

KINETIKA ESTERIFIKASI METIL ASETAT DALAM KOLOM ISIAN DISTILASI-REAKSI

Balia Ahmad, Mariana, Jonni Satria, Annur Suhadi

ABSTRAK

Suatu studi tentang kinetika esterifikasi metil asetat pada kolom isian distilasi reaksi diarahkan untuk menentukan konstanta kesetimbangan dan koefisien perpindahan massa. Percobaan dilaksanakan pada temperatur 50 – 60°C dan tekanan atmosfer. Sebagai hasil didapatkan bahwa peristiwa difusi dikontrol oleh reaksi kimia antara methanol dan asam asetat. Reaksi yang terjadi adalah reaksi reversible yang eksotermis dengan nilai $\Delta H_o = -3,1535$ kkal/mol dan $\Delta G_o = -0,8330$ kkal/mol. Energi aktivasi (E_a) didapatkan sebesar 11,94 kkal/mol, koefisien perpindahan massa (k_1) berkisar pada 0,00822 – 0,014365 l/mol.jam, dan konstanta kesetimbangan (K) sebesar 3,843 – 3,313 kkal/mol. Karena reaksi yang terjadi adalah eksotermis, di mana panas reaksi dapat langsung digunakan untuk menjalankan proses distilasi, maka metode ini sangat baik diterapkan dalam usaha penghematan energi.

Keyword: kinetika, esterifikasi, metil asetat, distilasi-reaksi

PENDAHULUAN

Secara umum perpindahan massa yang disertai reaksi kimia ditujukan untuk pemisahan komponen dalam campuran, seperti yang terjadi pada absorpsi dan ekstraksi yang disertai reaksi kimia. Namun kedua proses ini termasuk pada kategori reaksi yang dikendalikan difusi. Sebaliknya, distilasi yang disertai reaksi kimia tidak termasuk pada kategori ini karena perpindahan massa dikendalikan kinetika reaksi. Hal ini disebabkan reaksi dan pemisahan produk yang diinginkan terjadi secara simultan, dan produk yang terbentuk langsung dipisahkan dari sistem reaksi sehingga dapat menaikkan laju perpindahan massa. Oleh karena dua proses yang berbeda terjadi pada satu kolom maka biaya investasi dan operasi dapat diperkecil (degarmo dkk., 1992).

Distilasi disertai reaksi merupakan proses pemisahan hibrida yang mempunyai banyak keuntungan baik dari segi kinetika reaksi maupun dari efisiensi proses. Biasanya distilasi ini lebih ditujukan untuk reaksi reversibel dan eksotermis, dengan demikian panas reaksi dapat langsung dimanfaatkan untuk membantu proses distilasi. Dalam hal ini kebutuhan alat perpindahan panas, kecuali reboiler dan kondenser, dapat ditiadakan dan pemakaian energi, terutama pada reboiler, dapat dihemat (stichlmair dan frey, 1999).

Sawistowski dan pilavakis (1979) mendefinisikan esterifikasi sebagai reaksi yang

paling sering dilakukan pada kolom distilasi. Komatsu (1977) telah mengkaji esterifikasi etil asetat secara kontinyu pada kolom pelat kesetimbangan, dan menyimpulkan bahwa konversi turun dengan naiknya *reflux ratio* dan konversi akan meningkat dengan naiknya laju alir asam asetat. Sedangkan agreda dkk. (1990) mereaksikan metanol dan asam asetat secara berlawanan arah pada kolom pelat dengan menggunakan katalis asam sulfat. Kesimpulan yang diperoleh dari penelitian mereka adalah konversi bergantung pada *liquid hold-up*, *reflux ratio*, dan laju penguapan.

Metil asetat banyak digunakan pada industri cat, *varnish*, *lacquer* dan *adhesives* karena sifatnya yang sangat cocok sebagai pelarut (kent, 1992). Meskipun telah banyak data kinetika untuk reaksi esterifikasi, namun belum banyak kajian tentang kinetika reaksi esterifikasi metil asetat pada kolom distilasi isian.

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji kinetika esterifikasi metil asetat pada kolom isian distilasi reaksi untuk memperoleh data acuan guna pengaturan kondisi operasi kolom distilasi reaksi yang lebih efisien sekaligus mengkaji pengaruh distilasi terhadap kinetika dan mempelajari kinetika terhadap proses distilasi.

PERCOBAAN

Percobaan skala laboratorium dilakukan pada kolom distilasi reaksi pilot plant model dr-20

buatan *sibata scientific technology ltd*. Kolom isian distilasi terbuat dari *pyrex* yang berbentuk silinder dengan tinggi 100 cm dan diameter luar 6 cm. Kolom diisi secara random dengan bahan isian yang terbuat dari gelas *pyrex* berbentuk *rashig ring* dengan diameter luar 9 mm dan panjang 9 mm. Alat ini juga dilengkapi dengan sebuah kondenser parsial dan sebuah pendingin untuk meningkatkan kemurnian produk.

