

PENGGUNAAN ZEOLIT ALAM TERAKTIVASI SEBAGAI KATALIS PADA PROSES ESTERIFIKASI GLISEROL DARI PRODUK SAMPING BIODIESEL MENJADI TRIACETIN

Dwi Yuni Ernawati ¹⁾, Zuchra Helwani ²⁾, Silvia Reni Yenti ²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknik Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR. Soebrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
dyuniernawati@gmail.com

ABSTRACT

Glycerol is a byproduct of biodiesel production by transesterification process which generated approximately 10% of the total production of biodiesel. Increasing the amount of glycerol is not accompanied by glycerol treatment process itself. Hence the need for the processing of glycerol into other materials or products that are more economic value. One of them with the process into triacetin. Triacetin can be produced from the reaction of glycerol and acetic acid using an acidic catalyst. Triacetin usefulness pretty much both for food and non-food. The objective of this study was to study the effect of ratio of reactant and concentration of catalyst on glycerol conversion on triacetin. This research was conducted with the reactants ratio 1: 3; 1: 5 and 1: 7, catalyst concentration of 2%, 4%, and 6% of the weight of acetic acid, reaction temperature of 100 °C and reaction time of 4 hours. From the analysis of the results showed that the increase in ratio of esterification of the reactants and catalyst concentration affect the conversion of glycerol into triacetin. The optimal reaction conditions on the reactant ratio of 1: 7 and the concentration of catalyst 4% of the weight of acetic acid with 82.89% conversion rate.

Kata kunci: asam asetat, gliserol, optimum, reaktan, 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]. Peningkatan pembuatan biodiesel menghasilkan produk samping berupa gliserol. Produk biodiesel Indonesia mencapai 720 juta liter pada tahun 2010 dengan jumlah *crude* gliserol sekitar 72 juta liter, dan diprediksi akan terus mengalami peningkatan [Blueprint Pengelolaan Energi Nasional, 2010]. Peningkatan jumlah *crude* gliserol tidak diiringi dengan diversifikasi dari produk gliserol. Untuk ini perlu adanya

pengolahan *crude* gliserol menjadi bahan lain atau menjadi produk yang lebih bernilai ekonomi.

Tri Acetyl Glycerol (Triacetin) adalah salah satu produk turunan gliserol yang dapat digunakan sebagai aditif pada makanan seperti bahan aroma pada permen (gula-gula), minuman olahan susu, minuman berperisa dan permen karet. Selain itu dapat digunakan sebagai pelarut pada parfum, tinta cetak, pelarut pada aroma, plastisizer untuk resin selulosa, polimer dan ko-polimer, bahkan dapat digunakan sebagai zat aditif bahan bakar untuk mengurangi *knocking* pada mesin mobil [Nuryoto dkk, 2010]. Triacetin dapat dijadikan

aditif dalam biofuel yang dapat 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 terbarukan dan ramah lingkungan.

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

Pembuatan triacetin dengan mereaksikan gliserol dan asam asetat telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya. Liao dkk [2009] mereaksikan gliserol dan asam asetat dengan katalis zeolit HY dan amberlyst 35. Proses produksi dilakukan pada perbandingan mol 1:9 selama 4 jam pada suhu 105 °C dengan katalis amberlyst-35 sebesar 0,5 gram diperoleh konversi sebesar 100% dengan selektivitas 25%. Penggunaan katalis amberlyst memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan katalis zeolit HY. Nuryoto dkk [2010] telah melakukan esterifikasi gliserol dan asam asetat dengan katalisator indion 225Na pada suhu 343 K dan kecepatan pengadukan 1000 rpm. Konversi tertinggi diperoleh pada perbandingan pereaksi 7 gmol asam asetat/gmol gliserol dan konsentrasi katalisator 3% berat asam asetat yaitu sebesar 40,7%. Widayat dkk [2013] melakukan esterifikasi gliserol dan asam asetat dengan katalis asam sulfat pada kecepatan pengadukan 100 rpm dan berat katalis 5%. Konversi tertinggi diperoleh pada suhu 120 °C dan perbandingan pereaksi gliserol dan asam asetat 1:7 dengan konversi sebesar 67,63%.

