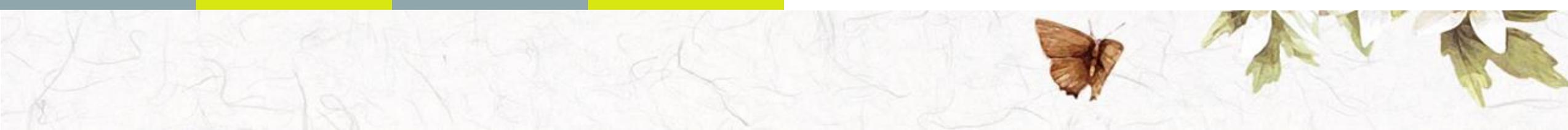
- Beberapa proses, seperti sulfonasi oleum, tidak dapat digunakan untuk membuat alkohol sulfat yang mengandung kadar rendah sulfat anorganik.
- Namun yang lain, seperti sulfasi asam sulfamat, tidak dapat digunakan membuat asam sulfonat.



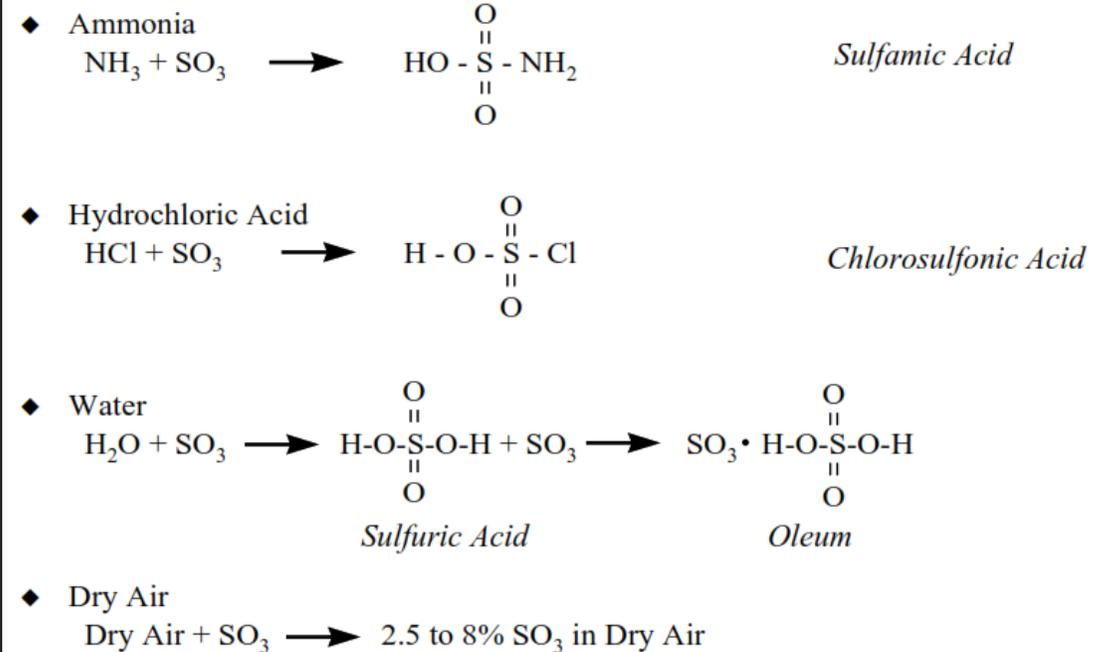
- 
- $\text{SO}_3$  adalah reagen elektrofilik agresif yang bereaksi cepat dengan senyawa organik apa pun mengandung gugus donor elektron.
  - Sulfonasi adalah reaksi yang sulit dilakukan pada suatu skala industri karena reaksinya cepat dan sangat eksotermis, melepaskan sekitar 380 kJ/kg  $\text{SO}_3$  (800 BTU per pon  $\text{SO}_3$ ) bereaksi.
  - Sebagian besar organik senyawa membentuk arang hitam kontak dengan  $\text{SO}_3$  murni karena reaksi cepat dan evolusi panas.
- 

- Reaktan bertambah viskositas antara 15 dan 300 kali ketika mereka dikonversi dari bahan baku organik ke asam sulfonat.
- Peningkatan viskositas yang besar ini menghasilkan panas penghapusan sulit.
- Nilai viskositas produk yang tinggi mengurangi koefisien perpindahan panas dari massa reaksi

Feedstock	Feed Viscosity (cp)	Acid Viscosity @ 40 - 50°C
Linear alkyl benzene	5	400
Branched alkyl benzene	15	1000
Ethoxylated alcohol	20	500
Tallow alcohol	10	150
Alpha olefins	3	1000

