

KINETIKA REAKSI ESTERIFIKASI ASAM FORMIAT DENGAN ETANOL PADA VARIASI SUHU DAN KONSENTRASI KATALIS

Dwi Ardiana Setyawardhani, Yoenitasari, Sri Wahyuningsih
Lab Dasar Teknik Kimia Jurusan Teknik Kimia FT UNS

Abstract : Ethyl Formate was produced by esterification between ethanol and formic acid in the presence of sulfuric acid as catalyst. This research studied temperature and catalyst concentration influence to reaction conversion and rate constants. Esterification was done in a laboratory batch reactor with an isothermal and equimolar of reactants conditions. The catalyst concentrations were varied from 0,0923%w/w to 0,9231%w/w and the temperatures were varied from 30°C to 70°C. A quantitative analysis was done by measured the rest of formic acid concentration. The results indicated that the reaction was optimum at 0,3692%w/w sulfuric acid and at the temperature of 50°C. The related equations were given by : $k = 6,51 \cdot 10^{-3} e^{(-141,9868/RT)^* \ln C_{katalis}}$ with 2,19% errors for the variation of catalyst concentration and $k = 3,1143 e^{(-1079/R)^* 1/T}$ with 6,52% errors for the temperature variation. By combined all of the datas, an equation which is involved both variables could be given by : $k = 6,88 \cdot 10^{-3} e^{(-100,1965/R)^* (\ln C_{katalis})/T}$ with 18,29% errors.

Keywords : Esterification, formic acid, ethanol

PENDAHULUAN

Etanol telah banyak diproduksi di Indonesia, yang umumnya dibuat dari tetes yang merupakan hasil samping pabrik gula. Etanol tersebut dapat diolah lebih lanjut menjadi produk lain di antaranya etil format dengan cara esterifikasi. Etil format dapat dimanfaatkan dalam berbagai industri, misalnya sebagai bahan pemberi aroma untuk *essence* dan air limun, sebagai pelarut untuk nitroselulosa, dan sebagai bahan untuk pembuatan fumigan dan larvasida untuk tanaman tembakau, biji-bijian, dan buah-buahan yang dikeringkan.

Untuk memperoleh hasil etil format yang diinginkan, diperlukan uji coba terhadap berbagai variabel yang dapat meningkatkan konversi maupun kecepatan reaksinya. Hasil uji coba berupa data-data kinetika, dapat digunakan untuk menentukan kecepatan pembentukan etil format, dan data-data tersebut dapat digunakan untuk menentukan desain dan kondisi operasi reaktor.

Esterifikasi, atau reaksi pembentukan ester, dapat dilakukan dengan mereaksikan asam dan alkohol dengan adanya asam mineral sebagai katalis (metode E. Fischer). Prosesnya adalah sebuah keseimbangan.

Pencapaian keseimbangan tersebut dipercepat oleh ion hidrogen (Fieser dan Fieser, 1957).

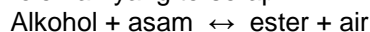
Faktor-faktor yang mempengaruhi kecepatan proses esterifikasi di antaranya :

a. Katalisator

Katalisator mempengaruhi kecepatan reaksi kimia dalam satu atau dua jalan, dengan pembentukan senyawa antara, atau dengan adsorpsi. Proses esterifikasi dipercepat dengan penambahan asam kuat, seperti asam sulfat atau asam klorida. Titik keseimbangan reaksi tidak diubah oleh katalis ; hanya kecepatan esterifikasinya ditingkatkan. Dalam setiap kasus, sekarang secara umum digunakan sebuah katalis, yang biasanya asam sulfat, dalam pencampuran dengan alkohol dan asam yang akan direaksikan (Groggins, 1958).

Tujuan penggunaan katalis asam sulfat pada esterifikasi adalah hanya sedikit tetesan asam pekat perlu ditambahkan ke suatu campuran alkanol dan asam alkanoat untuk mengkatalis reaksi. Jika asam sulfat pekat ditambahkan dalam jumlah banyak, katakanlah 5% sampai 10% dari volume reaksi, asam sulfat tersebut akan memiliki efek yang penting pada posisi

keseimbangan. Asam sulfat pekat adalah *dehydrating agent*, karena itu, memiliki ikatan yang kuat dengan air. Jika ada banyak asam sulfat, akan menggeser posisi keseimbangan ke kanan oleh air yang terserap.



