

KINERJA REAKTOR SEMI KONTINYU BERPENGADUK UNTUK OKSIDASI DUA FASA GAS-CAIR ASETALDEHID

Suprpto

ABSTRAK

Oksidasi fasa cair asetaldehid menggunakan udara dan katalis homogen Mangan Asetat telah dilakukan pada penelitian ini. Untuk memahami reaksi heterogen gas-cair tersebut, maka telah dilakukan dua rangkaian penelitian yaitu evaluasi mengenai hidrodinamika reaktor dengan pengukuran koefisien perpindahan massa gas-cair sisi cair, dan evaluasi reaksi kimia oksidasi asetaldehid. Reaktor berpengaduk mekanis yang digunakan dioperasikan pada tekanan atmosfer. Beberapa variabel kunci seperti kecepatan pengadukan, laju alir gas dan suhu telah diujikan untuk memperoleh informasi mengenai kinerja reaktor. Pada kondisi operasi yang dipelajari, kenaikan konversi reaksi (atas dasar asetaldehid) dipengaruhi oleh kenaikan laju alir gas. Namun untuk laju alir lebih besar dari $6.10^{-5} \text{ m}^3/\text{det}$, laju alir gas menjadi kecil pengaruhnya terhadap kenaikan konversi reaksi. Kecepatan pengadukan dan suhu berpengaruh lebih kecil terhadap konversi reaksi dibandingkan dengan pengaruh laju alir gas.

Kata kunci: Reaktor Semi-kontinyu, gas-cair, asetaldehid

PENDAHULUAN

Oksidasi fasa cair asetaldehid menggunakan udara dan katalis homogen mangan asetat merupakan salah satu proses didalam industri kimia yang tersebar di seluruh dunia untuk menghasilkan produk utama asam asetat. Asam asetat digunakan secara luas sebagai bahan dasar pada pembuatan plastik, industri farmasi, insektisida, bahan kimia dalam fotografi. Di Indonesia (tepatnya di Solo) pada tahun 1989 telah didirikan pabrik asam asetat memakai proses tersebut diatas. Bahkan di Amerika Serikat, proses tersebut telah mulai diaplikasikan sejak tahun 1960 (Kent, 1983). Penulis mengamati bahwa walaupun proses oksidasi asetaldehid telah lama diterapkan sebagai salah satu proses alternatif pembuatan asam asetat, namun kajian fenomena dalam reaktor belum banyak dilakukan, sehingga penelitian dan pengembangannya belum mencapai titik kemajuan berarti. Pada industri yang telah ada, untuk oksidasi asetaldehid digunakan 3 buah reaktor yang disusun seri; salah satu diantaranya bertipe beda dan diletakkan pada bagian akhir dari susunan itu. Proses oksidasi asetaldehid merupakan proses dua fasa gas-cair, sehingga proses tersebut dapat dipengaruhi oleh faktor kinetika dan faktor hidrodinamika.

Studi kinetika oksidasi asetaldehid telah dilakukan oleh Venugopal dkk (1967) dan diinformasikan bahwa untuk reaksi ini berorde reaksi total dua, perubahan konsentrasi katalis

tidak mempengaruhi kecepatan reaksi. Untuk oksidasi dua fasa sistim reaksi yang lain dimana faktor kinetika dan hidrodinamik mempengaruhi reaksi, Ali dan Suprpto (1998) telah mempelajari oksidasi cyclohexane dalam reaktor gelembung; cyclohexane berada dalam fasa cair, sedang udara berada dalam fasa gas. Dari studi tersebut diperoleh kesimpulan bahwa koefisien perpindahan massa yang makin kecil cenderung memperkecil konversi namun memperbesar selektifitas, disisi lain kenaikan perbandingan mol gas-liquid dapat memperbesar konversi tapi memperkecil selektifitas. Ali dan Suprpto mempertegas lagi bahwa selektifitas dan konversi tak banyak dipengaruhi oleh harga koefisien perpindahan massa, namun sangat dipengaruhi oleh perbandingan daur ulang gas.