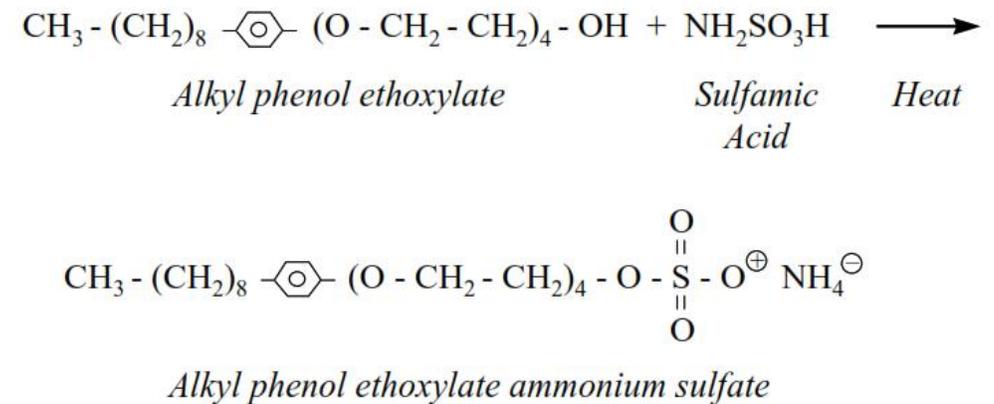
- 
- 
- Pendinginan massa reaksi yang efektif sangat penting karena suhu tinggi mendorong reaksi samping yang menghasilkan produk sampingan yang tidak diinginkan.
  - Juga, kontrol molar yang tepat Rasio  $\text{SO}_3$  terhadap organik sangat penting karena kelebihan  $\text{SO}_3$ , karena sifat reaktifnya, berkontribusi terhadap reaksi samping dan pembentukan produk samping.
  - Oleh karena itu, skala komersial Reaksi sulfonasi memerlukan peralatan dan instrumentasi khusus yang memungkinkan ketat kontrol rasio mol  $\text{SO}_3$  terhadap reaktan organik dan penghilangan panas reaksi dengan cepat.
  - Secara historis, masalah reaktivitas  $\text{SO}_3$  telah diselesaikan dengan pengenceran dan/atau mengkomplekskan  $\text{SO}_3$  untuk memoderasi laju reaksi.
- 

- Secara komersial, pengenceran atau zat pengompleks termasuk amonia (asam sulfamat), asam klorida (asam klorosulfat), air atau asam sulfat (asam sulfat atau oleum) dan udara kering (udara/SO<sub>3</sub> sulfonasi film).
- Pengendalian rasio SO<sub>3</sub> terhadap bahan baku organik sangat penting untuk mencapai tujuan tersebut kualitas produk yang diinginkan dengan menggunakan salah satu agen.
- Selain itu, proses-proses ini memerlukan penghilangan panas untuk menjaga kualitas produk.



## Proses sulfonasi komersial: Sulfamic Acid Sulfation

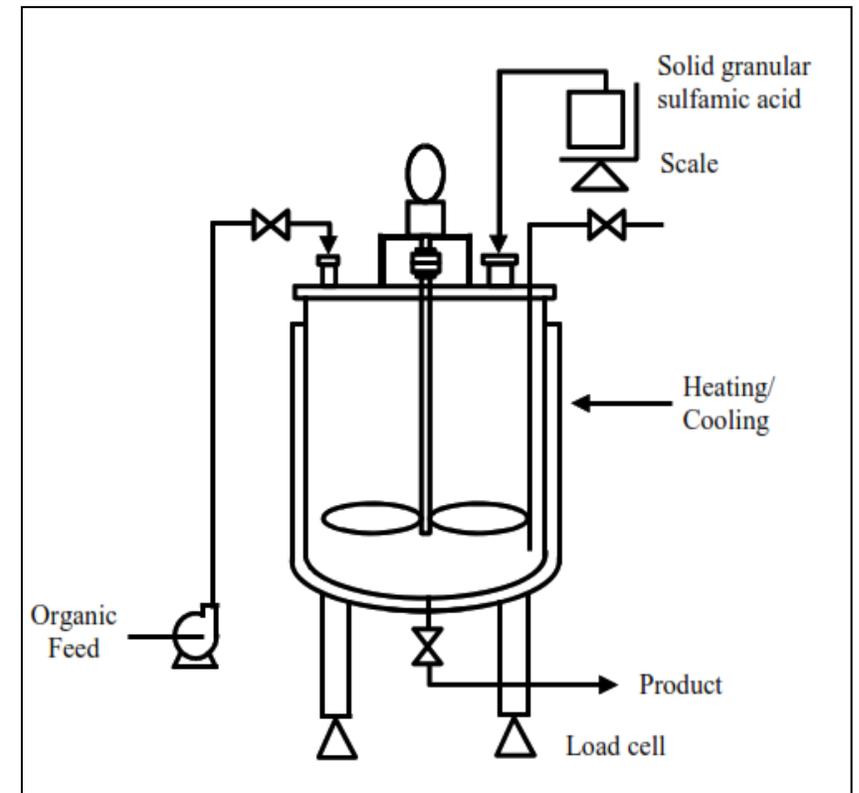
- Asam sulfamat ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) digunakan untuk meng sulfasi alkohol dan alkohol teretoksilasi untuk membentuk garam yang dinetralkan amonium.
- Reaksi langsung menuju garam amonium dari asam sulfat alkohol.
- Asam sulfamat sulfasi adalah reagen sulfasi ringan dan spesifik yang cocok untuk membuat amonium alkohol etoksilat yang dinetralkan.



