



Submitted : 06 September 2018

Revised : 15 September 2018

Accepted : 10 November 2018

UJI COBA ZEOLIT ALAM BAYAH SEBAGAI KATALISATOR PADA REAKSI ESTERIFIKASI ANTARA GLISEROL DAN ASAM ASETAT

Nuryoto^{1*}, Rudi Hartono¹, Isti Uswatun Hasanah¹, Andi M. T¹

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Jl. Raya Jendral Sudirman Km 3 Cilegon, Banten, Indonesia

*Email: nuryoto@untirta.ac.id

Abstrak

Gliserol sebagai produk samping biodiesel merupakan bahan baku yang mempunyai potensi untuk dikembangkan lebih lanjut. Mengkontakan asam asetat dengan gliserol akan menghasilkan produk baru berupa triasetin, yang akan mampu meningkatkan nilai guna dari gliserol itu sendiri. Observasi terhadap penggunaan zeolit alam berbasis sumber daya alam lokal sebagai katalisator dapat menjadi titik tolak pencarian katalisator yang murah. Hasil pengamatan terhadap zeolit alam Bayah- Banten yang dilakukan pada rentang konsentrasi pengasaman 1-2 N asam sulfat, waktu pengasaman 1-2 jam, konsentrasi katalisator 3-5 % massa gliserol, dan perbandingan pereaksi 5:1-7:1 mol asam asetat/mol gliserol, pada pengadukan 600 rpm menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi pengasaman dan waktu pengasaman berdampak baik pada perolehan konversi reaktan berupa asam asetat, tetapi peningkatan konsentrasi katalisator dan perbandingan pereaksi justru berdampak sebaliknya. Kondisi operasi reaksi terbaik dicapai pada konsentrasi pengasaman 2 N asam sulfat, waktu pengasaman 2 jam, konsentrasi atalisator 3 % massa gliserol, dan perbandingan pereaksi 5:1 mol asam asetat/mol gliserol dengan konversi asam asetat sebesar 52,04%.

Kata kunci: gliserol, triasetin, reaksi, biodiesel

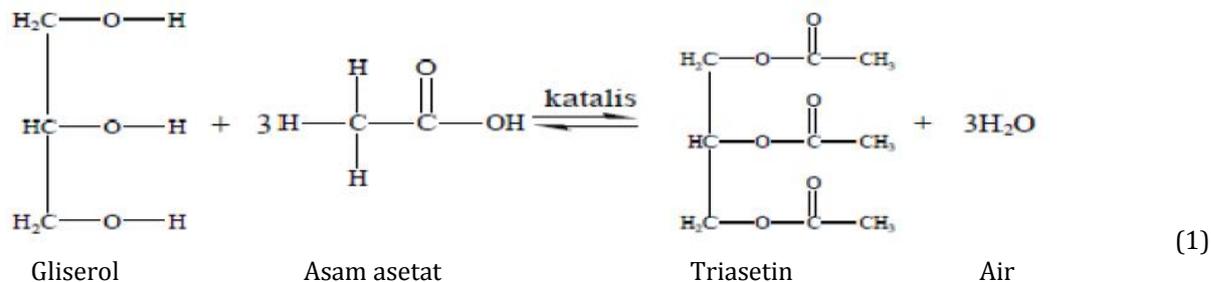
Abstract

Glycerol as a by-product of biodiesel is a raw material that has the potential to be further developed, and renewable. Contacting acetic acid with glycerol will produce a new product i.e. triacetin, which will increasing the useful value of the glycerol itself. Observation natural zeolite to use based on local natural resources as a catalyst can be the starting point of a cheap catalyst search. The results of observation of Bayah natural zeolite by the acidity concentration range of 1-2 N sulfuric acid, 1-2 hour acidification time, the catalyst concentration of 3-5% mass of glycerol, and the reactant ratio of 5: 1-7: 1 moles of acetic acid / mol glycerol, at stirring of 600 rpm showed that the acidity concentration and acidification time increased will be the good impact to acetic acid conversion, but the increase of catalyst concentration and reactant ratio had the opposite effect. The best reaction operation conditions were achieved at the acidity concentration of 2 N sulfuric acid, 2 hours of acidification time, the catalyst concentration of 3% wt of glycerol, and the reactant ratio of 5: 1 moles of acetic acid / mol glycerol by the conversion of acetic acid of 52.04%.