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya, katalis padat lebih baik digunakan pada proses pembentukan Triacetin karena proses pemisahan antara katalis dan produk tidak rumit. Namun katalis padat yang digunakan dalam penelitian tersebut merupakan katalis sintesis yang harganya relatif lebih mahal. Pada penelitian ini dilakukan proses esterifikasi gliserol menggunakan katalis zeolit alam yang ketersediaannya melimpah di Indonesia sehingga dapat menghemat biaya pembelian katalis untuk mendapatkan konversi gliserol menjadi Triacetin.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh konsentrasi katalis dari 2%, 4%, dan 6% dari berat asam asetat dan perbandingan reaktan antara gliserol dan asam asetat terhadap konversi gliserol menjadi triacetin. Hasil penelitian ini diharapkan dapat diketahui konsentrasi katalis yang terbaik dan perbandingan mol reaktan antara gliserol dan asam asetat yang terbaik menghasilkan konversi gliserol menjadi triacetin.

2. Metodologi Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *crude glyserol* dari pabrik Biodiesel PT.Wilmar Group Dumai, asam asetat pa marck, dan zeolit alam Bandung, asam florida 5%, asam klorida 6N, karbon aktif dan aquades.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah labu leher tiga berkapasitas 500 mL. Labu leher tiga dilengkapi dengan kondensor, termometer dan *magnetic stirrer*.

Variabel tetap dalam penelitian ini berupa ukuran butir katalisator zeolit alam (≥ 100 mesh), suhu operasi 100 °C dan waktu reaksi 4 jam. Variabel tidak tetap berupa konsentrasi katalis (2%, 4% dan 6% dari berat asam asetat) dan perbandingan pereaksi gliserol dan asam asetat (1:3, 1:5 dan 1:7).

2.1 Tahap Penelitian

2.1.1 Aktivasi Katalis Zeolit Alam

Zeolit alam sebanyak 150 gram dilakukan pengecilan ukuran sebesar ≥ 100 mesh. Selanjutnya perendaman zeolit alam menggunakan asam florida dengan konsentrasi 5% selama 2 jam kemudian dicuci dengan aquades sampai pH air cucuannya sama dengan pH aquades. Setelah itu direfluk menggunakan asam klorida dengan konsentrasi 6 N pada suhu 60°C selama 30 menit setelah itu dicuci dengan aquades sampai pH air larutan sama dengan pH aquades. Selanjutnya dikalsinasi untuk aktivasi zeolit alam menggunakan *furnace* pada suhu 500°C selama 3 jam. Setelah dilakukan aktivasi maka dilakukan pengujian keasaman dan XRD dari zeolit.

2.1.2 Pemurnian Gliserol

Crude glycerol sebanyak 500 gram ditambahkan aquades dengan perbandingan 2 : 3. Untuk menghilangkan warna pada *crude glycerol* 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*, yang sudah diset kondisinya pada tekanan vakum dan suhu 60°C . Untuk meningkatkan kemurnian gliserol, produk bawah *rotary evaporator* didistilasi selama 4 jam kemudian dianalisis sifat fisiknya

2.1.3 Proses Esterifikasi

Gliserol sebanyak 20 ml dimasukkan kedalam labu leher tiga dan dipanaskan sampai suhu 100°C . Asam asetat sebanyak 50,44 ml dipanaskan dalam erlenmeyer sampai suhu 100°C . Setelah mencapai suhu 100°C , Asam asetat dan katalis zeolit yang sudah diaktivasi dicampurkan dengan gliserol didalam labu leher tiga dan dicatat

sebagai waktu awal reaksi. Reaksi dihentikan setelah waktu reaksi 4 jam. Percobaan diulangi dengan perbandingan asam asetat 1:5 dan 1:7 dan perbandingan katalis 4% dan 6%.

