



Pemodelan Kinetika Reaksi Seri Etana – Etanol - Dietil Eter

Achmad Chumaidi*, DwinaMoentamaria, Heny Dewajani

Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang
Jalan Sukarno Hatta 9 Malang

*E-mail: Achmad.chumaidi@yahoo.com

Abstract

The series ethane reaction kinetic model to Diethyl Ether (DEE) is a series reaction process that runs simultaneously and continuously in the gas phase with reaction order kinetics and reaction speed constants. The new method to be developed is to combine a single reaction of ethane into ethanol with ethanol into Diethyl Ether (DEE) through a series reaction in the gas phase. This reaction phenomenon is an innovation / new breakthrough in the field of renewable energy and is very interesting to be kinetic modeled. The route of the ethane series reaction to Diethyl Ether (DEE) has not been found and explained so the technique needed so that the technique that applies the series reaction is expected to be able to contribute to the making of the kinetic model. The fundamental contribution of the series reaction model which is reactants (ethane) can form an active intermediate product (ethanol) then further transforms into another stable product (DEE) that takes place in the gas phase. One key to the success of converting gas additive into liquid fuel through series reaction with the maximum achievement of intermediary products by modeling the reaction velocity equation mathematically with hardware and software which can be easily implemented in laboratory experiments. At present the kinetic data and mechanism of production of Diethyl ether (DEE) are not completely available so that the process kinetics model is always based on experimental kinetics data. In this study a study was conducted to obtain ethane- ethanol reaction kinetics with CuO-ZnO/□-Al₂O₃ catalyst with a composition of zero ratio 1:1:1 pressure 10 bar temperature 450oC. Experiments of the ethanol to DEE reaction kinetic model taken at 350oC and pressure 4 bars. Kinetic data was tested by series reaction kinetics model derived from the mechanism of catalyst surface reaction. The kinetic model that best fits the experimental results is the stage of termination products (DEE formation) and intermediate formation (ethanol production). The reaction test results of catalyst performance produced ethane conversion of 71%, 80% ethanol conversion and DEE selectivity reached 84%. C₂H₆ (ethane) series kinetics parameter data C₂H₅OH (ethanol) CH₃CH₂-O-CH₂CH₃ (Diethyl ether) obtained the reaction speed constant of ethane to ethanol and ethanol to DEE and follow the first order reaction.

Keywords: ethane, ethanol, catalyst, series reaction, DME

Pendahuluan

Kontribusi mendasar model reaksi seri yaitu reaktan (biogas) dapat membentuk produk antara yang aktif (bioetanol) kemudian lebih lanjut berubah menjadi produk lain yang stabil (biogasoline) yang berlangsung dalam fase gas. Salah satu kunci keberhasilan mengubah bahan bakar gas menjadi bahan bakar cair melalui reaksi seri dengan pencapaian produk perantara yang maksimum dengan memodelkan persamaan kecepatan reaksi secara matematis dengan hardware dan software yang dapat dengan mudah diimplementasikan dalam eksperimen laboratorium. Teknologi paling baru yang akan dikembangkan dalam penelitian ini yaitu menggabungkan reaksi tunggal etana menjadi bioetanol dengan bioetanol menjadi biogasoline melalui reaksi seri dalam fase gas. Fenomena reaksi ini merupakan inovasi / terobosan baru dalam bidang energi terbarukan dan sangat menarik untuk dimodelkan secara kinetik.

Rute reaksi seri etana menjadi dietil eter belum ditemukan dan dijelaskan pemodelannya sehingga dibutuhkan teknik yang menerapkan reaksi seri diharapkan mampu memberikan kontribusi dalam pembuatan model kinetika. Pada saat ini belum banyak informasi yang tersedia mengenai pengaruh fenomena kinetika bioenergi terhadap reaksi seri fase gas. Beberapa penelitian terdahulu telah menganalisa secara teoritis pengaruh fenomena kinetik terhadap kinerja reaksi seri dengan menggunakan beberapa model kinetika namun reaksi berlangsung pada fase liquid. Model - model ini belum dapat melibatkan pengaruh beberapa aspek kinetik, seperti kinetika reaksi homogen dan heterogen terhadap kinerja reaksi seri yang dioperasikan secara kontinyu.