Key words: Glycerol, triacetin, reaction, biodiesel

1. PENDAHULUAN

Gliserol adalah jenis polialkohol dengan rumus kimia $C_3H_5(OH)_3$, sehingga gliserol dapat dengan mudah diolah menjadi pelbagai produk kimia turunannya, yang mempunyai nilai ekonomis yang tinggi yaitu diantaranya triasetin, solketal, glisidol dan gliserol karbonat. Pada penelitian ini dicoba mereaksikan gliserol dengan asam asetat yang akan dihasilkan produk berupa triasetin.



Triasetin mempunyai manfaat sebagai aditif bahan bakar (Rao dan Rao, 2011). Prinsip dasar persamaan reaksi esterifikasi gliserol dan asam asetat sebagai berikut:

Penelitian mengenai triasetin sebenarnya telah cukup banyak dilakukan oleh peneliti sebelumnya diantaranya Nuryoto dkk. (2010) yang melakukannya menggunakan katalisator padat indion 225 Na dengan konversi gliserol sebesar 90%, yang dicapai pada suhu reaksi 100°C , perbandingan reaktan 7:1 mol asam asetat/mol gliserol, dan konsentrasi katalisator 3% berat gliserol. Mufrodi dkk. (2012) dengan menggunakan katalisator cair berupa H_2SO_4 juga mampu mengkonversi gliserol sebesar 90% yang dicapai pada dengan konsentrasi katalisator 3,0 % mol gliserol, perbandingan pereaksi 3 mol asam asetat/mol gliserol, suhu 120°C , dan waktu 90 menit. Penelitian lain yang berkaitan triasetin adalah pengujian triasetin sebagai aditif bahan bakar disel yang dilakukan oleh Casas dkk (2010) dengan menambahkan sampai 20% berat triasetin ke dalam biodiesel, dan setelah dilakukan karakterisasi, biodiesel memenuhi *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D6751. Pada penelitian ini mencoba menggunakan katalisator zeolit alam yang berasal dari Bayah-Banten guna mempercepat reaksi kimia yang terjadi. Hal ini didasarkan hasil penelitian Nuryoto dkk. (2017) yang menggunakan zeolit alam Bayah pada sintesis solketal, dan ternyata konversi gliserol yang dihasilkan cukup besar yaitu mencapai 60,92%. Untuk itu diperlukan metode yang tepat agar kinerja zeolit alam Bayah mampu menghasilkan konversi gliserol atau asam asetat menjadi triasetin secara maksimal. Oleh karena itu, tujuan dari penelitian ini adalah mencari mengkolaborasi beberapa variabel yang berpengaruh pada reaksi kimia seperti konsentrasi pengasaman katalisator, waktu pengasaman, konsentrasi katalisator, dan perbandingan pereaksi untuk menghasilkan konversi berbasis asam asetat yang maksimal. Penggunaan zeolit alam lokal Bayah pada penelitian ini merupakan suatu langkah dalam pencarian katalisator alternatif

Dalam peningkatan nilai guna gliserol, dan menurunkan ketergantungan akan katalisator impor.

2. Metode Penelitian

2.1. Alat dan Bahan

Bahan utama yang diperlukan pada percobaan ini adalah zeolit alam modernit Bayah (ZAB), gliserol teknis dengan kadar 84,00% dan asam asetat teknis yang diperoleh dari PT. Bratachem Tangerang dengan kadar 93%. Untuk skematik reaktor yang digunakan pada reaksi trasetin menggunakan katalisator zeolit alam Bayah-Banten tersaji pada Gambar 1. Reaktor merupakan labu leher tiga volume 0,5 liter yang dilengkapi dengan pengaduk mercuri, pemanas mantel, termometer, pendingin balik, pengambil sampel, dan penampung sampel.

