

STUDI AWAL ESTERIFIKASI ETANOL DAN ASAM ASETAT DENGAN KATALISATOR ZEOLITE YANG DISUSUN "FIXED BED"

D. S. Retnowati^{*)}

Abstrak

Industri banyak melibatkan reaksi yang reaksi overallnya ditentukan laju perpindahan massa reaktan dan produk antara "bulk fluid" dan permukaan katalis. Kisaran peubah proses dengan tahanan difusi yang mengontrol dipelajari pada esterifikasi etanol dengan asam asetat menggunakan zeolite yang disusun secara "fixed bed", proses bekerja "batch". Dengan cara ini, tidak diperlukan pemisahan katalis dari larutan, baik secara fisik maupun secara kimia.

Dari metode faktorial design dua level dengan 3 peubah, yaitu suhu, laju alir dan diameter katalisator, yang paling berpengaruh adalah laju alir fluida. Suhu naik dari 40°C menjadi 60°C tetapan laju reaksi naik kurang dari 1,5 kalinya. Pada kisaran laju alir 108 mL/men sampai 180 mL/men., suhu 40°C-60°C, dan diameter katalisator 0,725 cm - 1,015 cm laju reaksi overallnya ditentukan oleh laju perpindahan massa atau berada pada regim dinamik.

Kata kunci : regim, esterifikasi, etanol, asam asetat, zeolite, "fixed bed"

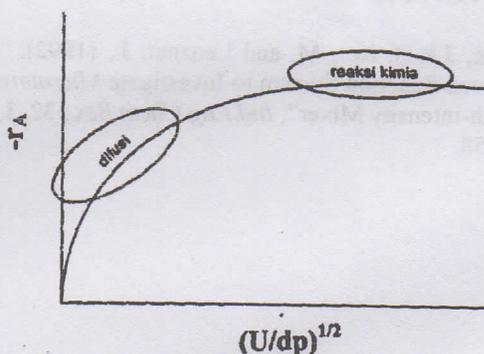
Pendahuluan

Banyak reaksi pada industri, mempunyai kecenderungan laju reaksi overallnya dipengaruhi perpindahan massa reaktan dan produk dari "bulk fluid" ke permukaan katalis. Jika tidak terjadi reaksi samping proses dilakukan pada suhu tinggi (Fogler, 1999).

Regim, menurut Johston dan Thring, adalah laju proses yang paling berpengaruh dalam sebuah sistem, yang mana beberapa proses terjadi baik secara berturutan atau bersamaan, atau dengan kata lain faktor tahanan yang mengontrol laju "overall". Tahanan konversi kebalikan dari laju reaksi kimia, sehingga jika faktor ini yang menentukan laju reaksi overallnya, dikatakan berada pada regim kimia. Jika tahanan difusi yang mengontrol, laju reaksi hanya tergantung dari dinamika fluida dari sistim, dikatakan pada keadaan regim "dynamic".

Secara empiris untuk mengetahui regim yang paling berpengaruh, perlu dipelajari pengaruh/efek peubah proses tertentu terhadap laju reaksi overall, yaitu suhu dan derajat pencampuran (Johstone dan Thring, 1972).

Pada gambar 1 ditunjukkan pengaruh ukuran katalisator dan laju alir terhadap laju reaksi. Pada laju alir rendah, tebal "boundary layer" besar sehingga difusi menentukan laju reaksi. Jika laju alir makin besar, dalam hal ini adalah kecepatan linier fluida, tebal "boundary layer" berkurang dan perpindahan massa tidak lagi menentukan laju reaksi (Fogler, 1999).



Gambar 1. Daerah Difusi yang Mengontrol dan Reaksi Kimia yang Mengontrol

Pada percobaan ini akan diteliti kisaran peubah proses dengan tahanan difusi yang mengontrol pada esterifikasi etanol dengan asam asetat menggunakan katalisator zeolite yang disusun "fixed bed" yang bekerja batch. Dengan "fixed bed" banyak keuntungan yang didapat, katalis tidak perlu dipisahkan dari produk dan sisa pereaksinya, serta dapat dipakai berulang-ulang.

