



MAKALAH ILMIAH

**METODE DISAIN FAKTORIAL
SETENGAH FRAKSIONAL
DALAM DISAIN EKSPERIMENTAL
STUDI KINETIKA OKSIDASI ETANOL**

Oleh

LEILY NURUL KOMARIAH, ST, MT
NIP. 132 231 660

DARI KEGIATAN PENELITIAN YANG DIBIYAI OLEH DANA DIPA
UNIVERSITAS SRIWIJAYA TAHUN ANGGARAN 2005
SURAT PERJANJIAN PELAKSANAAN PENELITIAN
NOMOR : 2909 RT/PT11.1.1/N/2005

FAKULTAS TEKNIK
UNIVERSITAS SRIWIJAYA
NOPEMBER
2005

KATA PENGANTAR

Kinetika merupakan cara alami untuk mencegah segala sesuatu terjadi secara bersamaan sekaligus. (LeBlanc).

Seperti halnya melakukan studi kinetika, penelitian ini serlalu berhadapan dnegan dua tahap operasional utama yaitu kegiatan eksperimental (laboratorium) dan kegiatan pemodelan. Pengembangan pemodelan kerap dilakukan dengan pemanfaatan software program komputer yang relevan, yang dalam hal ini dilakukan dengan Matlab. Namun pengoperasian eksperimen membutuhkan persiapan teknis yang lebih cermat.

Dalam merencanakan suatu penelitian laboratorium, disain eksperimental telah lama diperkenalkan namun secara serius pemanfaatan metoda-metoda yang variatif didalamnya belum dikembangkan secara maksimal.

Penelitian ini mngetengahkan pengujian perbandingan antara disain faktorial penuh dan setengah fraksional dalam merancang prosedur teknis eksperimen. Diuji cobakan terhadap standar penelitian kinetika yang telah ada, sehingga diharapkan memberikan kontribusi besar pada efisiensi proses dan pengarahan pada konklusi yang lebih akurat.

Dengan segala keterbatasan dalam pelaksanaan penelitian ini, penulis mengharapkan sebanyak mungkin masukan, baik berupa kritik, saran dan rekomendasi agar penelitian ini dapat dikembangkan dan berkelanjutan.

Untuk itu penulis menghaturkan ucapan terimakasih sebesar-besarnya kepada banyak pihak yang terlibat baik langsung maupun tak langsung dalam penelitian ini, khususnya dalam perampungan laporan hasil ini.

Akhir kata, penulis berharap agar studi kinetika ini dapat memotivasi insan ilmiah khsusnya dari jurusan teknik kimia untuk mengembangkan potensi penelitian dibidang terkait yang kelak akan berkontribusi pada pengembangan ilmu teknik kimia dan pengetahuan ilmiah umumnya dikemudian hari.

ABSTRAK

Studi kinetika reaksi oksidasi etanol menggunakan beragam katalis merupakan rangkaian penelitian yang terus dilakukan. Variasi terhadap variabel-variabel proses yang mempengaruhi perolehan asetaldehida memberikan fakta menarik terutama dalam mempostulaiskan mekanisme reaksi, menetapkan parameter kinetika dan menguji konsistensi parameter tersebut secara termodinamika dan statistika.

Asetaldehida merupakan salah satu senyawa antara yang cukup populer dalam dunia industri dan proses pembuatannya dewasa ini menjadi topik menarik dalam penelitian-penelitian bersifat progresif. Salah satu rute penting dalam proses tersebut adalah melalui konversi etanol.

Mengingat variable operasi yang diduga mempengaruhi proses cukup banyak perlu dilakukan disain eksperimental lebih detail agar jumlah tempuhan dan konsumsi bahan, energi dan waktu pengerjaan lebih efisien. Selain itu penggunaan piranti statistik melalui toolbox Matlab mempermudah analisi prediksi mengenai efek utama dan efek interaksi yang terjadi pada variable operasi.

Disain eksperimental dengan metoda setengah fraksional factorial disain digunakan dalam penelitian ini untuk memastikan bahwa jumlah tempuhan yang direduksi dari *full factorial design* tidak berpengaruh signifikan terhadap nilai efek interaksi.

Sehingga langkah pengerjaan studi eksperimental kinetika reaksi dapat dilakukan dengan jumlah tempuhan *16 run*, separuh dari disain penuh sebanyak *32 run*, selain itu guna menghindari interaksi pengaruh-pengaruh negative antar variabel seperti pengaruh yang diakibatkan akibat interaksi waktu tinggal dan rasio etanol terhadap oksigen. Perlu dikembangkan penelitian berkisar pada temperature rentang 475-550 C yang menghasilkan respon peningkatan konversi positif mencapai 5 persen dan interaksi anatara variable temperature, waktu tinggal dan rasio etanol terhadap oksigen. Ketiga variable ini akan menjadi perhatian penting dalam menetapkan variabel operasi studi kinetika selanjutnya.

Kata Kunci : *disain faktorial*, *konversi etanol*, *mekanisme reaksi*, *reaksi permukaan*, *setengah fraksional faktorial*

ABSTRACT

A study of ethanol oxidation using various catalyst is a sequenced investigation. The difference of variable used in reaction term experimentally, known gives some interesting information about the pathways to postulate reaction mechanism, estimating the kinetics parameter and to testifying the significance and consistency of the parameters thermodynamically and statistically.

Acetaldehyde is one of popular intermediate chemicals in industry, acetaldehyde and its manufacture are favorable subjects of some progressive investigations. The conversion from ethanol is economically and technically applicable to be utilized.

The kinetic equations derived from those reactions have been validated using the experimental data to obtain the most suitable value of kinetic parameters. Due to various and important variables involved in the experiments, it needs a lot of runs to apply and consumed a lot of materials, including the expensive catalyst, and takes much time, before continuing the ideal kinetics research.

The existence of experimental design called factorial design formerly used to predict some runs need to get the ideal conclusions. Moreover it also gives further information about main effect of every single variables and interactions among the variables.

It is found that temperature, ethanol ratio to oxygen and space time related to catalyst weight, is the most important variables to influence the process entirely. It is used for choose the best operation condition towards the process and to avoid the unnecessary interactions possibly disturbing.

keywords : full factorial design, half fractional factorial, *reaction mechanism, silver catalysed process.*

DAFTAR ISI

Halaman Judul	i
Halaman Pengesahan	ii
Kata Pengantar	iii
Daftar Isi	iv
Daftar Gambar	v
Daftar Tabel	vi
Abstrak.....	vii
Abstract.....	viii
BAB 1 : PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Rumusan Permasalahan	2
1.3. Tujuan Penelitian	2
1.4. Manfaat Penelitian	3
1.5. Ruang Lingkup Penelitian	3
BAB 2: TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Oksidasi Etanol	4
2.1.1. Faktor Yang Mempengaruhi Proses	5
2.2. Disain Eksperimental	8
BAB 3 : METODOLOGI PENELITIAN	
3.1. Disain Eksperimental	11
3.1.1. Percobaan Pendahuluan	11
3.1.2. Pembuatan Katalis	12
3.1.3. Percobaan Utama	12
3.1.4. Bahan Penelitian	14
3.1.5. Analisis Sampel	15
3.1.6. Variabel Operasi	15
3.1.7. Disain faktorial dengan Half Practional Design	16
3.2. Kegiatan Pemodelan	16
3.2.1. Membangun Model Kinetika	16
BAB 4 : HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1. Model Kinetika	18
4.2. Mekanisme Reaksi	18
4.3. Estimasi Parameter Kinetika.....	20
4.4. Faktorial Disain dengan Metoda Setengah fraksional	21
4.4.1. Konsep Faktorial disain Penuh (Full Factorial).....	21
4.4.2. Konsep Faktorialdisain Setengan Penuh (Half Factorial).....	25