Model rekayasa reaksi seri etana menjadi biogas online merupakan desain alternatif yang dapat diterapkan dalam suatu model kinetika reaksi seri. Desain model reaksi seri fase gas ini mudah dirancang dan mempunyai keunggulan



yaitu bahan baku yang relatif lebih murah dan bersifat terbarukan, karena menggunakan bahan baku dari unsur nabati. Penelitian dibidang desain model kinetika reaksi seri ini dapat dirancang dengan menggunakan reaktor alir pipa.

Adapun scope implementasi model reaksi seri etana menjadi biogas online ini adalah sebagai berikut:

1. Model kinetika terhadap etana yang dipelajari untuk menentukan order reaksi dan konstanta kecepatan reaksi serta bentuk model kecepatan reaksinya;
2. Model kinetika terhadap etanol yang merupakan rangkaian reaksi seri yaitu menjadi produk dari etana dan menjadi reaktan terhadap dietil eter. Pemodelan ini menjadi penting untuk mengetahui konversi etana menjadi etanol kemudian menjadi dietil eter. Parameter yang terlibat dalam pemodelan proses ini konstanta kecepatan reaksi etanol dan dietil eter serta orde reaksinya.

Pembuatan model (karakteristik) reaksi seri etana menjadi dietil eter yaitu mengkaji model (karakteristik) topologi reaksi seri etana menjadi dietil eter berdasarkan hardware dan software yang tersedia dengan membuat *path way reaction* dan membentuk model kecepatan reaksi yang sesuai rute reaksi yang terjadi dengan model (karakteristik) yang berbeda. Selanjutnya memodelkan reaksi seri dengan model (karakteristik) yang berbeda pada beberapa rute reaksi dengan parameter yang telah ditentukan, serta mengukur dan menganalisa reaktan, produk intermediate dan produk akhir yang ditentukan melalui *path way reaction* yang berbeda sesuai kriteria kinetika. Menurut Chumaidi (2015) menggabungkan kedua model diatas kinetik reaksi seri etana menjadi bioetanol orde satu menggunakan katalis logam oksida secara non pirolisis. Konversi yang dicapai rute reaksi ini mencapai 55%. Penemuan model ini perlu dikembangkan dengan model reaksi berbasis nano katalis. Katalis silika alumina tidak mengalami destruktif selama reaksi berlangsung dan produk inert menjadi berkurang. Menurut Chumaidi (2016) memodelkan reaksi seri etana menjadi biogas online dengan katalis ZnO/SiO₂ merupakan gejala awal hasil DEE dengan yield yang rendah 5%, pola peningkatan konversi dapat didekati dengan mengubah paradigma katalis homogen menjadi katalis heterogen.

Chumaidi (2017) mengubah etanol menjadi DEE dengan katalis padat homogen. Reaksi ini dilakukan dalam reaktor unggun tetap secara isothermal dan adiabatic pada suhu 350°C. Pengaruh keasaman katalis silika alumina dan gamma alumina terhadap produk DEE tidak mempunyai reaksi efek samping terhadap pencemaran lingkungan dan karakteristik katalis. Pola mekanisme reaksi etanol menjadi DEE dimulai proses absorbs etanol ke dalam katalis membentuk inisiasi pada permukaan katalis kemudian berubah menjadi DEE pada saat pori katalis dipenuhi etanol. Perubahan kecepatan reaksi diikuti perubahan konversi dan suhu sehingga konversi yang dicapai relative konstan 74%. Proses berlangsung secara pirolisis untuk mencegah oksigen terjadinya reaksi berantai pada permukaan katalis membentuk senyawa-senyawa penyumbang emisi udara dan rumah kaca.