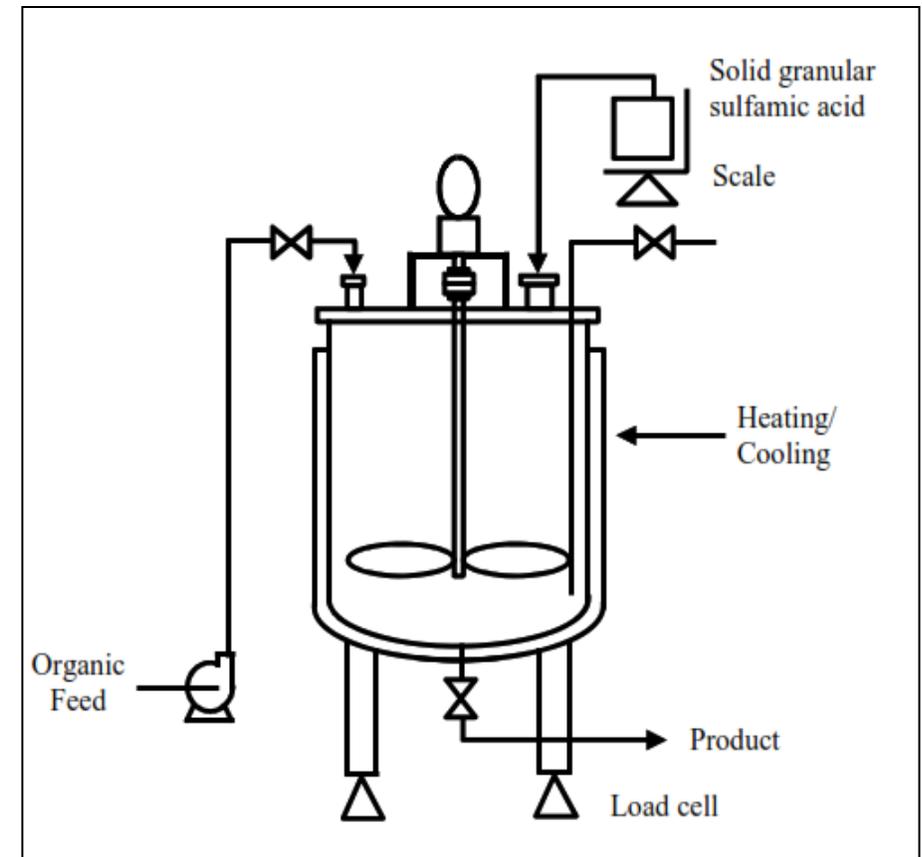
### Sulfamic Acid Sulfation

- Keuntungan utama lainnya dari asam sulfamat adalah sifatnya secara selektif mensulfonasi gugus alkohol dan tidak akan mensulfonasi cincin aromatik.
- Oleh karena itu, ini penggunaan utama adalah sulfasi alkil fenol etoksilat.
- Kekhususan ini mencegah pembentukan campuran senyawa sulfat-sulfonat. Asam sulfamat mudah ditangani dan bereaksi secara stoikiometri dengan alkohol atau etoksi alkohol.
- Ia mudah beradaptasi untuk menjadi kecil jumlah material dalam peralatan batch berbiaya rendah

- ✓ Proses batch ini adalah dijalankan dalam reaktor tangki berpengaduk yang dilapisi baja tahan karat atau kaca, kedap udara.
- ✓ Reaktornya punya koil pemanas dan pendingin serta perlengkapan untuk menimbang reaktan organik dan asam sulfamat.
- ✓ Sebelum reaksi dimulai, udara dibersihkan dari reaktor dengan nitrogen kering dan reaksi dijalankan di bawah selimut nitrogen.
- ✓ Bahan organik ditimbang ke dalam reaktor dan asam sulfamat berlebih 5% molar kemudian ditambahkan.

