



REVIU MODEL DISTILASI REAKTIF DALAM PRODUKSI ETIL ASETAT

Jerry^{a,*}, Hasnah Ulia^a

^aTeknik Kimia Bahan Nabati, Politeknik ATI Padang
Jl Bungo Pasang, Tabing, Padang Indonesia

*sm.bogor@gmail.com

Masuk Tanggal :3 Maret , revisi tanggal:1 April, diterima untuk diterbitkan tanggal : 8 Juni 2022

Abstrak

Pengembangan proses pemisahan dan reaksi secara simultan pada kolom distilasi mempunyai kelebihan yaitu, biaya investasi yang murah, dapat menggeser pembatasan oleh azeotrop, tingkat konversi yang lebih tinggi dibandingkan dengan proses pemisahan dan reaksi secara terpisah. Kelebihan yang ditawarkan distilasi reaktif menjadi ketertarikan sendiri untuk dikaji. Pemodelan distilasi reaktif melibatkan beberapa peristiwa penting, yaitu kesetimbangan fasa, kesetimbangan reaksi dan perpindahan panas. Model yang telah dikembangkan menggunakan persamaan neraca massa dan neraca energi keadaan *unsteady state* dan mengasumsikan terjadi kesetimbangan fasa dan reaksi setiap tahap kolom distilasi. Model yang telah dikembangkan menggunakan persamaan kinetika reaksi setiap tahap dan parameter nilai aktivitas γ yang paling sesuai untuk kondisi Etil Asetat adalah UNIFAC.

Kata Kunci: Model non equilibrium, Model equilibrium, Etil asetat, UNIFAC, Distilasi reaktif

Abstract

The development of a simultaneous separation and reaction process in a distillation column has advantages, namely, low investment costs, can shift restrictions by azeotropes, higher conversion rates compared to separate separation and reaction processes. The advantages offered by reactive distillation are of interest to be studied. Reactive distillation modeling involves several important events, namely phase equilibrium, reaction equilibrium and heat transfer. The model that has been developed uses mass balance and energy balance equations in an unsteady state and assumes a phase equilibrium and reaction occurs at each stage of the distillation column. The model that has been developed using the reaction kinetics equation for each step and the parameter value of activity which is most suitable for the Ethyl Acetate condition is UNIFAC.

Keywords: *Non equilibrium model, Equilibrium model, Ethyl acetate, UNIFAC, Reactive distillation*

1. PENDAHULUAN

Teknologi pemrosesan selama ini mengalami kemajuan yang signifikan. Teknologi yang berkembang saat ini adalah teknologi proses yang efisien, efektif dan hemat energi. Salah satu teknologi proses yang dikembangkan dan mendapatkan banyak perhatian adalah distilasi reaktif. Sistem proses distilasi reaktif yang mengintegrasikan proses pemisahan dan proses reaksi secara simultan, mempunyai keunggulan tersendiri. Keunggulan distilasi reaktif dibandingkan dengan proses konvensional adalah dapat meningkatkan konversi reaksi, mencegah limitasi oleh azeotrop pada saat pemisahan dan juga investasi peralatan yang murah. Keunggulan

yang dimiliki oleh distilasi reaktif sangat memungkinkan pembuatan suatu produk dengan baik.

Proses yang dapat dilakukan dengan distilasi reaktif harus mempunyai reaksi yang cepat, dengan pengertian mencapai kesetimbangan reaksi yang cepat. Secara umum reaksi yang dapat dilakukan dengan distilasi reaktif adalah reaksi esterifikasi, transesterifikasi, aminasi, alkilasi, dan hidrogenasi. Reaksi yang cepat dapat mengimbangi proses pemisahan yang juga terjadi secara cepat [1–10].