Percobaan dilakukan dengan mereaksikan asam asetat dan metanol dengan perbandingan 1 : 2. Temperatur reaktor reboiler divariasikan pada 50, 55 dan 60°C, dan diatur untuk mencegah komponen lain ikut menguap tetapi masih pada range temperatur reaksi. Untuk keperluan perhitungan harga konstanta kesetimbangan, percobaan dilakukan pada kondisi refluks total, sedangkan untuk perhitungan konstanta laju pembentukan metil asetat dilakukan pada kondisi tanpa refluks. Untuk keperluan analisa digunakan kromatografi gas merk *shimadzu 17a* versi 3,0 dengan detektor tcd. Sampel yang dianalisa adalah asam asetat sisa yang diambil, sebanyak 1 ml, dari bagian bawah kolom distilasi setiap satu jam. Pengambilan sampel dihentikan jika konsentrasi asam asetat konstan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi esterifikasi metil asetat merupakan reaksi reversibel dan berlangsung satu tahap (*fessenden dan fessenden, 1984*). Reaksi esterifikasi metanol dan asam asetat dapat terjadi pada fasa cair dan mempunyai range temperatur optimum 37-52 °C pada tekanan 1 atm (*song dkk., 1998*).

Pengaruh temperatur pada keadaan refluks total

Menurut termodinamika, sampai batas-batas tertentu semua reaksi bersifat reversibel. Hal ini juga terlihat pada reaksi esterifikasi, dimana pada keadaan setimbang kecepatan reaksi ke kiri sama dengan kecepatan reaksi ke kanan yang menyebabkan tidak ada peningkatan konversi produk ($dx/dt=0$). Pada penelitian ini kondisi kesetimbangan dicapai pada keadaan refluks total selama 12 jam seperti terlihat pada tabel 1.

Tabel 1. Harga x_A dan K pada $t = 12$ jam dan kondisi refluks total

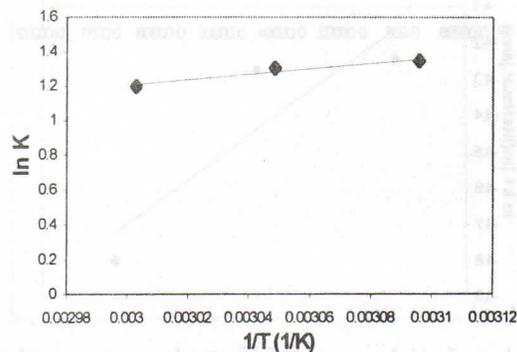
T (°C)	x_A	K
50	0,6622	3,843
55	0,6573	3,680
60	0,6454	3,313

Dari Tabel 1 terlihat penurunan konversi kesetimbangan terjadi dengan naiknya temperatur.

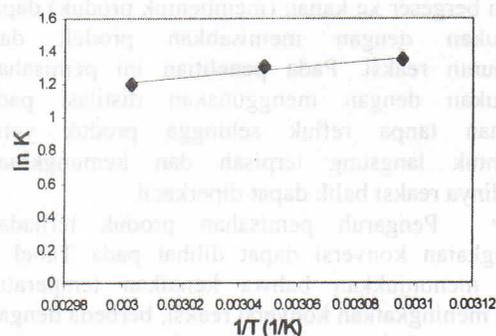
Hal ini disebabkan terjadinya kenaikan laju penguraian produk (reversibel) pada setiap kenaikan temperatur. Bergesernya reaksi dari kanan ke kiri membuktikan bahwa reaksi esterifikasi sangat sensitif terhadap kenaikan temperatur. Selain itu, penurunan konversi kesetimbangan, akibat kenaikan temperatur, juga memberikan indikasi awal adanya reaksi eksotermis pada reaksi esterifikasi.

Gambar 1 merupakan plot antara konstanta kesetimbangan ($\ln K$) terhadap waktu ($1/T$) dan didapatkan suatu persamaan garis lurus $K = e^{1592,7T - 3,5741}$, dengan harga $K = e^{-\Delta H^0/PT + \Delta S^0/P}$ maka diperoleh $\Delta H^0 = -3,1535$ kkal/mol, dan $\Delta S^0 = -0,00708$ kkal/mol. Oleh karena ΔH^0 dan ΔS^0 merupakan fungsi temperatur maka untuk menganalisa harga ΔG^0 digunakan hubungan grafik antara $\ln K$ dan $1/T$ yang juga merupakan suatu garis lurus seperti terlihat pada Gambar 2.

