

**KAJIAN MODEL KINETIKA SEBAGAI PARAMETER DALAM
PENGANDAAN SKALA (SCALE UP) PRODUKSI NATRIUM LIGNOSULFONAT
BERBASIS LIGNIN ISOLAT**

Ismiyati

Jurusan Teknik Kimia, Universitas Muhammadiyah Jakarta
ismiyati_umj@yahoo.com

ABSTRAK. Proses penggandaan skala (scale up) umumnya dilakukan melalui penelitian skala laboratorium dan skala pilot plant. Data yang dapat menjembatani adalah model kinetika reaksi, yaitu konstanta kecepatan reaksi didasari oleh hukum Arrhenius, yang dapat dijadikan parameter dalam pengembangan proses yaitu penggandaan skala. Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan model kinetika reaksi sulfonasi lignin isolat menjadi natrium lignosulfonat (NLS); mendapatkan volume/kapasitas reaktor optimum. Metode yang dilakukan dalam pengembangan proses (penggandaan skala) adalah melalui pendekatan sistematis empiris yaitu melibatkan model kinetika reaksi. Dengan membuat model matematika yang menghubungkan antara reaksi dan volume/kapasitas, serta simulasi pada berbagai kapasitas sehingga diperoleh kapasitas/volume reaktor optimum. Hasil penelitian diperoleh model kinetika reaksi berupa konstanta laju reaksi yaitu: $(k) = 1,35703832 e^{-2558,89354/T} \text{ mol}^{-1} \text{ jam}^{-1}$, yang dapat dijadikan parameter dalam penggandaan skala (scale up) produksi natrium lignosulfonat (NLS), hasil perhitungan konsentrasi C_A (mol/liter) menggunakan model kinetika reaksi disbanding dengan hasil yang diperoleh di laboratorium menunjukkan validasi yang akurat. Model persamaan matematik yaitu hubungan antara biaya total NLS sebagai fungsi kapasitas produksi (P) adalah $t_c = 48.137 - 25,67P + 0,001 P^2 - 10^{-8} P^3 + (2.593.011.921/P)$, dengan kapasitas/volume reaktor optimum adalah 23.425 kg NLS /tahun.

Kata kunci: proses sulfonasi lignin, natrium lignosulfonat, model kinetika reaksi, scale up reaktor

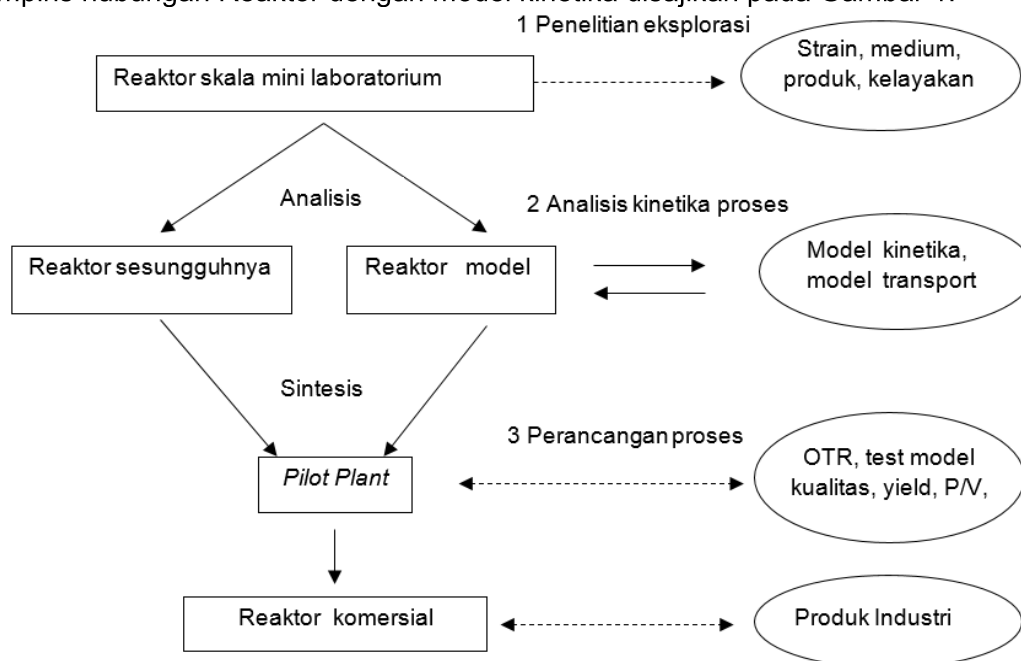
ABSTRACT. Scale up process is generally done through a laboratory scale research and pilot plant scale. Reaction kinetic model is able to bridge the scale that is the reaction rate constants based on the Arrhenius law, which can be used as a parameter in the scale up development process. The purpose of this study is to get a reaction kinetics model for sulphonated lignin isolates to sodium lignosulfonate (NLS) hence determine optimum volume/capacity of reactor. The method is performed in the scale up development process through a systematic approach that involves empirical model of reaction kinetics by creating a mathematical model relating reaction and volume/capacity, as well as simulation in various capacities in order to obtain the optimum capacity/volume of reactor. Result obtained in the form of reaction kinetics model is the reaction rate constant $(k) = 1,35703832 e^{-2558,89354/T} \text{ mol}^{-1} \text{ hour}^{-1}$, which can be used as parameter in scale up production of sodium lignosulfonate (NLS). Calculation result of C_A concentration (moll/liter) using a model of reaction kinetics compared with the results obtained in the laboratory showed that the validation is accurate. Mathematical equation model that define relationship between the total costs of the NLS as a function of production capacity (P) is $t_c = 48.137 - 25,67P + 0,001 P^2 - 10^{-8} P^3 + (2.593.011.921/P)$, with optimum capacity/volume of reactor is 23.425 kg NLS/year.