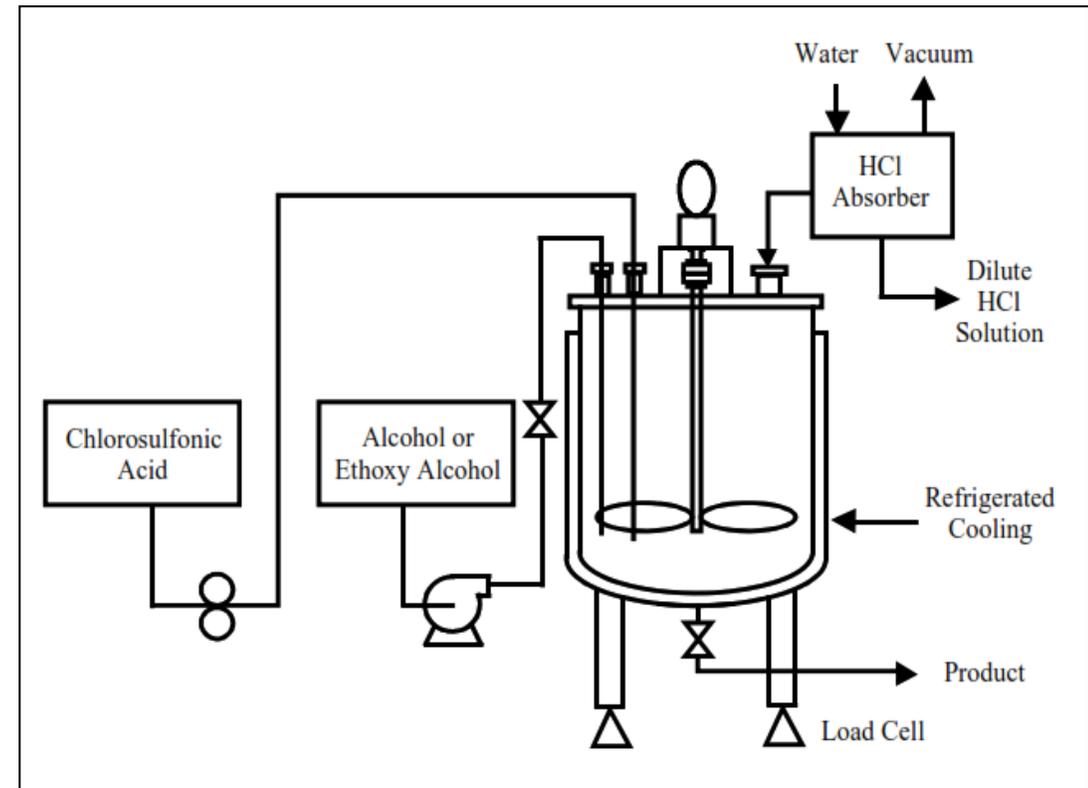


- Reaktor dibersihkan dan ditutupi dengan nitrogen kering untuk menghilangkan oksigen.
- Reaktan dipanaskan hingga 110-160°C dan ditahan pada suhu ini selama kurang lebih 90 menit.
- Produk kemudian didinginkan hingga 70°C dan air atau alkohol ditambahkan untuk mengencerkan produk.
- Seperti disebutkan sebelumnya, garam amonium adalah produk reaksi langsung sehingga tidak diperlukan langkah netralisasi.