BAB 5: KESIMPULAN DAN REKOMENDASI

Daftar Pustaka.....	ix
---------------------	----

DAFTAR GAMBAR

Gambar	halaman
Gambar 3.1. Tahap Persiapan Katalis.....	13
Gambar 3.2. Rangkaian Peralatan.....	14
Gambar 3.3. Prosedur Pemodelan Persamaan kinetika	17
Gambar 4.2. Mekanisme umum Reaksi pembentukan CO ₂	19

DAFTAR TABEL

Tabel	halaman
Table 3.1. Bahan Kimia dan Spesifikasinya	14
Tabel 3.2. Spesifikasi Gas Chromatography	15
Table 3.3. Variasi Kondisi Operasi.....	15
Table 4.2. Parameter Kinetika Reaksi menggunakan Model Isotermal	20

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Metode disain faktorial merupakan piranti statistik dalam teknik pengolahan data yang diharapkan dapat meminimumkan resiko besarnya selisih data hasil analisis yang ada dengan data akuratnya (idealnya bila menggunakan fasilitas analisis yang terhubung secara on-line). Untuk mendapatkan sekumpulan data ekperimental penyusun persamaan laju kinetika, ditetapkan beberapa variabel operasi yang mempengaruhi laju reaksi secara keseluruhan. Diantaranya adalah temperatur reaksi, berat katalis, laju alir alkohol, laju alir oksigen dan waktu ruang. Dengan metode disain faktorial kita dapat mengetahui variabel operasi mana yang paling mempengaruhi proses, termasuk interaksi antara masing-masing variabel, sehingga pada gilirannya peneliti dapat lebih fokus melakukan kontrol terhadap variable operasi tertentu dan pengaruhnya terhadap hasil analisis yang digunakan. Disain faktorial juga mengakomodir reduksi jumlah tempuhan (run) sehingga menyederhanakan kerja ekperimental.

Studi kinetika mengenai reaksi oksidasi etanol menjadi asetaldehida telah dilakukan banyak ilmuwan baik dari mancanegara maupun dalam negeri. Penggunaan aneka katalis baik berupa logam maupun oksida logam terus mengalami perkembangan hingga saat ini.

Dalam menentukan kondisi proses yang optimum dan mendapatkan data ekperimental yang akurat, variabel-variabel operasi yang mempengaruhi proses ditetapkan dan diatur sedemikian rupa agar akurasi hasil percobaan dapat dijadikan basis yang akurat dalam pemodelan dan menentukan parameter kinetika reaksi.

1.2. Rumusan Masalah

Dalam studi kinetika reaksi katalitik kompleks kendala utama dalam pengujian validitas model terhadap data ekperimental adalah keraguan akan akurasi data percobaan. Sehingga ketidak cocokan konfrontasi model versus data percobaan seringkali

menyebabkan upaya memperoleh parameter kinetika yang representatif menjadi sulit dilakukan meskipun dengan teknik komputasi dan simulasi yang terbaik.

Secara eksperimental studi kinetika reaksi oksidasi etanol diselenggarakan pada sebuah reaktor tubular isothermal. Selama ini dalam studinya, penulis melakukan analisis komponen reaksi dan produk dengan gas kromatografi yang belum terinstalasi secara on-line dengan rangkaian proses reaksi, sehingga peluang mendapatkan data eksperimental yang akurat berhadapan pada persoalan dilematis, antara mengupayakan ketersediaan fasilitas analisis yang on-line dengan harga yang relatif mahal atau melakukan modifikasi teknik pengukuran dan pengolahan data sehingga memperkecil kekurang-akuratan data percobaan yang dihasilkan. Sementara pengadaan fasilitas analisis gas-kromatografi secara on-line belum terealisasi karena pertimbangan kompleksitas dan harga yang mahal, maka salah satu alternatif untuk diuji adalah aplikasi penggunaan metode disain faktorial ini.

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini ditujukan untuk :

- 1). Menemukan variabel operasi apa saja dan interaksi diantaranya yang paling mempengaruhi proses secara keseluruhan, sehingga peneliti dapat mereduksi langkah eksperimental (tempuhan).
- 2). Menguji apakah aplikasi metode disain faktorial berlaku untuk diterapkan dalam studi kinetika reaksi katalitik pada umumnya
- 3). Memperoleh data eksperimental yang lebih akurat (mendekati data yang dihasilkan bila perangkat analisis dirangkai secara on-line) untuk digunakan sebagai basis terpercaya dalam pemodelan dan simulasi parameter kinetika reaksi

1.4. Manfaat Penelitian

Dengan aplikasi metode faktorial disain diharapkan kendala teknis dalam penyediaan fasilitas analisis hasil reaksi dapat ditanggulangi dengan pendekatan akurasi data. Selain itu desain ini berperan besar dalam perancangan proses guna mereduksi jumlah

tempuhan dan memberikan rekomendasi-rekomendasi teknis dan analitis terhadap tahap eksperimental secara keseluruhan.

1.5. Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini meliputi perancangan proses awal dengan metoda disain faktorial tingkat dua, untuk menetapkan variabel-variabel operasi yang paling berpengaruh berikut interaksinya dengan menggunakan *statistic toolbox software Matlab*[®]. Hasil yang diperoleh diuji dengan mengeluarkan rekomendasi bersifat teknis terhadap eksperimental, dan dibandingkan dengan data-data yang diperoleh tanpa metode ini.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Oksidasi Etanol

Produksi asetaldehida merupakan kunci pembuatan serangkaian zat kimia organik seperti asam asetat, butanol, etil asetat, pentaeritritol, polivinil asetal dan beberapa produk penting lainnya. Salah satu metoda utama untuk menghasilkan asetaldehida terdiri dari oksidasi katalitik alkohol. Yang istimewa dari metode ini adalah volume reaktor yang relatif kecil, kontrol temperatur bed yang mudah dan modal investasi yang secara komparatif kecil. Sebagai salah satu produk utama yang dihasilkan asetaldehida, asam asetat di industri digunakan antara lain sebagai bahan baku senyawa kimia dan pelarut.

Oksidasi etanol dipilih menjadi basis produksi asetaldehida lebih karena pertimbangan bahan baku dan keekonomisan proses. Oksidasi etanol di industri, biasanya dilangsungkan dalam fasa gas menggunakan katalis padat. Katalis yang sangat aktif dan selektif menjadi pilihan utama, karena lebih ekonomis dan kompetitif dibandingkan proses lainnya. Penelitian terdahulu yang berkaitan dengan oksidasi etanol sebagian besar menyampaikan fokus utama pada pencarian katalis yang mampu memberikan kinerja yang memuaskan.