Hal ini meningkatkan yield ester. Walaupun demikian menggunakan banyak asam sulfat merupakan pemborosan, tidak ekonomis dan menyulitkan pemisahan ester dari campuran reaksi (www.cem.edu).

Katalisator basa tidak efektif karena konversi dari gugus karboksil ke ion karboksilat menggeser keseimbangan sangat jauh ke kiri; penambahan ke hidrolisis ester (English Jr, et.al., 1956).

b. Suhu reaksi

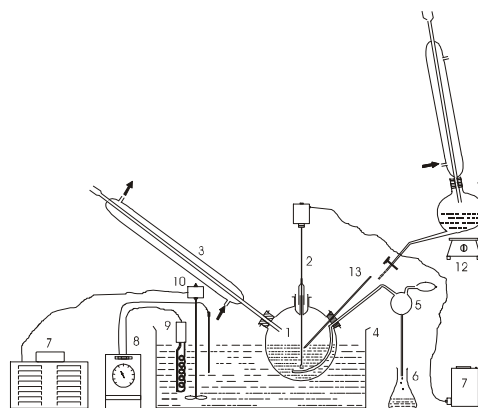
Laju reaksi kimia bertambah dengan naiknya temperatur (Keenan, et. al., 1984). Seperti kebanyakan reaksi lain, kecepatan esterifikasi kira-kira meningkat dua kali dengan kenaikan suhu 10°C . Oleh karena itu, panas digunakan untuk mempercepat reaksi esterifikasi (Groggins, 1958). Kita dapat menghitung kenaikan ini dalam kecepatan reaksi dengan dasar bahwa molekul bergerak kira-kira lebih cepat pada suhu yang lebih tinggi dan konsekuensinya tumbukan satu sama lain lebih sering. Selama suhu naik tidak hanya tumbukan molekul lebih sering, tetapi mereka bertumbukan dengan dampak yang lebih besar karena mereka bergerak lebih cepat. Pada suhu tinggi prosentase hasil tumbukan dalam sebuah reaksi kimia lebih luas karena prosentase molekul yang memiliki energi aktivasi yang dibutuhkan untuk bereaksi lebih besar.

Cara-cara mempertinggi hasil ester (penggeseran keseimbangan ke kanan) antara lain dengan :

- Penambahan asam atau alkohol.
- Pengeluaran H_2O dengan penarikan H_2O (dengan H_2SO_4 , ZnCl_2 dsb.).
- Pengeluaran ester dengan penyulingan (Riawan, 1987).

METODE PENELITIAN

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini meliputi etanol teknis, asam format teknis, asam sulfat pekat. Bahan Pembantu yang digunakan asam Oksalat Dihidrat, Natrium Hidroksida, Indikator Phenolphtalein



Gambar 1. Rangkaian Alat Percobaan

Untuk menentukan volume dan konsentrasi etanol, asam format, dan asam sulfat yang akan direaksikan, terlebih dahulu dilakukan penentuan densitas etanol, asam format, dan asam sulfat dengan peneraan picnometer. Dari hasil peneraan tersebut dievaluasi densitas dari masing-masing bahan. Dari data densitas yang diperoleh dapat ditentukan kadar dari masing-masing bahan dan pada gilirannya digunakan untuk mengevaluasi volume dan konsentrasi dari etanol, asam format, dan asam sulfat yang akan direaksikan.

Untuk memperoleh konsentrasi katalisator optimum dilakukan percobaan terhadap berbagai variasi konsentrasi katalisator H_2SO_4 pekat, yaitu dengan cara memanaskan 121,8 ml etanol + H_2SO_4 pekat 0,0923 %w/w (0,1 ml) sampai suhu 40°C . Bersamaan dengan proses tersebut, 78,2 ml asam format dipanaskan sampai mencapai suhu yang sama. Setelah suhu yang diinginkan tercapai, etanol + H_2SO_4 pekat 0,0923 %w/w dan asam format dicampur dan direaksikan selama 90 menit. Pencampuran diikuti dengan pengadukan dengan kecepatan 500 Rpm. Setiap interval waktu 15 menit,

diambil 1 ml sampel untuk dianalisa konsentrasi asam format sisa reaksinya. Kemudian mengulangi langkah di atas untuk variasi konsentrasi H_2SO_4 0,1846 %w/w, 0,3692 %w/w, 0,6461 %w/w, 0,7384 %w/w, dan 0,9231 %w/w.