2.2 Tahap Analisa

Analisa asam total (Ao) dilakukan dengan volumetri menggunakan asam klorida (menurut metode FBI AO3-03), sementara asam bebas dianalisis menggunakan KOH (menurut metode FBI AO1-03). Perhitungan konversi pereaksi berdasarkan hasil dari pengurangan antara asam total dikurangi asam bebas dibagi dengan asam total. Konversi gliserol diperoleh setelah menghitung asam asetat sisa.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Karakteristik Katalis Zeolit Alam

Hasil preparasi yang telah dilakukan terhadap zeolit alam memberikan hasil yang ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Keasaman Zeolit Sebelum dan Setelah Aktivasi

Jenis Zeolit	Keasamaan (mmol/gram)
Z1	0,449
Z2	0,72

Keterangan :

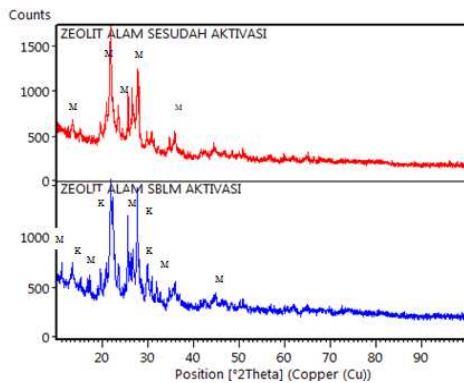
Z1 = Zeolit alam

Z2 = zeolit alam asam hasil preparasi

Keasamaan yang diperoleh pada analisis ini adalah keasaman total dari katalis yang dilakukan untuk mengetahui keasaman dari katalis yang telah dibuat dengan metode gravimetri yaitu mengukur banyaknya amoniak yang dapat diadsorpsi oleh zeolit. Keasaman total yang ditentukan yaitu situs asam Brownsted dan situs asam Lewis [Windarti dan Ahmad, 2004].

Dari Tabel 1 menunjukkan bahwa semakin besar keasamaan dari zeolit akan mengakibatkan luas permukaan zeolit tersebut lebih besar

[Anggara dkk, 2013]. Selain itu penentuan jenis mineral zeolit alam dilakukan dengan analisa XRD.



Gambar 1. Analisa Zeolit Alam Menggunakan XRD

Gambar 1. Menunjukkan bahwa zeolit alam sebelum aktivasi memperlihatkan adanya puncak-puncak mineral klinoptilolit (K) dan mordenit (M). Sementara itu zeolit yang sudah diaktivasi memiliki komponen utama berupa mordenit. Hilangnya klinoptilolit dari struktur zeolit disebabkan pada proses aktivasi menggunakan HCl 6N. Dimana sifat dari klinoptilolit ini tidak tahan terhadap larutan yang pH < 2. Sedangkan sifat dari mordenit adalah stabil terhadap panas dan larutan yang pH < 2 [Koningsveld, 1992]. Dimana dengan sifat dari mordenit ini katalis H-zeolit cocok untuk proses pembuatan Triacetin.

3.2 Pemurnian Crude Glycerol

Crude glycerol yang didapatkan dari PT.Wilmar Group Dumai masih mengandung sisa bahan hasil transesterifikasi dari proses pembuatan biodiesel. Komposisi dalam *crude glycerol* yaitu metanol, katalis basa, air, serta komposisi lainnya. Sehingga diperlukan proses pemurnian *crude glycerol* sebelum digunakan sebagai bahan baku pembuatan Triacetin. Sebelum *crude glycerol* dimurnikan dilakukan analisa terlebih dahulu terhadap densitas, viskositas, kadar air dan kadar gliserol. Tujuan dari analisa

ini dilakukan untuk mengetahui sifat fisik dari gliserol kotor yang dihasilkan dari produk biodiesel dan dibandingkan dengan sifat fisik gliserol yang telah dimurnikan.

