

BUKTI PENERIMAAN HIBAH EKSTERNAL

Judul : Pembuatan Bioaditif dari Gliserol Produk Samping Biodiesel dengan
Katalis Zeolit Teraktifkan Menggunakan Reaktor Fixed Bed Multitube
(Tahun I)

Sumber dana : DRPM Kemenristek Dikti tahun 2017

Total biaya : Rp 118.500.000,00

Lampiran:

1. Surat kontrak
2. Laporan Akhir
3. Luaran



LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN UNIVERSITAS AHMAD DAHLAN

Jalan Gondosuli No. 1 Yogyakarta
Telepon/Faks. 0274-542886, e-mail: lpp@uad.ac.id
Website: www.lpp.uad.ac.id

KONTRAK PENELITIAN PENELITIAN PASCA DOKTOR TAHUN ANGGARAN 2017 NOMOR: PPD-064/SP3/LPP-UAD/IV/2017

Pada hari ini **Senin** tanggal **Tujuh Belas** bulan **April** tahun **Dua Ribu Tujuh Belas**, kami yang bertandatangan di bawah ini :

1. **Dr. Widodo, M.Si.** : Kepala Lembaga Penelitian dan Pengembangan Universitas Ahmad Dahlan (LPP UAD) dalam hal ini bertindak untuk dan atas nama Universitas Ahmad Dahlan, yang berkedudukan di Jalan Gondosuli no. 1 Yogyakarta, untuk selanjutnya disebut **PIHAK PERTAMA**;
2. **Dr. ZHRUL MUFRODI, S.T., M.T.** : Dosen Fakultas Teknologi Industri Universitas Ahmad Dahlan, dalam hal ini bertindak sebagai pengusul dan Ketua Pelaksana Penelitian Tahun Anggaran 2017 untuk selanjutnya disebut **PIHAK KEDUA**.

PIHAK PERTAMA dan **PIHAK KEDUA**, secara bersama-sama sepakat mengikatkan diri dalam suatu Kontrak **PENELITIAN PASCA DOKTOR** Tahun Anggaran 2017 dengan ketentuan dan syarat-syarat sebagai berikut.

Pasal 1 Ruang Lingkup Kontrak

PIHAK PERTAMA memberi pekerjaan kepada **PIHAK KEDUA** dan **PIHAK KEDUA** menerima pekerjaan tersebut dari **PIHAK PERTAMA**, untuk melaksanakan dan menyelesaikan **PENELITIAN PASCA DOKTOR** Tahun Anggaran 2017 dengan judul "**Pembuatan Bioaditif Dari Gliserol Produk Samping Biodiesel dengan Katalis Zeolit Teraktifkan Menggunakan Reaktor Fixed Bed Multi Tube .**"

Pasal 2 Dana Penelitian

- (1) Besarnya dana untuk melaksanakan penelitian dengan judul sebagaimana dimaksud pada Pasal 1 adalah sebesar Rp **118,500,000.00 (Seratus delapan belas juta lima ratus ribu rupiah)** sudah termasuk pajak.
- (2) Dana Penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dibebankan pada Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan, Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Nomor SP DIPA-042.06.1.401516/2017, tanggal 06 Desember 2016.

Pasal 3
Tata Cara Pembayaran Dana Penelitian

- (1) **PIHAK PERTAMA** akan membayarkan Dana Penelitian kepada **PIHAK KEDUA** secara bertahap dengan ketentuan sebagai berikut:
 - a. Pembayaran Tahap Pertama sebesar 70% dari total dana penelitian yaitu **70% x Rp 118,500,000.00 = Rp 82,950,000.00 (Delapan puluh dua juta sembilan ratus lima puluh ribu rupiah)**, yang akan dibayarkan oleh **PIHAK PERTAMA** kepada **PIHAK KEDUA** setelah **PARA PIHAK** membuat dan melengkapi rancangan pelaksanaan penelitian yang memuat judul penelitian, pendekatan dan metode penelitian yang digunakan, data yang akan diperoleh, anggaran yang akan digunakan, dan tujuan penelitian berupa luaran yang akan dicapai.
 - b. Pembayaran Tahap Kedua sebesar 30% dari total dana penelitian yaitu **30% x Rp 118,500,000.00 = Rp 35,550,000.00 (Dua puluh lima juta lima ratus lima puluh ribu rupiah)**, dibayarkan oleh **PIHAK PERTAMA** kepada **PIHAK KEDUA** setelah **PIHAK KEDUA** mengunggah ke SIMLITABMAS yaitu: (i) Laporan Kemajuan Pelaksanaan Penelitian, (ii) Laporan Penggunaan Keuangan 70%, dan (iii) Catatan Harian paling **selambat-lambatnya 15 September 2017**; serta menyerahkan *hardcopy* berkas-berkas tersebut kepada **PIHAK PERTAMA**.
 - c. Biaya tambahan dibayarkan kepada **PIHAK KEDUA** bersamaan dengan pembayaran Tahap Kedua dengan melampirkan Daftar Luaran penelitian yang sudah divalidasi oleh **PIHAK PERTAMA**.
- (2) Dana Penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (1) akan disalurkan oleh **PIHAK PERTAMA** kepada **PIHAK KEDUA** ke rekening sebagai berikut:

Nama : Dr. ZHRUL MUFRODI, S.T., M.T.
Nomor Rekening : 801.211.001663
Nama Bank : BPD DIY SYARIAH

- (3) **PIHAK PERTAMA** tidak bertanggung jawab atas keterlambatan dan/atau tidak terbayarnya sejumlah dana sebagaimana dimaksud pada ayat (1) yang disebabkan karena kesalahan **PIHAK KEDUA** dalam menyampaikan data peneliti, nama bank, nomor rekening, dan persyaratan lainnya yang tidak sesuai dengan ketentuan.

Pasal 4
Jangka Waktu

Jangka waktu pelaksanaan penelitian sebagaimana dimaksud dalam Pasal 1 sampai selesai 100%, adalah terhitung sejak **17 April 2017** dan berakhir pada **31 Oktober 2017**.

Pasal 5
Target Luaran

- (1) **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk mencapai target luaran wajib penelitian berupa:
 1. Publikasi pada jurnal internasional bereputasi (satu artikel/tahun); dan 2. Keikutsertaan sebagai penyaji pada seminar internasional.
- (2) **PIHAK KEDUA** diharapkan dapat mencapai target luaran tambahan penelitian berupa:.
- (3) **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk melaporkan perkembangan pencapaian target luaran sebagaimana dimaksud pada ayat (1) kepada **PIHAK PERTAMA**.

Pasal 6
Hak dan Kewajiban Para Pihak

- (1) Hak dan Kewajiban **PIHAK PERTAMA**:
 - a. **PIHAK PERTAMA** berhak untuk mendapatkan dari **PIHAK KEDUA** luaran penelitian sebagaimana dimaksud dalam Pasal 7;
 - b. **PIHAK PERTAMA** berkewajiban untuk memberikan dana penelitian kepada **PIHAK KEDUA** dengan jumlah sebagaimana dimaksud dalam Pasal 2 ayat (1) dan dengan tata cara pembayaran sebagaimana dimaksud dalam Pasal 3.
- (2) Hak dan Kewajiban **PIHAK KEDUA**:
 - a. **PIHAK KEDUA** berhak menerima dana penelitian dari **PIHAK PERTAMA** dengan jumlah sebagaimana dimaksud dalam Pasal 2 ayat (1);
 - b. **PIHAK KEDUA** berkewajiban menyerahkan kepada **PIHAK KEDUA** luaran **PENELITIAN PASCA DOKTOR** dengan judul sebagaimana tersebut dalam Pasal 1 dan catatan harian pelaksanaan penelitian;
 - c. **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk bertanggungjawab dalam penggunaan dana penelitian yang diterimanya sesuai dengan proposal kegiatan yang telah disetujui;
 - d. **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk menyampaikan kepada **PIHAK PERTAMA** laporan penggunaan dana sebagaimana dimaksud dalam Pasal 7.

