

Esterifikasi Gliserol Dari Produk Samping Biodiesel Menjadi Triasetin Menggunakan Katalis Zeolit Alam

Nirmala Sari ¹, Zuchra Helwani ², dan Hari Rionaldo³

Laboratorium Teknologi Oleokimia

Program Studi Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik Universitas Riau

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

*Email : nirmalasari4@yahoo.com

ABSTRACT

Glycerol is a by-product of biodiesel production from transesterification reaction generated 10% volume product. The increase of biodiesel production is followed by the increase of the glycerol as by product. Glycerol when esterified with acetic acid formed Triacetin. Triacetin has many uses for food, non-food and additives in biofuel feedstock that is renewable and environmentally friendly. In this study will be make Triacetin from reaction esterification of crude glycerol purified with acetic acid glacial and using natural zeolite catalyst has been activated. Making triacetin performed with a three-neck flask equipped with a condenser, heating mantle, thermometer and magnetic stirred at 100 ° C, ≤ 100 mesh size catalyst and reaction time for 4 hours. Process of qualitative analysis using FT-IR instrument has detected the existence of Triacetin product. The variables are varied ratio reactant of glycerol and acetic acid, and the concentration catalyst. The highest conversion obtained for 90.02% in reactan ratio mol glycerol and acetic acid 1: 7, catalyst concentration of 3% to weight of acetic acid. Comparison of reagents give real effect to the conversion of glycerol into Triacetin, while the catalyst concentration does not give a significant effect on glycerol conversion be Triacetin.

Keywords: acetic acid, esterification, glycerol, Triacetin

1. Pendahuluan

Gliserol merupakan produk samping dari proses pembuatan biodiesel secara transesterifikasi yang dihasilkan lebih kurang 10% dari total volume produk biodiesel [Khayoon dkk, 2011]. Gliserol dapat diolah secara esterifikasi menghasilkan produk-produk seperti gliserol triheptanoat, gliserol monostearat, lesitin, tri tetra butil gliserol, mono oleat gliserida, tri acetil gliserol, gliserol tri benzoat, dan

gliserol ester maleat resin. Proses esterifikasi banyak dipilih karena dapat menghasilkan produk turunan yang lebih bernilai ekonomi dan penggunaannya yang banyak dalam kehidupan sehari-hari. Selain itu produk dari konversi gliserol ini bersifat ramah lingkungan dan terbaharukan karena bukan berasal dari turunan produk petroleum.

Tri Acetyl Glycerol (Triasetin) adalah salah satu produk turunan gliserol

yang dapat dijadikan aditif dalam biofuel untuk mengurangi biaya pengadaan zat aditif, menaikkan kualitas biofuel, dan menaikkan nilai ekonomi dari gliserol itu sendiri [Liao dkk, 2009]. Selain itu Triasetin sebagai zat aditif dalam biofuel merupakan bahan baku yang terbaharukan dan ramah lingkungan.

Pada penelitian ini akan dilakukan proses esterifikasi gliserol menggunakan katalis zeolit alam yang ketersediaannya melimpah di Indonesia sehingga menghemat biaya pengadaan katalis untuk mendapatkan konversi gliserol menjadi Triasetin, dan juga untuk menaikkan nilai ekonomi dari *crude* gliserol tersebut.

1.1 Triasetin

Triasetin dapat diproduksi dari reaksi gliserol dan asam asetat menggunakan katalisator yang bersifat asam. Katalis yang digunakan dapat berbentuk homogen maupun heterogen. Secara teoritik setiap 1 mol gliserol dibutuhkan 3 mol asam asetat. Reaksi diikuti pelepasan air sebagaimana reaksi yang terjadi dalam produksi Triasetin [Nuryoto dkk, 2010].

Triasetin dapat dipergunakan sebagai bioaditif untuk menaikkan angka oktan pada bahan bakar minyak. Triasetin dapat menggantikan *octane booster* seperti *tetraethyl lead* (TEL), *methyl tertiary butyl ether* (MTBE) dan *ethyl tertiary butyl ether* (ETBE) yang ketiganya memiliki beberapa kelemahan karena melepaskan timbal (Pb) ke udara yang dapat mengganggu kesehatan dan polusi udara [Mufrodi dkk, 2010]. Triasetin juga digunakan untuk pemadatan serat selulosa asetil dalam pembuatan filter

rokok dan plastik. Pembuatan filter rokok harus memperhatikan kadar air yang dijaga konstan untuk mencapai pembekuan konstan. Selain itu Triasetin juga digunakan sebagai penguat rasa dalam industri makanan dan sebagai *plasticizer* untuk permen karet [Nuryoto dkk, 2010].