Penelitian ini difokuskan pada kajian oksidasi asetaldehid dengan udara pada tekanan 1 atm menggunakan reaktor berpengaduk mekanis. Dalam proses oksidasi asetaldehid ini digunakan katalis Mn asetat dalam bentuk larutan. Reaktor dioperasikan secara semi-kontinyu di mana hanya udara dialirkan secara kontinyu sedang larutan asetaldehid dioperasikan secara batch.

METODOLOGI PENELITIAN

Dua tahapan penelitian yang dilakukan, yaitu:

1. Evaluasi hidrodinamika reaktor dengan pengukuran koefisien perpindahan massa gas-cair sisi cair

Peralatan dan Cara Penelitian

Penelitian ini menggunakan reaktor berpengaduk mekanik dengan dimensi reaktor dan kelengkapannya seperti tercantum pada tabel 1. Reaktor, terbuat dari glass pyrex transparan, dengan peralatan pelengkap lainnya secara skematis diperlihatkan pada gambar 1.

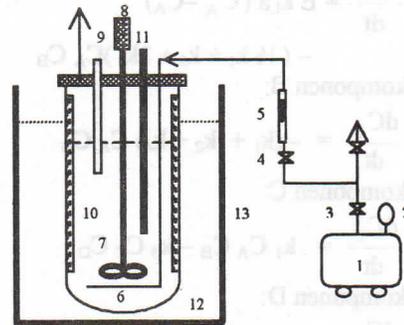
Tabel 1. Dimensi Reaktor dan Kelengkapannya

| | |
|--------------------------|-----------|
| Reaktor, diameter | 102 mm |
| tinggi | 165 mm |
| Baffle (4 buah), panjang | 120 mm |
| lebar | 8 mm |
| Pengaduk, jenis | six blade |
| diameter | 50 mm |
| lebar | 10 mm |

Waterbath thermostatic, dilengkapi dengan pengatur dan pengontrol suhu, berfungsi untuk menjaga stabilitas suhu reaktor. Untuk menghindari terbentuknya vortex, reaktor dilengkapi dengan 4 buah baffle. Sistem pengadukan mekanik terdiri dari motor pengaduk dengan penunjuk kecepatan pengadukan digital, sebuah pengaduk jenis disc turbin. Flowmeter yang telah dikalibrasi digunakan untuk mengontrol laju alir udara. Kalibrasi flowmeter dilakukan dengan menggunakan *soap bubble meter*.

- Cara penelitian pengukuran koefisien perpindahan massa gas-cair. Pada pengukuran koefisien perpindahan massa gas-cair, metode yang dipakai adalah metode oksigenasi dinamik seperti yang dilakukan oleh Suprpto dkk (1998). Dalam hal ini, oksigen dialirkan secara terus menerus/kontinyu kedalam fasa cair sedangkan fasa cair merupakan sistem tertutup selama proses oksigenasi.
- Cara penelitian evaluasi reaksi kimia oksidasi asetaldehid. Larutan asetaldehid pada konsentrasi yang diinginkan diperoleh dengan pengenceran asetaldehid p.a. Udara diperoleh dengan perantaraan kompresor udara. Udara ini didistribusikan pada bagian bawah reaktor dengan adanya distributor/sparger. Reaktor beroperasi dengan sistem terbuka/kontinyu untuk udara dan batch untuk larutan asetaldehid. Sampel cairan diperoleh dengan cara pengambilan langsung kedalam reaktor memakai pipet. Sampel cairan tersebut kemudian dianalisa dengan kromatografi gas detektor FID yang dilengkapi kolom Carbowax

20M. Variabel penelitian: laju alir udara, kecepatan putar pengadukan dan suhu.