## Proses sulfonasi komersial: Chlorosulfonic Acid Sulfation

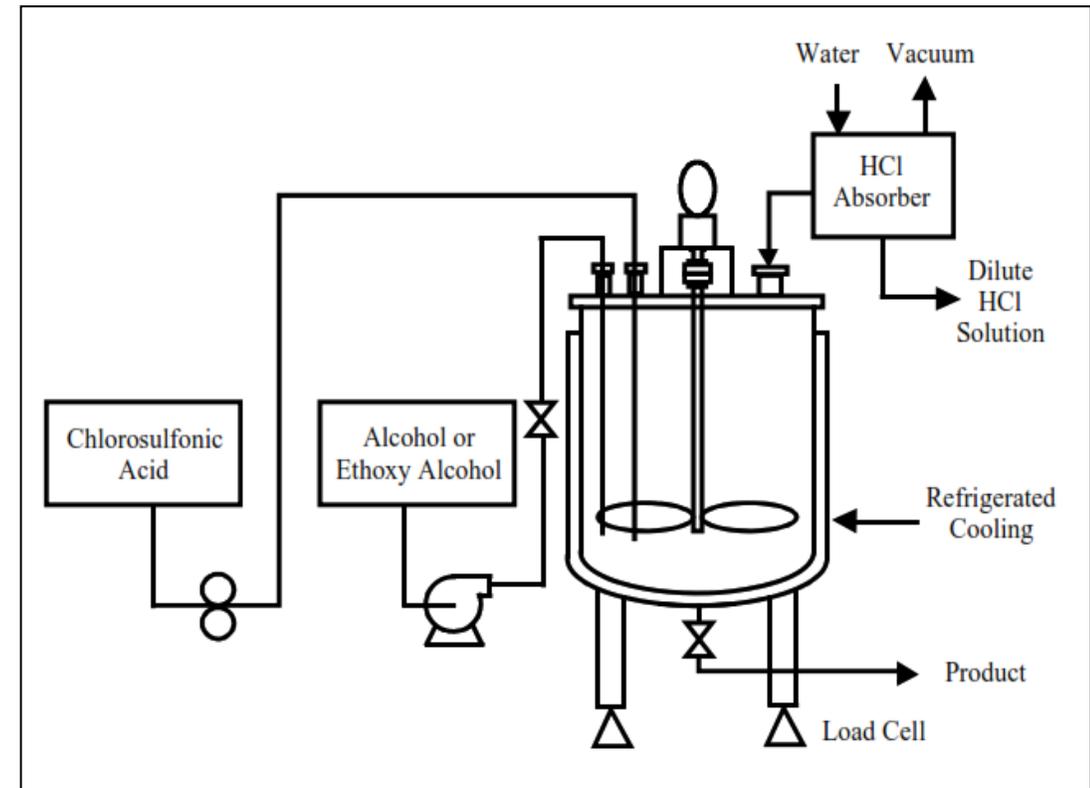
- Dalam aplikasi ini alkohol dan asam klorosulfat ditambahkan ke dalam zona pencampuran, digabungkan dan dikirim ke degasser.
- Proses pemisahan untuk membantu pemisahan HCl dari produk reaksi dilakukan dengan mengatur kondisi pada degasser sedikit vakum.
- Asam sulfonat yang dilepaskan dikirim melalui penukar panas untuk menghilangkannya panas reaksi dan didaur ulang kembali ke mixer untuk mendinginkan proses.



Chlorosulfonic Acid Sulfation

## Proses sulfonasi komersial: Chlorosulfonic Acid Sulfation

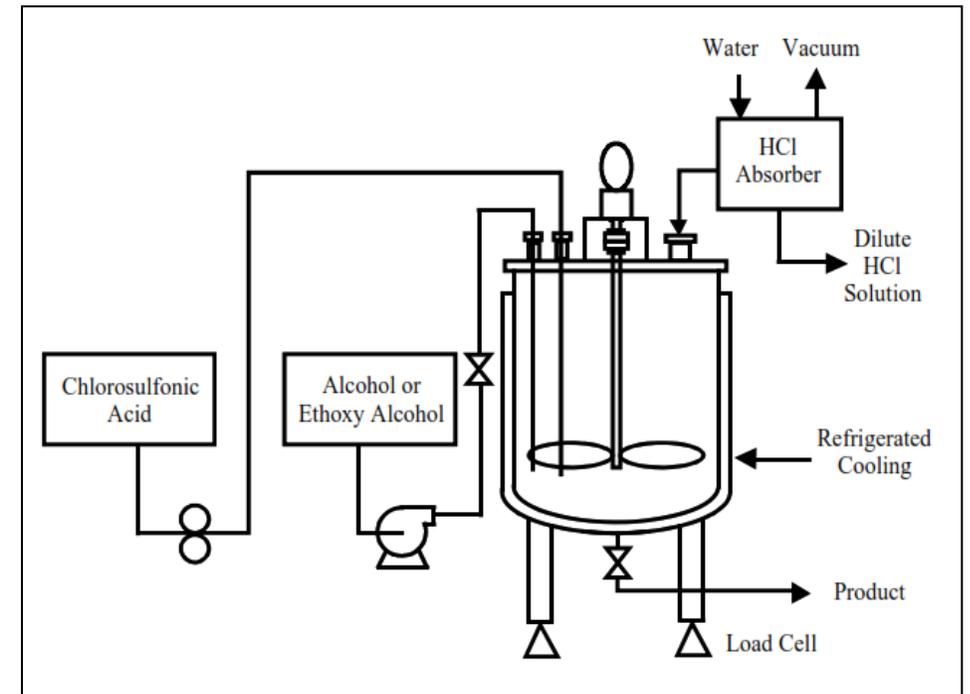
- Sebagian campuran reaksi dikirim ke degasser kedua dimana pemisahan HCl selesai.
- HCl terus menerus diserap ke dalam air dan campuran asam terus menerus dinetralkan.
- Beberapa perusahaan termasuk Henkel menggunakan teknologi klorosulfasi berkelanjutan untuk membuat deterjen aktif.
- Proses ini layak secara ekonomi jika sumber HClnya ada tersedia dan jika produk, yang mengandung sisa ion klorida, dapat diterima.