1.2 Zeolit Alam

Katalis heterogen yang bersifat asam banyak dikembangkan untuk mengatasi permasalahan yang diakibatkan katalis homogen. Penggunaan katalis homogen asam pada reaksi esterifikasi menyebabkan kontaminasi sulfur pada produk akhir dari Triasetin. Katalis ini juga membutuhkan netralisasi dengan alkali.

Zeolit didefinisikan sebagai kristal alumina silika berstruktur tiga dimensi, yang terbentuk dari tetrahedral alumina dan silika dengan rongga-rongga di dalam yang berisi ion-ion logam. Zeolit alam pada umumnya memiliki aktivitas katalitik yang rendah, stabilitas termal yang tidak terlalu tinggi, dan ukuran porinya tidak seragam. Oleh karena itu perlu diaktifasi terlebih dahulu sebelum digunakan sebagai katalis [Handoko 2002].

1.3 Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi adalah reaksi ionik antara asam karboksilat dan alkohol dimana terjadi reaksi adisi dan penataan ulang eliminasi yang menghasilkan ester. Ester merupakan sebuah hidrokarbon yang diturunkan dari asam karboksilat. Usaha-usaha untuk mempercepat reaksi esterifikasi gliserol yang memperbesar konversi menjadi Triasetin dapat ditinjau berdasarkan atas

faktor yang berpengaruh terhadap reaksi yaitu temperatur, katalisator, pengadukan dan perbandingan zat pereaksi.

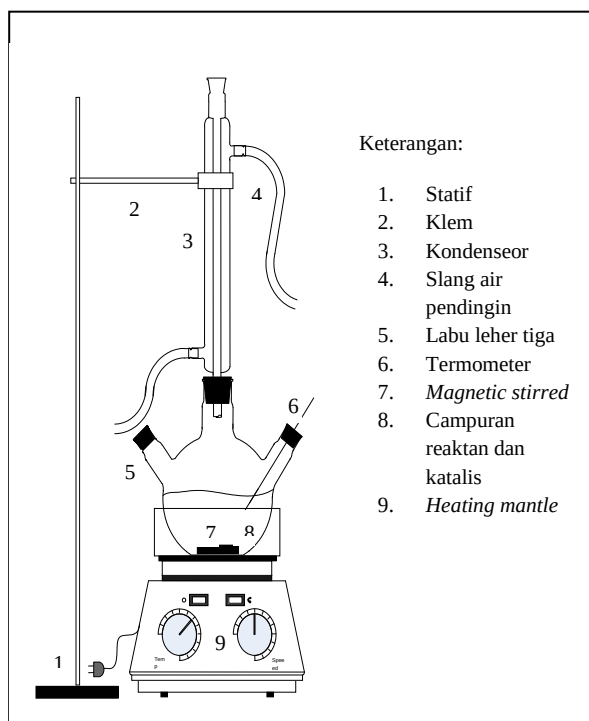
II. Metode Penelitian

2.1 Bahan yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan adalah *crude* gliserol dari pabrik Biodiesel PT. Wilmar Group Dumai, asam asetat pa merck, dan zeolit alam Yogyakarta. Sebelum digunakan, *crude* gliserol terlebih dahulu dimurnikan, dan zeolit alam diaktifasi lebih dahulu untuk mendapatkan zeolit alam yang bersifat asam.

2.2 Alat yang Digunakan

Adapun alat yang digunakan dalam proses esterifikasi pembuatan Triasetin ini ditampilkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Rangkaian Alat Penelitian

2.3 Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari variabel tetap dan variabel tidak tetap. Variabel tetap berupa ukuran butir katalisator zeolit alam (≤ 100 mesh), suhu operasi 100°C dan waktu reaksi 4 jam. Variabel tidak tetap berupa konsentrasi katalis (1%, 3% dan 5% dari berat asam asetat) dan perbandingan pereaksi gliserol dan asam asetat (1:3, 1:5, 1:7).