Pasal 7
Laporan Pelaksanaan Penelitian

- (1) **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk menyampaikan kepada **PIHAK PERTAMA** berupa laporan kemajuan dan laporan akhir mengenai luaran penelitian dan rekapitulasi penggunaan anggaran sesuai dengan jumlah dana yang diberikan oleh **PIHAK PERTAMA** yang tersusun secara sistematis sesuai buku Panduan Pelaksanaan Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat di PT edisi XI.
- (2) **PIHAK KEDUA** berkewajiban mengunggah:
 - (a) Laporan Kemajuan,
 - (b) Catatan Harian Penelitian, dan
 - (c) Salinan Rekapitulasi Penggunaan Anggaran 70% yang telah dilaksanakan ke SIMLITABMAS paling lambat **15 September 2017**; serta menyerahkan *hardcopy* berkas-berkas tersebut ke **PIHAK PERTAMA**.
- (3) **PIHAK KEDUA** berkewajiban mengunggah:
 - (a) Laporan Tahunan,
 - (b) Catatan Harian Penelitian (lanjutan), dan
 - (c) Rekapitulasi Penggunaan Anggaran 100% pada SIMLITABMAS paling lambat tanggal **31 Oktober 2017** (untuk penelitian BUKAN tahun terakhir), serta menyerahkan *hardcopy* berkas-berkas tersebut ke **PIHAK PERTAMA**.

Sedangkan bagi bagi peneliti tahun terakhir berkas pada ayat (3) ditambah dengan:

 - (d) Capaian hasil,
 - (e) Poster,
 - (f) Artikel ilmiah (atau draftnya), dan
 - (g) Profil penelitian pada SIMLITABMAS paling lambat **31 Oktober 2017**; serta menyerahkan *hardcopy* butir (a), (b), dan (c) dan BUKTI UNGGAH butir (d), (e), (f), dan (g) ke **PIHAK PERTAMA**.
- (4) Laporan hasil Penelitian sebagaimana tersebut pada ayat (4) harus memenuhi ketentuan sebagai berikut:
 - a. Bentuk/ukuran kertas A4;
 - b. Di bawah bagian cover ditulis:

Dibiayai oleh:
Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat
Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan
Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi
Sesuai dengan Kontrak Penelitian
Nomor: 118/SP2H/LT/DRPM/IV/2017

- (7) **PIHAK KEDUA** berkewajiban mengirimkan 1 (satu) eksemplar Laporan Hasil Penelitian (tidak termasuk catatan harian dan laporan keuangan) kepada:
- Perpustakaan Nasional RI, Jl. Salemba Raya 28A, Jakarta 10002;
 - Pusat Dokumentasi Ilmiah Indonesia (PDII), Jl. Gatot Subroto, Jakarta;
 - Bappenas c.q. BIRO APKO, Jl. Suropati No. 2 Jakarta; dan
 - Perpustakaan Program Studi peneliti bersangkutan (berupa *softcopy*).
- Bukti pengiriman dan/atau tanda terima Laporan Akhir Hasil Penelitian disimpan oleh kepada **PIHAK PERTAMA** dan salinannya diserahkan kepada **PIHAK KEDUA**.

Pasal 8 **Monitoring dan Evaluasi**

PIHAK PERTAMA dalam rangka pengawasan akan melakukan Monitoring dan Evaluasi internal terhadap kemajuan pelaksanaan Penelitian Tahun Anggaran 2017 ini sebelum pelaksanaan Monitoring dan Evaluasi eksternal oleh Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan, Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi.

Pasal 9 **Penilaian Luaran**

- (1) Penilaian luaran penelitian dilakukan oleh Komite Penilai/*Reviewer* Luaran sesuai dengan ketentuan yang berlaku.
- (2) Apabila dalam penilaian luaran terdapat luaran tambahan yang tidak tercapai maka dana tambahan yang sudah diterima oleh peneliti harus disetorkan kembali ke kas negara.

Pasal 10 **Perubahan Susunan Tim Pelaksana dan Substansi Pelaksanaan**

Perubahan terhadap susunan tim pelaksana dan substansi pelaksanaan Penelitian ini dapat dibenarkan apa bila telah mendapat persetujuan tertulis dari Direktur Riset dan Pengabdian Masyarakat, Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan, Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi.

Pasal 11 **Penggantian Ketua Pelaksana**

- (1) Apabila **PIHAK KEDUA** selaku ketua pelaksana tidak dapat melaksanakan Penelitian ini, maka **PIHAK KEDUA** wajib mengusulkan pengganti ketua pelaksana yang merupakan salah satu anggota tim kepada **PIHAK PERTAMA**.
- (2) Apabila **PIHAK KEDUA** tidak dapat melaksanakan tugas dan tidak ada pengganti ketua sebagaimana dimaksud pada ayat(1), maka **PIHAK KEDUA** harus mengembalikan dana penelitian kepada **PIHAK PERTAMA** yang selanjutnya disetor ke Kas Negara.
- (3) Bukti setor sebagaimana dimaksud pada ayat (2) disimpan oleh **PIHAK PERTAMA**.