Keywords: kinetics model, scale-up, systematic empirical approach, sodium lignosulfonate

PENDAHULUAN

Kinetika reaksi merupakan ilmu yang mempelajari tentang kecepatan reaksi kimia secara kuantitatif serta faktor-faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi kimia tersebut. Pada kinetika kimia selain mempelajari kecepatan reaksi juga mempelajari: 1) Mekanisme reaksi, yaitu perubahan struktur atom dalam molekul zat pereaksi selama reaksi berlangsung, untuk membentuk zat hasil reaksi (produk reaksi). 2) Menentukan konstanta kecepatan reaksi (k). 3) Pengaruh variabel-variabel pada kecepatan reaksi. Dalam kaitannya dengan perancangan proses, kinetika reaksi mempunyai beberapa fungsi utama yaitu: 1) Menentukan mekanisme reaksi kimia. (2) mengumpulkan data percobaan untuk kecepatan/laju reaksi. 3) Merancang volume/kapasitas reaktor yang sesuai. 4) Menetapkan kondisi operasi, cara pengontrolan dan alat-alat bantuannya (Walas, 1981). Kecepatan reaksi didefinisikan sebagai perubahan reaksi atau produk dalam satu satuan reaksi. Selain itu kecepatan reaksi (laju reaksi) didefinisikan juga sebagai laju berkurangnya konsentrasi suatu pereaksi atau laju bertambahnya suatu produk. Model kinetika sederhana yang sering dipakai yaitu: $-r_A = k(t) C_A^a C_B^b$

Pada proses penggandaan skala (*scale up*), tingkatan prosesnya biasanya disebut Pilot Plant. Tahap pilot plant ini merupakan jembatan yang dapat membantu produksi skala besar karena skala produksi besar terlalu sulit dilakukan apabila mendesain proses mulai dari skala laboratorium. Tahap pilot plant dapat mengevaluasi hasil dari laboratorium dalam pembuatan produk, mengkoreksi dan mengembangkan proses. Juga dapat menyediakan informasi yang digunakan untuk mengambil keputusan dalam pengembangan proses skala Industri. Tahapan pengembangan proses adalah dengan menggunakan pendekatan sistematis empiris yaitu melibatkan kinetika reaksi dengan mengabaikan transport fenomena. Analisis kinetika reaksi dilakukan dengan membuat model matematika yang menghubungkan antara reaksi dan volume/kapasitas reaktor. Perancangan proses dengan pendekatan sistematis empiris hubungan Reaktor dengan model kinetika disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Penggandaan skala reaktor melalui pendekatan sistematis empiris (melalui model matematis) (Rehm dan Reed, 1990).