Dari hasil-hasil penelitian yang pernah dilakukan, diketahui bahwa katalis perak memberikan kinerja yang baik, karena memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi terhadap oksidasi etanol.

Metoda keberlangsungan reaksi oksidasi etanol (dengan oksigen) dapat dilakukan baik dalam fasa gas maupun fasa cair. Pada reaksi fasa cair etanol yang terlibat dalam reaksi berbentuk cairan. Reaksi fasa cair biasanya dilangsungkan pada suhu yang lebih rendah dibandingkan dengan reaksi fasa gas (kurang dari 100 °C), tetapi tekanannya lebih tinggi karena etanol mudah menguap. Pada reaksi fasa cair, biasanya diperoleh pengendalian temperatur yang lebih baik dari reaksi fasa gas. Pengendalian temperatur

merupakan hal yang esensial dalam reaksi oksidasi. Reaksi ini mempunyai dua kekurangan, yaitu :

- (1). Kontak antara gas, cairan dan katalis padat, dan
- (2). Pembuatan katalis yang efektif beroperasi pada temperatur rendah.

Sebagian besar industri melangsungkan prosesnya dalam fasa gas dengan menggunakan katalis padat, karena dinilai lebih ekonomis. Reaksi oksidasi etanol fasa gas berkatalis telah sejak lama digunakan untuk memproduksi asetaldehida dalam skala besar. Karena reaksi berlangsung sangat eksotermik, temperatur dalam katalis biasanya lebih besar dari temperatur pada aliran gas. Hal ini harus dicegah karena dapat mengakibatkan deaktivasi pada katalis yang berakibat reaksi tidak efisien, misalnya terjadi reaksi samping, perolehan produk yang diinginkan rendah.

2.1.1. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Proses

Faktor yang mempengaruhi perolehan asetaldehida pada oksidasi etanol adalah sebagai rasio oksigen-etanol, temperatur, tekanan, waktu kontak, dan bentuk katalis

a. Rasio Oksigen terhadap Etanol

Day (1930) menggunakan katalis tembaga dalam studinya, menyatakan perbandingan optimum etanol terhadap oksigen adalah 1 gram etanol/(0,4-0,43 liter oksigen). Sedangkan kalau menggunakan katalis perak perbandingan optimum adalah perbandingan stoikiometri/teoritik (1 mol etanol/0,5 mol O₂).

Patterson (1934) menyarankan penggunaan oksigen setara dengan kebutuhan oksigen teoritik untuk oksidasi etanol, untuk mencegah deaktivasi katalis jika dioperasikan dalam waktu lama (proses komersial).

b. Temperatur

Temperatur katalis atau temperatur reaksi adalah faktor yang sangat besar pengaruhnya pada produk reaksi. Temperatur yang terlalu rendah dapat menyebabkan

reaksi berlangsung lambat dan katalis tidak aktif dan selektif. Sedangkan temperatur yang terlalu tinggi dapat menyebabkan katalis mengalami deaktivasi dan produk reaksi terdekomposisi. Terdeaktivasinya katalis menyebabkan katalis kehilangan aktivitasnya dan terjadi reaksi samping karena katalis tidak selektif lagi.

Pengaruh temperatur katalis terhadap perolehan asetaldehida pada oksidasi etanol dengan oksigen diselidiki oleh Day (1931) dan Faith dkk (1932). Day (1931) menggunakan katalis perak dan perbandingan teoritis etanol-oksigen. Sedangkan Faith (1932) menggunakan katalis tembaga, tekanan 1 atm, dan kecepatan gas pembawa (udara) yang berbeda-beda. Dari hasil percobaan yang dilakukan para peneliti terdahulu dapat diambil beberapa kesimpulan, yaitu terdapat temperatur maksimum dimana diperoleh asetaldehida yang tinggi, dan pada reaksi tersebut, temperatur maksimum perolehan asetaldehida menurun.

c. Tekanan

Pengaruh tekanan terhadap oksidasi etanol diselidiki oleh Patterson (1934) dengan menggunakan katalis perak dengan promotor Sm_2O_3 , dan variasi tekanan pada 1 atm; 3 atm ; 10 atm ; 25 atm ; dan 50 atm. Pada kondisi percobaan, perbandingan etanol-oksigen disekitar perbandingan teoritik, temperatur 360 – 370 °C, dan waktu kontak kecil.

Dari hasil percobaan tersebut terlihat bahwa kenaikan tekanan menyebabkan penurunan perolehan asetaldehida. Kenaikan tekanan menyebabkan kenaikan waktu kontak, sehingga asetaldehida terdekomposisi lebih lanjut. Produk samping yang diperoleh pada tekanan yang tinggi adalah metana, etil asetat, CO_2 dan CO.

d. Waktu Ruang

Waktu ruang adalah waktu yang diperlukan oleh aliran gas (reaktan) melewati katalis. Pada percobaan ini waktu ruang diperoleh dengan memvariasikan laju alir udara/etanol dan jumlah katalis. Day (1930) menyatakan bahwa waktu ruang bukanlah faktor yang sangat penting dalam perolehan perolehan asetaldehida. Tetapi penelitian

selanjutnya membuktikan bahwa waktu ruang mempengaruhi hasil reaksi oksidasi etanol. Jumlah katalis yang terlalu banyak yang berarti waktu ruang juga lebih lama dapat menyebabkan penurunan perolehan asetaldehida. Faith dkk (1932) mendapatkan bahwa waktu ruang (laju alir udara) yang berbeda, pada jumlah katalis yang sama, akan menghasilkan harga perolehan asetaldehida yang berbeda pula.

Dengan membandingkan hasil percobaan diatas terhadap hasil penelitian Faith dkk lainnya yaitu pengaruh terhadap perolehan, maka dapat disimpulkan bahwa :

- ⊖ Pada temperatur dibawah temperatur maksimum, laju alir udara yang lebih kecil akan memberikan perolehan asetaldehida yang lebih tinggi, karena etanol berkontak lebih lama dengan katalis.
- ⊖ Pada temperatur diatas temperatur maksimum, laju alir udara yang lebih besar akan memberikan perolehan asetaldehida yang lebih tinggi, karena etanol berkontak dengan katalis dengan waktu yang singkat untuk mencegah terjadinya oksidasi lanjut terhadap asetaldehida.

e. Bentuk Katalis

Faktor lain yang mempengaruhi terhadap perolehan asetaldehida dari oksidasi etanol adalah bentuk katalis yang digunakan. Keyes (1931) menyatakan bahwa perolehan asetaldehida meningkat apabila digunakan katalis dengan bentuk uyang memungkinkan terjadinya perpindahan panas yang besar. Ia menggunakan tembaga, perak dan nikel masing-masing dalam bentuk logam dan oksidanya sebagai katalis.