Pasal 12 **Sanksi**

- (1) Apabila sampai dengan batas waktu yang telah ditetapkan untuk melaksanakan Penelitian ini telah berakhir, namun **PIHAK KEDUA** belum menyelesaikan tugasnya, terlambat mengirim laporan Kemajuan, dan/atau terlambat mengirim laporan akhir, maka **PIHAK KEDUA** dikenakan sanksi administratif berupa penghentian pembayaran dan tidak dapat mengajukan proposal penelitian dalam kurun waktu dua tahun berturut-turut.

- (2) Apabila **PIHAK KEDUA** tidak dapat mencapai target luaran sebagaimana dimaksud dalam Pasal 5, maka kekurangan capaian target luaran tersebut akan dicatat sebagai hutang **PIHAK KEDUA** kepada **PIHAK PERTAMA** yang apabila tidak dapat dilunasi oleh **PIHAK KEDUA**, akan berdampak pada kesempatan **PIHAK KEDUA** untuk mendapatkan pendanaan penelitian atau hibah lainnya yang dikelola oleh **PIHAK PERTAMA**.

Pasal 13 **Pembatalan Perjanjian**

- (1) Apabila di kemudian hari terhadap judul Penelitian sebagaimana dimaksud dalam Pasal 1 ditemukan adanya duplikasi dengan Penelitian lain dan/atau ditemukan adanya ketidakjujuran, itikad tidak baik, dan/atau perbuatan yang tidak sesuai dengan kaidah ilmiah dari atau dilakukan oleh **PIHAK KEDUA**, maka perjanjian penelitian ini dinyatakan batal dan **PIHAK KEDUA** wajib mengembalikan dana penelitian yang telah diterima kepada **PIHAK PERTAMA** yang selanjutnya akan disetor ke Kas Negara.
- (2) Bukti setor sebagaimana dimaksud pada ayat (1) disimpan oleh **PIHAK PERTAMA**.

Pasal 14 **Pajak-Pajak**

Hal-hal dan/atau segala sesuatu yang berkenaan dengan kewajiban pajak berupa PPN dan/atau PPh menjadi tanggungjawab **PIHAK KEDUA** dan harus dibayarkan oleh **PIHAK KEDUA** ke kantor pelayanan pajak setempat sesuai ketentuan yang berlaku.

Pasal 15 **Peralatan dan/alat Hasil Penelitian**

Hasil Pelaksanaan Penelitian ini yang berupa peralatan dan/atau alat yang dibeli dari pelaksanaan Penelitian ini adalah milik Negara yang dapat dihibahkan kepada Universitas Ahmad Dahlan sesuai dengan ketentuan peraturan perundang-undangan.

Pasal 16 **Penyelesaian Sengketa**

Apabila terjadi perselisihan antara **PIHAK PERTAMA** dan **PIHAK KEDUA** dalam pelaksanaan perjanjian ini akan dilakukan penyelesaian secara musyawarah dan mufakat, dan apabila tidak tercapai penyelesaian secara musyawarah dan mufakat maka penyelesaian dilakukan melalui proses hukum.

Pasal 17 **Lain-lain**

- (1) **PIHAK KEDUA** menjamin bahwa penelitian dengan judul tersebut di atas belum pernah dibiayai dan/atau diikutsertakan pada Pendanaan Penelitian lainnya, baik yang diselenggarakan oleh instansi, lembaga, perusahaan atau yayasan, baik di dalam maupun di luar negeri.
- (2) Segala sesuatu yang belum cukup diatur dalam Perjanjian ini dan dipandang perlu diatur lebih lanjut dan dilakukan perubahan oleh **PARA PIHAK**, maka perubahan-perubahannya akan diatur dalam perjanjian tambahan atau perubahan yang merupakan satu kesatuan dan bagian yang tidak terpisahkan dari Perjanjian ini.

Perjanjian ini dibuat dan ditandatangani oleh PARA PIHAK pada hari dan tanggal tersebut di atas, dibuat dalam rangkap 2 (dua) dan bermeterai cukup sesuai dengan ketentuan yang berlaku, yang masing-masing mempunyai kekuatan hukum yang sama.