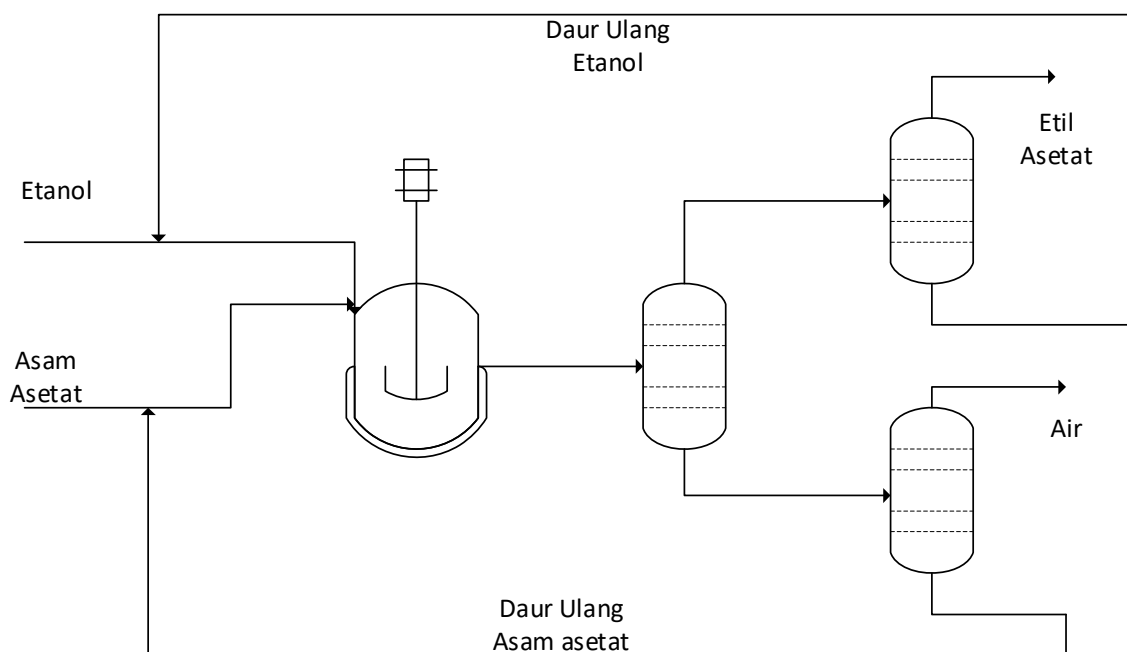
Pembuatan ester secara esterifikasi telah berhasil dilakukan pada masa awal pengembangan distilasi reaktif. Pengembangan metil esetat adalah sejarah awal yang tercatat sebagai proses yang

telah berhasil dilakukan menggunakan distilasi reaktif. Keberhasilan ini yang menjadi acuan untuk mengembangkan distilasi reaktif dan dipelajari oleh beberapa penelitian sebelumnya [4, 10–13]. Selain memberikan keunggulan yang banyak, distilasi reaktif perlu dikaji untuk mengembangkan proses pemisahan dan reaksi secara simultan. Pengkajian distilasi reaktif belum banyak dilakukan, hal ini menjadi daya tarik tersendiri untuk dipelajari.

Salah satu langkah yang dapat dilakukan dalam mengkaji distilasi reaktif dan membangun model distilasi reaktif. Pembuatan etil asetat dalam kolom distilasi menjadi hal yang menarik untuk dipelajari. Reaksi esterifikasi pembuatan etil asetat merupakan reaksi cepat, sehingga dapat dilakukan di kolom distilasi [1, 3-4, 6, 14-15].

2. PEMBUATAN ETIL ASETAT SECARA DISTILASI REAKTIF

Awal mula pengembangan distilasi reaktif pertama adalah proses pembuatan metil asetat.