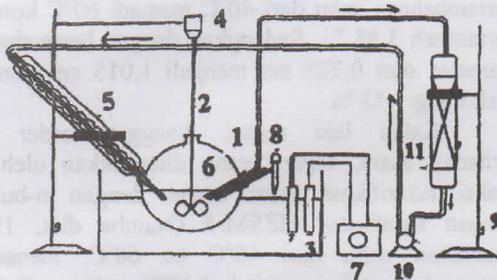
Dengan reaktor yang bekerja batch, baik katalisator maupun fluidanya, dapat diikuti perubahan komposisi terhadap waktu. Komposisi fluida pada semua tempat harus sama sehingga diusahakan perubahan konversi per pass setiap melalui katalisator kecil.

^{*)} Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNDIP
Jl. Prof. Sudharto, SH, Kampus Tembalang, Semarang 50239

Metode Penelitian

Bahan baku

Etanol mempunyai kadar 96% dengan berat jenis 0,7800 gr/mL sedangkan asam asetat berkadar 99% dan berat jenisnya 1,019 gr/mL. Katalisator zeolite diaktifkan dulu dengan larutan 0,4 N asam sulfat, dicuci dengan air sampai pH netral kemudian dikeringkan dan diayak untuk memperoleh diameter tertentu. Zeolite dengan diameter 0,725 cm mempunyai luas permukaan 134,101 m²/gr, diameter pori rerata 10,820 Angstrom dan diameter zeolite 1,015 cm mempunyai luas permukaan 69,752 gr/mL dan diameter pori rerata 6,350 Angstrom.



Gambar 2. Rangkaian alat penelitian esterifikasi etanol dan asam asetat

Keterangan gambar :

- 1. Labu leher tiga
- 2. Pengaduk
- 3. Pemanas
- 4. Motor pengaduk
- 5. Pendingin balik
- 6. Thermometer
- 7. Termostat
- 8. Pengambil sampel
- 9. Statip
- 10. Pompa
- 11. Reaktor

Cara kerja

Asam asetat dan etanol dengan volume tertentu dimasukkan dalam labu leher tiga. Setelah dipanaskan sampai suhu yang diinginkan, diambil sampel ke-0 untuk dianalisa kadar asamnya, kemudian dialirkan ke reaktor yang berisi zeolite dengan tinggi tertentu. Setelah bekerja selama 160 menit diambil cuplikan contoh untuk dianalisa asam bebasnya dengan NaOH 0,05N.

Pada penelitian ini, digunakan metoda eksperimental desain, dalam hal ini adalah faktorial design 2 level. Dengan metoda ini jumlah percobaan lebih sedikit untuk mengetahui pengaruh atau efek pada semua peubah. Selain itu, kondisi optimum yang diperoleh lebih tepat karena menyertakan faktor-faktor interaksinya dan kesimpulan yang diambil lebih pasti karena didukung oleh perhitungan statistik yang mudah dan sederhana. Yang dimaksud dengan 2 level adalah digunakannya 2 harga, harga rendah dan harga tinggi untuk setiap peubah. Biasanya nilai tinggi diberi tanda (+) dan nilai rendah (-) (George, 1978). Pada penelitian ini ada 3 peubah yang akan diuji, yaitu suhu (40°C dan 60°C), diameter katalisator (0,725 cm dan 1,015 cm), dan laju alir (108 mL/men dan 180 mL/men), dibutuhkan percobaan sejumlah 2³ = 8 percobaan (run) yang susunan variasinya bisa dilihat pada Tabel 1.