Tabel 2. Perbandingan Sifat Fisik *Crude Glycerol* dengan Gliserol Setelah dimurnikan

Sifat Fisik	<i>Crude glycerol</i> PT.Wilmar Group	Gliserol setelah Pemurnian
Densitas (g/ml)	1,1414	1,2410
Viskositas (mPa.s)	360,0765	1300
Kadar gliserol (%)	85	98
Kadar air (%)	10	2
Kadar metanol (%)	1	-
Kadar impuritis (%)	4	-

Sifat fisik *crude glycerol* ditampilkan pada Tabel 2. Dari data tersebut, diperoleh bahwa densitas *crude glycerol* lebih rendah dari densitas gliserol yang telah dimurnikan. Dimana densitas gliserol setelah dimurnikan sebesar 1,2410 g/ml. Rendahnya densitas *crude glycerol* disebabkan adanya senyawa lain yang terdapat dalam *crude glycerol*, seperti sisa metanol, sisa katalis basa dan bahan-bahan organik yang tidak bereaksi. Sama halnya dengan densitas, viskositas *crude glycerol* lebih rendah dari viskositas gliserol murni.

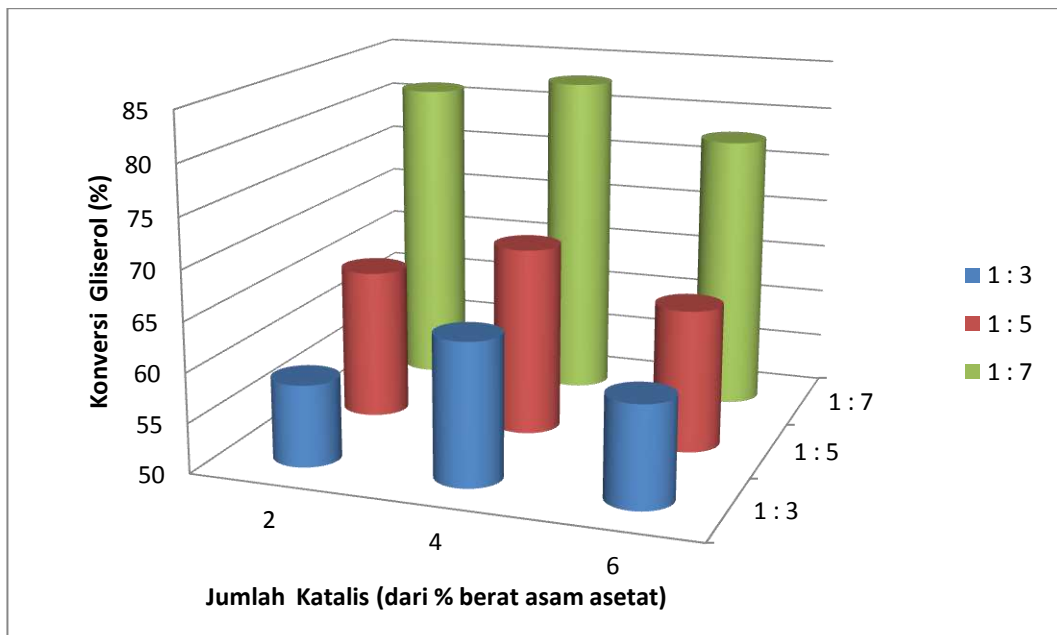
3.3 Proses Esteifikasi

3.3.1 Pengaruh Perbandingan Reaktan dan Konsentrasi Katalis terhadap Konversi Gliserol Menjadi Triacetin

Hasil esterifikasi gliserol dengan asam asetat yang dilakukan pada suhu reaksi 100 °C dengan variasi perbandingan mol pereaksi gliserol

dengan asam asetat 1:3; 1:5; dan 1:7, variasi konsentrasi katalis 2, 4, dan 6% berat asam asetat dan waktu reaksinya

selama 4 jam ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik Hubungan antara Konsentrasi Katalis terhadap Konversi Gliserol menjadi Triacetin pada Variasi Perbandingan Mol Pereaksi