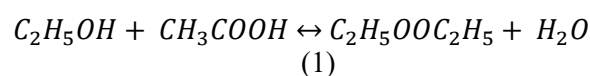
Gambar 1. Proses pembuatan etil asetat secara konvensional

Komponen yang paling volatil pada pembuatan metil asetat adalah etil asetat. Secara urutan, volatilitas relatif masing – masing komponen adalah etil asetat, etanol, air dan komponen terberat adalah asam asetat (α -etil asetat $>$ α -etanol $>$ α -air $>$ asam asetat)[8, 12]. Dari sifat volatilitas setiap komponen, maka etil asetat akan menjadi light key 6 *Keq* komponen. Di distilat tentunya akan terdapat etanol yang tidak habis bereaksi, karena memiliki *relative volatility* yang cukup besar. Strategi yang optimasi dilakukan adalah meningkatkan *reflux ratio* [12,

Setelah berhasil diterapkan pada skala komersil, pembuatan metil asetat dengan distilasi reaktif mendapatkan beberapa perkembangan yang signifikan[10, 16] dan pembuatan etil asetat dapat dioptimalkan menggunakan distilasi reaktif.

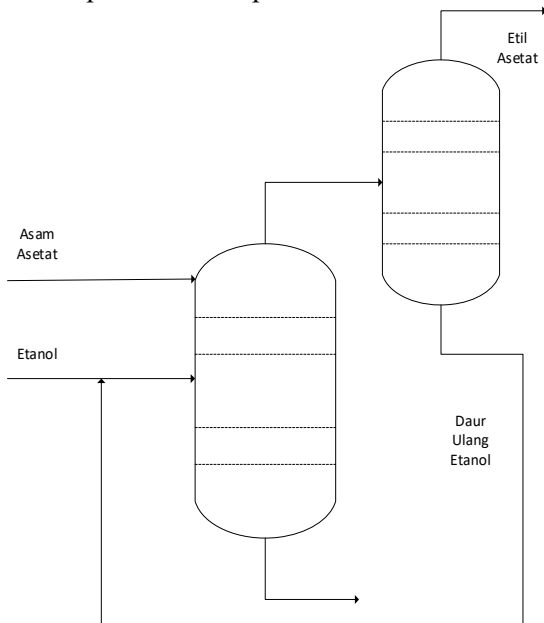
Pembuatan etil asetat secara klasik, terdapat beberapa kendala pada proses pemisahan, karena asam asetat-air dan etil asetat-metanol akan membentuk azeotrop[1, 3, 5, 10-11]. Solusi dari pembatasan oleh azeotrop adalah distilasi reaktif yang tidak dibatasi oleh azeotrop. Pembuatan etil asetat menggunakan distilasi reaktif dilakukan dengan memasukkan umpan pada kolom batch. Produk distilasi reaktif secara batch dikeluarkan secara kontinu. Produk pada distilat adalah etil asetat dan sedikit sisa reaktan dan air, sedangkan produk air dan asam asetat yang memiliki konsentrasi tinggi berada di bagian bottom yang tidak dikeluarkan.

17] pada distilasi reaktif, minimum reflux ratio pada pembuatan etil asetat adalah >2 untuk mendapatkan tingkat kemurnian etil asetat yang baik. Secara umum persamaan reaksi esterifikasi etanol dan asam asetat dapat ditulis sesuai dengan persamaan (1).



Pada distilasi reaktif pembatasan oleh kesetimbangan reaksi dapat diperkecil, pada saat beberapa molekul etanol bereaksi dengan asam

asetat, saat yang bersamaan etanol dan metil asetat juga teruapkan atau terpisahkan, sehingga pembatasan kesetimbangan reaksi akan bergeser ke arah pembentukan produk.



Gambar 2. Proses pembuatan etil asetat secara distilasi reaktif

3. MODEL DISTILASI REAKTIF

Perkembangan model distilasi reaktif secara batch telah dikembangkan oleh beberapa penelitian sebelumnya. Model yang dikembangkan untuk mendeskripsikan distilasi reaktif secara matematika [1–21]. Model yang dikembangkan menggunakan persamaan neraca massa dan neraca energi, dengan memasukkan parameter kinetika reaksi.