Kapasitas produksi tergantung pada beberapa faktor, yaitu jumlah waktu operasi; beban alat; serta ketersediaan bahan. Optimasi kapasitas produksi dilakukan untuk mendapatkan biaya persatuan produksi minimum atau keuntungan persatuan produksi maksimum. Biaya produksi total dibagi menjadi 2 (dua) kelompok yaitu biaya operasi atau biaya variabel (*variabel cost*) yaitu biaya yang besarnya tergantung pada kapasitas yang diproduksi seperti tenaga kerja langsung, kebutuhan bahan baku dan utilitas. Sedangkan kelompok ke dua adalah biaya organisasi atau biaya tetap (*fix cost*) yaitu biaya yang tidak tergantung pada kapasitas produksi seperti tenaga kerja tak langsung serta penyusutan.

METODE PENELITIAN

Penelitian meliputi: permodelan kinetika reaksi, simulasi penentuan kapasitas/volume pada berbagai kapasitas dalam penggandaan skala.

Pemodelan kinetika Reaksi.

Pemodelan dilakukan dengan tahapan sebagai berikut: 1) Membuat hubungan antara konversi (x_A) lignin menjadi NLS yang diperoleh pada berbagai suhu (70, 90 dan 100 °C) dan waktu (2, 3, 4 dan 5 jam). 2) Menentukan nilai perbandingan antara konsentrasi lignin isolat dibanding dengan konsentrasi NaHSO₃ ($M = C_{B0}/C_{A0}$, mol/mol). 3) Melakukan linierisasi (penentuan orde reaksi), dengan membuat hubungan antara $\ln(C_B/C_A)$ terhadap waktu reaksi pada berbagai suhu, akan diperoleh persamaan linier dan diperoleh nilai slope, kemudian nilai k (konstanta laju reaksi) diketahui. Dengan perhitungan matematik didapat nilai A (faktor frekuensi tumbukan) dan E (tenaga aktivasi), sehingga diperoleh model kinetika reaksi yaitu persamaan laju reaksi (r_A) dan konstanta laju reaksi (k). 4) Melakukan perhitungan kembali atau validasi model kinetika yang dihasilkan.

Penentuan Volume/Kapasitas Optimum

Untuk melakukan penggandaan skala dilakukan dengan pendekatan pendekatan sistematis empiris yaitu membuat persamaan matematis hubungan volume reaktor dengan model kinetika. Penyelesaian optimasi kapasitas menggunakan metode analitik. Pada kurva hubungan antara biaya produksi total persatuan produksi terhadap total produksi (kapasitas) akan membentuk kurva polinomial yang memperlihatkan adanya biaya minimum. Demikian juga hubungan antara keuntungan total persatuan produksi terhadap total produksi (kapasitas) akan membentuk kurva polinomial yang memperlihatkan adanya keuntungan maksimum. Dengan demikian penyelesaian optimasi dapat dilakukan dengan cara analitis, yaitu mendapatkan kapasitas optimum (P) untuk biaya produksi total minimum didapatkan pada titik dimana ($\partial C_T/\partial P$) memberikan nilai nol, begitu juga sebaliknya akan memberikan nilai keuntungan maksimum (r) didapatkan jika ($\partial r/\partial P$) memberikan nilai nol, atau

$$\frac{\partial C_T}{\partial P} = n.m(P^{n-1}) - \frac{O_C}{P^2} = 0$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan orde reaksi

Konversi pembentukan natrium lignosulfonat (NLS) sampai dengan waktu tertentu terjadi kenaikan, hal ini disebabkan karena dengan bertambahnya waktu reaksi, maka kesempatan molekul-molekul zat pereaksi untuk saling bertumbukan semakin sempurna. Selanjutnya mengalami penurunan disebabkan semakin lama terjadi degradasi yang kuat sehingga membentuk reaksi samping yang mengakibatkan

penurunan konversi. Reaksi sulfonasi yang terjadi diindikasikan sebagai reaksi orde dua, disebabkan nisbah reaktan antara lignin dan natrium bisulfit sebagai bahan penyulfonasi sangat berpengaruh terhadap perolehan konversi (Levenspiel O. 1972).