Gambar 1. Skema Peralatan Percobaan

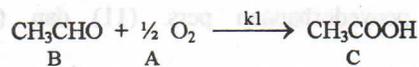
Keterangan Gambar 1:

1. Kompresor Udara
2. Penunjuk dan Pengatur Tekanan
3. Valve Pengatur Utama
4. Needle Valve Aliran Udara
5. Flowmeter
6. Distributor Udara
7. Pengaduk
8. Motor Pengaduk
9. Pengambilan Contoh Cairan
10. Baffle
11. Thermometer
12. Reaktor
13. Water-bath Thermostatic

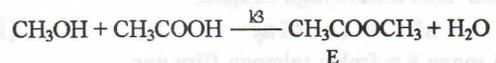
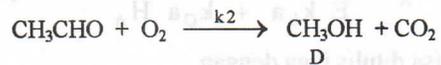
Pengembangan Model Matematis

Reaksi oksidasi asetaldehid terdiri dari reaksi utama dan reaksi samping. Penulisan model matematis perpindahan massa dan reaksi kimia oksidasi asetaldehid didasarkan pada skema reaksi berikut:

Reaksi utama:



Reaksi samping:



Neraca massa untuk masing-masing komponen A sampai dengan E dalam reaktor semi kontinyu sistem gas-cair dari skema reaksi diatas diberikan pada persamaan (1) sampai dengan (6) berikut:

Untuk komponen A:

$$\frac{dC_A}{dt} = E k_{LA} (C_A^* - C_A) - (\frac{1}{2} k_1 + k_2 + 2k_4) C_A C_B \quad (1)$$

Untuk komponen B:

$$\frac{dC_B}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_4) C_A C_B \quad (2)$$

Untuk komponen C:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A C_B - k_3 C_C C_D \quad (3)$$

Untuk komponen D:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_A C_B - k_3 C_C C_D \quad (4)$$

Untuk komponen E:

$$\frac{dC_E}{dt} = k_3 C_C C_D \quad (5)$$

Dengan mendefinisikan variabel tak berdimensi: $a^* = C_A^*/C_{Bi}$, $a' = C_A/C_{Bi}$, $b' = C_B/C_{Bi}$, $c' = C_C/C_{Bi}$, $d' = C_D/C_{Bi}$, $e' = C_E/C_{Bi}$, $\alpha = k_2/k_1$; $\beta = k_3/k_1$; $\xi = k_{LA}/(k_1 C_{Bi})$, sehingga persamaan (1) sampai dengan (5) menjadi:

$$\frac{da'}{d\tau} = E \xi (a^* - a') - (\frac{1}{2} + \alpha) a' b' \quad (6)$$

$$\frac{db'}{d\tau} = -(1 + \alpha + \gamma) a' b' \quad (7)$$

$$\frac{dc'}{d\tau} = a' b' - \beta c' d' \quad (8)$$

$$\frac{dd'}{d\tau} = \alpha a' b' - \beta c' d' \quad (9)$$

$$\frac{de'}{d\tau} = \beta c' d' \quad (10)$$

Dalam hal difusi gas kedalam cairan, maka:

$$Ra = Ek_{LA} (C_A^* - C_A) = k_{GA}(P_{AG} - P_{Ai}) \quad (11)$$

dan $P_{Ai} = H_A C_A^* \quad (12)$

Setelah penyederhanaan pers. (11) dan (12) didapat,

$$C_A^* = \frac{k_{GA} P_{AG}}{E k_{LA} + k_{GA} H_A} \quad (13)$$

atau bisa ditulis juga dengan,

$$a^* = (1 - \delta) a_p \quad (14)$$

di mana $\delta =$ fraksi tahanan film gas,

$$a^* = C_A^*/C_{Bi}; a_p = \frac{P_{AG}}{H_A C_{Bi}}$$

Neraca massa oksigen dalam sistim fasa gas:

$$G \left(\frac{y_{Ai}}{1 - y_{Ai}} - \frac{y_{AG}}{1 - y_{AG}} \right) = E k_{LA} V (C_A^* - C_A) = E k_{LA} V C_A^* \quad (15)$$

atau bisa ditulis dengan:

$$\left(\frac{y_{Ai}}{1 - y_{Ai}} - \frac{y_{AG}}{1 - y_{AG}} \right) = E \phi (1 - \delta) \frac{y_{AG} P}{H_A C_{Bi}} \quad (16)$$