Suhu reaksi yang optimum diperoleh dari percobaan terhadap berbagai variasi suhu reaksi pada proses esterifikasi yang dilakukan. Pertama, memanaskan 121,8 ml etanol + H_2SO_4 optimum dari percobaan di atas sampai suhu $40^\circ C$. Pada waktu yang sama, 78,2 ml asam format dipanaskan sampai mencapai suhu yang sama. Kemudian mereaksikan etanol + H_2SO_4 dan asam format tersebut selama 90 menit. Reaksi disertai pengadukan dengan kecepatan 500 Rpm. Satu ml sampel diambil setiap interval waktu 15 menit untuk dianalisa konsentrasi asam format sisa reaksinya. Kemudian mengulangi langkah di atas untuk suhu reaksi $30^\circ C$, $50^\circ C$, $60^\circ C$ dan $70^\circ C$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

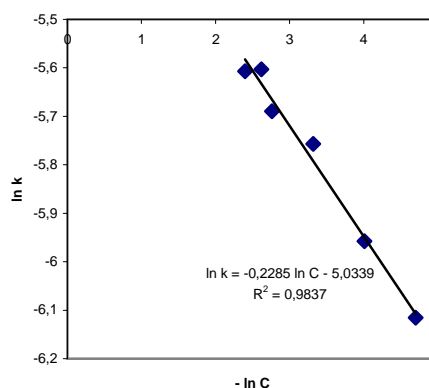
Pengaruh Konsentrasi Katalisator H_2SO_4 terhadap konstanta kecepatan reaksi dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Hasil percobaan terhadap berbagai variasi konsentrasi katalisator

Konsentrasi H_2SO_4 (w/w)	k_1 (liter/mol/menit)
0,0923	0,00221
0,1864	0,00259
0,3692	0,00316
0,6461	0,00338
0,7384	0,00369
0,9231	0,00367

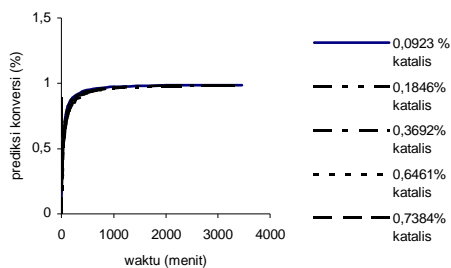
Dari tabel di atas dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi katalisator, maka konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Tetapi pada konsentrasi katalisator 0,9231 %w/w konstanta kecepatan reaksi mengalami penurunan. Hal ini kemungkinan disebabkan pada konsentrasi katalisator 0,9231%w/w, pada jalannya proses reaksi semakin banyak alkohol yang bereaksi dengan asam sulfat membentuk monosulfat sehingga konsentrasi alkohol berkurang.

Konsentrasi reaktan sebanding dengan laju reaksi maupun konstanta kecepatan reaksi, sehingga apabila konsentrasi reaktan semakin kecil, maka konstanta kecepatan reaksi juga semakin kecil.



Gambar 2. Hubungan konstanta kecepatan reaksi dengan konsentrasi katalis

Dari gambar 3, pada konsentrasi katalisator 0,3692 %w/w, 0,6461 %w/w, dan 0,7384 %w/w pada periode awal reaksi, konversi yang dicapai hampir sama. Pada waktu reaksi antara kurang lebih 1 sampai 10 jam terjadi kenaikan konversi yang cukup menyolok pada reaksi dengan konsentrasi katalisator 0,3692%w/w. Sehingga untuk mendapatkan kondisi operasi yang optimum, dipilih katalisator dengan konsentrasi 0,3692 % w/w untuk selanjutnya digunakan untuk menentukan suhu reaksi optimum. Konversi kesetimbangan dari reaksi esterifikasi dengan berbagai variasi konsentrasi katalisator yang diukur pada suhu $40^\circ C$ bernilai sama yaitu 98,7%, tetapi waktu pencapaian konversi kesetimbangan tersebut tidak sama. Prediksi konversi kesetimbangan dan waktu pencapaian konversi kesetimbangan dilakukan dengan metode *Runge Kutta*. Hasilnya dapat dilihat pada tabel 2.