Chlorosulfonic Acid Sulfation

- Dalam aplikasi ini alkohol dan asam klorosulfat ditambahkan ke dalam zona pencampuran, digabungkan dan dikirim ke degasser. A sedikit vakum ditarik pada degasser untuk membantu pemisahan HCl dari reaksi produk. Asam sulfonat yang dilepaskan dikirim melalui penukar panas untuk menghilangkannya panas reaksi dan didaur ulang kembali ke mixer untuk mendinginkan proses..

## Proses sulfonasi komersial: Chlorosulfonic Acid Sulfation



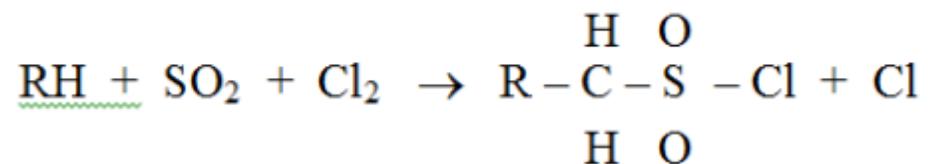
Chlorosulfonic Acid Sulfation

# Sulfonasi Parafin

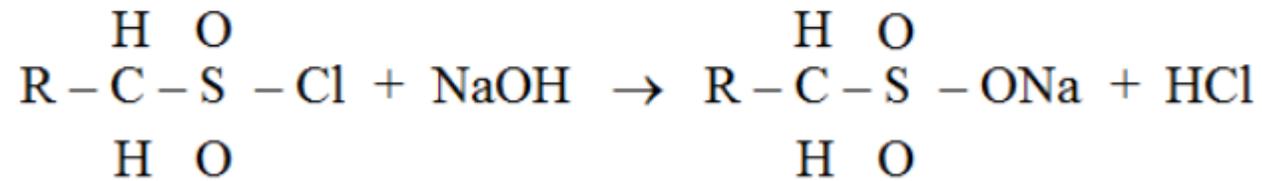
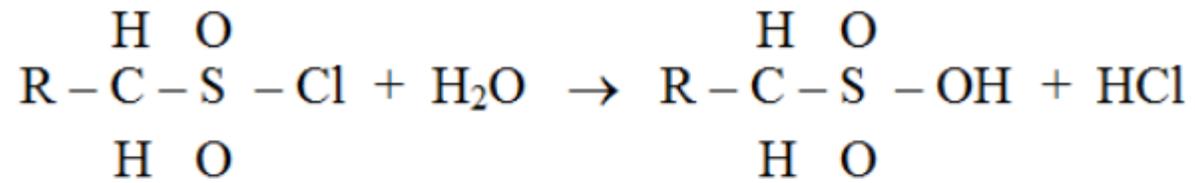
Zat pengolah yang banyak dipakai:  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  dan  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ . Ini disebabkan oleh karena sulfonasi parafin hanya bisa dengan mekanisme radikal bebas dan suhu tinggi.