2.2. Prosedur Penelitian

2.2.1. Perlakuan awal zeolit alam Bayah (ZAB)

Prosedur perlakuan ZAB mengacu pada penelitian terdahulu (Nuryoto dkk., 2017; Nuryoto dkk., 2015), yaitu zeolit alam mordenit Bayah yang berukuran besar dihancurkan menjadi ukuran yang kecil-kecil melalui proses *grinding*, selanjutnya zeolit diayak untuk mendapatkan ukuran 0,046cm (-40+45 mesh). Zeolit hasil pengayakan dimodifikasi menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) dengan perbandingan 10 gram ZAB/100 ml larutan asam sulfat pada 1 dan 2 N (dibuat dengan melarutkan asam sulfat 95-97% berat Merck dalam air), suhu pengasaman 110°C , dan waktu pengasaman 1-2 jam. Zeolit yang telah termodifikasi dibilas dengan aquades 4 kali dan ditiriskan. Untuk menghilangkan air yang terdapat pada alur-alur di dalam zeolit, maka zeolit dikeringkan dalam oven yang dilakukan pada suhu 110°C dan waktu pengeringan selama 2 jam. Setelah dikeringkan 2 jam zeolit didinginkan sampai suhu kamar, dan ZAB siap digunakan.

2.2.2. Reaksi kimia

Gliserol beserta asam asetat pada volume yang telah ditentukan (sesuai dengan perbandingan pereaksi 5:1 dan 7:1 mol asam asetat/mol gliserol) pada tempat terpisah dipanaskan sampai mendekati suhu 100°C (Nuryoto dkk., 2010), kemudian dimasukkan ke dalam reaktor dan dilakukan pengadukan 600 rpm (Nuryoto dkk., 2017) sambil dihidupkan pemanasnya. Pada saat larutan telah tercampur secara sempurna dan suhu reaksi telah tercapai yaitu 100°C, dilakukan pengambilan sampel untuk dilakukan analisis asam awal (A₀) menggunakan titrasi asam-basa menggunakan NaOH 0,5 N. Katalisator dengan ukuran diameter 0,046cm (Nuryoto dkk., 2010) yang telah dilakukan pengasaman 1 dan 2 N asam sulfat dengan waktu pengasaman 1 dan 2 jam serta suhu pengasaman 110°C (Nuryoto dkk., 2010; Nuryoto dkk., 2017) dimasukkan ke dalam reaktor dengan konsentrasi katalisator 3 dan 5% massa gliserol (Nuryoto dkk., 2017). Ketika reaksi telah berjalan 90 menit, maka reaksi dihentikan dan bersamaan dengan itu

Dilakukan pengambilan sampel untuk dianalisis asam sisa (A_s) menggunakan titrasi dengan cara sama seperti penentuan asam awal. Untuk melihat kecenderungan dari reaksi yang terjadi, pada variasi konsentrasi katalisator dan perbandingan pereaksi sampel di ambil setiap selang 15 menit sampai waktu reaksi 90 menit. Untuk mengetahui seberapa besar reaktan berupa asam asetat yang mampu berubah menjadi produk utama (triasetin) dan produk samping berupa air, perhitungan konversi asam asetat dihitung berdasarkan dengan persamaan (2).