Dari hasil percobaannya diperoleh bahwa katalis logam memberikan perolehan asetaldehida yang lebih tinggi dibentuk bentuk oksidanya. Hal ini disebabkan karena logam mempunyai koefisien perpindahan panas yang lebih tinggi dibandingkan oksida logam, sehingga panas reaksi dapat keluar katalis.

Dengan adanya perpindahan panas ini, maka akan mencegah titik panas pada katalis dan tidak terjadi oksidasi lanjut pada produk reaksi.

Day (1930) menyatakan bahwa katalis Cu_2O_3 yang diimpregnasikan dalam pumice (batu apung) dapat menyebabkan kenaikan perolehan, dibandingkan jika digunakan Cu_2O_3

murni. Selain itu bahan untuk tempat katalis (catalyst chamber) atau reaktor turut mempengaruhi hasil reaksi, sebagaimana diselidiki oleh Faith dkk (1932). Diperoleh bahwa bahan yang memungkinkan terjadinya perpindahan panas yang lebih baik, maka akan didapatkan perolehan asetaldehida yang lebih baik.

2.2. Disain Eksperimental

Penelitian ilmiah merupakan proses pembelajaran terarah. Peranan metoda statistik adalah guna memastikan proses tersebut berlangsung sebagaimana mestinya. Disain eksperimental terhadap suatu penelitian sangat diperlukan untuk menentukan langkah efektif baik secara prosedural penelitian bahkan dalam pengolahan data.

Pengetahuan strategi penelitian paralel dengan pengetahuan metoda statistik dari suatu penelitian ilmiah. Tanpa pengetahuan strategi yang tepat, suatu eksperimen tidak dapat dilangsungkan dengan baik. Kesimpulan kerap dirumuskan dari suatu penelitian ilmiah dan statistik. Peneliti sangat mungkin melakukan penelitian tanpa statistik dan seorang perumus statistik juga dapat menyusun kesimpulan tanpa harus melakukan penelitian, namun eligibilitas hasil rumusan mereka belum tentu dapat dipertanggung jawabkan.

Meskipun data ilmiah yang diperoleh dari eksperimen tidak selalu memiliki penyimpangan (noise), induksi dari kondisi nyata suatu sistem yang kompleks akan sangat sulit. Keberadaan experimental error yang menyesatkan kerap menyebabkan penyelesaian permasalahan atau analisis menjadi lebih sulit.

Konvergensi akan lebih cepat dicapai dan lebih pasti bila seorang peneliti memiliki

1. metoda disain eksperimen yang efektif yang memudahkan peneliti menjawab pertanyaan-pertanyaan yang tidak senada dan memiliki sesedikit mungkin pengaruh experimental error
2. Analisis data yang sensitif, yang akan menunjukkan apa yang secara logis dapat disimpulkan mengenai hipotesa yang ada dan dapat mengusulkan/mnyarankan ide apa saja yang aarus dipertimbangkan.

Pendeknya, suatu eksperimental disain sangat diperlukan dalam suatu penelitian, akan diperoleh data-data dengan informasi yang banyak, sehingga lebih mudah disarikan (disimpulkan) tanpa perlu analisis yang terlalu terperinci/panjang lebar. Kesimpulan yang diperoleh adalah merupakan bukti dari pengujian data visual.

Ada tiga sumber kesulitan-kesulitan khusus yang dihadapi peneliti dalam suatu eksperimen, antara lain

1. Experimental error (noise)

Adalah faktor-faktor pengganggu dalam suatu percobaan baik yang diketahui maupun tidak, seperti akibat kesalahan pengukuran. Adanya eksperimental disain dapat mengurangi eksperimental error. Analisis statistik menghasilkan ketepatan pengukuran dari angka penelitian yang diperkirakan. Eksperiemntal disain juga akan menyebabkan peneliti bekerja dijalur yang benar.

2. Kesulitan dalam menunjukkan korelasi berakibat

Dengan menggunakan prinsip-prinsip disain eksperimen, seperti randomisasi, data dapat diturunkan dan diolah sedemikian rupa, untuk kemudian melengkapi dasar kesimpulan yang lengkap dengan penyebab dan menjelaskan berbagai korelasi lengkap dengan penyebabnya dari faktor-faktor yang terlibat dalam eksperimen.

3. Kompleksitas pengaruh-pengaruh yang diteliti

Eksperimental disain juga dapat menghasilkan data yang tidak hanya pengaruh linier dan aditif tapi juga efek secara interaktif dan non linier, yang dapat ditentukan dengan kemungkinan terkecil dari penyebaran eksperimental error.

Persoalan utama dalam disain eksperimental adalah memutuskan pola perancangan apa yang dapat menunjukkan aspek situasi yang penting. Termasuk diantaranya menentukan jumlah tempuhan dan memprediksi keterkaitan antara variabel yang satu dengan yang lain.

Faktorial disain akan memfasilitasi penemuan kesamaan dan penyederhanaan yang akan menggiring pada pembentukan model/persamaan. Ekperimen ini akan memperkirakan pengaruh dari suatu perubahan, yang sesedikit mungkin terkontaminasi experimental error.

Penentuan jumlah tempuhan (experimental runs) untuk menguji suatu pengaruh merupakan langkah strategis dalam memudahkan perumusan model, sehingga factorial disain ini penting dikembangkan dalam berbagai penelitian ilmiah.

Studi kinetika reaksi, seperti oksidasi etanol ini menggunakan jumlah tempuhan yang cukup banyak (masing-masing perlakuan perubahan temperatur, melakukan variasi terhadap waktu tinggal sebanyak 14 kali). Hal ini berkaitan langsung dengan konsumsi katalis yang relatif mahal serta kemungkinan terjadinya noise pada data percobaan akibat penggunaan fasilitas analisis gas kromatografi yang belum terinstalasi secara on-line. Dengan mengaplikasikan disain eksperimental dengan factorial disain, reduksi jumlah tempuhan dapat dilakukan dan pengujian konsistensi maupun penentuan parameter kinetika dapat lebih mudah dilakukan.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

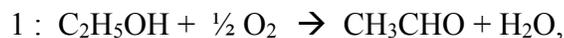
Kegiatan penelitian ini lebih dititik beratkan pada pemodelan dan pengolahan data guna membandingkan perumusan kesimpulan dan pengujian konsistensi parameter kinetika yang diperoleh dengan disain eksperimental sebelumnya dibanding dengan dengan penggunaan disain eksperimental menggunakan fraksional disain.

Seperti halnya studi kinetika reaksi lainnya, penelitian dibagi menjadi kerja eksperimental bertujuan untuk mendapatkan data-data kinetika melalui percobaan di laboratorium dan kerja modeling (pemodelan) yang bertujuan untuk merumuskan postulasi mekanisme dan mengusulkan persamaan kinetika yang akan dikonfrontir dengan data percobaan.