Gambar 3 menunjukkan bahwa peningkatan perbandingan mol reaksi akan meningkatkan konversi gliserol. Hal ini disebabkan karena esterifikasi merupakan reaksi dapat bolak-balik, sehingga jika salah satu reaktan dibuat berlebih, maka reaksi akan bergeser ke arah kanan. Dengan reaksi bergeser ke arah kanan maka produk yang diperoleh juga semakin besar dan mengakibatkan konversi semakin besar pula (Levenspiel, 1999). Dari Gambar 3 dapat diketahui bahwa kondisi optimum dihasilkan pada perbandingan mol gliserol dan asam asetat 1:7 dengan perbandingan katalis 4% berat asam asetat didapatkan 82,89%.

Selain pengaruh dari perbandingan reaktan, konsentrasi katalis juga berpengaruh terhadap konversi gliserol menjadi triacetin. Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin besar perbandingan katalis yang digunakan maka konversi gliserol semakin besar.

Konversi terbesar didapatkan pada perbandingan gliserol dengan asam asetat 1:7 dan perbandingan katalis 4% sebesar 82,89%. Sedangkan pada penambahan katalis 6% konversi yang dihasilkan lebih kecil dibandingkan dengan penambahan katalis 4%. Penurunan ini terjadi adanya pergerakan antara reaktan yang ada didalam reaktor terdeposit diatas permukaan katalis dan menutupi situs aktif katalis secara fisik sehingga menyebabkan terjadinya penurunan aktivitas katalis.

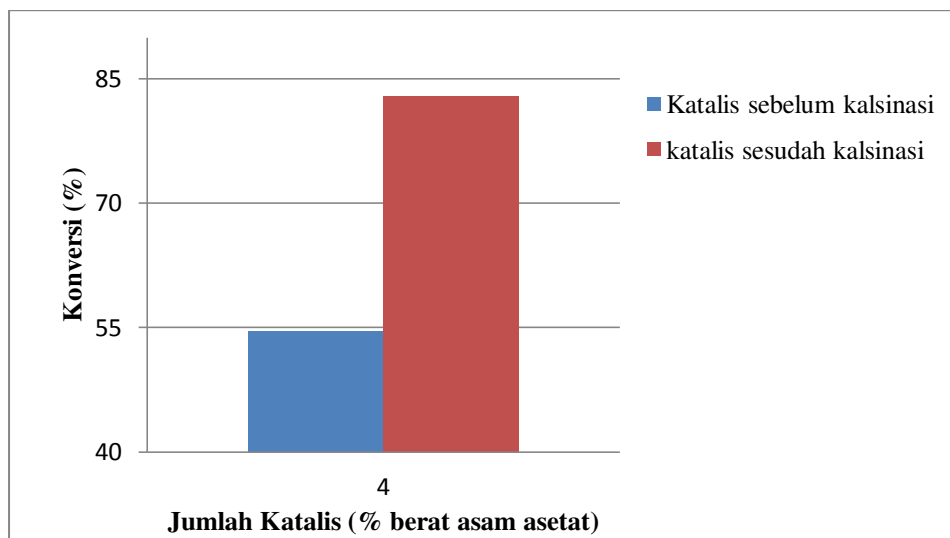
3.3.2 Pengaruh Proses Aktivasi Katalis terhadap Konversi Gliserol Menjadi Triacetin

Hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi tertinggi diperoleh pada kondisi perbandingan reaktan 1:7 jumlah katalis 4% menggunakan katalis yang sudah diaktivasi. Untuk melihat pengaruh proses kalsinasi katalis terhadap konversi gliserol maka

dilakukan proses esterifikasi pada perbandingan reaktan 1 :7 dan konsentrasi katalis 4% menggunakan zeolit yang belum diaktivasi yang ditampilkan pada Gambar 4.