Model distilasi reaktif tanpa melibatkan parameter kesetimbangan fasa di setiap tahap yang dikenal dengan model NEQ (non equilibrium), model NEQ tidak bisa mendeskripsikan distilasi reaktif batch secara tepat pada kolom yang tidak menggunakan packing. Studi perbandingan model NEQ dan EQ) menunjukkan bahwa model EQ dapat memperediksi profil konsentrasi kolom non packing yang lebih baik daripada NEQ Model. Pada saat model NEQ tidak bisa menggambarkan distilasi reaktif secara tepat pada kolom non packing [16, 21].

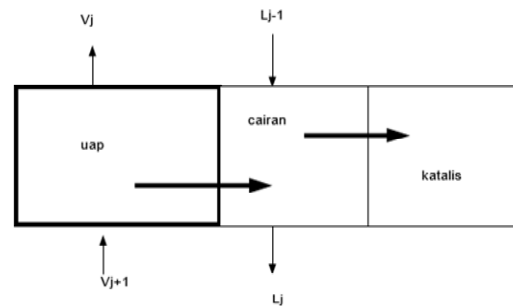
4. MODEL DISTILASI REAKTIF NEQ (NON EQUILIBRIUM)

Model distilasi reaktif NEQ (Non Equilibrium) mendeskripsikan distilasi reaktif dengan neraca massa dan neraca energi. Pada model ini tanpa memperhitungkan faktor kesetimbangan fasa di setiap tahap. Model distilasi NEQ merupakan model konvensional [11].

Secara umum model ini disederhanakan untuk mendeskripsikan distilasi reaktif. Model ini hanya mempertimbangkan transfer massa antar fasa dan mengasumsikan vapor dan liquid tercampur secara sempurna [11]. Membangun model NEQ untuk distilasi reaktif secara umum dapat dituliskan, model di setiap tahap seperti pada persamaan (2)

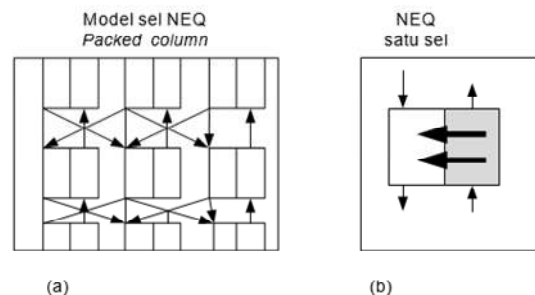
$$L_i X_{i,j} - L_{j-1} X_{i,j-1} - N_{i,j}^L \sum_{m=1}^1 V_{i,m} R_m H_i = 0 \quad (2)$$

Persamaan perpindahan massa di film menggunakan persamaan model Maxwell-Stefan. Model ini menggambarkan perpindahan massa dari cairan ke padatan untuk menghitung laju perpindahan massa. Persamaan uap cairan katalis dapat digambarkan sebagai berikut,



Gambar 3. Ilustrasi perpindahan massa model Krishna dan Taylor

Model NEQ dari Gambar 3. dapat dijelaskan bahwa setiap tahap terjadi proses perpindahan massa dari cairan ke padatan katalis. Pada uap-cair terjadi proses pelarutan yang sempurna. Pengembangan model NEQ lebih lanjut dikembangkan oleh Krishna dan Taylor, 1994, model yang dikembangkan dengan asumsi pada setiap tahap terdapat cell yang kecil, dengan pengertian lainnya setiap tahap dibagi dalam bentuk potongan – potongan kecil dalam setiap tahap.



Gambar 4. Model cell (Krishna dan Taylor)

a) Ilustrasi banyak sel di setiap tahap, b) Ilustrasi 1 sel

5. Model equilibrium

5.1. Model Huss (2003)

Model distilasi reaktif kontinu dengan neraca massa dan energi mendiskripsikan adanya kesetimbangan setiap tahap dengan parameter kesetimbangan fasa, diasumsikan bahwa cairan yang tidak ideal. Pada model ini nilai aktivitas cairan dihitung menggunakan model Wilson untuk mengekspresikan ketidak idealan cairan.

