

Esterifikasi Gliserol Produk Samping Biodiesel dan Asam Asetat Menjadi *Triacetin* Menggunakan Katalis *Fly Ash*

Bettry Rifani, Zuchra Helwani², Khairat²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia

Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru, Panam, Pekanbaru 28293

bettryrifani@yahoo.co.id

ABSTRACT

Biodiesel is one of the alternative fuel which is made from triglycerides by transesterification alcohol processed and made 10% of byproducts is glycerol. One of the derivative products from glycerol is triacetin. Triacetin have many uses as additives in food and non food products. The research purpose is processed of glycerol as byproduct from biodiesel into triacetin using esterification method with catalyst fly ash on the variation concentration (1%, 2% and 3%) of catalyst, reactant mole ratio (1: 5, 1: 7 and 1: 9) and variation of esterification time (1, 2 and 3 hours) towards glycerol conversion. Data processing used the response surface methodology (RSM) and the experimental design used is central composite design. Fly ash catalyst characteristics such as acidity, crystallinity, and surface area increased after activation. The highest glycerol conversion obtained was 79.94% at a concentration of 3% catalyst, reactant mole ratio of 1: 9 and esterification time of 3 hours. Increasing concentrations of the catalyst, reactants mole ratio and time of esterification increase the conversion of glycerol. Esterification time is the most influential factor to increase conversion of glycerol in the production of triacetin.

Keywords: catalyst, fly ash, esterification, glycerol, triacetin

1. Pendahuluan

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang diproses secara transesterifikasi dan menghasilkan 10% produk samping yaitu gliserol [Khayoon dan Hameed, 2011]. Pada tahun 2025 target produksi biodiesel di Indonesia sebesar 4,7 juta kiloliter [Blueprint Pengelolaan Energi Nasional, 2010]. Dari data tersebut jumlah gliserol yang dihasilkan sebanyak 470.000 kiloliter, sehingga gliserol harus diolah menjadi bahan yang lebih bermanfaat seperti produk yang dihasilkan dari turunan gliserol adalah tri acetil gliserol [Prasetyo dkk, 2012]. *Tri acetyl glycerol (Triacetin)* adalah salah satu produk turunan gliserol dari hasil reaksi esterifikasi antara gliserol dan asam asetat dengan bantuan katalis. *Triacetin* dapat dimanfaatkan pada bidang farmasi, sebagai bahan aditif, makanan dan non makanan.

Peningkatan produksi biodiesel berbanding lurus dengan jumlah produksi *Crude Palm Oil (CPO)* pada industri sawit. Hal ini erat kaitannya dengan jumlah limbah

hasil produksi Tandan Buah Segar (TBS) sawit yang diolah menjadi CPO, salah satu hasil limbah tersebut adalah *fly ash* yang merupakan sisa hasil pembakaran tandan kosong sawit (tankos) dan cangkang sawit pada *boiler*. Menurut Ditjen Perkebunan [2014], pada tahun 2014 luas area perkebunan sawit mencapai 10,9 juta Ha yang menghasilkan 29,3 juta ton CPO dengan total produksi 43 juta ton TBS yang diolah, sehingga dapat menghasilkan sekitar 5.6 juta ton tankos dan 2.7 juta ton cangkang sawit yang digunakan sebagai bahan bakar *boiler*. Pemanfaatan *fly ash* sawit ini dilakukan berdasarkan pertimbangan ketersediaannya di Propinsi Riau. Berdasarkan Penelitian Zahrina dkk [2010] *fly ash* sawit memiliki kadar silika 86,7% berat. *Fly ash* dapat dimanfaatkan sebagai katalis dalam proses esterifikasi pembuatan *triacetin* karena menunjukkan adanya kemiripan komponen kimia antara *fly ash* dan zeolit sehingga memiliki sisi aktif yang berpotensi sebagai katalis.

Penelitian mengenai produksi *triacetin* melalui proses esterifikasi telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya seperti Nuryoto dkk (2010), Widayat dkk (2013) dan Khairiati dkk (2016). Nuryoto dkk (2010) telah melakukan esterifikasi gliserol dan asam asetat dengan katalisator indion 225 Na pada suhu 343K dan kecepatan pengadukan 1000 rpm, dengan variasi rasio mol reaktan 1:3 hingga 1:7, konsentrasi katalis 1-9% berat asam asetat, dan ukuran diameter katalis ≤ 16 mesh dan ≥ 25 mesh. Konversi tertinggi diperoleh pada rasio mol reaktan 1:7 dan konsentrasi katalis 3% berat asam asetat, yaitu sebesar 42,3%.