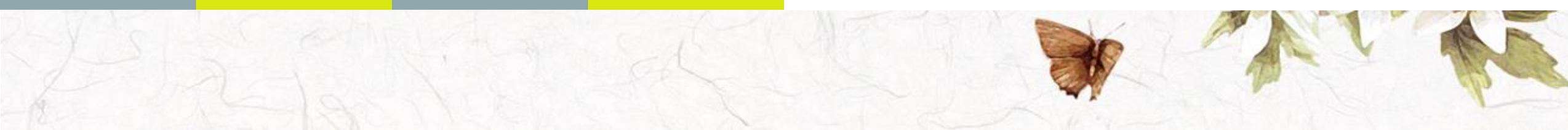
Mekanisme sulfonasi parafin sebagai berikut:

- Sulfo klorinasi: zat pengolah  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$



Untuk mendapatkan senyawa sulfonat perlu ditambah H<sub>2</sub>O atau NaOH

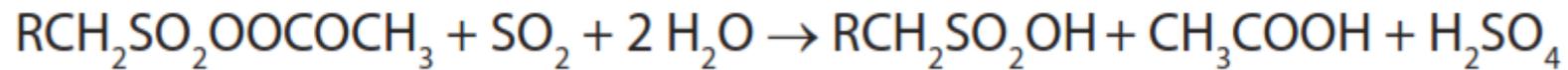




---

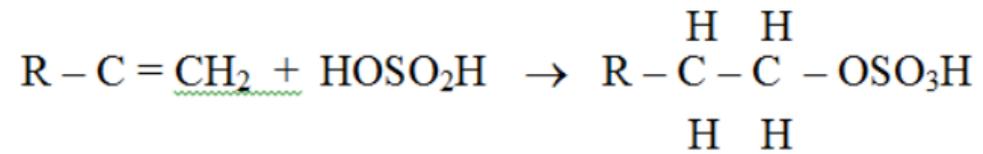
Sulfo oksidasi: zat pengolah  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$

Untuk sulfo oksidasi, diperlukan bantuan zat pembentuk radikal bebas atau pemecah  $\text{O}_2$ . Sebagai zat pembantu ini dapat dipergunakan asam asetat anhidrid. Memecah  $\text{O}_2$  menjadi radikal bebas, lebih sulit dari memecah  $\text{Cl}_2$  menjadi radikal bebas.



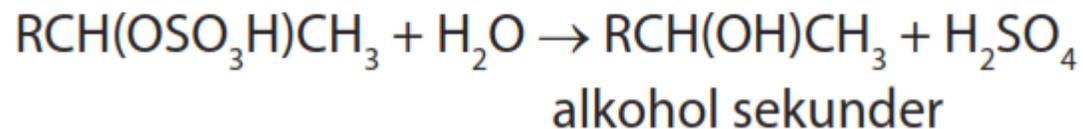
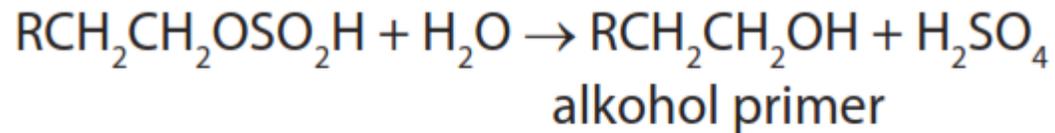
# Sulfonasi Olefin

Umumnya zat pengolah yang dipakai berupa:  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ . Namun sebenarnya semua zat pengolah dapat dipakai.



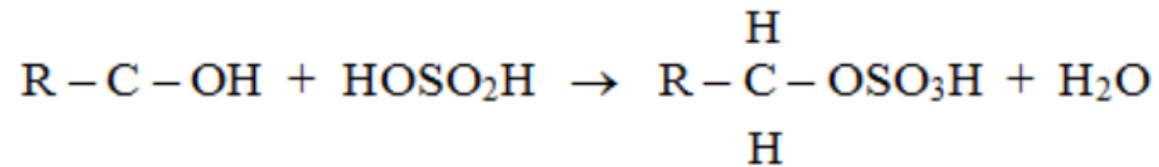
Alkil Sulfat

Reaksi tersebut menghasilkan alkil sulfat, di mana gugus sulfat terikat di ujung rantai. Reaksi seperti itu terjadi untuk R merupakan rantai yang panjang. Apabila hasil sulfonasi/sulfatasi tersebut dihidrolisa, akan diperoleh alkohol.