Hubungan masing-masing peubah dan interaksinya terhadap nilai level tercantum dalam Tabel 1 dan dihitung dengan cara sebagai berikut :

Perhitungan efek utama dan efek interaksi dapat dihitung sebagai berikut :

Rerata : $I_0 = 1/8(Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8)$ (1)

Efek Suhu : $I_1 = 1/4(-Y_1 + Y_2 - Y_3 + Y_4 - Y_5 + Y_6 - Y_7 + Y_8)$ (2)

Efek Diameter katalisator : $I_2 = 1/4(-Y_1 - Y_2 + Y_3 + Y_4 - Y_5 - Y_6 + Y_7 + Y_8)$ (3)

Efek laju alir : $I_3 = 1/4(-Y_1 - Y_2 - Y_3 - Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8)$ (4)

Efek Interaksi Suhu dengan Diameter katalisator : $I_4 = 1/4(Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4 + Y_5 - Y_6 - Y_7 + Y_8)$ (5)

Efek Interaksi suhu dengan laju alir : $I_5 = 1/4(Y_1 - Y_2 + Y_3 - Y_4 - Y_5 + Y_6 - Y_7 + Y_8)$ (6)

Efek Interaksi diameter katalisator dengan laju alir : $I_6 = 1/4(Y_1 + Y_2 - Y_3 - Y_4 - Y_5 - Y_6 + Y_7 + Y_8)$ (7)

Efek suhu, diameter katalisator dan laju alir : $I_7 = 1/4(-Y_1 + Y_2 + Y_3 - Y_4 + Y_5 - Y_6 - Y_7 + Y_8)$ (8)

Dari perhitungan efek utama dan efek interaksi diatas dapat disusun persamaan konversi sebagai berikut:

$Y = I_0 + I_1 X_T + I_2 X_D + I_3 X_Q + I_4 X_{TD} + I_5 X_{TQ} + I_6 X_{DQ} + I_7 X_{TDQ}$ (9)

Tabel 1. Nilai level terhadap konversi

| Run | T Suhu, C | D Diameter cm | Q Laju alir mL/men | TD | TQ | DQ | TDQ | Konversi Y |
|-----|-----------|---------------|--------------------|----|----|----|-----|----------------|
| 1 | - | - | - | + | + | + | - | Y ₁ |
| 2 | + | - | - | - | - | + | + | Y ₂ |
| 3 | - | + | - | - | + | - | + | Y ₃ |
| 4 | + | + | - | + | - | - | - | Y ₄ |
| 5 | - | - | + | + | - | - | + | Y ₅ |
| 6 | + | - | + | - | + | - | - | Y ₆ |
| 7 | - | + | + | - | - | + | - | Y ₇ |
| 8 | + | + | + | + | + | + | + | Y ₈ |

Dengan :

$$X_T = \frac{(\text{Suhu} - \text{nilai tengah suhu})}{\text{int erval} / 2} \quad (10)$$

$$X_D = \frac{(\text{diameter katalisator} - \text{nilai tengah diameter})}{\text{int erval} / 2} \quad (11)$$

$$X_Q = \frac{(\text{laju alir} - \text{nilai tengah laju alir})}{\text{int erval} / 2} \quad (12)$$

Berdasarkan nilai mutlak yang didapatkan untuk efek suhu, diameter katalisator dan laju alir (I_1 , I_2 , dan I_3) dapat ditentukan peubah yang paling berpengaruh, yaitu peubah yang mempunyai nilai mutlak tinggi. Jika dari perhitungan efek utama misalnya $I_1 > 0$ menunjukkan bahwa perubahan nilai suhu, T , dari nilai rendah ke tinggi akan memperbesar konversi sebesar I_1 . Sebaliknya Jika $I_1 < 0$ perubahan suhu dari nilai rendah ke nilai tinggi akan menurunkan konversi sebesar I_1 . Begitu juga untuk efek diameter dan efek laju alir.