3.1. DISAIN EKSPERIMENTAL

3.1.1. Percobaan Pendahuluan

Proses konversi etanol menjadi asetaldehida dengan katalis perak diyakini melalui tahapan reaksi sebagai berikut :



Untuk itu perlu dilakukan beberapa langkah dalam percobaan pendahuluan (preliminary experiment), antara lain dengan :

3.1.1.1. Menetapkan kondisi operasi yang optimum

Temperatur operasi yang ditetapkan untuk proses ini adalah 475-550 °C. Pada rentang temperatur tersebut mula-mula secara termodinamika akan diuji kelaikan berlangsungnya semua tahapan reaksi katalitik diatas. Selain itu perlu dilakukan perhitungan untuk memastikan bahwa laju pengendali reaksi secara keseluruhan adalah peristiwa reaksi kimia bukan proses fisika (difusi) melalui perhitungan pengaruh difusi

eksternal dan internal. Variabel terukurnya adalah pressure drop (hilang tekan) dan gradien temperatur antara *bulk phase* dengan permukaan katalis serta di dalam partikel katalis.

3.1.1.2. Menetapkan Rasio Etanol terhadap Udara

Hal ini dilakukan dengan mempertimbangkan sifat flammabilitas (sifat bakar) etanol dalam udara yang berada pada batas 4,3 – 19% volume (Othmer, 1989). Sehingga diketahui bahwa penggunaan udara berlebih akan memberikan kondisi yang baik. Pengujian dilakukan dengan menetapkan rasio etanol : udara = 1,2 %-volume.

3.1.1.3. Kalibrasi Peralatan

Peralatan utama yang perlu kalibrasi seksama karena memberikan pengaruh signifikan terhadap variabel proses anatar lain pada syringe pump (pompa injeksi etanol) yang mengatur laju alir umpan uap etanol, rotameter gas nitrogen dan oksigen yang menjadi komponen utama udara, dan perangkat analisis gas chromatography.

3.1.2. Pembuatan Katalis

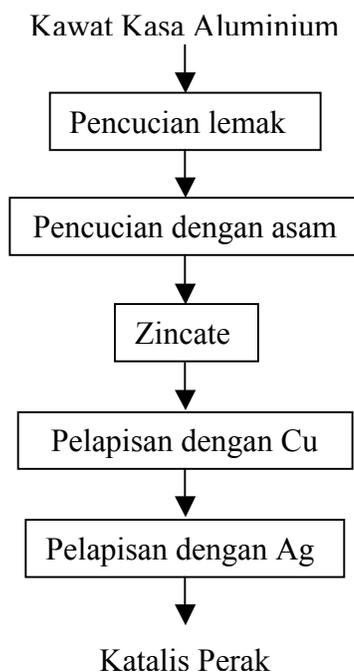
Katalis yang digunakan dalam proses ini adalah katalis perak biasa disebut dengan silver wire gauzed, artinya terbuat dari sepuhan perak pada kawat kasa aluminium. Persiapan katalis dilakukan dengan tahap-tahap seperti ditunjukkan pada Gambar 3.1. Masing-masing potongan kawat kasa, disiapkan dengan ukuran diameter 2,5 cm (sesuai diameter kolom/reaktor), berat katalis yang divariasikan akan ditentukan melalui konfigurasi lapisan kawat kasa.

3.1.3. Percobaan Utama

Rangkaian peralatan percobaan utam dapat dilihat dari Gambar 3.2. Peralatan terdiri dari 3 (tiga) seksi ayitu seksi pengumpanan, seksi reaksi (sintesa) dan pemisahan produk.

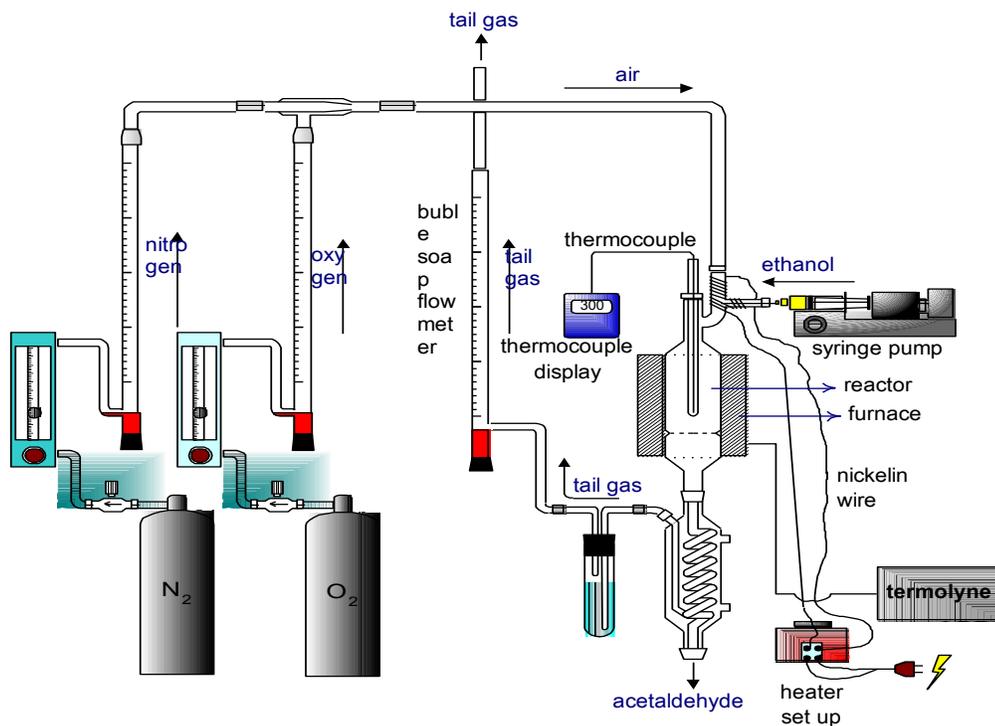
Umpan udara terdiri dari campuran gas murni oksigen dan nitrogen sesuai komposisi ideal dalam uadra, laju alirnya diatur dengan menggunakan rotameter yang dikalibrasi dengan bubble soap flowmeter. Campuran gas dipanaskan oleh kabel pemanas listrik sampai kisaran temperatur 65-75 °C. Campuran gas dan etanol bertemu pada

evaporator untuk memastikan etanol berada dalam fasa uap sebelum diumpankan dalam reaktor.



Gambar 3.1 Tahap Persiapan Katalis

Seksi reaksi dilangsungkan pada sebuah reaktor tubular (pipa kaca) dengan panjang efektif ± 25 cm dan diameter 2,5 cm. reaktor diletakkan dalam sebuah furnace otomatis yang panas/temperaturnya dikontrol oleh *thermolyne*. Sebuah thermocouple juga ditempatkan didalam reaktor bersentuhan langsung dengan permukaan katalis sebagai indikator temperatur unggun katalis.



Gambar 3.2. Rangkaian Peralatan

Pemisahan produk terjadi pada sebuah kondensor yang bertugas memisahkan produk-produk yang dapat dikondensasikan (seperti asetaldehida, air, dan etanol sisa) dengan komponen volatile seperti CO, CO₂, udara sisa, H₂, dll.

3.1.4. Bahan

Bahan Kimia yang digunakan dalam percobaan utama adalah seperti yang tertera pada Table 3.1.