Gambar 3. Prediksi konversi pada variasi konsentrasi katalis

Tabel 2. Hasil prediksi konstanta kesetimbangan dan waktu pencapaiannya untuk berbagai variasi konsentrasi katalisator.

Kons. H ₂ SO ₄ (%w/w)	Konversi Kesetimbangan	Waktu pencapaian kesetimbangan
0,0923	0,987	56 jam 40 menit
0,1864	0,987	48 jam 20 menit
0,3692	0,987	39 jam 40 menit
0,6461	0,987	37 jam
0,7384	0,987	34 jam
0,9231	0,987	34 jam

Dari tabel 2 dapat diamati bahwa semakin banyak katalisator yang dipergunakan, maka waktu pencapaian kesetimbangan semakin cepat sedangkan konversi kesetimbangan bernilai sama. Hal ini membuktikan bahwa katalis tidak mengubah jumlah relatif yang ada pada kesetimbangan sehingga ada atau tidak adanya katalis tidak mempengaruhi nilai konversi kesetimbangan. Katalis hanya mempercepat pencapaian kesetimbangan.

Dari grafik hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan konsentrasi katalisator pada gambar 2 diperoleh persamaan :

$$k = 6,51 \cdot 10^{-3} e^{(-141,9868/RT) \cdot \ln C_{\text{katalis}}} \quad (1)$$

Dari persamaan tersebut dapat diketahui hubungan antara konsentrasi katalisator dengan energi aktivasi yaitu dengan mengalikan konstanta sebesar 141,9868 dengan logaritma natural dari tiap-tiap konsentrasi katalisator ($\ln C_{\text{katalis}}$). Frekuensi tumbukan yang diperoleh yaitu sebesar $6,51 \cdot 10^{-3}$ /menit. T pada persamaan tersebut merupakan suhu dimana variasi konsentrasi katalis dilakukan yaitu pada 313°K (40°C).

Ralat rata-rata konstanta kecepatan reaksi dari hasil percobaan dengan hasil perhitungan dari persamaan di atas adalah 2,19%.

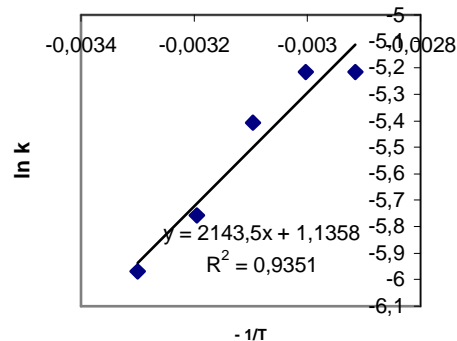
Pengaruh Suhu Reaksi

Dari tabel 3, dapat dilihat bahwa konstanta kecepatan reaksi mengalami kenaikan sejalan dengan kenaikan suhu yaitu suhu 30°C sampai suhu 60°C. Tetapi pada suhu 70°C, konstanta kecepatan reaksi mengalami penurunan disebabkan pada kondisi tersebut asam format sisa reaksi cenderung lebih banyak karena pada kondisi ini sejumlah kecil alkohol kemungkinan telah membentuk fase uap yang tidak terembunkan dengan sempurna, sehingga tidak dapat bereaksi dengan asam format.

Tabel 3. Hasil percobaan terhadap berbagai variasi suhu reaksi dengan katalisator 0,3692 %w/w

Suhu (°C)	k ₁ (liter/mol/menit)
30	0,00256
40	0,00316
50	0,00448
60	0,005434
70	0,005431

Pada suhu tersebut diasumsikan tidak terjadi reaksi dehidrasi maupun dekomposisi asam format karena reaksi dehidrasi kemungkinan terjadi pada suhu 80°C (Vogel, 1956) sedangkan reaksi dekomposisi terjadi pada suhu 100,7°C (Riawan, 1987).