2.4 Proses Pembuatan Triasetin

2.4.1 Proses Aktivasi Zeolit Alam

Aktivasi katalis zeolit alam yang digunakan menggabungkan antara metode kimia dan fisika [Yuliusman, 2010]. Metode kimia berupa perendaman zeolit alam menggunakan HF 5% selama 2 jam kemudian direfluk menggunakan HCl pada suhu 60°C selama 30 menit untuk meningkatkan sifat asam dari katalis. Metode fisika berupa kalsinasi pada zeolit alam yang bertujuan untuk meningkatkan rasio Si/Al, memperbesar luas permukaan dan ukuran pori. Proses kalsinasi untuk aktivasi zeolit alam dilaksanakan didalam *furnace* pada suhu 500°C selama 3 jam. Tahap awal dilakukan pengecilan ukuran zeolit alam ≤ 100 mesh, tahap selanjutnya yaitu kalsinasi dan uji sifat keasaman katalis.

2.4.2 Proses Pemurnian Gliserol

Proses pemurnian ini dilakukan untuk menghilangkan air, metanol dan sisa asam dalam proses pembuatan biodiesel tersebut. Adapun pelarut yang digunakan adalah aquades. Sampel (*crude* gliserol) 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 di set kondisinya pada tekanan vakum dan suhu 60 °C. Untuk meningkatkan kemurnian gliserol, produk bawah *rotary evaporator* didistilasi selama 4 jam kemudian dianalisa kemurniaan gliserol (menurut metode FBI A02-03).

2.4.3 Proses Esterifikasi

Proses esterifikasi bertujuan untuk mengkonversi gliserol menjadi Triasetin menggunakan asam asetat. Proses yang dilakukan pada suhu 100°C dengan memvariasikan konsentrasi katalis dan perbandingan pereaksi. Gliserol dengan volume tertentu dimasukkan ke dalam reaktor, kemudian dipanaskan sampai mendekati suhu 100°C. Asam asetat dengan

volume 65, 109 dan 152 ml berdasarkan perbandingan gliserol dan asam asetat dipanaskan mendekati suhu 100°C dalam gelas piala, kemudian dimasukan ke dalam labu leher tiga, dan reaktan dipanaskan sampai suhu 100°C, sambil pengaduk dijalankan. Selanjutnya katalisator dimasukkan dan waktu dicatat sebagai waktu awal reaksi. Reaksi dihentikan setelah waktu reaksi 4 jam. Percobaan diulangi dengan mempelajari pengaruh konsentrasi katalis.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pemurnian Gliserol

Gliserol yang telah dimurnikan dan *crude* gliserol dilakukan analisa meliputi densitas, viskositas, kadar gliserol, kadar metanol, kadar air dan kadar impuritis. Tujuan analisa ini dilakukan untuk mengetahui sifat fisik dari *crude* gliserol PT. Wilmar Group yang akan dibandingkan dengan sifat fisik gliserol yang sudah dimurnikan. Sifat fisik *crude* gliserol, gliserol yang telah dimurnikan, dan gliserol murni dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Perbandingan Sifat Fisik *Crude* Gliserol PT. Wilmar Group dengan Gliserol Murni

Sifat Fisik	<i>Crude</i> Gliserol PT. Wilmar Group	Gliserol setelah Pemurnian	Gliserol Murni (referensi Merck)
Densitas (g/ml)	1,1414	1,2410	1,2620
Viskositas (cP)	86,394	325,35	350
Kadar gliserol (%)	85	98	99,5
Kadar air (%)	10	2	0,5
Kadar metanol (%)	1	-	-
Kadar impuritis (%)	4	-	-
Warna	Kuning Kecoklatan	Bening	Bening

Data sifat fisik pada Tabel 3.1 menunjukkan nilai densitas *crude* gliserol sebesar 1,1414 g/ml lebih rendah dari nilai densitas gliserol setelah dimurnikan sebesar 1,2410 g/ml. Jika dibandingkan densitas gliserol yang sudah dimurnikan dan gliserol murni hampir sama. Hal ini disebabkan adanya senyawa lain yang terdapat dalam *crude* gliserol seperti air, sisa metanol dan *ash*. Senyawa lain yang terdapat dalam *crude* gliserol tersebut memiliki densitas yang lebih rendah daripada gliserol murni yang menyebabkan turunnya densitas *crude* gliserol.

3.2 Aktivasi Katalis

Nilai keasaman zeolit alam sebelum diaktivasi sebesar 0,449 mmol/gram. Aktivasi zeolit alam menggunakan metoda kimia dan fisika memiliki nilai keasaman sebesar 0,68 mmol/gram. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh aktivasi akan meningkatkan keasaman dari zeolit alam. Semakin besar keasaman dari suatu katalis maka akan meningkatkan situs aktif dari

katalis tersebut sehingga permukaan katalis lebih efektif dalam menyerap reaktan.