Selain model untuk aktivitas cairan, juga menggunakan model kinetika reaksi pembuatan metil asetat dalam simulasi [10]. Model yang digunakan yaitu seperti pada persamaan (3-5)

$$r_i = k_f \gamma_1 \gamma_2 - \frac{\gamma_3 \gamma_4}{K_{eq}} \quad (3)$$

γ_1 dan γ_2 adalah nilai aktivitas dari reaktan dan γ_3 dan γ_4 adalah nilai aktivitas produk. Dengan nilai

$$K_{eq} = 2,32e^{\frac{782,98}{T}} \quad (4)$$

$$k_f = 9,732 \times 10^8 e^{\frac{-6287}{T}} \quad (5)$$

Validasi data hasil simulasi yang dilakukan menunjukkan data yang konvergen dengan hasil percobaan. Dari kajian hasil simulasi model yang dibangun, Huss dkk., (2003) menyatakan bahwa *reflux ratio* yang terbaik adalah 1,9.

5.2 Model Giwa Dan Karacan (2012)

Formulasi model yang dikembangkan oleh Giwa dan Karacan untuk memodelkan distilasi reaktif kontinu. Model yang menggambarkan distilasi reaktif kontinu dengan neraca massa dan neraca energi. Korelasi yang digunakan oleh Giwa dan Karacan sebagai berikut (persamaan 6-7),

Model kesetimbangan fasa,

$$y_i = K_i x_i \quad (6)$$

Model kinetika reaksi

$$r_i = k_i \gamma_1 \gamma_2 \quad (7)$$

Model yang dikemukakan oleh Giwa dan Karacan untuk menggambarkan distilasi reaktif pada pembuata etil asetat. Giwa dan Karacan mengasumsikan terjadi pencampuran homogen pada setiap tahap dengan rincian,

1. ada kesetimbangan setiap tahap
2. laju vapor yang constant di kolom
3. laju liquid yang konstan di setiap tahap
4. konstan hold up

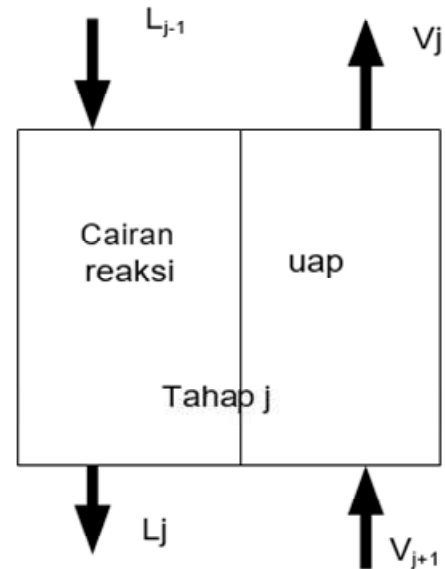
Dari hasil simulasi dan divalidasi dengan hasil data percobaan mendapatkan ketidak sesuaian temperatur di bagian *bottom* adalah 2,98%,

sedangkan profil suhu di setiap tahap tidak divalidasi [12-13].

5.3 Model nakkash dan karkhi (2014)

Model distilasi reaktif yang dikembangkan oleh Nakkash dan Karkhi, (2014) dengan berbagai asumsi yang digunakan yaitu,

1. *pressure drop* yang konstan melewati kolom
2. *hold up* di setiap tahap sama dengan *hold up* cairannya
3. reaksi kimia hanya terjadi pada fasa cair
4. kesetimbangan uap cair setiap tahap diperhitungkan
5. setiap tahap dianggap sama dengan CSTR (*continuous stirred tank reactor*)
6. proses perpindahan panas hanya terjadi pada reboiler dan kondensor, setiap tahap dianggap adiabatik