Widayat dkk (2013) telah memproduksi *triacetin* menggunakan katalis asam sulfat pada kecepatan pengadukan 100 rpm, berat katalis 5% berat gliserol dengan variasi suhu reaksi 80-120°C, rasio mol reaktan 1:3 hingga 1:7, dan waktu reaksi 0-60 menit. Konversi tertinggi diperoleh pada temperatur 120 °C dan rasio mol reaktan 1:7 pada waktu reaksi 60 menit dengan konversi sebesar 67,63%.

Khairiati dkk [2016] telah melakukan proses pembuatan *triacetin* berbahan baku gliserol hasil samping produksi biodiesel secara esterifikasi menggunakan katalis *fly ash* ukuran butir katalisator (-100+200 mesh), waktu *aging* katalis selama 1 hari dengan rasio *fly ash* dan H₂SO₄ 1:6 dan temperatur 100 °C dengan variasi konsentrasi katalis 1%, 2% dan 3%. Perbandingan mol gliserol dan asam asetat 1:3, 1:5 dan 1:7. Serta waktu esterifikasi 1 jam, 2 jam, dan 3 jam. Konversi tertinggi diperoleh sebesar 53.33% pada perbandingan mol gliserol dan asam asetat 1:9, dan konsentrasi katalis 3% berat asam asetat selama 3 jam.

Penggunaan katalis padat lebih baik digunakan pada proses esterifikasi karena lebih mudah dalam proses pemisahnya. Selain itu, penggunaan katalis non sintetis juga dapat menghasilkan konversi yang tinggi sehingga dapat menekan biaya produksi. Penelitian Khairiati dkk [2016] yang menggunakan katalis *fly ash* diperoleh keasaman katalis hanya meningkat dari 0,052 mol/gram menjadi 0,055 mol/gram, dan konversi gliserol sebesar 53,33%. Hal ini

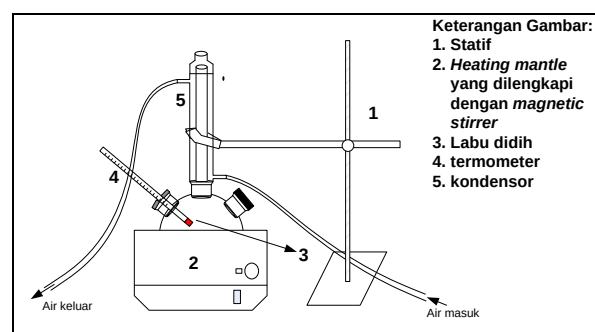
disebabkan waktu *aging* hanya diberikan selama 1 hari. Berdasarkan hasil tersebut dilakukan proses sintesis katalis *fly ash* menggunakan asam sulfat dengan waktu *aging* selama 2 hari. Diharapkan keasaman katalis akan meningkat sehingga akan meningkatkan konversi gliserol.

2. Metodologi Penelitian

2.1 Persiapan Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan adalah asam sulfat pa merck, *fly ash* dari PTPN V sei Galuh Riau, BaCl₂, aquades, *crude* gliserol dari pabrik Biodiesel PT. Wilmar Group Dumai, asam asetat, kalium hidroksida (KOH), asam klorida (HCl), asam oksalat, dan alkohol.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah ayakan 100 mesh, neraca digital, aluminium foil, gelas piala 1000 ml, erlenmeyer, gelas ukur, *rotary* evaporator, oven, *furnace hot plate*, *magnetic stirrer*, *heating* mantel, labu leher tiga 500 ml, statif, kondensor, buret, termometer, spatula, cawan porselin, desikator, kertas saring, dan botol kaca. Rangkaian alat esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian Alat Penelitian

2.2 Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian dibagi menjadi beberapa tahapan yaitu aktivasi katalis, pemurnian *crude* gliserol, pembuatan *triacetin*, analisa *triacetin* dan pengolahan data.