Table 3.1. Bahan Kimia dan Spesifikasinya

Senyawa Kimia	Spesifikasi	
Nitrogen (N ₂) <i>keluaran IGI</i>	Nitrogen	> 99.995 %
	Oksigen	< 10 ppm
	Air	< 10 ppm
Oksigen (O ₂) <i>keluaran IGI</i>	Oksigen	> 99.995 %
	Nitrogen	< 10 ppm
	Air	< 10 ppm

Ethanol (C ₂ H ₅ OH) <i>keluaran Merck</i>	Ethanol	99.800 %
	Air	0.100 %
	Aseton	0.001 %
	Asetaldehida	0.001 %
	Karbon monoksida	0.003 %
	Logam & senyawa lain,	0.045 %
Asetaldehida (CH ₃ CHO)	Asetaldehida <i>keluaran Merck</i>	> 98.000%

3.1.5. Analisis Sampel

Analisis produk reaksi dilakukan dengan menggunakan TCD-Gas Chromatography dengan spesifikasi seperti pada Table 3.4.

Table 3.2. Spesifikasi Gas Chromatography

Komponen	Spesifikasi
Tipe Kolom	Porapak Q
Tipe Detektor	TCD
Gas Pembawa	Hidrogen
Temperatur Kolom	150°C
Temperatur Detektor	170°C

3.1.6. Variabel Operasi

Untuk mendapatkan data-data kinetika dilakukan penetapan variabel proses dan variasi kondisi seperti pada Tabel 3.2.

Table 3.3. Variasi Operasi

Variabel	-	+	Satuan
Temperatur Reaksi	475	550	°C
Tekanan Operasi	1	2	atm
Rasio Etanol terhadap Oksigen	1.2	2	%
Waktu Tinggal (W_{cat}/F_{feed})	0.034	0.064	$\frac{g_{cat}}{g \text{ mole/hr}}$
Bentuk Katalis	wire	powder	[-]

3.1.7. DISAIN FAKTORIAL DENGAN HALF FRACTIONAL FACTORIAL DESIGN

Matriks disain disusun sedemikian rupa untuk kemudian dilakukan pengujian langsung secara eksperimental. Karena diketahui terdapat 5 (lima) variable yang berpengaruh besar terhadap eksperimen, maka factorial design penuh mengarahkan matriks disain pada jumlah tempuhan sejumlah $2^n = 2^5 = 32$ tempuhan.

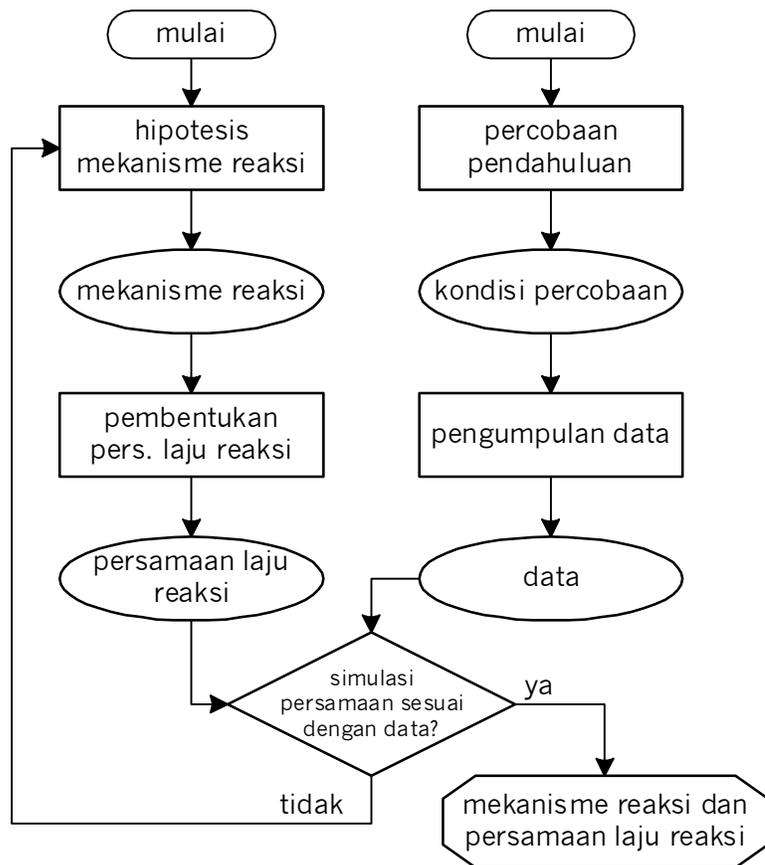
Disain setengah fraksional factorial disain akan mereduksi jumlah tempuhan sebagai berikut dengan formulasi $2^{n-1} = 2^4 = 16$ tempuhan.

Statistic Toolbox yang tersedia pada software Matlab akan dipergunakan untuk menggambarkan pengaruh interaksi masing masing varaibel terhadap hasil eksperimen secara keseluruhan.

3.2. KEGIATAN PEMODELAN

3.2.1. Membangun Model Kinetika

Pembangunan model kinetika reaksi dilakukan melalui tahapan awal yaitu mempostulasikan mekanisme reaksi yang lebih bersifat deduktif ketimbang pemikiran induktif. Dalam mempostulasikan mekanisme reaksi digunakan pola pendekatan tahap pengendali reaksi. Penurunan mekanisme reaksi ini akan menghasilkan model persamaan kinetika kompleks yang akan diuji kecocokannya dnegan data eksperimental. Secara garis besar, rencana kerja dalam proses pemodelan yang akan dilakukan dapat dialurkan dalam diagram alir pada Gambar **3.3**.



Gambar 3.3. Prosedur Pemodelan Persamaan Kinetika

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. MODEL KINETIKA

Persamaan kinetika dari rangkaian mekanisme reaksi diatas diturunkan berdasarkan pendekatan reaksi tidak balik (irreversibel) dan pendekatan laju reaksi pengendali. Sesuai informasi berbagai literatur reaksi r2 dan r3 diasumsikan berlangsung serta-merta (sangat cepat) dan tidak memberikan pengaruh besar terhadap laju reaksi keseluruhan.