Gambar 5. Ilustrasi model Nakkash dan Karkhi

Dari ilustrasi Gambar 5. dapat dijelaskan ilustrasi model Nakkash dan Karkhi, dengan neraca massa dan energi serta memasukan konstanta kesetimbangan fasa uap-cair seperti pada persamaan (8).

$$y_{i,j} \phi_i = K_{i,j} \gamma_i x_{i,j} \quad (8)$$

Dari hasil perhitungan yang dilakukan oleh Nakkash dan Karkhi, nilai fugasitas ϕ_i bernilai 1 menggunakan persamaan *cubic equation of state* Redlich/Kwong dan Peng-Robinson menunjukan keidealn pada *vapor* tekanan rendah [4]. Untuk model kinetika reaksi yang digunakan seperti tersaji pada persamaan (9).

$$r_i = k_i \alpha_i w_{cat} \quad (9)$$

W_{cat} merupakan berat katalis dan a_i adalah aktivitas dari komponen i , sedangkan nilai konstanta reaksi dihitung dengan persamaan Arrhenius (persamaan (10)),

$$k_i = 1,27 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (10)$$

Model parameter aktivitas yang digunakan adalah UNIQUAC, UNIFAC dan NRTL. Dari hasil perbandingan tersebut, nilai aktivitas untuk model UNIQUAC lebih mendekati hasil percobaan pembuatan biodiesel di distilasi reaktif [4].

5. PARAMETER NILAI AKTIVITAS

Parameter yang digunakan dari berbagai model untuk melakukan simulasi proses distilasi reaktif faktor nilai aktivitas γ dapat dijelaskan sebagai berikut ini,

Tabel 1. Model aktivitas

No	Peneliti	Model aktivitas γ	Aplikasi
1	Huss dkk. [10]	wilson	Metil asetat
2	Giwa dan Karacan [12]	ideal	Etil Asetat
3	Giwa [13]	NRTL	Metil Asetat
4	Nakkash dan Karkhi [4]	UNIFAC	Metil Oleat

6. KESIMPULAN

Model distilasi reaktif dalam esterifikasi etil asetat paling baik adalah menggunakan Model Equilibrium dibandingkan dengan model *Non Equilibrium* (NEQ). Model *Equilibrium* menggunakan model yang disusun berdasarkan neraca massa dan energi setiap tahap kolom distilasi dengan asumsi reaksi terjadi pada setiap tahap dengan berbagai parameter nilai aktivitas γ menggunakan model UNIFAC yang paling sesuai.

DAFTAR PUSTAKA

[1] A. D. Wiheeb, T. a Abdulla, and O. S. Lateef, "Process Simulation Study of Ethyl Acetate Reactive Distillation Column By Hysys ® 3 . 2 Simulator," *Diyala J. Eng. Sci.*, vol. 04, no. 02, pp. 39–56, 2011.

[2] J. Park, N. H. Lee, S. J. Park, and J. Cho, "Experimental and simulation study on the reactive distillation process for the production of ethyl acetate," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 516–521, 2006.

[3] R. Kalakuntala, R. Navya, T. Sisira, V. V. Basava Rao, and S. Surnani, "Experimental studies on reactive distillation of propionic acid using n-butanol as entrained," *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 7, no. 3, pp. 46–48, 2018, doi:

10.14419/ijet.v7i3.29.18459.

[4] N. Nakkash and S. Al-Karkhi, "Simulation of Batch Reactive Distillation for Biodiesel Production \nfrom Oleic Acid Esterification," vol. 15, no. 1, pp. 9–21, 2014, [Online]. Available: <http://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=86331>.

[5] W. Limniyakul, T. R. Srinophakun, and S. Wanganusorn, "Application of Reactive Distillation for Biodiesel Production Enhancement: An alkyl process," *Asian J. Appl. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 303–312, 2019, doi: 10.24203/ajas.v7i3.5809.