Dari Gambar 2 didapatkan persamaan $K = e^{420,72T}$, di mana $K = e^{-\Delta G^0/RT}$ maka diperoleh harga $\Delta G^0 = -0,83303$ kkal/mol. Harga negatif pada ΔH^0 dan ΔG^0 (dari Gambar 1 dan Gambar 2) menunjukkan bahwa reaksi berlangsung secara eksotermis.



Gambar 1. Hubungan konstanta kesetimbangan terhadap 1/T



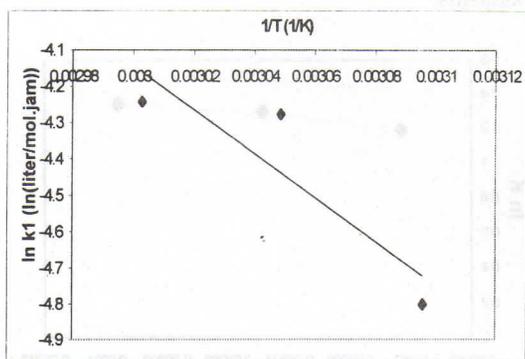
Gambar 2 Hubungan ln K terhadap 1/T

Pengaruh Temperatur pada Keadaan Tanpa Refluks

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi reversibel dan biasanya berlangsung lambat (Fessenden dan Fessenden, 1984) yang dapat dilihat pada harga energi aktivasi (E_a). Harga E_a dapat ditentukan dengan plot antara $\ln k_1$ dan $1/T$ seperti diperlihatkan pada Gambar 3.

Dari Gambar 3 diperoleh persamaan $k_1 = 1,142 \cdot 10^7 e^{-6030,4/T}$ sehingga didapat $A = 1,142 \times 10^7$ liter/mol.jam, dan $E_a = 11,94$ kkal/mol. Dari harga E_a terlihat bahwa reaksi lambat dimana apabila $E_a < 5$ kkal/mol reaksi berlangsung cepat dan $E_a > 10$ kkal/mol reaksi berlangsung lambat (Smith, 1981).

Pada tekanan konstan biasanya dilakukan pemberian panas dan reaktan berlebih. Dalam penelitian ini sebagai reaktan pembatas adalah asam asetat dan reaktan berlebihnya adalah methanol dengan perbandingan asam asetat : methanol diatur 1: 2. Perbandingan ini dimaksudkan selain dari efisiensi reaksi juga memberikan efisiensi ekonomi dimana harga metanol lebih murah dari asam asetat.



Gambar 3 Hubungan konstanta kecepatan reaksi pembentukan metil asetat vs $1/T$

Fessenden dan Fessenden (1984) menyatakan bahwa untuk menjaga kesetimbangan reaksi bergeser ke kanan (membentuk produk) dapat dilakukan dengan memisahkan produk dari campuran reaksi. Pada penelitian ini pemisahan dilakukan dengan menggunakan distilasi pada keadaan tanpa refluks sehingga produk yang terbentuk langsung terpisah dan kemungkinan terjadinya reaksi balik dapat diperkecil.

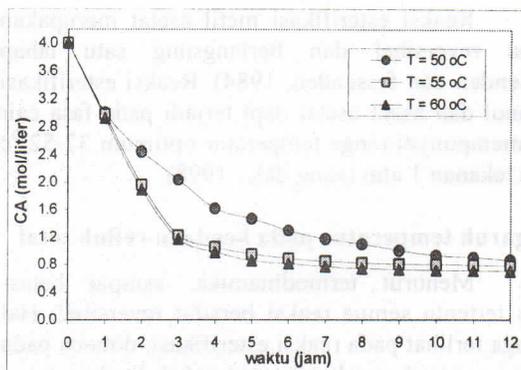
Pengaruh pemisahan produk terhadap peningkatan konversi dapat dilihat pada Tabel 2 yang menunjukkan bahwa kenaikan temperatur dapat meningkatkan konversi reaksi, berbeda dengan keadaan refluks total yang dengan kenaikan temperatur justru menurunkan konversi reaksi. Hal ini disebabkan pada keadaan refluks total terjadi reaksi balik yang besar akibat kenaikan temperatur, sementara pada tanpa refluks reaksi balik ini ditekan

dengan pemisahan pada kolom distilasi. Terlihat pula bahwa reaksi berlangsung pada fasa cair di bagian reboiler, sehingga uap yang naik merupakan uap produk yang paling volatil dan sedikit metanol sehingga reaksi pada fasa uap atau pada bagian isian sedikit sekali terjadi.