3.3 Konversi Gliserol Menjadi Triasetin

Konversi yang dihasilkan dalam proses esterifikasi pembuatan Triasetin menggunakan katalis zeolit alam adalah berkisar antara 58-91% sedangkan konversi yang dihasilkan pada proses esterifikasi gliserol menggunakan katalis padat sintesis indion 225Na adalah berkisar antara 25-42% [Nuryoto,2010]. Hasil ini membuktikan bahwa zeolit alam dapat mengkonversi gliserol menjadi Triasetin lebih baik.

Konversi terendah yaitu 58,49% diperoleh pada perbandingan pereaksi gliserol dan asam asetat 1:3 konsentrasi katalis 5% dan konversi terbesar diperoleh pada perbandingan pereaksi gliserol dan asam asetat 1:7 konsentrasi katalis 3% sebesar 90,2% sedangkan tanpa katalis diperoleh konversi sebesar 36,54%. Perbandingan hasil penelitian dapat dilihat pada Tabel 3.2 berikut.

Tabel 3.2 Hasil Penelitian Pembuatan Triasetin

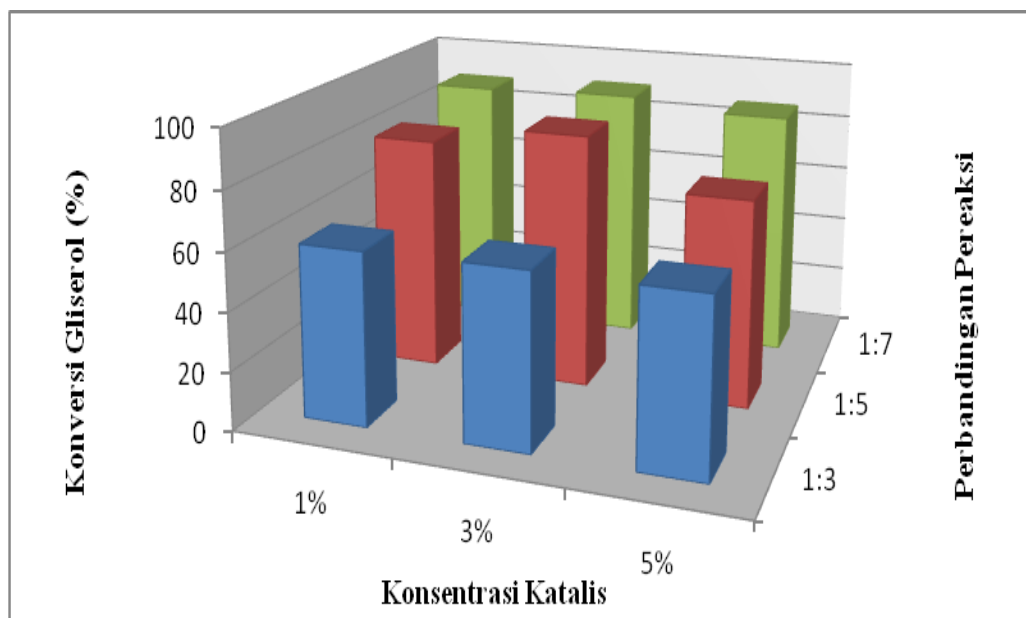
Katalis	Konversi (%)	Referensi
Zeolit Alam	90	Nirmala, 2014
Asam sulfat	67,63	Widayat dkk,2013
Indion 225Na	42,3	Nuryoto dkk,2010
Sulfat Karbon Aktif (AC-SA5)	91	Khayoon dkk,2011
Amberlyst-35	99	Liao dkk, 2009

Hasil-hasil penelitian menunjukkan bahwa perolehan konversi gliserol menjadi Triasetin menggunakan katalis zeolit alam (40-90%) sebanding dengan perolehan Triasetin menggunakan katalis sintesis (40-100%) dengan menggunakan rasio

perbandingan gliserol dan asam asetat yang sama. Sedangkan ditinjau dari konsentrasi katalis yang digunakan sama dengan yang menggunakan katalis indion 225Na tetapi lebih besar dari pada Amberlyst 35 dan AC-SA5.