Sehingga laju konversi etanol, akumulasi asetaldehida atau pembentukan CO₂ dan pembentukan dietil eter akan diintegrasikan dengan metode Runge-Kutta orde 4 dalam bentuk persamaan berikut :

$$r_1 = \frac{dX_{EtOH}}{d[W/F_{etOH, O}]}$$

$$r_4 = \frac{dX_{CH_3CHO}}{d[W/F_{etOH}]}$$

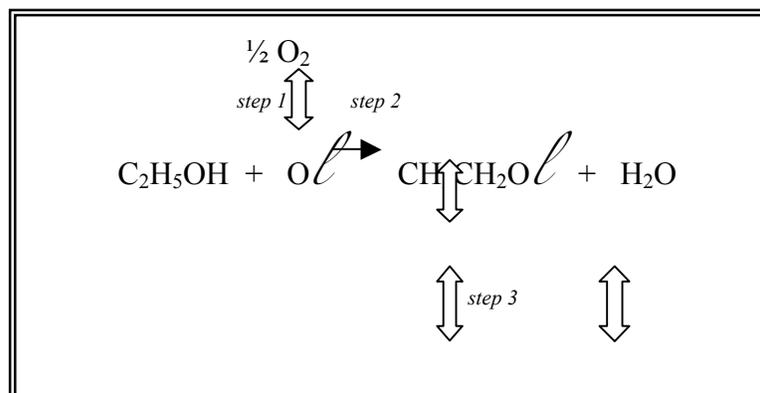
$$r_5 = k_{dee} \cdot [C_2H_5OH]^n$$

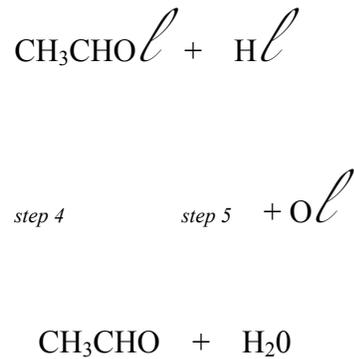
$$(W/F)_{EtOH, O} = f(X, k_{sr1}, k_{sr4}, k_{dee}, K_O, \dots)$$

dimana, k_{dee} = konstanta laju reaksi pembentukan dietil eter ,

n = orde reaksi (r5)

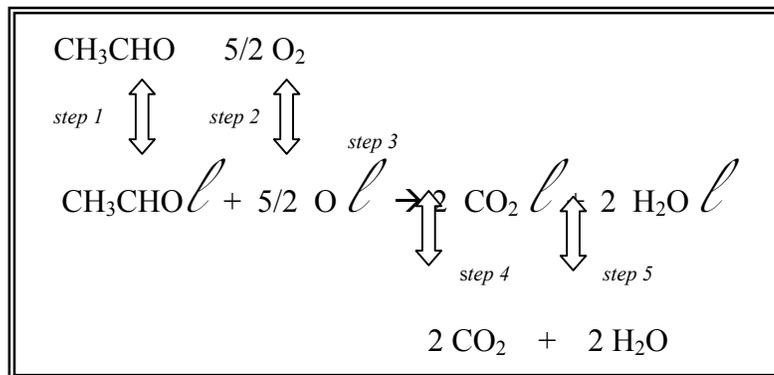
4.2. MEKANISME REAKSI





Gambar 4.1. Mekanisme Umum Reaksi Oksidasi Etanol

Oksidasi asetaldehida lanjutan (reaksi samping) atau pembentukan CO₂ seperti pada Gambar 4.2, menunjukkan bahwa pada step 1 dan 2 merupakan peristiwa adsorpsi asetaldehida pada permukaan katalis perak, sementara step 3 peristiwa reaksi permukaan, dan step 4 dan 5 masing-masing menunjukkan peristiwa desorpsi molekul-molekul CO₂ dan H₂O.



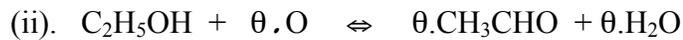
Gambar 4.2. Mekanisme Umum Reaksi Pembentukan CO₂

Sehingga secara umum reaksi kompleks proses konversi etanol menjadi asetaldehida dengan katalis perak dapat ditulis ulang menjadi :

- I. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$
- II. $\text{CH}_3\text{CHO} + 5/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- III. $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (non katalitik)

Untuk menginterpretasikan postulasi mekanisme dalam model kinetika, mekanisme final dirumuskan sebagai berikut :

- **Reaksi #I**, tahap pengendali reaksi merupakan (tahap ii)



- ❖ **Reaksi #II**, tahap pengendali reaksi merupakan (tahap vi)



Karena kedua tahap pengendali reaksi pada kedua reaksi utama diatas adalah reaksi permukaan maka model kinetika yang mewakili proses ini adalah :

$$r_I = \frac{k_{sr1} K_O P_O^{1/2}}{(1 + K_O P_O^{1/2} + K_A P_A + K_W P_W + K_C P_C^2)}$$

$$r_{II} = \frac{k_{sr4} K_A P_A K_O P_O^{5/2}}{(1 + K_A P_A + K_O P_O^{5/2} + K_C P_C^2 + K_W P_W^2)^2}$$

dimana :

ℓ fraksi kosong katalis

$X\ell$ fraksi pusat aktif katalis yang ditempati X

k_{sri} konstanta laju reaksi permukaan i

K_i koefisien adsorpsi kesetimbangan komponen i

p_i tekanan parsial i

Sementara untuk reaksi non katalitik, persamaan empirik yang mewakilinya adalah

$$r_{III} = \frac{\partial[(C_2H_5)_2O]}{\partial t} = k_{dee} [C_2H_5OH]^n$$

4.3. ESTIMASI PARAMETER KINETIKA

Perkiraan harga-harga parameter kinetika didasarkan pada minimasi fungsi obyektif dari penjumlahan selisih antara data-data perhitungan berdasarkan model kinetika seperti ditabulasikan pada Table 4.2. Prosedur perkiraan parameter ini ditampilkan dalam program komputasi menggunakan perangkat lunak (software) Matlab® yang salinan programnya dapat dilihat pada Lampiran 2.

Table 4.2. Parameter Kinetika Reaksi menggunakan Model Isotermal

T (C)	475	525	550
K O ₂	11.80	8.05	4.18
K CH ₃ CHO	1.36	0.88	0.47
K CO ₂	0.66	0.31	0.24
K H ₂ O	29.51	16.55	12.04
ksr _I	8.89	12.85	18.55
ksr _{II}	4.94	6.45	11.35

Konstanta Laju Kinetika :

$$k_{srI} = 1.914 \times 10^4 \exp(-11447.66/RT)$$

$$k_{srII} = 1.918 \times 10^4 \exp(-12374.49/RT)$$

$$k_{III} = 3.830 \times 10^3 \exp(-2818.64/RT)$$

Koefisien Adsorpsi Kesetimbangan :

$$\ln K_{O_2} = \frac{14472.78}{RT} - \frac{12.608}{R}$$

$$\ln K_A = \frac{15630.72}{RT} - \frac{15.861}{R}$$

$$\ln K_{CO_2} = \frac{16117.98}{RT} - \frac{20.818}{R}$$

$$\ln K_W = \frac{16823.44}{RT} - \frac{23.336}{R}$$

4.4. FAKTORIAL DISAIN DENGAN METODA SETENGAH FRAKSIONAL

Karena eksperimen di set melibatkan 5 (lima) variable yang dianggap memungkinkan mempengaruhi respon dalam bentuk konversi reaksi oksidasi etanol, maka matriks fraksional factorial disain dengan konsep penuh. Adapun kelima variable yang dilibatkan adalah

	Variabel	-	+	Satuan
1	Temperatur Reaksi	475	550	°C
2	Tekanan Operasi	1	2	atm
3	Bentuk Katalis	wire	powder	[-]
4	Waktu Tinggal (W_{cat}/F_{feed})	0.034	0.064	$\frac{g_{cat}}{(g \text{ mole/hr})}$
5	Rasio Etanol terhadap Oksigen	1.2	2	%