Hasil Percobaan dan Pembahasan

Hasil percobaan dapat dilihat pada tabel 2 dan dari perhitungan efek utama dan efek interaksi dapat disusun persamaan konversi seperti tertulis pada persamaan (13)

Tabel 2. Hasil Perhitungan metoda faktorial design 2 level (Perbandingan mol asam terhadap etanol 1:3 ; Tinggi katalis 15 cm, waktu reaksi = 160 menit)

| Run | Suhu °C | Diameter Katalisator, cm | Laju alir, mL/men | Konversi % |
|-----|---------|--------------------------|-------------------|------------|
| 1 | 40 | 0,725 | 108 | 13,75 |
| 2 | 60 | 0,725 | 108 | 18,99 |
| 3 | 40 | 1,015 | 108 | 11,92 |
| 4 | 60 | 1,015 | 108 | 14,97 |
| 5 | 40 | 0,725 | 180 | 19,91 |
| 6 | 60 | 0,725 | 180 | 23,36 |
| 7 | 40 | 1,015 | 180 | 20,48 |
| 8 | 60 | 1,015 | 180 | 24,13 |

Hubungan antara konversi dengan nilai efek adalah sebagai berikut :

$$Y = 18,44 + 3,85 X_T - 1,13 X_D + 7,06 X_Q - 0,50 X_{TD} - 0,30 X_{TQ} + 1,80 X_{DQ} + 0,60 X_{TDQ} \quad (13)$$

dengan

$$X_T = \frac{\text{Suhu} - 50}{10} \quad (14)$$

$$X_D = \frac{\text{Diameter} - 0,899}{0,145} \quad (15)$$

$$X_Q = \frac{\text{Laju alir} - 144}{36} \quad (16)$$

Berdasar persamaan (13), untuk memperbesar konversi, nilai X_T dan X_Q harus lebih besar dari nol sedangkan X_D harus lebih kecil 0. Supaya $X_T > 0$ berdasarkan persamaan (14), suhu reaksi harus lebih besar 50°C, agar $X_D < 0$ dari persamaan (15), diameter katalisator harus lebih kecil dari 0,899 cm. Agar $X_Q > 0$ berdasarkan persamaan (16) laju alir lebih besar 144 mL/men. Dari perhitungan nilai efek utama, yaitu efek suhu, diameter katalisator dan laju alir, peubah yang paling berpengaruh adalah laju alir, karena mempunyai nilai mutlak tertinggi yaitu 7,06. Jadi laju alir sangat berpengaruh terhadap konversi, dengan kenaikan laju alir dari 108 mL/men menjadi 180 mL/men konversi naik 7,06 persen. Dengan bertambahnya suhu dari 40°C menjadi 60°C konversi bertambah 3,85 %. Sedangkan dengan bertambahnya diameter dari 0,725 cm menjadi 1,015 cm konversi berkurang 1,13 %.

Kalau laju reaksi dianggap order satu terhadap asam, seperti yang ditunjukkan oleh laju reaksi esterifikasi asam asetat dengan n-butanol dengan katalisator HZSM-5 (Namba dkk, 1985), kenaikan suhu dari 40°C ke 60°C, menaikkan tetapan laju reaksi menjadi 1,1826 kalinya. Tetapan laju reaksi, k , pada perbandingan mol pereaksi asam terhadap etanol 1:3, diameter katalisator 0,725 cm dan laju alir 108 mL/men pada suhu 40°C, $k = 0,00115 \text{ men}^{-1}$ dan pada suhu 60°C $k = 0,00136 \text{ men}^{-1}$. Sedangkan tetapan laju reaksi naik menjadi 1,265 kali, dengan naiknya suhu dari 40°C menjadi 60°C, pada laju reaksi 180 mL/men, perbandingan mol pereaksi 1:3, tinggi katalisator 15 cm dan diameter katalisator 0,725 cm. Menurut Jonhston dan Thring, bahwa kenaikan suhu 10° akan menaikkan tetapan laju reaksi menjadi dua kalinya, jika berada pada regim kimia dan berada pada regim dinamik jika suhu dinaikkan 10°C tetapan laju reaksi kurang dari 1,5 kalinya.