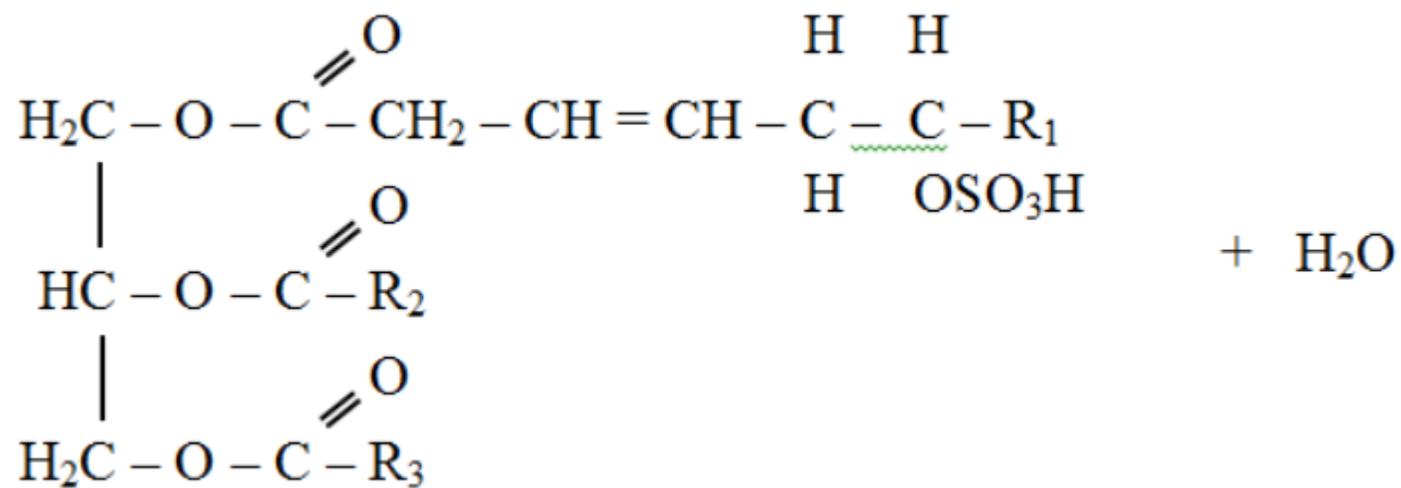
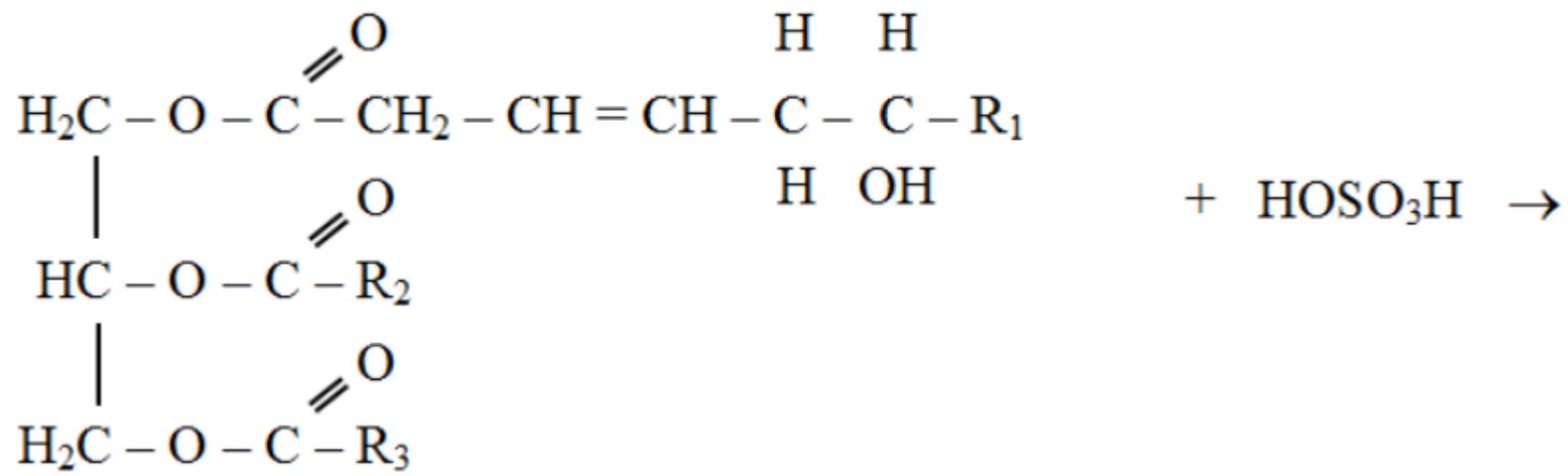


# Sulfonasi Alkohol

Zat pengolah yang dapat dipakai adalah zat pengolah  $\text{SO}_2$  dan turunannya, terutama  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Reaksi yang terjadi merupakan reaksi kebalikan dari hidrolisa alkil sulfat.



Zat yang diolah dengan cara ini terutama: alkohol-alkohol yang mempunyai rantai panjang, seperti selulose, minyak, dan sebagainya. Misalnya: Sulfonasi minyak jarak menjadi Turkey red oil (TRO) yang digunakan sebagai zat penyamak kulit.





TERIMAKASIH