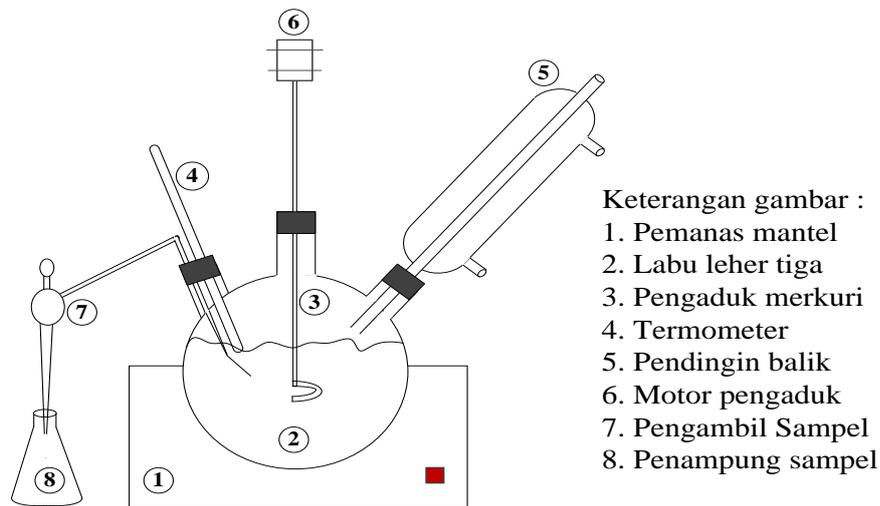
$$X_A = \frac{A_0 - A_b}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

dengan:

X_A = konversi asam asetat, %

A₀ = konsentrasi asam awal, mg/ek/g

A_b = konsentrasi asam bebas, mg/ek/g



Keterangan gambar :

1. Pemanas mantel
2. Labu leher tiga
3. Pengaduk merkuri
4. Termometer
5. Pendingin balik
6. Motor pengaduk
7. Pengambil Sampel
8. Penampung sampel

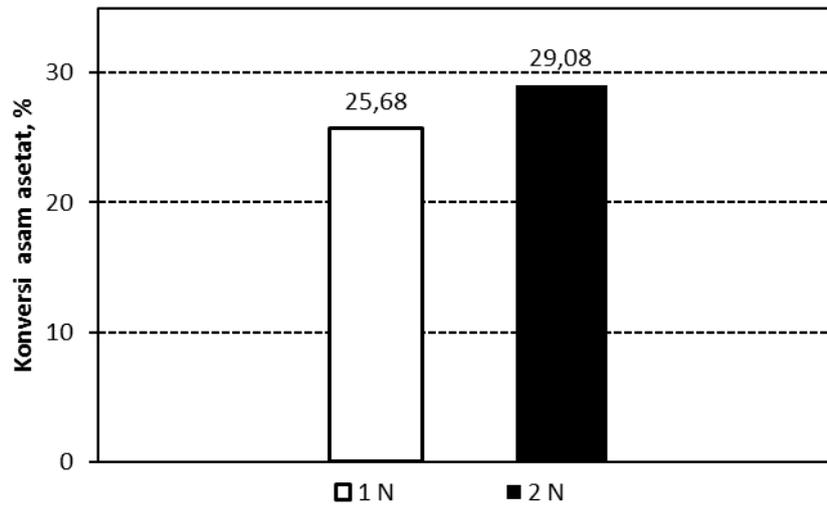
Gambar 1. Rangkaian alat sintesis triasetin

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh Konsentrasi Pengasaman

Gambar 2 menunjukkan bahwa konversi asam asetat maksimal pada pengasaman zeolit alam bayah 1 dan 2 N berturut-turut 25,68 dan 29,08%. Ini artinya bahwa pengasaman yang dilakukan berdampak positif pada laju reaksi yang terjadi. Hasil karakteristik pada penelitian yang berbeda (modifikasi zeolit alam mordenit sebagai katalisator ketalisasi dan esterifikasi) dengan jenis zeolit alam yang sama menunjukkan bahwa pengasaman yang dilakukan berdampak pada peningkatan luas permukaan zeolit alam Bayah, yaitu dari 55,544 m²/g menjadi 157,110 m²/g (Nuryoto dkk., 2016). Hasil investigasi Ozkan dan Ulku (2005) juga menunjukkan hal yang serupa. Pada perlakuan awal zeolit alam klinoptilolit Iranian