Dari metode faktorial design 2 level, laju alir yang paling berpengaruh. Berdasarkan kenaikan tetapan laju reaksi, dari suhu 40°C menjadi 60°C, yang kurang dari 1,5 kalinya, sehingga dapat disimpulkan bahwa pada kisaran nilai laju alir 108 mL/men sampai 180 mL/men berada pada regim dinamik, atau perpindahan massa mempengaruhi laju reaksi overallnya. Untuk menentukan laju reaksi pada regim kimia, atau laju reaksi overallnya yang dipengaruhi oleh tahanan konversi harus dipastikan bahwa laju alir kurang berpengaruh terhadap konversi. Untuk itu perlu optimasi laju alir dengan suhu lebih besar dari 50°C, diameter katalis lebih kecil dari 0,899 cm pada laju alir lebih besar dari 144 mL/men.

Pada laju alir rendah *boundary layer* perpindahan massa menjadi lebih luas dan difusi berpengaruh terhadap reaksi. Jika laju alir diperbesar, *boundary layer* menjadi berkurang dan perpindahan massa tidak berpengaruh lagi terhadap laju reaksi overall.

Regim akan bergeser dari regim dinamis ke regim kimia jika diameter katalisator diperkecil, untuk laju alir tertentu. Dengan makin kecilnya diameter katalisator penurunan tekanan pada bed akan menjadi besar, sehingga perlu kompromi antara besar diameter katalisator dengan penurunan tekanan dalam bed (Fogler, 1999).

Untuk reaksi bolak-balik, diusahakan kenaikan suhu bergeser ke arah produk. Esterifikasi umumnya reaksi bolak-balik endotermis seperti yang ditunjukkan oleh reaksi esterifikasi asam levulinic dengan n-butanol (Bart dkk, 1994). Untuk reaksi bolak-balik endotermis kenaikan suhu akan memperbesar laju reaksi (Smith, 1981).

Kesimpulan

Dari analisa faktorial design 2 level dan kenaikan tetapan laju reaksi dari 40°C menjadi 60°C, esterifikasi etanol dengan asam asetat dengan katalisator zeolite yang disusun "fixed bed" dan proses bekerja batch, yang paling berpengaruh adalah laju alir. Kisaran laju alir 108mL/men - 180 mL/men, suhu 40°C - 60°C, dan diameter katalisator 0,725 cm - 1,015 cm berada pada daerah regim dinamik.

Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada saudari Jacqueline Soenardi dan Kurnia Wijayanti, yang telah membantu penulis dalam pengambilan data pada penelitian ini. Tak lupa penulis juga mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu sehingga sampai terselesainya tulisan ini.

Daftar dan arti lambang

| | |
|--------|--|
| d_p | : diameter katalisator, cm |
| I | : efek peubah |
| k | : tetapan laju reaksi, men^{-1} |
| $-r_A$ | : laju reaksi terhadap asam, $\text{gmol}/\text{mL men}$ |
| U | : kecepatan linier fluida, mL/men |
| Y | : % konversi terhadap asam |

Daftar Pustaka

- Box, G. E. P, Hunter, G. H. and Huter, J. S., (1978), "Statistics for experimenters", John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Bart, H. J., Reidetschlager, Schatka, K. and Lehman, A., "Kinetics of Esterification of Levulinic Acid with n-Butanol by Homogeneous Catalysis", *Ind.Eng.Chem.Res.*, vol.33, hal. 21-25.
- Fogler, H. S., (1999), "Elements of chemical Reaction Engineering", edisi 3, hal. 702-706, Prentice-Hall International, Inc., New Jersey.
- Johnstone, R. E. and Thring, M. W., (1957), "Pilot Plants, Models and Scale Up Methods in Chemical Engineering", hal. 63-72, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
- Namba, S., Wakushima, Y., Shimizu, T., Masumoto, H. and Yashima, T., (1985), "Catalytic APPLICATION OF Hydrophobic properties of High-Silica Zeolites. II. Esterification of Acetic Acid with Butanols", in *Catalysis by Acids and Bases*, hal. 208, Elsevier, Amsterdam
- Levenspiel, O., (1972), "Chemical Reaction Engineering", edisi 2, hal. 486-488, John Wiley & Sons, New York.
- Smith, J. M., (1981), "Chemical Engineering Kinetics", Edisi Internasional, hal 258-262, McGraw-Hill, Singapore.