atau disederhanakan menjadi:

$$a_k y_{AG}^2 - b_k y_{AG} + c_k = 0 \quad (17)$$

dimana: $a_k = E \phi (1 - \delta) \frac{P}{H_A C_{Bi}}$

$$b_k = E \phi (1 - \delta) \frac{P}{H_A C_{Bi}} + 1 + \frac{y_{Ai}}{1 - y_{Ai}}$$

$$c_k = \frac{y_{Ai}}{1 - y_{Ai}}$$

$$\phi = \frac{k_{LA} a V C_{Bi}}{G}$$

persamaan (17) dapat ditulis sebagai $y_{AG} =$

$$\frac{c_k}{b_k - a_k y_{AG}}, \text{ dimana } y_{AG} \text{ diperoleh secara iteratif.}$$

Persamaan (8) s.d (14) diselesaikan dengan metoda Runge-Kutta (Mathews, 1992; Conte & Carl de Boor, 1981). Sedangkan Harga E ditaksir dengan menggunakan persamaan Van Krevelen & Hofstijzer (Danckwerts, 1970),

$$E = \frac{\gamma}{\tanh \gamma} \quad (18)$$

Di mana $\gamma = \sqrt{M \frac{E_i - E}{E_i - 1}}$

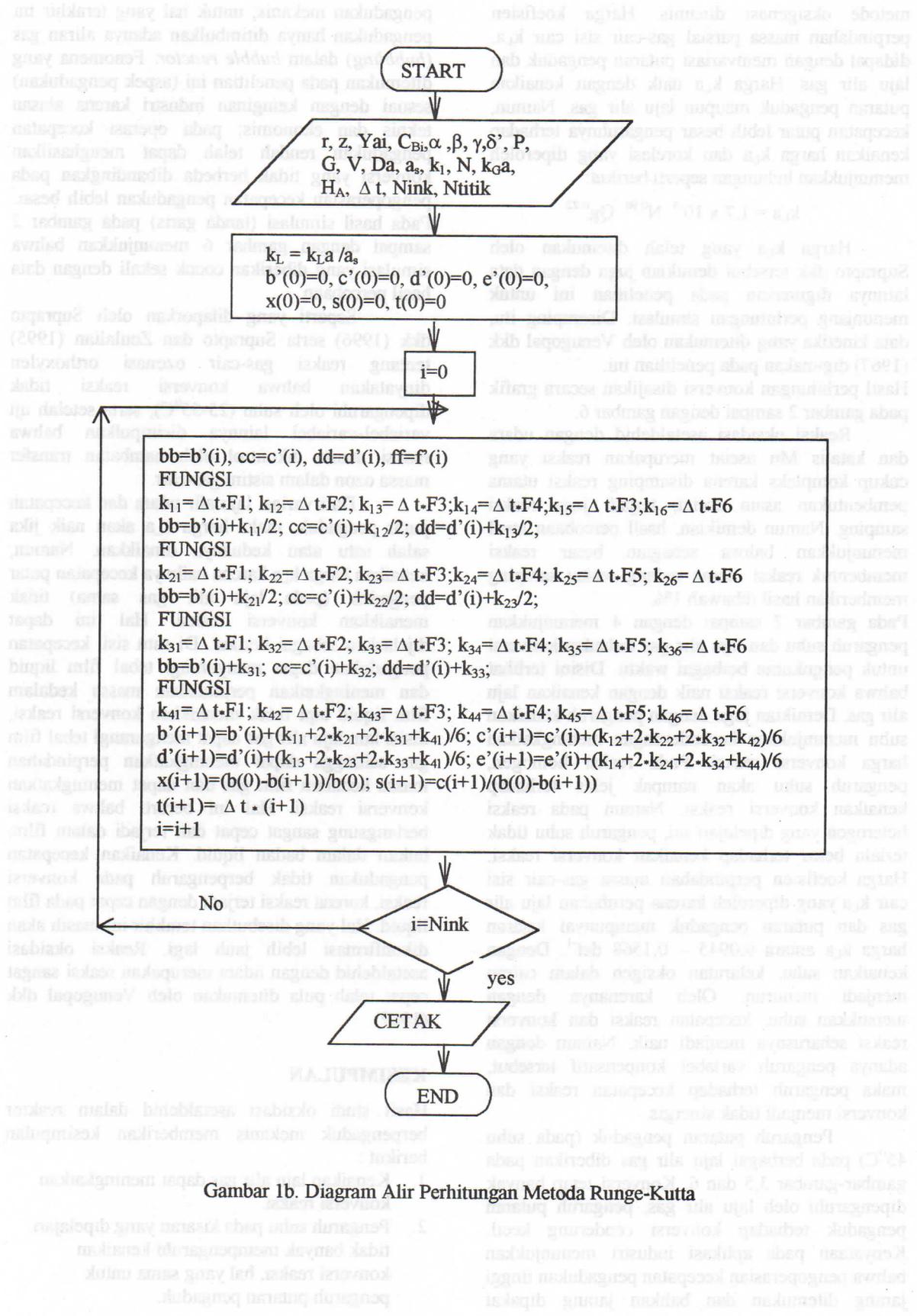
$$E_i = 1 + \frac{D_B C_B}{Z D_A C_A^*}$$