yang dilakukan dengan HCl pada rentang 0,0 - 2,5 N selama 2 jam, luas permukaan zeolit Iranian mengalami peningkatan dari 25 m²/g (pada pengasaman HCl 0 N) menjadi 69 m²/g (pada pengasaman HCl 2,5 N). Hasil uji kemampuan tukar kation (KPK) pada penelitian Nuryoto dkk. (2016) menunjukkan bahwa terjadi peningkatan KPK dari 1,37 meq/g pada tanpa pengasaman menjadi 1,86 meq/g pada pengasaman 4 N H₂SO₄. Hasil uji KPK tersebut mengindikasikan bahwa pengasaman yang dilakukan pada ZAB akan berdampak pada peningkatan transfer massa reaktan (gliserol dan asam asetat) dari badan cairan ke sisi aktif ZAB. Kondisi ini akan diikuti meningkatnya interaksi dan peningkatan laju reaksi yang terjadi antara gliserol dan asam asetat.

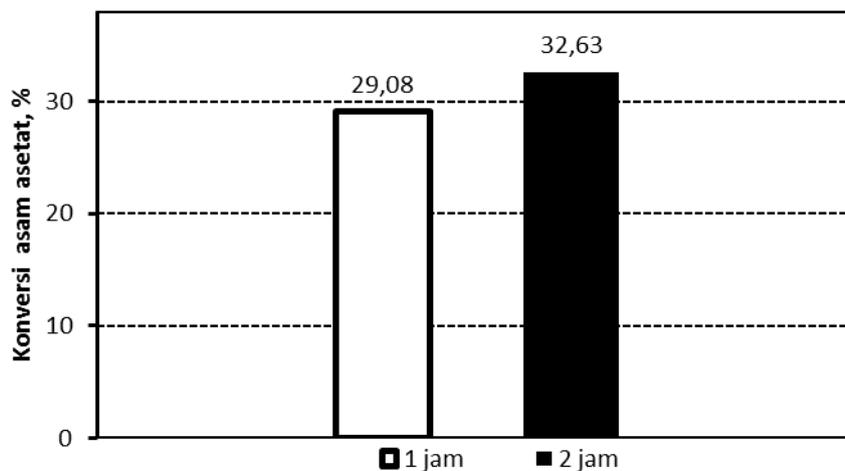


Gambar 2. Hubungan antara konversi asam asetat pada pelbagai konsentrasi pengasaman katalisator (N asam sulfat), dengan kecepatan pengadukan 600 rpm, waktu pengasaman 1 jam, perbandingan pereaksi 7 mol asam asetat/mol gliserol, konsentrasi katalisator 3% massa gliserol, dan suhu pemanasan 110°C

3.2. Pengaruh Waktu Pengasaman

Pada rentang waktu pengasaman 1-2 jam, terlihat bahwa konversi asam asetat mengalami peningkatan seiring peningkatan waktu pengasaman (Gambar 3), tetapi hanya mengalami peningkatan konversi asam asetat yang cukup kecil yaitu 29,08 dan 32,63% masing-masing untuk waktu pengasaman 1 dan 2 jam. Pada sintesis solketal yang dilakukan pada rentang waktu pengasaman yang sama (1 dan 2 jam) konversi gliserol yang dihasilkan juga mengalami peningkatan yang cenderung serupa, yaitu hanya mengalami peningkatan dari 43,04% menjadi 45,00% Tehrani dan Salari (2005). Hasil penelitian Tehrani dan Salari (2005) menunjukkan bahwa pada waktu pengasaman 0,5 - 1 jam proses dealuminasi masih berlangsung dengan

baik, terbukti dengan luas permukaan meningkat dari 60 menjadi 65 m²/g, tetapi ketika waktu pengasaman dinaikkan lagi dari 1 ke 2 dan 3 jam luas permukaan yang dihasilkan cenderung tetap. Hasil tersebut mengindikasikan bahwa proses dealuminasi dan proses *leaching* telah mencapai kondisi maksimalnya. Jadi dimungkinkan apa yang terjadi pada Tehrani dan Salari (2005) juga terjadi pada penelitian ini. Terlihat dari penambahan waktu pengasaman tidak berdampak signifikan pada konversi asam asetat yang dihasilkan. Hasil konversi asam asetat yang dihasilkan menunjukkan bahwa proses transfer massa yang terjadi pada reaktan (gliserol dan asam asetat) ke sisi aktif ZAB cenderung sama. Ini artinya bahwa luas permukaan ZAB antara pengasaman 1 dan 2 jam mempunyai luas permukaan yang tidak jauh berbeda.