Kito (2004) menemukan mekanisme reaksi dehidrasi etanol menjadi dietil eter dengan konversi dan selektivitas mencapai 76% dan 78% dengan katalis alumina alumino pospat pada rentang suhu 200 – 300°C tekanan 11 psia. Thanh (2013) menyatakan konversi katalitik etanol menjadi dietil eter (DEE) menggunakan alumina, zeolit MFI, FER dan USY, silika-alumina dan kalsinasi hidrotalsit. Zeolit, alumina dan silika-alumina aktif dalam suhu kisaran 453°C-573°C. Dilek (2007) menjelaskan pertukaran ion besi ZSM-5 dengan rasio Si / Al 25-300 disiapkan oleh tiga ion berturut-turut digunakan untuk dehidrasi etanol untuk ethylene. Besi ditukar ZSM-5 (Si / Al = 25) katalis dengan kandungan besi 0,46% berat memberi 97% -99% hasil etilena pada 98% -99% konversi etanol pada 260°C dan kecepatan 0,81 per jam. Kinerja tinggi dipertahankan selama 60 detik Difraksi sinar-X. Rahmanian (2013) menyatakan aktivitas non-stoikiometrik aluminium fosfat-hidroksiapatit untuk dehidrasi terus menerus etanol untuk dietil eter (DEE) di bawah sub dan kondisi superkritis diselidiki. Katalis dikarakterisasi dengan menggunakan metode yang berbeda yaitu, XRD, FT-IR, BET, TGA, EDX. Kondisi optimum laju aliran etanol dari 0,17 mL min⁻¹ (WHSV = 1,01 h⁻¹), 340°C, dan 200 bar, hasil DEE, selektivitas, konversi etanol, dan selektivitas cair mencapai di atas 75%, 96% , 78%, dan 97%. Vijaj (2011) dehidrasi uap fase encer bio-ethanol (EtOH) ke etilena (E) dan dietil eter (DEE) adalah industri yang relevan. Ethylene merupakan bahan baku penting untuk banyak produk petrokimia dan Dietil eter (DEE) dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif.

Analisa model kinetik

Mendesain dan membangun model topologi reaksi seri etana menjadi dietil eter. Deskripsi pemodelan matematik seri etana (C₂H₆) menjadi dietil eter (DEE):



atau



dimana:

n_1 , n_2 dan n_3 adalah orde reaksi masing reaktan
 k_1 , k_2 dan k_3 adalah konstanta kecepatan reaksi

$$\frac{dC_{C_4H_6}}{dt} = -k_1 C_{C_4H_6}^{n_1} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{DEE}}{dt} = k_1 C_{C_4H_6}^{n_1} - k_2 C_{C_2H_5OH}^{n_2} \quad (4)$$

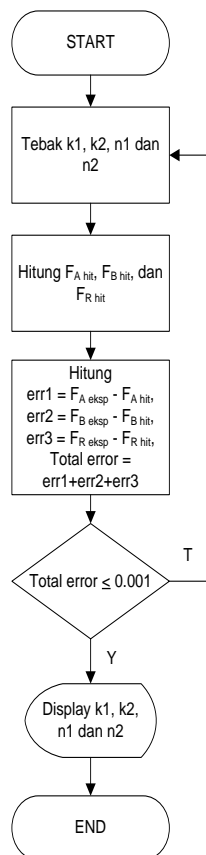
$$\frac{dF_{DEE}}{dt} = k_2 C_{C_2H_5OH}^{n_2} \quad (5)$$

$$\begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} dCA/dt \\ dCR/dt \\ dCS/dt \end{bmatrix} \quad (6)$$

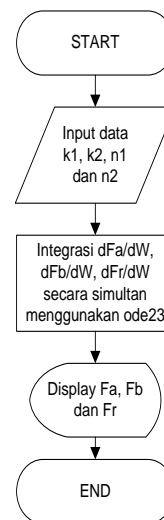
Metode Penelitian

Pemodelan matematika ditinjau secara segmentasi berdasarkan asumsi – asumsi sebagai berikut :

1. Aliran gas dalam reaktor alir pipa secara dianggap laminair sepanjang reaktor sehingga dapat didekati dengan persamaan Navier Stokes persamaan kontinyu.
2. Mengembangkan model pada keadaan tak mantap.
3. Memasukkan parameter – parameter yang berpengaruh (konsentrasi, tekanan, temperatur, panjang dan diameter reaktor, kecepatan alir dan waktu tinggal).
4. Kecepatan reaksi diasumsikan berlaku reaksi elementer.
5. Pemodelan dianggap dua dimensi dan mempunyai ordinat dan absis yang simetri sepanjang reaktor.
6. Memodelkan kinetika reaksi dengan program non linear programming (NLP) dengan theorema least square parabola.