$$M = \frac{D_A k_1 C_B}{k_L^2}$$

Selanjutnya dari persamaan diatas, perhitungan dan simulasi dibuat dalam bahasa pemrograman Pascal (Mathews, 1992; Conte & Carl de Boor, 1981). Gambar 1b berikut diberikan diagram alir prosedur simulasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran koefisien perpindahan massa gas-cair sisi cair k_{LA} yang telah dilakukan oleh Suprpto dkk (1998) merupakan kajian perpindahan massa dari oksigen dalam reaktor berpengaduk mekanis dengan menggunakan



Gambar 1b. Diagram Alir Perhitungan Metoda Runge-Kutta

metode oksigenasi dinamis. Harga koefisien perpindahan massa parsial gas-cair sisi cair $k_{L,a}$, didapat dengan memvariasi putaran pengaduk dan laju alir gas. Harga $k_{L,a}$ naik dengan kenaikan putaran pengaduk maupun laju alir gas. Namun, kecepatan putar lebih besar pengaruhnya terhadap kenaikan harga $k_{L,a}$ dan korelasi yang diperoleh menunjukkan hubungan seperti berikut:

$$k_{L,a} = 1,7 \times 10^{-3} N^{0,98} Qg^{0,22}$$

Harga $k_{L,a}$ yang telah ditemukan oleh Suprpto dkk tersebut demikian juga dengan data lainnya digunakan pada penelitian ini untuk menunjang perhitungan simulasi. Disamping itu, data kinetika yang ditemukan oleh Venugopal dkk (1967) digunakan pada penelitian ini.

Hasil perhitungan konversi disajikan secara grafik pada gambar 2 sampai dengan gambar 6.

Reaksi oksidasi asetaldehid dengan udara dan katalis Mn asetat merupakan reaksi yang cukup kompleks karena disamping reaksi utama pembentukan asam asetat, terjadi juga reaksi samping. Namun demikian, hasil percobaan awal menunjukkan bahwa sebagian besar reaksi membentuk reaksi utama sedang reaksi samping memberikan hasil dibawah 1%.

Pada gambar 2 sampai dengan 4 menunjukkan pengaruh suhu dan laju alir gas terhadap konversi untuk pengukuran berbagai waktu. Disini terlihat bahwa konversi reaksi naik dengan kenaikan laju alir gas. Demikian juga dengan pengaruh kenaikan suhu menunjukkan kecenderungan meningkatkan harga konversi reaksi. Pada reaksi homogen, pengaruh suhu akan nampak jelas terhadap kenaikan konversi reaksi. Namun pada reaksi heterogen yang dipelajari ini, pengaruh suhu tidak terlalu besar terhadap kenaikan konversi reaksi. Harga koefisien perpindahan massa gas-cair sisi cair $k_{L,a}$ yang diperoleh karena perubahan laju alir gas dan putaran pengaduk mempunyai kisaran harga $k_{L,a}$ antara 0,0945 - 0,1568 det^{-1} . Dengan kenaikan suhu, kelarutan oksigen dalam cairan menjadi menurun. Oleh karenanya dengan menaikkan suhu, kecepatan reaksi dan konversi reaksi seharusnya menjadi naik. Namun dengan adanya pengaruh variabel kompensatif tersebut, maka pengaruh terhadap kecepatan reaksi dan konversi menjadi tidak sinergis.