Persamaan reaksi orde dua berlaku sebagai berikut:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B \dots\dots\dots 1)$$

Jika konversi lignin = x_A , dan konsentrasi awal lignin dan konsentrasi awal natrium bisulfit, berturut-turut C_{A0} dan C_{B0} , dan M adalah C_{B0}/C_{A0} , maka :

$$(-r_A) = -\frac{dC_{A_0}(1-x_A)}{dt} = C_{A_0} \frac{dx_A}{dt} = kC_{A_0}(1-x_A)(C_{B_0} - C_{A_0}x_A) \dots\dots 2)$$

$$(-r_A) = C_{A_0} \frac{dx_A}{dt} = kC_{A_0}^2(1-x_A)(M-x_A) \dots\dots\dots 3)$$

Setelah diintegrasikan dan diubah kembali ke C_A dan C_B , diperoleh:

$$\ln \frac{M-x_A}{M(1-x_A)} = \ln \frac{C_B C_{A_0}}{C_{B_0} C_A} = \ln \frac{C_B}{M C_A} \dots\dots\dots 4)$$

Substitusi persamaan 1) dan 2) diperoleh:

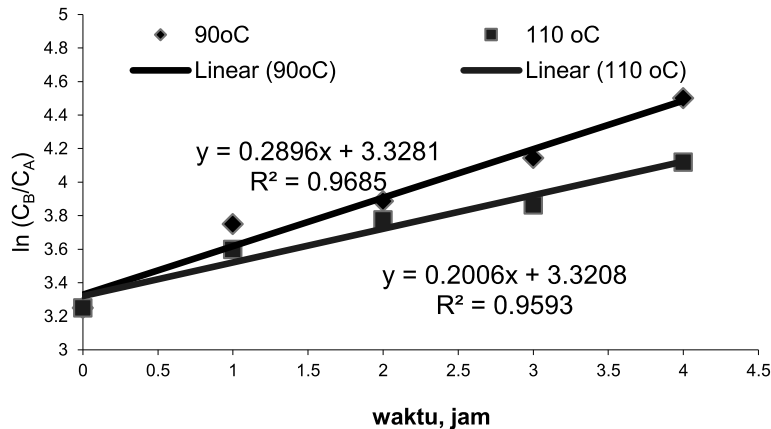
$$\ln \frac{C_B}{C_A} = (C_{B_0} - C_{A_0}) k t + \ln M \dots\dots\dots 5)$$

Konsentrasi natrium bisulfit mula-mula (C_{B0}) yaitu $19,2308 \times 10^{-5}$ mol/liter dan konsentrasi lignin mula-mula (C_{A0}) yaitu $7,45045 \times 10^{-6}$ mol/liter, sehingga:

$$M = \left(\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}\right) = 25,8115385 \text{ atau } \ln M = 3,25082162 \dots\dots\dots 6)$$

Dari persamaan 6) dapat dibuat hubungan antara $\ln C_B/C_A$ terhadap waktu reaksi (t), seperti disajikan pada Gambar 2

Dari grafik hubungan antara $\ln C_B/C_A$ terhadap waktu reaksi, diperoleh persamaan linier yang menunjukkan reaksi sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) yang merupakan orde 2.



Gambar 2. Hubungan $\ln (C_B/C_A)$ terhadap waktu reaksi, pada berbagai suhu.

Dari grafik hubungan antara $\ln C_B/C_A$ terhadap waktu reaksi, diperoleh persamaan linier yang menunjukkan reaksi sulfonasi lignin menjadi natrium lignosulfonat (NLS) yang merupakan orde 2.

Penentuan Nilai A dan E

Nilai slope dicari dengan pengolahan data statistik dimana nilai slope adalah $(C_{B_0} - C_{A_0}) k$ dan intersep adalah $\ln M$, selanjutnya dapat dihitung nilai k dan R-sq. Harga k untuk masing-masing suhu disajikan pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Nilai slope, nilai k, dan R-sq

Suhu, °C	Slope ($C_{B_0}-C_{A_0}$) k	K ($\text{mol}^{-1} \text{jam}^{-1}$)	K ($\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	R-sq, %
90	0,289	1563,3685	0,434	0,968
110	0,200	1081,9159	0,301	0,959

Sedangkan nilai k, dapat didefinisikan sebagai konstanta *Arrhenius*, yaitu:

$$\ln k = \ln A - \frac{E/R}{T}$$

Data di atas dapat digunakan untuk menghitung harga A dan E, dapat dilakukan dengan cara eliminasi, untuk setiap nilai k pada suhu 90 °C dan 110 °C sebagai berikut:

$$\ln k_{90} = \ln A - E/R (1/T_{90})$$

$$\ln k_{110} = \ln A - E/R (1/T_{110}) \quad (-)$$

$$\ln k_{90} - \ln k_{110} = -E/R (1/T_{90} - 1/T_{110})$$

$$0,368109322 = -(E/R) \times (0,000143855)$$

$$\text{sehingga nilai } (-E/R) \text{ adalah } 2558,89354$$

$$\text{dan nilai } A \text{ yang didapat adalah } : 1,35703832$$

$$\text{Sehingga konstanta kecepatan reaksi (k) adalah: } k = 1,35703832 e^{\frac{-2558,89354}{T}}$$