2.2.1 Aktivasi Katalis Fly Ash

Proses aktivasi katalis *fly ash* mengikuti prosedur percobaan yang dilakukan oleh Khatri dan Rani [2008]. Tahap awal dilakukan pengecilan ukuran *fly ash* menjadi 100 mesh. Metoda kimia pada penelitian berupa pencampuran asam sulfat yang bertujuan

untuk menghilangkan pengotor yang ada pada *fly ash* dengan ion H^+ . Rasio *fly ash* dan asam sulfat 1:6 selama 2 hari pada suhu 110 °C sambil diaduk, kemudian dilakukan pencucian katalis dengan aquadest untuk menurunkan keasamannya sampai pH netral (pH=7). *Fly ash* dikeringkan menggunakan oven pada suhu 110 °C selama sehari. Setelah itu dikalsinasi pada suhu 600 °C selama 4 jam. Katalis yang diperoleh diuji keasamannya, BET, dan XRD.

2.2.2 Proses Pemurnian Crude Gliserol

Pemurnian gliserol dapat dilakukan dengan menggunakan metode evaporasi [Prakorso, 2007]. Proses pemurnian ini dilakukan untuk menghilangkan air, metanol dan sisa asam dalam proses pembuatan biodiesel tersebut. Adapun pelarut yang digunakan adalah aquades. Sampel (*crude glycerol*) ditambahkan aquades dengan perbandingan 2:3. Untuk menghilangkan warna pada *crude gliserol* digunakan karbon aktif 5% dari total volume sampel yang sudah terlebih dahulu dicuci. Campuran sampel dan karbon aktif diaduk selama 30 menit, lalu dibiarkan selama 24 jam. Setelah 24 jam sampel disaring menggunakan kertas saring. Sampel dimasukkan kedalam *rotary evaporator*, dimana sebelumnya sudah diset kondisinya pada tekanan vakum dan suhu 60 °C. Untuk meningkatkan kemurnian gliserol, produk bawah *rotary evaporator* didistilasi selama 4 jam.

2.2.3 Proses Esterifikasi

Proses esterifikasi bertujuan untuk mengkonversi gliserol menjadi *triacetin* dengan cara reaksi esterifikasi menggunakan asam asetat. Proses dilakukan pada suhu 100 °C dengan variasi waktu esterifikasi, persen katalis, dan rasio molar reaktan. Gliserol dengan volume tertentu dimasukkan ke dalam labu leher tiga, kemudian dipanaskan sampai suhu 100 °C. Asam asetat dengan volume yang telah ditentukan berdasarkan perbandingan gliserol dan asam asetat juga dipanaskan dalam gelas piala, kemudian dimasukkan ke dalam labu leher tiga, dan dipanaskan sampai suhu 100 °C dalam kondisi pengadukan 1000 rpm. Selanjutnya katalisator dimasukkan dan waktu dicatat sebagai waktu awal reaksi. Reaksi dihentikan setelah waktu esterifikasi

tercapai. Hasil esterifikasi dipisahkan dari katalisator dengan cara filtrasi. *Triacetin* yang diperoleh dianalisa dan dihitung konversinya.

2.2.4 Analisa Hasil

Triacetin yang diperoleh dari hasil reaksi esterifikasi dihitung konversinya dengan menggunakan persamaan berikut.

$$\text{Konversi as. asetat} = \frac{\text{bil. penyabunan} - \text{bil. asam}}{\text{bil. penyabunan}} \times 100\%$$

$$\text{Konversi gliserol} = \frac{\text{mol gliserol bereaksi}}{\text{mol gliserol umpan}} \times 100\%$$

2.3 Variabel Penelitian

Varibel tetap yang digunakan pada penelitian ini adalah ukuran katalis ≤ 100 mesh, waktu *aging* 2 hari, rasio massa *fly ash* dan asam sulfat 1:6 dan suhu esterifikasi 100 °C. Sedangkan variabel berubah pada penelitian ini adalah konsentrasi katalis (1%, 2% dan 3%) dari berat asam asetat, rasio mol gliserol dan asam asetat (1:5, 1:7, dan 1:9) dan waktu esterifikasi (1, 2, dan 3 jam).