Pengaruh putaran pengaduk (pada suhu 45°C) pada berbagai laju alir gas diberikan pada gambar-gambar 3,5 dan 6. Konversi tetap banyak dipengaruhi oleh laju alir gas, pengaruh putaran pengaduk terhadap konversi cenderung kecil. Kenyataan pada aplikasi industri menunjukkan bahwa pengoperasian kecepatan pengadukan tinggi jarang ditemukan dan bahkan jarang dipakai

pengadukan mekanis; untuk hal yang terakhir ini pengadukan hanya ditimbulkan adanya aliran gas (*bubbling*) dalam *bubble reactor*. Fenomena yang ditemukan pada penelitian ini (aspek pengadukan) sesuai dengan keinginan industri karena alasan teknis dan ekonomis; pada operasi kecepatan pengadukan rendah telah dapat menghasilkan konversi yang tidak berbeda dibandingkan pada pengoperasian kecepatan pengadukan lebih besar. Pada hasil simulasi (tanda garis) pada gambar 2 sampai dengan gambar 6 menunjukkan bahwa simulasi yang diberikan cocok sekali dengan data hasil percobaan.

Seperti yang dilaporkan oleh Suprpto dkk (1996) serta Suprpto dan Zoulalian (1995) tentang reaksi gas-cair ozonasi orthoxylen dinyatakan bahwa konversi reaksi tidak dipengaruhi oleh suhu ($25-55^{\circ}\text{C}$), serta setelah uji variabel-variabel lainnya disimpulkan bahwa reaksi utama dikontrol oleh hambatan transfer massa ozon dalam sistim gas-cair.

Dari variasi laju alir udara dan kecepatan putar pengaduk, maka harga $k_{L,a}$ akan naik jika salah satu atau keduanya dinaikkan. Namun, kenaikan harga $k_{L,a}$ karena naiknya kecepatan putar pengaduk (pada laju alir gas sama) tidak menaikkan konversi reaksi. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut. Di satu sisi, kecepatan pengadukan dapat mengurangi tebal film liquid dan meningkatkan perpindahan massa kedalam film liquid tapi tidak menaikkan konversi reaksi, disisi lain laju alir gas dapat mengurangi tebal film gas sehingga dapat meningkatkan perpindahan massa kedalam film gas dan dapat meningkatkan konversi reaksi. Hal ini berarti bahwa reaksi berlangsung sangat cepat dan terjadi dalam film, bukan dalam badan liquid. Kenaikan kecepatan pengadukan tidak berpengaruh pada konversi reaksi, karena reaksi terjadi dengan cepat pada film liquid. Hal yang disebutkan terakhir ini masih akan dikonfirmasi lebih jauh lagi. Reaksi oksidasi asetaldehid dengan udara merupakan reaksi sangat cepat telah pula ditemukan oleh Venugopal dkk (1967)

KESIMPULAN

Hasil studi oksidasi asetaldehid dalam reaktor berpengaduk mekanis memberikan kesimpulan berikut :

1. Kenaikan laju alir gas dapat meningkatkan konversi reaksi.
2. Pengaruh suhu pada kisaran yang dipelajari tidak banyak mempengaruhi kenaikan konversi reaksi, hal yang sama untuk pengaruh putaran pengaduk.