Validasi Model Kinetika Reaksi

Model kinetika reaksi yaitu konstanta laju reaksi (k) yang dihasilkan digunakan untuk menghitung kapasitas reaktor untuk penggandaan skala (*scale up*) tanpa harus melalui penelitian pada pada tingkat scale up tersebut. Dari persamaan 4 diatas yaitu

$$\ln C_B/C_A = (C_{B_0}-C_{A_0}) k t + \ln M, \text{ atau } C_A = C_B/M \cdot e^{(C_{A_0} - C_{B_0}) k t}$$

Validasi dapat dilakukan dengan membandingkan antara nilai lignin bereaksi (C_A) pada berbagai suhu menggunakan rumus 5, dengan nilai lignin bereaksi (C_A) pada berbagai suhu yang dihasilkan pada skala laboratorium. Dengan memasukkan harga $C_{A_0} = 7,45045 \times 10^{-6}$ mol/ml, $C_{B_0} = 19,2308 \times 10^{-5}$ mol/ml, pada suhu (t) optimum (90 °C) dimana $C_{B(90)} = 18,6928 \times 10^{-5}$ mol/ml, harga $M = 25,8115385$, serta harga $k_{(90)}$, pada waktu t. Hasil validasi C_A disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil validasi perhitungan C_A

C _A , mol/liter (data lab.)	C _B /M	e(C _{A0} -C _{B0}) k t	Validasi C _A , mol/liter
3,868x10 ⁻⁶	7,306x10 ⁻⁶ (waktu : 2 j)	0,53402	3,943x10 ⁻⁶
2,978x10 ⁻⁶	7,277x10 ⁻⁶ (waktu: 3 j)	0,420210	3,058x10 ⁻⁶
2,071x10 ⁻⁶	7,242x10 ⁻⁶ (waktu: 4 j)	0,300934	2,179x10 ⁻⁶
1,645x10 ⁻⁶	7,034x10 ⁻⁶ (waktu: 5 j)	0,243642	1,656x10 ⁻⁶
1,214x10 ⁻⁶	6,846x10 ⁻⁶ (waktu: 6 j)	0,186434	1,224x10 ⁻⁶

Dengan demikian model kinetika reaksi, yaitu konstanta laju reaksi (k) dapat diterima. Model kinetika laju reaksi (k) dapat digunakan untuk menghitung massa lignin bereaksi (C_A) pada berbagai kapasitas produksi NLS dalam penggandaan kapasitas, selama waktu tertentu. Simulasi pada berbagai kapasitas produksi NLS digunakan untuk menentukan volume/kapasitas produkdi NLS optimum.

Optimasi Kapasitas Produksi NLS

Perhitungan melalui simulasi baik bahan baku, maupun produk untuk mendapatkan kapasitas optimum dengan biaya total minimum. Hasil simulasi biaya operasi (*variabel cost*) diperoleh persamaan biaya variable yaitu:

$$v_c = 48.637 - 25,67P + 0,001 P^2 - 1 \times 10^{-8} P^3$$

dan biaya tetap (*fix cost*) pada berbagai kapasistas dengan persamaan

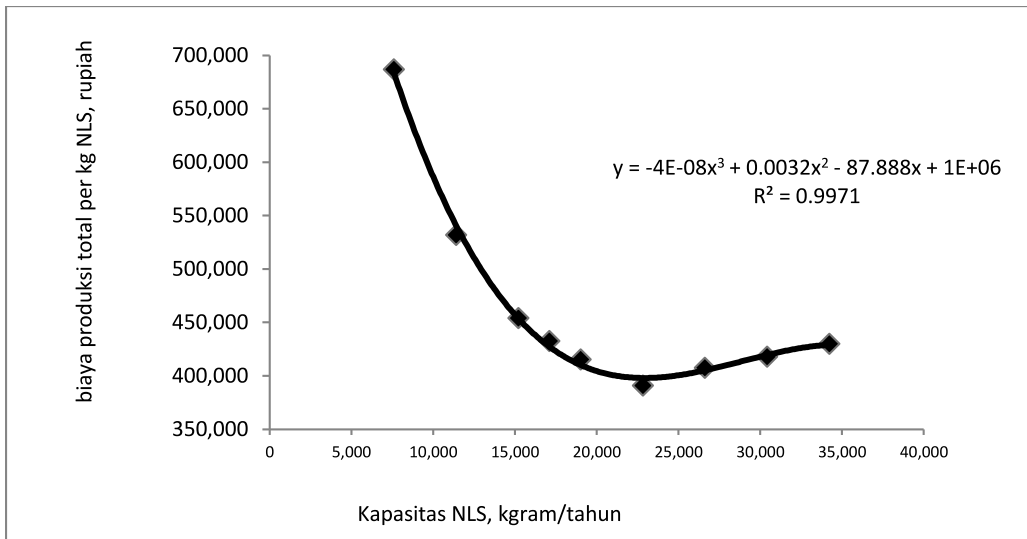
$$F_c = 2.593.011.921/P.$$

Jadi model untuk biaya produksi total per unit produksi adalah : $t_c = v_c + F_c/P$, sehingga persamaan menjadi:

$$t_c = 48.637 - 25,67 P + 0,001 P^2 - 1E - 8 P^3 + \frac{2.593.011.921}{P}$$

dan disajikan

pada Gambar 3 berikut.



Gambar 3. Hubungan biaya produksi total terhadap kapasitas NLS

Dengan penyelesaian secara analitis, yaitu metode dimana nilai optimum kapasitas (P) didapatkan pada titik dimana ($\partial t_c / \partial P$), memberikan nilai nol.

$$\frac{\partial t_c}{\partial P} = -25,67 + 0,002 P - 3 \cdot 10^{-8} P^2 - \frac{2.593.011.921}{P^2} = 0$$

Didapat nilai kapasitas produksi NLS optimum adalah 23.425 kg NLS atau 23,425 ton per tahun pada total biaya minimum, dengan harga sebesar Rp 650 000,- per kilogram produk NLS atau Rp. 65.000,- per kemasan @100 gram

KESIMPULAN

- 1) Reaksi sulfonasi lignin menjadi NLS merupakan reaksi orde 2, dengan konstanta laju reaksi yaitu: $(k) = 1,35703832 e^{-2558,89354/T} \text{ mol}^{-1} \text{ jam}^{-1}$.
- 2) Hasil validasi, yaitu dengan melakukan perhitungan kembali konsentrasi C_A (mol/liter) menggunakan model kinetika reaksi dibandingkan hasil yang diperoleh di laboratorium menunjukkan kemiripan. Sehingga model kinetika reaksi dapat dijadikan parameter dalam penggandaan skala (*scale up*) produksi Natrium Lignosulfonat,
- 3) Model persamaan matematik biaya produksi NLS (t_c) sebagai fungsi kapasitas produksi (P): $t_c = 48.137 - 25,67 P + 0,001 P^2 - 10^{-8} P^3 + \frac{2.593.011.921}{P}$
- 4) Kapasitas produksi NLS optimum adalah 23.425 kg/tahun, dengan harga jual sebesar Rp 65.000,- perkemasan NLS @ 100 gram.

DAFTAR PUSTAKA

- Filder FJ. 2001. Commercial Consideration and Markets for Naturally Derived Biodegradable Surfactant. Inform 12 (12) : 1161-1164
- Fengel D. dan G. Wegener. 1995. Kayu: Kimia, ultra struktur, reaksi-reaksi. Terjemahan. Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
- Ismiyati, Suryani A., 2009“ Pembuatan Natrium Lignosulfinat Berbahan Dasar Lignin Isolat Tandan Kosong Kelapa Sawit: Identifikasi, dan Uji Kinerja Sebagai Bahan Pendispersi”, Jurnal Teknologi Industri Pertanian, Vol. 19 (1), 25-29
- Levenspiel O. 1972. Chemical Reaction Engineering. 2nd ed. John Willey & Sons, Inc. New York
- Rehm HJ, Reed G.1990. The Use of Bioreactors for Estimation of Process Kinetic Parameter. Biotechnology. 2: 181-195