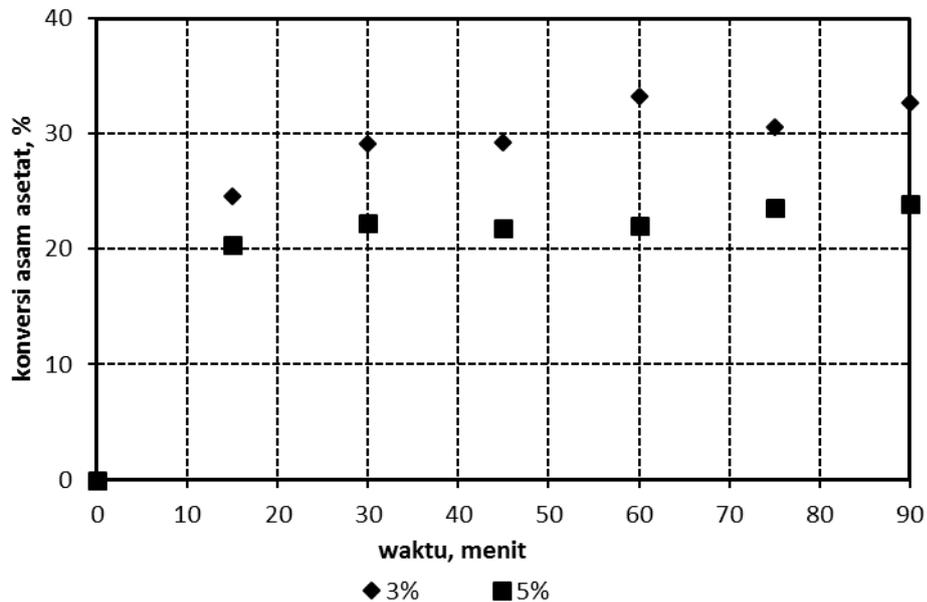


Gambar 3. Hubungan antara konversi asam asetat pada pelbagai waktu pengasaman katalisator (jam), dengan kecepatan pengadukan 600 rpm, konsentrasi pengasaman 2 N asam sulfat, perbandingan pereaksi 7 mol asam asetat/mol gliserol, konsentrasi katalisator 3% massa gliserol, dan suhu pemanasan 110°C.

3.3. Pengaruh Konsentrasi Katalisator

Untuk mendapatkan hasil reaksi yang maksimal, penambahan katalisator sangat diperlukan guna meningkat kontak sisi aktif katalisator dengan reaktan yang bereaksi. Tetapi pada Gambar 4 menunjukkan hasil yang sebaliknya, yaitu penambahan katalisator justru menyebabkan konversi asam asetat mengalami penurunan. Konversi asam asetat pada konsentrasi katalisator 3% lebih besar dari 5% massa gliserol yaitu 32,63% dan 23,88%. Hasil pengamatan secara visual memperlihatkan bahwa selama percobaan berlangsung pada konsentrasi katalisator 5% massa gliserol telah terjadi *dead zone*, di mana ada sebagian katalisator yang tidak bergerak dan diam

pada tepi dan dasar reaktor. Pada keadaan ini peningkatan konsentrasi katalisator pada sistem reaksi tidak akan memberikan pengaruh terhadap kontak reaktan dan katalisator guna meningkatkan laju reaksi, bahkan laju transfer massa akan mengalami penurunan jika *dead zone* yang terjadi berdampak pada penurunan turbulensi sistem reaksi. Untuk itu fenomena *dead zone* perlu dihindari pada sistem reaksi dengan katalisator padat seperti yang terjadi pada penelitian ini. Kejadian serupa juga dialami oleh Nuryoto dkk. (2016) dan Ali dan Merchant (2009), tetapi tidak sampai pada penurunan konversi reaktan, namun *dead zone* yang terjadi hanya menyebabkan perolehan konversi yang dihasilkan cenderung tetap.