2.4 Rancangan Penelitian

Pengolahan data pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM). RSM merupakan sekumpulan teknik matematika dan statistika yang berguna untuk menganalisis permasalahan di mana beberapa variabel independen mempengaruhi respon dengan tujuan akhir untuk mengoptimalkan respon [Montgomery, 1991]. Jumlah tempuhan percobaan ditentukan dengan *Central Composite Design* (CCD) yang terdiri dari *factorial design*, *star point* dan *central point*. *Factorial design* (n_f) didapat dengan persamaan 2^k faktorial, di mana k merupakan jumlah variabel berubah.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pemurnian Crude Gliserol

Crude gliserol memiliki warna coklat kemerahan, sementara gliserol murni memiliki warna bening, hal ini disebabkan masih adanya pengotor di dalam *crude gliserol*. Untuk menarik zat pengotor ini dilakukan proses adsorpsi dengan menggunakan karbon aktif sebagai adsorbennya. Pemilihan karbon

aktif sebagai adsorben disebabkan karbon aktif mempunyai daya adsorpsi yang cukup tinggi. Selain itu dari segi ekonomi harganya juga lebih murah dibandingkan dengan adsorben lain dan mudah didapat [Aziz, 2008]. Sebelum karbon aktif ditambahkan, *crude* gliserol terlebih dahulu diencerkan dengan aquades. Setelah proses adsorpsi, warna gliserol yang dihasilkan menjadi lebih terang dibandingkan sebelumnya. Untuk menarik sisa metanol dari gliserol dilakukan penguapan menggunakan *rotary evaporator* pada suhu 60°C dan tekanan vakum. Dari proses ini didapatkan produk atas berupa metanol dan produk bawah berupa campuran gliserol dan air. Selanjutnya dilakukan proses distilasi untuk menghilangkan air dan meningkatkan kemurnian gliserol pada suhu 100°C selama 4 jam. Produk yang didapatkan kemudian dianalisa sifat fisiknya yang meliputi densitas, viskositas, kadar air, dan kadar gliserol. Perbandingan sifat fisik *crude* gliserol sebelum dan sesudah proses pemurnian dengan gliserol murni ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan Sifat Fisik *Crude* Gliserol Sebelum dan Sesudah Proses Pemurnian dengan Gliserol Murni

Sifat Fisik	<i>Crude</i> Gliserol	Gliserol Setelah Pemurnian	Gliserol p.a. Merk
Densitas (gr/ml)	1,188	1,241	1,262
Viskositas (mPa.s)	104,42	325,35	1499
Kadar air (%)	10,11	1,98	0,5
Warna	Coklat kemerahan	Bening	Bening

3.2 Desain dan Analisa Model Konversi Gliserol

Desain penelitian dilakukan untuk melihat pengaruh variabel bebas terhadap konversi gliserol. Data hasil percobaan dianalisa dengan rancangan percobaan (*design experiment*) yang menerapkan metode statistik *Central Composite Design* (CCD) dan diolah menggunakan program *Design Expert 7.0* sehingga diperoleh model dan grafik yang menunjukkan pengaruh variabel bebas terhadap konversi gliserol. Pengujian model

dilakukan dengan *coded variable* yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh koefisien-koefisien model yaitu konsentrasi katalis, rasio mol reaktan dan waktu esterifikasi terhadap respon berupa konversi gliserol.

Model yang sering digunakan untuk RSM adalah model polynomial orde 1 dan orde 2. Pada model orde I, perlu dilakukan uji kecocokan model untuk melihat tepat atau tidaknya dugaan model yang dilakukan. Apabila model tidak linier atau terdapat pola lengkung (*curvature*), maka model orde 1 tidak cocok digunakan dan digunakan model orde 2. Model orde dua perlu dilakukan uji ketidakcocokan model (*Lack of Fit Test*) [Montgomery, 1991].