3. Reaksi oksidasi asetaldehid merupakan reaksi cepat dan terjadi didalam film.

UCAPAN TERIMAKASIH

Hasil penelitian ini merupakan bagian dari hasil penelitian yang didanai oleh Kantor Menteri Negara Riset dan Teknologi - DRN melalui proyek Riset Unggulan Terpadu RUT 5.

DAFTAR NOTASI

- C_i, C_A^* = konsentrasi komponen i dalam badan liquid, konsentrasi A fasa liquid pada interface [kgmol/m³]
- D_A, D_B = koefisien difusi A dan B dalam fasa liquid
- E, E_i = enhancement factor, enhancement factor untuk reaksi spontan
- G = laju molar gas [kgmol/det]
- H_A = konstanta Henry [m³ atm/kgmol]
- $k_{L,A}, k_{G,A}$ = koefisien perpindahan massa parsial gas-cair sisi cair dan sisi gas [1/det]
- k_i = konstanta kecepatan reaksi untuk reaksi ke I
- N = kecepatan putar pengaduk (rpm)
- P = tekanan operasi [atm]
- P_{Ai}, P_{AG} = tekanan parsial A pada interface gas-liquid dan pada badan gas [atm]
- Q_g = laju alir gas (m³/det)
- R = flux molar perpindahan massa A dari fasa gas ke fasa liquid [kgmol/(m²)(det)]
- t = waktu [det]
- V = volume liquid dalam reaktor [m³]
- y_{Ai}, y_{AG} = mol fraksi A dalam gas masuk, mol fraksi A dalam badan gas [-]
- z = koefisien stoichiometri [-]

<Huruf Latin>

- α, β = perbandingan konstanta kecepatan reaksi dengan $\alpha = k_2/k_1, \beta = k_3/k_1$
- δ = fraksi tahanan film gas [-]
- φ = didefinisikan dengan $\varphi = k_{L,A}VC_{Bi}/G[-]$
- ξ = didefinisikan dengan $\xi = k_{L,A}/(k_1 C_{Bi})[-]$

DAFTAR PUSTAKA

[1] Ali. A. dan Suprpto (1998) "Simulasi dan Perancangan Proses Oksidasi Fasa Cair Cyclohexane Didalam Reaktor Gelembung Dengan Daur Ulang Gas. Aspek Perpindahan Massa", Prosiding Seminar

Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo 1998, Kampus ITB, 27-28 Oktober, 117-124.
 [2] Conte. S.D. and Carl de Boor (1981). Elementary Numerical Analysis. An Algorithmic Approach. 3rd ed., Mc.Graw Hill Book Company, Singapore.
 [3] Danckwerts.P.V. (1970) Gas-Liquid Reactions, Mc. Graw Hill Book Co., New York.
 [4] Kent. J.A.(1983) Riegel's Handbook of Industrial Chemistry, 8thed, Van Nostrand Reihold Co., New York.
 [5] Mathews. J.H. (1992) Numerical Methods for Mathematics. Sciences, and Engineering, 2nd ed., Prentice Hall, New York.
 [6] Suprpto, Ali.A , Purwanto.E. (1998) Rekayasa Untuk Mengurangi Hambatan Reaksi Kimia Dalam Sistim Reaksi Polifasa Pada Industri Kimia, Laporan Riset, Riset Unggulan Terpadu V.1, Dewan Riset Nasional.
 [7] Suprpto, Wehrer.A, Ronze.D., Zoulalian.A. (1996) "Degradation of o-Xylene in a Flue Gas Through Ozonation in Mechanically Stirred Gas-Liquid Reactor", Odours & VOC'S J., 1 (5), 374-378.
 [8] Suprpto, Zoulalian.A. (1995) "Degradation of o-Xylene in a Flue Gas Through Ozonation in Mechanically Stirred Gas-Liquid Reactor", Proceeding on 3rd International Odours & VOC'S Congress, 20-24 June, Paris-France.
 [9] Venugopal. B., Kumar.R. and Kuloor.N.R. (1967) "Oxidation of Acetaldehid to Acetic Acid in A Sparger Reactor", Ind. Eng. Chem. Process Dev., 6(1), 139-146.