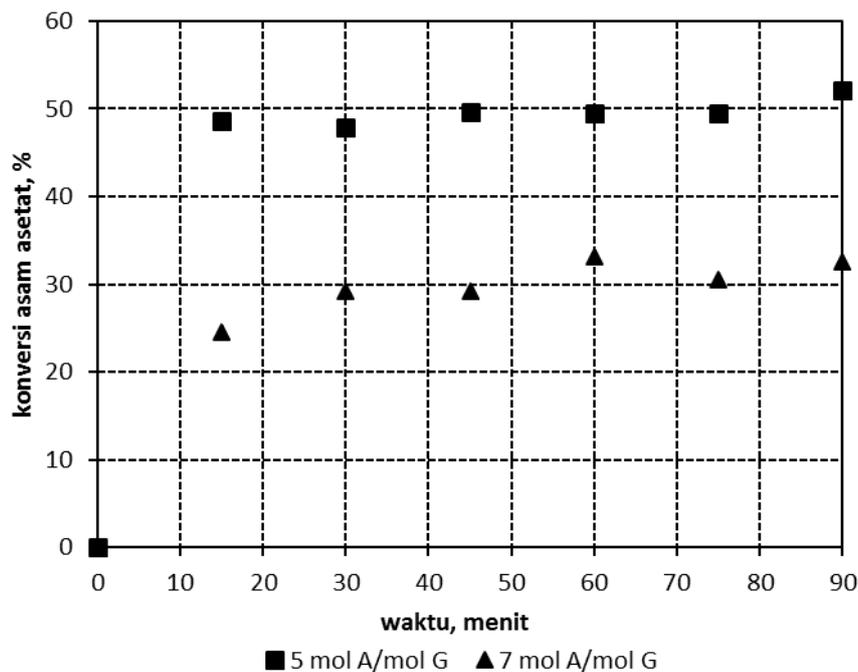


Gambar 4. Hubungan antara konversi asam asetat pada pelbagai konsentrasi katalisator (%), dengan kecepatan pengadukan 600 rpm, konsentrasi pengasaman 2 N asam sulfat, perbandingan pereaksi 7 mol asam asetat/mol gliserol, waktu pengasaman 2 jam dan suhu pemanasan 110°C.

3.4. Pengaruh Perbandingan Pereaksi

Konversi asam asetat tertinggi pada perbandingan pereaksi antara 5-7 gmol asam asetat/gmol gliserol diperoleh pada perbandingan pereaksi 5 gmol asam asetat/gmol gliserol yaitu sebesar 52,04 % (lihat Gambar 5). Secara teori jika perbandingan pereaksi ditingkatkan akan menyebabkan kontak antar pereaksi semakin besar, dan kecepatan reaksi akan meningkat, sehingga berimbas pada peningkatan konversi yang dihasilkan. Namun hasil yang diperoleh pada penelitian ini menunjukkan sebaliknya. Hal tersebut terjadi kemungkinan dampak dari kandungan air yang

terdapat pada bahan baku. Air merupakan produk samping dari reaksi pada pembuatan triasetin ini, sehingga dengan ditingkatkan rasio mol asam asetat/mol gliserol kandungan air pada sistem reaksi akan mengalami peningkatan. Adanya kandungan air yang tinggi akan mendorong reaksi ke arah kiri (ke arah reaktan), dan juga akan meningkatkan tahanan semenjak awal, karna air akan cenderung membentuk larutan biner air-gliserol dan air-asam asetat (Gelosa dkk., 2003). Hal tersebut terjadi karena air memiliki daya tarik (*affinity*) yang sangat kuat di antara komponen yang ada dalam sistem sehingga akan sangat mempengaruhi laju difusi dan laju reaksi yang terjadi (Gelosa dkk., 2003).