[6] A. A. Albuquerque, F. T. T. Ng, L. Danielski, and L. Stragevitch, "Phase equilibrium modeling in biodiesel production by reactive distillation," *Fuel*, vol. 271, no. December 2019, p. 117688, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117688.

[7] V. Sakhre, "Economic Analysis for Energy Efficient Reactive Distillation," *Int. J. Innov. Technol. Explor. Eng.*, vol. 8, no. 9, pp. 1001–1006, 2019, doi: 10.35940/ijitee.h6859.078919.

[8] B. Šulgan, J. Labovský, and Z. Labovská, "Multi-aspect comparison of ethyl acetate production pathways: Reactive distillation process integration and intensification via mechanical and chemical approach," *Processes*, vol. 8, no. 12, pp. 1–32, 2020, doi: 10.3390/pr8121618.

[9] R. M. Filipe, H. A. Matos, and A. Q. Novais, "Catalyst deactivation in reactive distillation," *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 27, no. C, pp. 831–836, 2009, doi: 10.1016/S1570-7946(09)70359-1.

[10] R. S. Huss, F. Chen, M. F. Malone, and M. F. Doherty, "Reactive distillation for methyl acetate production," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 27, no. 12, pp. 1855–1866, 2003, doi: 10.1016/S0098-1354(03)00156-X.

[11] R. Taylor and R. Krishna, "Modelling reactive distillation," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 22, pp. 5183–5229, 2000, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00120-2.

[12] A. Giwa and S. Karacan, "State Space Model Predictive Control of a Reactive Distillation Process," *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 2, pp. 1–14, 2012.

[13] A. Giwa and S. Karacan, "Black-Box Modelling of Ethyl Acetate Reactive Packed Distillation Column," *Au J.T.*, vol. 15, no. 3, pp. 172–178, 2012.

[14] G. N. Patil and N. Gnanasundaram, "A review on process parameters of various

- process intensification techniques for ethyl acetate production,” *Rasayan J. Chem.*, vol. 13, no. 2, pp. 920–933, 2020, doi: 10.31788/RJC.2020.1325640.
- [15] D. Singh, R. K. Gupta, and V. Kumar, “Simulation studies on homogenously catalyzed finishing reactive distillation for ethyl acetate production,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 207, no. 1, pp. 109–122, 2020, doi: 10.1080/00986445.2019.1574766.
- [16] N. A. Ali Bashah, M. R. Othman, and N. Aziz, “Neural network MIMO model for production of isopropyl myristate in a semibatch reactive distillation column,” *Appl. Mech. Mater.*, vol. 284–287, pp. 403–408, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.284-287.403.
- [17] K. Konakom, A. Saengchan, P. Kittisupakorn, and I. M. Mujtaba, “High Purity Ethyl Acetate Production with a Batch Reactive Distillation Column using Dynamic Optimization Strategy,” *Lect. Notes Eng. Comput. Sci.*, vol. 2187, no. 1, pp. 748–752, 2010.
- [18] H. Kumar and S. Arora, “Modeling of Reactive Distillation Column for the production of Ethyl Acetate,” *Int. J. Curr. Eng. Technol.*, vol. 4, no. April, pp. 842–845, 2014.
- [19] E. Stein, M. Gutachter, A. K. Prof, and K. Sundmacher, *Synthesis of Reactive Distillation Processes*. 2003.
- [20] C. Chilev and E. Simeonov, “Chavdar Chilev, Evgeni Simeonov REACTIVE DISTILLATION FOR ETHYL ACETATE PRODUCTION,” *J. Chem. Technol. Metall.*, vol. 52, pp. 463–474, 2017.
- [21] N. A. Amenaghawon and S. E. Ogbeide, “Modelling , Simulation and Control of Ethyl Acetate Reactive Distillation Column Using Chemcad,” *J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 4, no. January 2020, pp. 16–33, 2012.