Gambar 4. menunjukkan bahwa konversi Triacetin menggunakan zeolit yang teraktivasi lebih tinggi dibandingkan dengan zeolit yang tidak teraktivasi. Konversi gliserol dari zeolit yang belum dikalsinasi sebesar 54,48% sedangkan zeolit yang sudah dikalsinasi didapatkan konversi gliserol sebesar

82,89%. Hal ini membuktikan bahwa proses kalsinasi mampu menguapkan air kristal yang terperangkap didalam pori zeolit sehingga luas permukaan internal pori meningkat. Sementara itu, aktivasi zeolit alam dengan penambahan asam juga memberikan luas permukaan yang lebih besar daripada zeolit alam tanpa aktivasi maupun aktivasi dengan penambahan basa [Suryatono & Husaini, 1991].



Gambar 4. Grafik Hubungan Penggunaan Katalis Sebelum Kalsinasi dengan Sesudah Kalsinasi terhadap Konversi Gliserol menjadi Triacetin

3.3.3 Desain dan Analisis Model Konversi Gliserol menjadi Triacetin

Desain penelitian dilakukan untuk melihat variabel yang paling berpengaruh terhadap konversi gliserol menjadi Triacetin. Metode yang dipilih adalah metode Anova (Analysis of Variance). Pengaruh konsentrasi katalis dan perbandingan pereaksi dibuktikan dengan $F_{hitung} > F_{tabel}$. Kemudian dibandingkan hasil yang didapatkan dari perhitungan manual dengan penggunaan software menggunakan minitab. Anova yang digunakan adalah anova *two way*.

Hipotesis yang akan diuji :

1. Pengujian pengaruh (efek) utama :
 - a. H_0 : tidak ada pengaruh faktor baris
 H_1 : ada pengaruh faktor baris
 - b. H_0 : tidak ada pengaruh faktor kolom
 H_1 : ada pengaruh faktor kolom
2. Pengujian interaksi
 H_0 : tidak ada pengaruh interaksi
 H_1 : ada pengaruh interaksi

Hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Perhitungan Anova dengan Perhitungan Manual

Sumber Keragaman (SK)	Jumlah Kuadrat	Derajat Kebebasan (db)	Kuadrat Tengah (KT)	F hitung	F tabel
Nilai tengah Baris	1262,839	2	631,419	11388,28	4,26
Nilai tengah Kolom	76,977	2	38,489	694,182	4,26
Interaksi (BK)	16,761	4	4,190	75,573	3,63
Galat	0,499	9	0,055		
Total	1357,077	17			

Tabel 3. memperlihatkan bahwa nilai F_{hitung} lebih besar dibandingkan dengan nilai F_{tabel} . Hal ini berarti hipotesis H_0 dapat ditolak dan hipotesis H_1 diterima. Sehingga dapat disimpulkan bahwa kedua faktor berpengaruh terhadap konversi gliserol

menjadi Triacetin. Pengujian hipotesis juga dilakukan dengan menggunakan software matlab yang didapatkan hasil perhitungan pada Tabel 4.