4.4.1. Konsep Faktorial Disain Penuh (Full Factorial)

Konsep ini mengarahkan pemikiran umum untuk menguji respon hasil percobaan dengan respon masing-masing variasi ekstrim kelima variabel yang ada dalam jumlah tempuhan (run) sebesar $2^k = 2^5 = 32$ tempuhan, dipergunakan bantuan software statistic

toolbox Matlab, untuk memastikan estimasi perkiraan effect dari masing-masing variabel terhadap respon (konversi etanol) sekaligus efek dari interaksi antara variable operasi.

run	Variabel					Respon (%konversi)
	1	2	3	4	5	
1	+	-	+	-	-	66.28
2	-	-	+	-	-	72.05
3	+	+	+	-	-	68.87
4	-	+	+	-	-	67.75
5	+	-	-	-	-	72.25
6	-	-	-	-	-	70.18
7	+	+	-	-	-	71.05
8	-	+	-	-	-	75.32
9	+	-	+	+	-	69.05
10	-	-	+	+	-	66.44
11	+	+	+	+	-	71.24
12	-	+	+	+	-	72.14
13	+	-	-	+	-	72.25
14	-	-	-	+	-	68.33
15	+	+	-	+	-	75.05
16	-	+	-	+	-	65.36
17	+	-	+	-	+	69.71
18	-	-	+	-	+	67.25
19	+	+	+	-	+	65.36
20	-	+	+	-	+	70.05
21	+	-	-	-	+	67.75
22	-	-	-	-	+	60.25
23	+	+	-	-	+	67.72
24	-	+	-	-	+	70.36
25	+	-	+	+	+	71.26

26	-	-	+	+	+	75.25
27	+	+	+	+	+	72.32
28	-	+	+	+	+	66.48
29	+	-	-	+	+	63.25
30	-	-	-	+	+	69.24
31	+	+	-	+	+	72.23
32	-	+	-	+	+	69.67

Analisis terhadap matriks disain diatas adalah perkiraan efek masing-masing varaibel dan interaksi yang dinyatakan dalam matriks lebih lengkap sebagai berikut. Cara pengkalkualsian efek adalah dengan akumulasi nilai respon sesuai tanda yang ada dalam matriks disain setiap interaksi atau tunggal dibagi dengan jumlah data (separuh).

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

Studi kinetika sangat erat kaitannya dengan pemodelan dan penentuan parameter kinetika yang juga teruji konsisten secara termodinamika dan statistika. Pengerjaannya selalu merupakan aktivitas eksperimental dan komputasi yang memakan waktu. Karena kompleksnya pekerjaan simultan tersebut, sehingga perancangan pengoperasian sejak awal melalui disain eksperimental mutlak diperlukan.

Aplikasi penggunaan berbagai metode dalam disain eksperimental diperlukan untuk memperkirakan jangka waktu penelitian laboratorium, jumlah bahan/material operasi dan peralatan, sekaligus memprediksi secara kasar mengenai faktor apa saja yang paling mempengaruhi operasi, serta memprediksi keterkaitan dan interaksi dari masing-masing variabel yang terlibat dalam pengoperasian.

Metoda disain faktorial diuji cobakan dalam studi kinetika ini untuk mengevaluasi pengaruh variabel operasi yang utama seperti temperatur, tekanan, bentuk katalis, waktu ruang (W/F) dan rasio etanol terhadap oksigen. Masing-masing variable ini secara teori telah terbukti memiliki kecenderungan pengaruh terhadap konversi etanol atau selektivitas aetaldehida, namun dengan disain faktorial ditemukan informasi lebih rinci mengenai pengaruh interaksi variabel yang lain.

Metoda disain faktorial penuh (full factorial) yang dikomparasi dengan Metoda Setengah Fraksional Faktorial Disain memberikan gambaran mengenai efek utama masing-masing variabel dan efek interaksi antara variabel. Ditemukan bahwa variable temperatur, rasio etanol terhadap oksigen dan berat katalis (dalam W/F), mempengaruhi perolehan konversi secara umum, namun interaksi diantaranya dengan variabel lain turut memberikan respon yang berbeda. Penggunaan metoda setengah fraksional terbukti menunjukkan pengaruh yang tidak signifikan pada efek variabel, sehingga memungkinkan bila jumlah tempuhan direduksi sehingga konsumsi bahan, waktu pengoperasian dan energi menjadi lebih mudah. Mengenai hasil analisis efek variabel memudahkan peneliti menetapkan kondisi standar tetap terhadap variabel operasi dalam studi kinetika sebenarnya.

DAFTAR PUSTAKA

1. Box, George E.P., Hunter, William g., Hunter, J.Stuart., “Statistics For Experimenters”, John Wiley & Sons, 1978
2. Choudhori, A K., Gupta, P S., dan Roy, N C.,”Vapour Phase Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde over Silver Catalyst : A Rate Study”, Indian Journal of technology, Vol 11, hal 342-346,1973.
3. Day, Allan R, “ Catalytic Oxidation of Ethyl Alcohol”, Journal of Physical Chemistry, vol 35, hal 3272, 1931
4. Filho, R Maciel dan Domingues, “ Multitubular Reactor for Obtention of Acetaldehyde by Oxidation of Ethyl Alcohol”, Chemical Engineering Science, vol 47, no 9-11, hal 2571, Pergamon Press, 1992.
5. Froment, G.F., Bischoff, K.B., “Chemical reactor Analysis & Design”, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1991
6. Marinov, Nick M., “ A Detailed Chemical Kinetics Model for High Temperature Ethanol Oxidation”, Chemical Kinetics, John Wiley & Sons, vol 31, 1999
7. Yang, K.H., O.A. Hougen., “Determination of Mechanism of Catalized Gaseous reactions”, Chemical Engineering Progress, vol 46, No. 3, 1950

VI. DAFTAR PUSTAKA

8. Box, George E.P., Hunter, William g., Hunter, J.Stuart., "Statistics For Experimenters", John Wiley & Sons, 1978
9. Choudhori, A K., Gupta, P S., dan Roy, N C., "Vapour Phase Oxidation of Ethtanol to Acetaldehyde over Silver Catalyst : A Rate Study", Indian Journal of technology, Vol 11, hal 342-346,1973.
10. Day, Allan R, " Catalytic Oxidation of Ethyl Alcohol", Journal of Physical Chemistry, vol 35, hal 3272, 1931
11. Filho, R Maciel dan Domingues, " Multitubular Reactor for Obtention of Acetaldehyde by Oxidation of Ethyl Alcohol", Chemical Engineering Science, vol 47, no 9-11, hal 2571, Pergamon Press, 1992.
12. Froment, G.F., Bischoff, K.B., "Chemical reactor Analysis & Design", 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1991
13. Marinov, Nick M., " A Detailed Chemical Kinetics Model for High Temperature Ethanol Oxidation", Chemical Kinetics, John Wiley & Sons, vol 31, 1999
14. Yang, K.H., O.A. Hougen., "Determination of Mechanism of Catalized Gaseous reactions", Chemical Engineering Progress, vol 46, No. 3, 1950