Percobaan model orde dua digunakan untuk memperkirakan kelengkungan (*curvature*) dari respon. Tempuhan rancangan percobaan orde dua merupakan pengembangan model orde satu dengan penambahan tempuhan kuadratik dari masing-masing variabel dan interaksi antar variabel. Data konversi gliserol diolah menggunakan *Design Expert 7.0* sehingga diperoleh persamaan orde dua seperti berikut.

$$y = 54,13 + 3,86 X_1 + 7,17 X_2 + 8,44 X_3 + 0,74 X_1^2 + 1,68 X_2^2 + 1,88 X_3^2 - 3,98 X_1X_2 + 2,32 X_1X_3 + 3,15 X_2X_3$$

Di mana, y = Konversi gliserol (%)
 X_1 = Konsentrasi katalis (%)
 X_2 = Rasio mol reaktan (mol/mol)
 X_3 = Waktu esterifikasi (jam)

4. Kesimpulan

Gliserol sebagai hasil samping pembuatan biodiesel dapat diolah menjadi *triacetin* melalui reaksi esterifikasi antara gliserol dengan asam asetat. Konsentrasi katalis, rasio mol reaktan, dan waktu esterifikasi mempengaruhi nilai konversi gliserol. Peningkatan konsentrasi katalis, rasio mol reaktan, dan waktu esterifikasi meningkatkan nilai konversi yang dihasilkan. Konversi gliserol diperoleh sebesar 40,79% konsentrasi katalis 2%, rasio mol gliserol : asam asetat 1:7 dan waktu esterifikasi 0,32

jam. Sementara konversi gliserol tertinggi diperoleh sebesar 78,91% pada konsentrasi katalis 3%, rasio mol gliserol : asam asetat 1:9 dan waktu esterifikasi 3 jam.

Daftar Pustaka

- Aziz, I., Nurbaya, S., dan Luthfiana, F., 2008, *Pemurnian Gliserol dari Hasil Samping Pembuatan Biodiesel Menggunakan Bahan Baku Minyak Goreng Bekas*, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta.
- Blueprint Pengelolaan Energi Nasional, 2010, *Proyeksi Target Produksi Biodiesel Sampai Tahun 2025*, Jakarta.
- Ho, W.W.S., Ng, H.K., Gan, S., dan Tan, S.H., 2014, *Evaluation of Palm Oil Mill Fly Ash Supported Calcium Oxide as A Heterogenous Base Catalyst in Biodiesel Synthesis from Crude Palm Oil*, Energy Conversion and Management.
- Khairiati, N., Helwani, Z., dan Khairat., 2016, *Pemanfaatan Gliserol Produk Samping Biodiesel Menjadi Triacetin Melalui Proses Esterifikasi Menggunakan Katalis Fly Ash*, JOM FTEKNIK, Volume 3 No. 1.
- Khatri, C., dan Rani, A., 2008, *Synthesis of a nano-crystalline solid acid catalyst from fly ash and its catalytic performance*, Fuel 87: 2886-2892.
- Khayoon, M.S., dan Hameed B.H. 2011. *Acetylation of Glycerol to Biofuel additives Over Sulfatehad Activated Carbon Catalys*. Bioresource Technology. 102: 9229-9235.
- Montgomery, D. C., 1991, *Design and Analysis of Experiments*, John Willey & Sons, Singapore.
- Nuryoto, Sulisty, H., Rahayu S.S., dan Sutijan., 2010, *Uji Performa Katalisator Resin Penukar Ion Untuk Pengolahan Hasil Samping Pembuatan Biodiesel Menjadi Triacetin*, Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2010.
- Prakoso, T., Sirait, H., dan Bintaroe, 2007, *Pemurnian Hasil Samping Produksi Biodiesel*, Prosiding Konferensi Nasional Pemanfaatan Hasil Samping Industri Biodiesel dan Industri Etanol serta Peluang Pengembangan Industri Integratedny, Jakarta, hal. 267 - 275.
- Prasetyo, A.E., Widhi, A., dan Widayat, 2012, *Potensi Gliserol Dalam Pembuatan Turunan Gliserol Melalui Proses Esterifikasi*, Jurnal Ilmu Lingkungan, Vol 10, 1, hal. 26-31.
- Widayat, Hantoro, S., Abdullah., dan Ika, W.K.H, 2013, *Proses Produksi Triasetat dari Gliserol dengan Katalis Asam Sulfat*, Jurnal Teknik Kimia Indonesia, 10 (4).
- Zahrina, I., Yelmida, F. Akbar., 2010, *Sintesis ZSM-5 dari Fly Ash Sawit Sebagai Sumber Silika Dengan Variasi Nisbah Molar Si/Al dan Temperatur Sintesis*, National Conference on Chemical Engineering Science and Applications (ChESA), Banda Aceh.