Tabel 4 Hasil Perhitungan Anova dengan Perhitungan Minitab

Source	DF	SS	MS	F	P
Jumlah Katalis	2	76,98	38,489	694,18	0,000
Perbandingan Reaktan	2	1262,84	631,420	11388,28	0,000
Interaction	4	16,76	4,190	75,58	0,000
Error	9	0,50	0,055		
S = 0,2355 R-Sq = 99,96% R-Sq(adj) = 99,93%					

Dari Tabel 4. didapatkan hasil dari analisis variansi dua jalan sel sama diperoleh untuk katalis dengan $p = 0,000 < \alpha$ berarti H_0 ditolak, untuk perbandingan reaktan $p = 0,000 < \alpha$ berarti H_0 ditolak dan untuk interaksi antara katalis dan perbandingan reaktan $p = 0,000 < \alpha$ berarti H_0 ditolak. Sehingga dapat disimpulkan :

- Ada pengaruh jumlah katalis terhadap konversi gliserol menjadi Triacetin
- Ada pengaruh perbandingan reaktan terhadap konversi gliserol menjadi Triacetin
- Ada pengaruh interaksi antara jumlah katalis dengan perbandingan reaktan terhadap konversi gliserol menjadi Triacetin.

4. Kesimpulan dan Saran

4.1 Kesimpulan

- Gliserol dari hasil samping biodiesel dapat diolah menjadi Triacetin dengan proses esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam
- Pengaruh perbandingan reaksi pada proses pembuatan triacetin adalah semakin besar perbandingan pereaksi maka semakin besar konversi gliserol menjadi Triacetin.
- Pengaruh konsentrasi katalis pada proses pembuatan triacetin adalah semakin besar konsentrasi katalis maka semakin besar konversi gliserol menjadi Triacetin.
- Kondisi operasi optimum dicapai pada perbandingan pereaksi 1:7 dan

konsentrasi katalis 4% berat asam asetat sebesar 82,89%

4.2 Saran

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disarankan Untuk penelitian selanjutnya perlu dilakukan pengujian stabilitas katalis zeolit teraktivasi asam dengan menggunakan kembali (*reuse*) jenis katalis tersebut pada beberapa kali reaksi esterifikasi.

5. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pembimbing yang telah mengarahkan dan membimbing penulis selama ini. Terima kasih kepada kedua orang tua dan keluarga yang telah memberikan dukungan dan motivasi selama ini. Terima kasih kepada rekan-rekan Teknik Kimia Angkatan 2010 yang telah banyak membantu penulis dalam Skripsi ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Anggara, P.A., Wahyui, S., dan Prasetya, A. 2013. Optimalisasi Zeolit Alam Wonosari dengan Proses Aktivasi Secara Fisis dan Kimia. 2(1). *Indonesia Journal of Chemical Science*.
- Cetak biru (blueprint) Pengolahan Energi Nasional., 2010, Proyeksi Target Produksi Biodiesel sampai tahun 2025, Jakarta.
- Khayoon, M.S., dan Hameed, B.H. 2011. Acetylation of Glycerol to Biofuel Additives Over Sulfated Activated Carbon Catalysts. 9229-9235, 102(19), *Bioresource Technology*.
- Koningsveld, H. Van. 1992. *Structural Relationships and Building Units in The Family of 5-Ring Zeolit. Zeolites*. 12:114-120
- Levenspiel, O. 1972, "Chemical Reaction Engineering", Second Edition John Willey & Sons Inc, Canada.
- Liao, X., Zhu, Y., Wang, S.G., dan Li, Y. 2009. Producing Triacetyl glycerol with Glycerol by Two step: Esterification and Acylation. 988-993, 90(7-8), *Fuel Processing Technology*.
- Suyartono dan Husaini. 1991. Tinjauan terhadap Kegiatan Penelitian Karakteristik dan Pemanfaatan Zeolit Indonesia yang Dilakukan PPTM periode 1980-1991, Buletin PPTM vol. 13, No. 4, PPTM, Bandung.
- Widayat., S. Hantoro, Abdullah., dan W. K. Ika. 2013. Proses Produksi Triasetat dari Gliserol dengan Katalis Asam Sulfat. 4(11), *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*.
- Windarti, Tri dan Suseno. A. 2004. Preparasi Katalis Zeolit Alam Asam Sebagai Katalis dalam Proses Pirolisis Katalitik Polietilena. Artikel JKSA vol. VII No. 3 Desember 2004.