Software yang digunakan Excel (fasilitas solver) atau Matlab (program dibuat sendiri)



Software yang digunakan Matlab (fasilitas ode23)

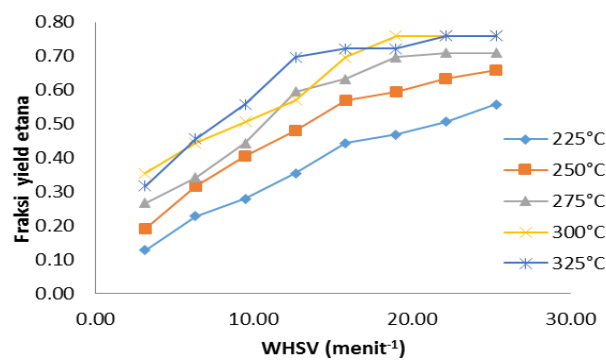
Hasil dan Pembahasan

Model reaksi adalah reaksi konsekutif dari reaktan terbentuk produk secara simultan berubah menjadi produk lain yang stabil. Model *path way reaction* yang terjadi membentuk kecepatan reaksi dengan rute yang berbeda.

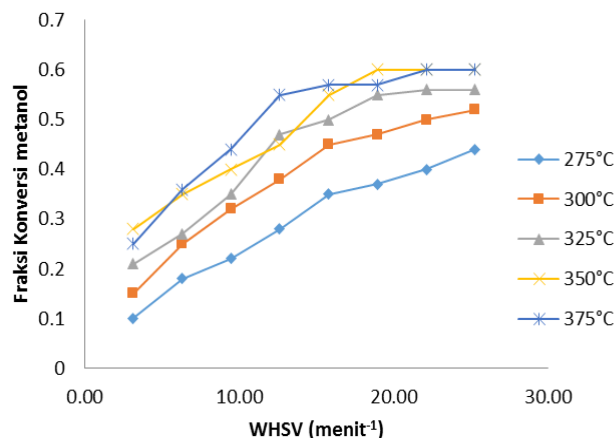
Tabel 1. Karakteristik katalis

Jenis katalis	Luas permukaan (g/m ²)	Volume pori (cm ³ /g)	Diameter pori (nm)
CuO-ZnO/ γ Al ₂ O ₃ (1 : 1 : 1)	75,3	0,34	23,1

Salah satu jenis katalis heterogen yang mempunyai sifat basa adalah Cu dan Zn dan memberikan situs adsorpsi dan absorpsi untuk mengubah reaksi intermediate metanol menjadi DEE. Hasil luas permukaan menunjukkan bahwa CaO dan ZnO lebih aktif dalam bentuk mikro granular karena mempunyai luas permukaan yang lebih besar. Katalis yang memiliki luas permukaan lebih besar memiliki daerah kontak lebih banyak dengan molekul reaktan sehingga dapat menghasilkan *yield* DEE yang lebih banyak dan aktivitas katalis lebih besar.



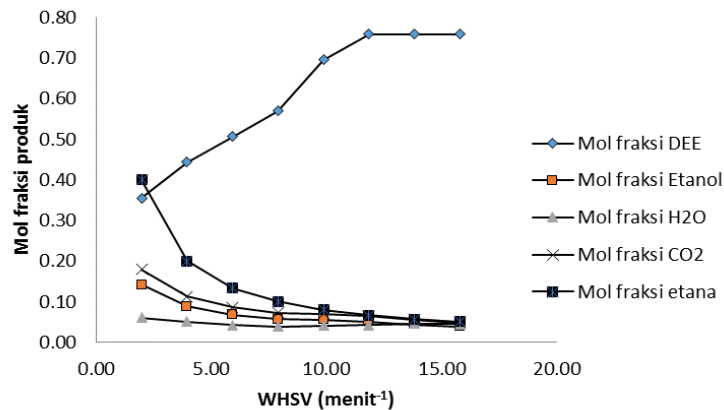
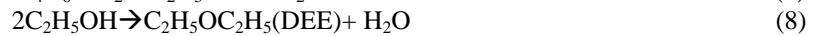
Gambar 1. Hubungan antara *space velocity* dan fraksi *yield*