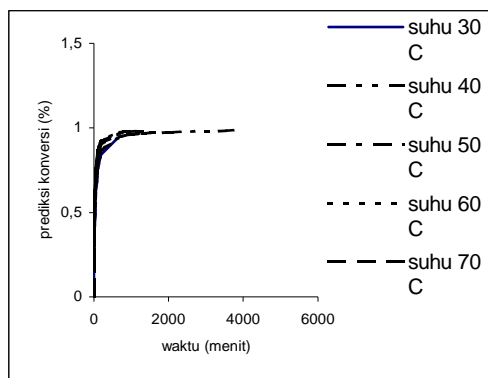


Gambar 4. Hubungan konstanta kecepatan reaksi dengan suhu

Tabel 4. Hasil prediksi konstanta kesetimbangan dan waktu pencapaiannya untuk berbagai variasi suhu.

Suhu (°C)	Konversi Kesetimbangan	Waktu pencapaian kesetimbangan
30	0,99	63 jam 40 menit
40	0,987	39 jam 40 menit
50	0,983	20 jam 40 menit
60	0,98	14 jam 40 menit
70	0,97	10 jam

Konversi kesetimbangan dari tabel di atas diperoleh dari hasil prediksi data-data hasil percobaan dan perhitungan untuk masing-masing suhu reaksi. Konversi kesetimbangan mengalami penurunan terhadap kenaikan suhu. Hal ini membuktikan bahwa reaksi esterifikasi etanol dengan asam format merupakan reaksi eksotermis dimana semakin tinggi suhu reaksi, maka konversi pada saat kesetimbangan semakin kecil.



Gambar 5. Prediksi onversi pada variasi suhu

Untuk menentukan suhu reaksi yang optimum digunakan grafik hubungan antara konversi dengan waktu reaksi. Dari gambar 5, dapat diambil kesimpulan bahwa suhu reaksi optimum untuk reaksi esterifikasi etanol-asam format adalah 50°C karena pada suhu reaksi tersebut terjadi kenaikan konversi yang cukup berarti.

Dari gambar 4, dapat diketahui hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu reaksi yang ditunjukkan dengan persamaan :

$$\ln k = 2143,2/T + 1,1357, \text{ atau : } k = 3,1143 e^{(-1079/R)^{1/T}} \quad (2)$$

Dari persamaan tersebut dapat diketahui bahwa energi aktivasi reaksi sebesar 1079 cal/mol dan frekuensi

tumbukan sebanyak 3,1143/menit. T pada persamaan tersebut merupakan variasi suhu yaitu 303°K (30°C), 313°K (40°C), 323°K (50°C), 333°K (60°C) dan 343°K (70°C).

Ralat rata-rata konstanta kecepatan reaksi dari hasil percobaan dengan hasil perhitungan adalah 6,52%.

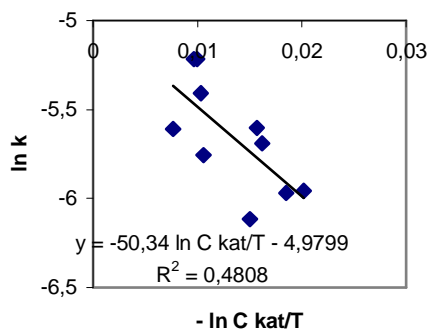
Penggabungan Pengaruh Suhu Reaksi dan Konsentrasi Katalisator

Hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan konsentrasi katalisator dan suhu reaksi didekati dengan persamaan berikut :

$$\ln k = -50,426 (\ln C_{\text{katalis}})/T - 4,9789 ,$$

$$\text{atau : } k = 6,88 \cdot 10^{-3} e^{-(100,1965/R)} \cdot (\ln C_{\text{katalis}}/T) \quad (3)$$

dengan ralat-rata ratanya sebesar 18,29%.



Gambar 6. Hubungan konstanta kecepatan reaksi dengan suhu dan konsentrasi katalis

Dari persamaan tersebut diperoleh frekuensi tumbukan sebesar $6,88 \cdot 10^{-3}$ /menit. Energi aktivasi dari tiap-tiap variasi konsentrasi katalisator dapat diketahui dengan mengalikan konstanta sebesar -100,1965 dengan logaritma natural dari masing-masing konsentrasi katalisator. T dalam persamaan 4-3 tersebut merupakan gabungan suhu untuk variasi konsentrasi katalis dan variasi suhu, yaitu dari 303°K (30°C) sampai 343°K (70°C).