Hubungan antara perbandingan pereaksi gliserol dan asam asetat dengan konversi yaitu semakin besar perbandingan pereaksi gliserol dan asam asetat konversi semakin besar. Semakin besar konsentrasi katalis akan meningkatkan konversi gliserol menjadi Triasetin akan tetapi pada

konentrasi 5% konversi menurun. Hubungan konversi terhadap perbandingan pereaksi dan konversi katalis dapat dilihat pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Hubungan konsentrasi katalis terhadap konversi gliserol pada variasi perbandingan pereaksi suhu 100°C waktu reaksi 4 jam

Uji hipotesis dengan hipotesis awal bahwa perbandingan pereaksi tidak mempengaruhi konversi menggunakan tingkat signifikan 95% dan toleransi 5% diperoleh $F_{hitung} = 57,34 > F(5\%, 2, 4) = 6,94$. Keputusan yang diambil untuk menolak hipotesis awal yang berarti ada pengaruh perbandingan pereaksi gliserol dan asam asetat dalam konversi. Apabila menggunakan p-value dari tabel yang nilainya sebesar 0,001 maka disimpulkan menolak hipotesis awal bahwa tidak ada pengaruh perbandingan pereaksi gliserol dan asam asetat karena p-value kurang dari α

level toleransi sebesar 5%. Perbandingan pereaksi gliserol dan asam asetat memberikan pengaruh yang nyata terhadap konversi yang dihasilkan.

Uji hipotesis dengan hipotesis awal bahwa konsentrasi katalis tidak mempengaruhi konversi menggunakan tingkat signifikan 95% dan toleransi 5% diperoleh $F_{hitung} = 2,35 < F(5\%, 2, 4) = 6,94$ sehingga dapat diambil keputusan untuk menerima hipotesis awal H_0 yang berarti tidak ada pengaruh konsentrasi katalis. Apabila menggunakan p-value dari tabel yang nilainya sebesar 0,211 maka

disimpulkan menolak hipotesis awal bahwa tidak ada pengaruh konsentrasi katalis karena p-value lebih besar dari α level toleransi sebesar 5%. Pada penelitian ini pengaruh konsentrasi katalis tidak memberikan pengaruh yang nyata terhadap konversi gliserol menjadi Triasetin.

IV. Kesimpulan

Proses pembuatan Triasetin berbahan baku gliserol secara esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam diperoleh konversi gliserol tertinggi sebesar 90,02% pada perbandingan gliserol asam asetat 1:7 dan konsentrasi katalis zeolit alam 3%. Perbandingan pereaksi gliserol asam asetat mempunyai pengaruh yang signifikan terhadap konversi jika dibandingkan dengan konsentrasi katalis. Semakin besar perbandingan pereaksi gliserol asam asetat semakin besar konversi yang diperoleh.

DAFTAR PUSTAKA

Khayoon, M.S., & Hameed B.H., 2011, *Acetylation of Glycerol to Biofuel additives Over Sulfated Activated Carbon Catalys*. Elsevier Bioresource Technology Journal 102:9225-9235.

Liao X., Zhu Y., Wang S. G., & Li Y., 2009, *Producing Triacetyl glycerol with Glycerol by Two Steps: Esterification and Acetylation*. J. Fuel Process Tech, 90:988-993.

Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan., & Budiman, A., 2010, *Effects of Temperature and Catalyst upon Triacetin Production from Glycerol*

(by-Product Biodiesel Production) as Octane Booster. Proceedings of International Conference on Advances in Renewable Energy Technologies, Putrajaya, Malaysia.

Nuryoto, Sulistyono, H., Rahayu S.S., & Sutijan., 2010, *Uji Performa Katalisator Resin Penukar Ion Untuk Pengolahan Hasil Samping Pembuatan Biodiesel Menjadi Triacetin*. Seminar Rekayasa Kimia Dan Proses 2010.

Padigapati, R.S., Putla, Sudarsanam., Gangadhara, Raju., & Benjaram, M.Reddy., 2010, *Synthesis of Bioadditives: Acetylation of Glycerol Over Zirconia-Based Solid Acid Catalysts*. Journal of Catalysis Communication 11: 1224 – 1228.

Widayat, Hantoro, S., Abdullah., & Ika, W.K.H., 2013, *Proses Produksi Triasetat dari Gliserol dengan Katalis Asam Sulfat*. Jurnal Teknik Kimia Indonesia 10(4).

Yuliusman., Widodo WP., Yulianto, S.N., & Yuda, P., 2010, *Preparasi Zeolit Alam Lampung dengan Larutan HF, HCl dan Kalsinasi untuk Adsorpsi Gas CO*. Seminar Rekayasa dan Proses 2010, ISSN: 1411-4216.