Gambar 2. Hubungan fraksi konversi etanol dan *space velocity*

Pada Gambar 1 dan Gambar 2 kondisi awal reaksi relatif tidak konstan pada WHSV 3 per menit perbedaan konversi pada suhu 350°C dan 375°C terdapat etana yang belum terkonversi karena pembentukan CO₂ sebagai by product terlalu cepat. Konversi mengalami peningkatan pada suhu 350°C lebih besar dari pada 375°C dengan WHSV 20 per menit dipengaruhi besarnya gas CO₂ yang akan mempengaruhi aktifitas katalis namun belum sampai mencapai deaktivasi katalis. Kondisi hampir sama pada suhu 325°C mempunyai konversi lebih besar dari pada suhu 300°C pada WHSV 12 per menit. Kondisi ini terjadi konsentrasi CO hasil reaksi perantara tidak cukup secara stoikiometri untuk mendukung reaksi yang bertekanan dan suhu tinggi.

Sintesa etana menjadi dietil eter (DEE) tidak terdapat kandungan sulfur dan nitrogen. DEE yang dihasilkan tidak korosif terhadap logam karena tidak terdapat gas CO₂. Dalam sintesa reaksi etana menjadi dietil eter (DEE) terdapat dua rute reaksi utama dan melalui tiga langkah (1) reaksi pembakaran (2) reaksi dehidrasi etanol. Pada Gambar 1 distribusi produk reaksi untuk berbagai suhu linier dan relatif konstan sesuai *pathway reaction*.



Gambar 3. Molfraksi produk fungsi WHSV (menit^{-1})

Mekanisme reaksi secara keseluruhan terhadap etana menjadi DEE terdapat produk gas CO_2 di setiap langkah reaksi karena pengaruh tekanan dalam reaktor yang relatif rendah. Model kinetika yang diusulkan sebagai representasi dari mekanisme reaksi model kinetika secara seri terhadap produk gas CO dan air.

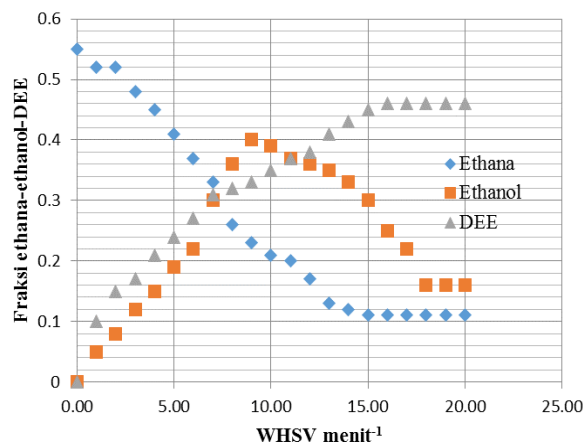
Skema reaksi seri yang diusulkan:



Pada Gambar 3 konversi etana menjadi dietil eter (DEE) menghasilkan distribusi produk maksimum. Keseluruhan reaksi terhadap DEE dan hasil samping merupakan reaksi searah (reversible). Sintesa etana menjadi DEE melalui reaksi perantara CO dan H_2 . Ratio H_2/CO terhadap produk akan mempengaruhi kecepatan reaksi sebagai fungsi konversi. Rute reaksi dipengaruhi oleh ratio katalis $CuO-ZnO/\gamma Al_2O_3$ yang berlaku sebagai bifungsi katalis. Sifat asam yang terdapat dalam katalis akan membentuk reaksi dan konversi kesetimbangan.