KESIMPULAN

Konsentrasi katalisator berpengaruh terhadap konstanta kecepatan reaksi esterifikasi, dimana semakin besar konsentrasi katalisator, maka

konstanta kecepatan reaksi juga semakin besar. Hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan konsentrasi katalisator dinyatakan dengan persamaan :

$$k = 6,51 \cdot 10^{-3} e^{(-141,9868/RT) \cdot \ln C_{katalis}}$$

dengan ralat rata-rata sebesar 2,19%.

Suhu reaksi berpengaruh terhadap konstanta kecepatan reaksi, dimana semakin tinggi suhu reaksi, maka konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu reaksi ditunjukkan dengan persamaan :

$$k = 3,1143 e^{(-1079/R) \cdot 1/T}$$

dengan ralat rata-rata sebesar 6,52%.

Hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan konsentrasi katalisator dan suhu reaksi dapat digambarkan dengan persamaan :

$$k = 6,88 \cdot 10^{-3} e^{(-100,1965/R) \cdot (\ln C_{katalis})/T}$$

dengan ralat rata-rata sebesar 18,29%.

Kondisi optimum reaksi esterifikasi etanol-asam format dengan katalisator asam sulfat yaitu pada konsentrasi katalisator 0,3692 %w/w dengan suhu reaksi 50°C.

DAFTAR PUSTAKA

- Agra, S.W., "Kinetika dan Katalisis : Reaksi Homogen", bagian 1, pp.2-5, Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Arthur, I., and Vogel, DSc., 1956, "A Text Book of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis", 3rd ed, pp.423, Longmans Green and Co. Ltd, London.
- English Jr., J., Cassidy, H.G., and Baird, R.L., 1956, "Principles of Organic Chemistry", 290, McGraw Hill Book Company, Tokyo.
- Fessenden, R.J., dan Fessenden, J.S., 1999, "Kimia Organik", jilid 2., ed. 3, 83, Erlangga, Jakarta.
- Fieser, L.F., and Fieser, M., 1957, "Introduction to Organic Chemistry", pp.131, Maruzen Company Ltd, Tokyo.

- frwebgate.acces.gpo.gov/cgi-bin/get-cfr.cgi? TITLE = 21 & PART = 184 & SECTION=1295&TYPE=TEXT
- Groggins, P.H., 1958, "Unit Processes in Organic Synthesis", pp.699, McGraw Hill, Inc., New York.
- Hill, Jr., C.G., 1977, "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", pp.15, John Willey and Sons, New York.
- Holum, J.R., 1969, "Principles of Physical, Organic, and Biological Chemistry", pp.413., John Willey and Sons, Inc., New York.
- Keenan, C.W., Kleinfelter, D.C., dan Wood, J.H., 1984, "Kimia untuk Universitas", jilid 1, ed.6, 521, 522, 594, Erlangga, Jakarta.
- Kirk, R.E, and Othmer, 1998, "Encyclopedia of Chemical Technology", 4th ed, 8, 323, John Willey and Sons, New York.
- Levenspiel, O., 1972, "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., pp. 21, 28, 29, John Wiley and Sons, Singapore.
- Perry, R.H., 1957, "Perry's "Perrys Chemical Engineers Handbook", 5th ed., table 3-206, pp.3-149, McGraw Hill, New York.
- Perry, R.H., 1984, "Perry's Chemical Engineers Handbook", 7th ed., table 2-109, pp.2-111, McGraw Hill, New York.
- Riawan, S., 1987, "Kimia Organik", ed.1, 153, 180, Binarupa Aksara, Jakarta.
- Smith, J.M. and Van Ness, H.C., 1975, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 3rd ed. pp. 386- 389, 410, McGraw-Hill Int.Inc., Tokyo.
- Wertheim and Jeskey, 1956, "Introductory Organic Chemistry", McGraw Hill, London.
- Wood, J.H., Keenan, C.W., and Bull, W.E., 1956, "Fundamentals of College Chemistry", pp.223-226, 241, 2nd ed, Harper and Row, New York.
- www.cem.msu.edu/-rusch/virtualtext/crbacid1.htm

www.gr.nl/pdf.php?ID=256+ETHYL+FORMATE,+FDA+Pesticide,+OR+flavoring+OR+agent

Yaws, C.W., 1999, "*Chemical Properties Handbook*", pp.2-95, McGraw Hill, New York.