Gambar 5. Hubungan antara konversi asam asetat pada pelbagai perbandingan peraksi (mol asam asetat (A)/ mol gliserol (G)), dengan kecepatan pengadukan 600 rpm, konsentrasi pengasaman 2 N asam sulfat, konsentrasi katalisator 3% massa gliserol, waktu pengasaman 2 jam dan suhu pemanasan 110°C.

4. Kesimpulan

Dari observasi yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa kolaborasi variabel berpengaruh yang dilakukan konsentrasi pengasaman 1-2 N asam sulfat, waktu pengasaman 1-2 jam, konsentrasi katalisator 3-5 % massa gliserol, dan perbandingan pereaksi 5:1-7:1 mol asam asetat/mol gliserol, pada pengadukan 600 rpm menunjukkan bahwa berdampak baik pada perolehan konversi reaktan berupa asam asetat yang dihasilkan, tetapi peningkatan konsentrasi katalisator dan perbandingan pereaksi justru berdampak sebaliknya. Kondisi operasi reaksi terbaik dicapai pada konsentrasi pengasaman 2 N asam sulfat, waktu pengasaman 2 jam, konsentrasi katalisator 3 % massa gliserol, dan perbandingan pereaksi 5:1 mol asam asetat/mol gliserol dengan konversi asam asetat sebesar 52,04%.

5. Daftar Pustaka

- Ali H.S., and Merchant S.Q., Kinetic Study Of Dowex 50 Wx8-Catalyzed Esterification and Hydrolysis of Benzyl Acetate", *Ind. Eng. Res.*, ACS Publications, 48, (2009), 2519-2532
- Casas A., Ruiz J.R., Ramos M.J., and Perez A., Effects of Triacetin on Biodiesel Quality", *Energy & Fuels Journal*, 24 (8), (2010), 4481-4489.

Gelosa, D., Ramaioli, M., Valente, G., and Morbidelli, M., *Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, (2003), 6536-6544.

Mufrodi Z., Sutijan, Rochmadi, Budiman A., *Chemical Kinetics for Synthesis of Triacetin from Biodiesel Byproduct*, *International Journal of Chemistry Vol. 4, No. 2*, Published by Canadian Center of Science and Education (2012), 101-107.

Nuryoto, Sulisty H., Sediawan W.B., dan Perdana I., Modifikasi Zeolit Alam Mordenit Sebagai Katalisator Ketalisasi dan Esterifikasi, *Jurnal Reaktor*, 17 (1), (2016), 9-16

Nuryoto, Sulisty H., Sediawan W.B., dan Perdana I., Peningkatan Unjuk Kerja Katalisator Zeolit Alam Bayah pada Reaksi Ketalisasi Gliserol, *Jurnal Reaktor*, 16 (2), ((2017), 72-80

Nuryoto, Sulisty H., Sediawan W.B., Perdana I., Preliminary Study of Bayah Natural Zeolite as Catalyst at the Ketalization of Glycerol with Acetone, *10th International Forum on Strategic Technology*, (2015), 272-275.

Nuryoto, Hary Sulisty, Suprihastuti Sri Rahayu, Sutijan, Esterifikasi Gliserol dan Asamasetat Dengan katalisator Indion 225 Na, Seminar Nasional Perkembangan Riset dan Teknologi di Bidang Industri ke-16, (2010), Yogyakarta.

Ozkan F. C., and Ulku S., The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite, Microporous and Mesoporous Materials, 77, (2005), 47-53

Rao P.V, and Rao B.V.A., Investigation on Emission Characteristics of Diesel Engine with Come-Triacetin Additive Blend Fuel, International Journal of Advanced Engineering Research and Studies International Journal of Advanced Engineering Research and Studies, (1), (2011), 217-221.

Tehrani R.M.A and Salari A.A., The studying of Dehumidifying of Carbon Monoxide and Ammonia Adsorption by Iranian Natural Clinoptilolite Zeolite, Applied Surface Science 252, Science Direct, (2005), 866-870.