Temperatur reboiler diusahakan adiabatik sehingga kehilangan panas ke lingkungan dapat seminimum mungkin. Temperatur reboiler diatur pada titik didih metil asetat ($54,05^\circ\text{C}$) agar produk yang terbentuk dapat terjamin benar-benar teruapkan dan dapat dipisahkan. Oleh karena itu, temperatur diset pada range $50-60^\circ\text{C}$. Selain itu, naiknya konversi reaksi akibat kenaikan temperatur disebabkan adanya kenaikan energi kinetik rata-rata dan frekuensi tumbukan oleh kenaikan temperatur sehingga mempercepat reaksi esterifikasi.

Tabel 2 Harga x_A dan k_1 pada $t = 12$ jam dan kondisi tanpa refluks

T ($^\circ\text{C}$)	x_A	k_1 (mol/liter.jam)
50	0,7833	0,008220
55	0,8041	0,013870
60	0,8239	0,014365



Gambar 4 Grafik hubungan konsentrasi asam asetat sisa vs waktu

Pada Gambar 4 diperlihatkan bahwa pada saat awal reaksi, dengan kenaikan temperatur maka konsentrasi asam asetat sisa semakin kecil. Hal ini disebabkan tingginya pembentukan dan penguapan produk metil asetat yang mengakibatkan semakin banyaknya asam asetat yang teresterifikasi. Selain itu, pada temperatur 60°C terjadi penurunan konsentrasi asam asetat terbesar dan cenderung konstan pada saat 3 jam. Hal ini disebabkan karena naiknya energi kinetik rata-rata. Akibat kenaikan temperatur tersebut dapat meningkatkan energi aktivasi dan sekaligus memperbesar frekuensi

Kinetika Esterifikasi Metil Asetat pada Kolom Isian Distilasi-Reaksi (Ahmad)

tumbukan sehingga memperbesar jumlah metil asetat yang terbentuk.

KESIMPULAN

Dari uraian sebelumnya dapat disimpulkan bahwa reaksi esterifikasi metil asetat merupakan reaksi reversibel orde 2, dengan kinetika reaksinya: $k_1 = 0,00822-0,014365 \text{ mol/liter.jam}$; $E_a = 11,94 \text{ kkal/mol}$; dan $K = 3,843-3,313$ untuk range temperatur 50-60 °C. Pada kondisi yang sama, diperoleh $\Delta H^\circ = -3,1535 \text{ kkal/mol}$ dan $\Delta G^\circ = -0,83303 \text{ kkal/mol}$. Konversi esterifikasi metil asetat tertinggi pada refluks total diperoleh pada temperatur 50 °C, sedangkan pada kondisi tanpa refluks diperoleh pada temperatur 60 °C.

DAFTAR SIMBOL

- A = faktor frekuensi, liter/mol.jam
 E_a = energi aktivasi, kkal/mol
 ΔG° = perubahan energi bebas standar, kkal/mol
 ΔH° = perubahan enthalpy, kkal/mol
 k_1 = konst. kec. reaksi pembentukan metil asetat, liter/mol.jam
 K = konstanta kesetimbangan, tak berdimensi
 R = konstanta gas, kkal/mol.K
 ΔS° = perubahan entropy, kkal/mol
 T = temperatur, °C, K
 t = waktu, jam
 x_A = asam asetat terkonversi pada saat kesetimbangan, tak berdimensi

DAFTAR PUSTAKA

Agreda, V.H., Partin, L.R., dan Heise, W.H., 1990, High Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation, *Chem. Eng. Progr.*, **86**, 2, 40-46.

DeGarmo, J.L., Parulekar, V.N. dan Pinjala, V., 1992, Consider Reactive Distillation, *Chem. Eng. Progr.*, **88**, 3, 43-50.

Fessenden, R.J. dan Fessenden, J.S., 1984, *Kimia Organik*, Jilid 2, Erlangga, Jakarta, 89-91, 133-134 dan 138.

Kent, J.A., 1992, *Hand Book of Industrial Chemistry*, Edisi 2, Heinemann Educational Book, London, 106-107.

Komatsu, H., 1977, Application of the Relaxation Method for Solving Reacting Distillation Problems, *Chem. Eng. Japan*, **10**, 200-205.

Sawistowski, H. dan Pilavakis, P.A., 1979, Performance of Esterification in a Reactive

Distillation Column, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2, 355-360.

Smith, J.M., 1981, *Chemical Engineering Kinetics*, Edisi 3, McGraw Hill, New York, 201-205.

Song, W., Venimadhavan, G., Manning, J.M., Malone, M.F., Doherty, M.F., 1998, Measurement of Residue Curve Map and Heterogenous Kinetics in Methyl Acetate Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 5, 1917-1928.

Stichlmair, J. dan Frey, T., 1999, Reactive Distillation Process, *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 2, 95-103.