Model persamaan reaksi seri $C_2H_6-C_2H_5OH-DEE$:

$$C_{\text{etanol}} = k_1 C_{\text{etana}} \left(\frac{e^{-k_1 \tau}}{(k_2 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 \tau}}{(k_2 - k_1)} \right) \quad (10)$$



Gambar 4. Profil model reaksi seri $C_2H_6-C_2H_5OH-DEE$

Pada Gambar 4 profil reaksi seri etana menjadi etanol kemudian etanol menjadi DEE merupakan reaksi orde satu terhadap etana dan etanol. Konversi etana menjadi etanol secara signifikan terjadi pada rentang WHSV 2,5–12,5 menit^{-1} kemudian relatif konstan setelah WHSV 15 menit^{-1} akibat pengaruh senyawa karbon yang bertransisi menjadi etanol. Kondisi ini menyebabkan konversi etanol menjadi DEE berdampak pada kondisi optimum dicapai ada



kondisi WHSV 9,5 menit⁻¹, konversi etana menjadi etanol kemudian etanol menjadi DEE relatif konstan pada WHSV 18 – 20 menit⁻¹ karena CO₂ dan H₂O sebagian terkonversi menjadi etanol dan hidrogen.

Kesimpulan

Menemukan model kinetika reaksi seri etana menjadi DEE merupakan proses reaksi seri yang berjalan simultan dan kontinyu dalam fase gas dengan model kinetika orde reaksi dan konstanta kecepatan reaksi yang dapat diimplementasikan dalam bentuk eksperimen laboratorium. Model rekayasa reaksi seri etana menjadi DEE merupakan desain alternative yang dapat diterapkan dalam suatu model kinetika reaksi seri. Desain model reaksi seri fase gas ini mudah dirancang dan mempunyai keunggulan yaitu bahan baku yang relative lebih murah dan bersifat terbarukan, karena menggunakan bahan baku dari unsur nabati. Capaian konversi 76%, selektivitas 79% dan yield 80%. Model kinetika mengikuti reaksi orde satu.

Ucapan Terima Kasih

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada Kemenristekdikti yang telah membiayai penelitian skema Penelitian Terapan Unggulan Perguruan Tinggi selama 2 tahun (2018-2019).

Daftar Pustaka

- Buren. Catalytic conversion of Ethanol to gasoline range hydrocarbons. *Catalysis Today*. 2009; 96 (2004): 155-160.
- Dubeand C. Transformation of ethanol to gasoline range hydrocarbons using copper oxide impregnated HZSM-5 Catalysts. *Korean J. Chem. Eng.* 2011; 22 (3) (2005): 353-357.
- Gayubo dan Aguayo. Catalytic activity of copper oxide impregnated HZSM-5 in ethanol conversion of liquid hydrocarbons. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2004; 83(2005): 970-977.
- Gupta dan Sadhukhan. Activity of oxalic acid treated ZnO/CuO/HZSM-5 catalyst for the transformation of ethanol to gasoline range hydrocarbons. *Industrial Engineering and Chemistry Research, American Chemical Society Journal*. 2009; 47 (2008): 2970-2975.
- Hutchings dan Hunter. Combined experimental and kinetic modeling studies for the conversion of gasoline range hydrocarbons from ethanol over Modified HZSM-5 Catalyst. *Korean J. Chem. Eng.* 2008.
- Husni dan Husin. Catalytic conversion of ethanol to hydrocarbons. *Proceedings of Chemcon 2003*. Bhunashwer, India. 2007.
- Javier dan Arandes. Catalytic conversion of ethanol to gasoline range hydrocarbons. *Proceedings for International Conference on Materials for Advanced Technologies Singapore, Dec 7-12, 2003*. 2010.
- Joseph dan Shah. Conversion of ethanol to aromatics hydrocarbons over CuO-ZSM-5 catalyst. 53rd Canadian Chemical Engineering conference, Ontario Canada 26-29 October 2003. 2009.
- Kovac dan Davorain. Catalytic applications of CuO/HZSM-5 in ethanol conversion to gasoline range hydrocarbons. *Proceedings of 4th International Symposium on Fuel and Lube 2004*. New Delhi, India. 2010.
- Kraljdan D. Deactivation studies on catalytic conversion of ethanol to hydrocarbons. *Chemcon 2004*, Bombay, India. 2010.
- Metz. Catalytic kinetics and deactivation studies on conversion of ethanol to hydrocarbons. *Petrotech 2005*. New Delhi, India. 2009.
- Morteza dan Leila. Catalytic kinetics of ethanol conversion on ZnO/CuO/HZSM-5 in a fixed bed reactor. *Proceedings for International Conference on Materials for Advanced Technologies*. Singapore, 3-8 July 2005. 2009.
- Planck dan Schuth. Dynamics of heat transfer in a vertical tube of natural circulation loop. *Proceeding of third International conference on Fluid Mechanics and Heat Transfer (ICFHMT-99) held at Dhaka, Bangladesh during 15-16 December 1999*. 2009.
- Park dan Hahm. Ethanol conversion to hydrocarbons over modified HZSM-5 Catalyst. 5th International Symposium on Fuel and Lube 2006. New Delhi, India. 2001.
- Price dan Paul. Catalytic kinetics of ethanol conversion to hydrocarbons on ZnO/CuO/HZSM-5 in a fixed bed reactor. *Proceedings of Chemcon conference, Delhi, India, December 2005*. 2011.
- Reshetnikov, Stepanovand I dan Alam. Dynamics of a single tube vertical Thermosiphon Reboiler. *Proceedings of 4th ISHMT/ASME and 15th National Heat and Mass Transfer Conference*. Pune, India, Jan. 12-14 2000. 2005.





- Simard dan Jean. ZnO/CuO/HZSM-5 catalyst for ethanol conversion to gasoline range hydrocarbons: influence of process variables” Petrotech 2007 Conference at Delhi, India. 2009.
- Sohraby dan Fattahi. Effect of metal impregnation on the activity and deactivation of a HZSM-5 catalyst when converting ethanol to hydrocarbons. TechSUNR 2007, Feb 2007, Orissa, India. 2009.
- Zhang. The characteristics of ZnO/CuO/HZSM-5 catalyst which influence the conversion of ethanol to hydrocarbons of gasoline range hydrocarbons. 18th National Symposium on Catalysts, catalysts for Future Fuel at IIP Dehradun on 16-18 April, 2007. 2008.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Danang Tri Hartanto (Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada)
Notulen : Perwitasari (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Wahyu Amalya Refiana (TK, UPNVY)
Pertanyaan : Bagaimanakah cara mengetahui konsentrasi dietil eter (DEE) yang terbentuk?
Jawaban : Untuk mengetahui konsentrasi DEE dapat dengan menggunakan alat GC-MS. Analisa dilakukan pada suhu 35⁰C dengan mencampurkan etanol dengan DEE kemudian diinjeksikan ke dalam GC-MS maka muncul hasil berupa area. Area yang ditampilkan pada hasil pembacaan GC-MS kemudian dikonversikan ke konsentrasi dengan menggunakan kurva standar.
2. Penanya : Ani Purwanti (TK, IST AKPRIND)
Pertanyaan : Bagaimanakah cara mengetrap sampel gas agar aman saat dibawa untuk di analisa pada alat GC-MS?
Jawaban : Kita dapat mengetrap gas dengan menggunakan *trap gas* yang berbentuk botol dilengkapi dengan penutup khusus. *Trap gas* hanya dapat digunakan sekali sehingga minimal ada 5 *trap gas* untuk setiap satu sampel yang sama. Hal tersebut sebagai antisipasi jika terjadi kegagalan dalam penginjekan sampel ke dalam alat GC-MS.
3. Penanya : Danang Tri Hartanto (TK, UGM)
Pertanyaan : Bagaimanakah cara pengambilan sampel dari dalam reaktor *plug flow* yang digunakan dalam penelitian ini?
Jawaban : Sebelum dilakukan pengambilan sampel terlebih dahulu harus diketahui waktu saat konsentrasi gas hasil konstan. Cara mengetahuinya yaitu semisal untuk waktu reaksi 1 jam maka tiap 15 menit diambil sampel dan diukur konsentrasinya selanjutnya dibuat grafik. Apabila belum menunjukkan konsentrasi yang konstan, maka waktu pengambilan sampel dirubah hingga didapatkan grafik yang menunjukkan konsentrasi telah konstan. Pengambilan sampel dapat dilakukan di titik-titik tertentu di sepanjang reaktor *plug flow* dengan cara memasang getah tahan panas di titik-titik pengambilan sampel. Pengambilan sampel dilakukan menggunakan alat suntik yang disuntikkan pada getah, dimana setelah jarum suntik diambil maka lubang pada getah tahan panas akan menutup dan tidak akan terjadi kebocoran.