PIHAK PERTAMA,



PIHAK KEDUA,

Dr. Zahrul Mufrodi, S.T., M.T.

NIDN:

Mengetahui
Dekan Fakultas Teknologi Industri,



Kartika Firdausy, S.T., M.T.

NIDN: 0520046901

Kode>Nama Rumpun Ilmu : 433/Teknik Kimia

LAPORAN AKHIR
PENELITIAN PASCADOKTOR



PEMBUATAN BIOADITIF DARI GLISEROL PRODUK SAMPING BODIESEL
DENGAN KATALIS ZEOLIT TERAKTIFKAN
MENGUNAKAN REAKTOR *FIXED BED MULTI TUBE*

PENELITI PENGUSUL
Dr. Zahrul Mufrodi, S.T., M.T.
NIDN : 0530057001

PENELITI PENGARAH
Prof. Suryo Purwono, MA.Sc. Ph.D.
NIDN : 0019116106

Dibiayai oleh
Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat
Direktorat Jendral Penguatan Riset dan Pengembangan
Kementrian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi
Sesuai dengan kontrak penelitian
Nomor : 118/SP2H/LT/DRPM/IV/2017

Oktober 2017



**PERGURUAN TINGGI MUHAMMADIYAH
UNIVERSITAS AHMAD DAHLAN
LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN**

Jalan Gondosuli 01 Yogyakarta 55166, Telp.(0274) 542886, Fex. (0274) 542886

HALAMAN PENGESAHAN

Judul	: Pembuatan Bioaditif Dari Gliserol Produk Samping Biodiesel dengan Katalis Zeolit Teraktifkan Menggunakan Reaktor Fixed Bed Multi Tube
Peneliti/Pelaksana	
Nama Lengkap	: Dr. ZHRUL MUFRODI, S.T
Perguruan Tinggi	: Universitas Ahmad Dahlan
NIDN	: 0530057001
Jabatan Fungsional	: Lektor
Program Studi	: Teknik Kimia
Nomor HP	: 082138867525
Alamat surel (e-mail)	: zahrul.mufrodi@gmail.com
Anggota (1)	
Nama Lengkap	: Ir SURYO PURWONO Ph.D
NIDN	: 0019116106
Perguruan Tinggi	: Universitas Gadjah Mada
Institusi Mitra (jika ada)	
Nama Institusi Mitra	: -
Alamat	: -
Penanggung Jawab	: -
Tahun Pelaksanaan	: Tahun ke 1 dari rencana 2 tahun
Biaya Tahun Berjalan	: Rp 118,500,000
Biaya Keseluruhan	: Rp 365,500,000



Mengetahui,
Wakil Dekan Fakultas Teknologi Industri UAD

(Endah Sulistiawati, S.T., M.T.)
NIP/NIK 60010253

D.I. YOGYAKARTA, 30 - 10 - 2017
Ketua,

(Dr. ZHRUL MUFRODI, S.T.)
NIP/NIK 60010305

Menyetujui,
Kepala LPP UAD



(Dr. Widodo, M.Si.)
NIP/NIK 196002211987091001

IDENTITAS DAN URAIAN UMUM

1. Judul Penelitian : Pembuatan Bioaditif Dari Gliserol Produk Samping Biodiesel Dengan Katalis Zeolit Teraktifkan Menggunakan Reaktor *Fixed Bed Multi Tube*

2. Tim Peneliti

No.	Nama	Jabatan	Bidang keahlian	Institusi asal	Alokasi waktu (jam/minggu)
1.	Dr. Zahrul Mufrodi, S.T., M.T	Peneliti pengusul	Energi, rancang bangun	Teknik Kimia UAD	20
2.	Prof. Suryo Purwono, MA.Sc. Ph.D.	Peneliti Pengarah	Rekayasa proses, katalisis	Teknik Kimia UGM	5

3. Objek Penelitian (jenis material yang akan diteliti dan segi penelitian):

Gliserol hasil samping biodiesel, bioaditif, angka oktan, reaktor *fixed bed multi tube*

4. Masa Pelaksanaan

Mulai : bulan: Maret tahun: 2017

Berakhir : bulan: November tahun: 2018

5. Usulan Biaya DRPM Ditjen Penguatan Risbang

Tahun ke-1 : Rp 118.500.000

Tahun ke-2 : Rp 247.000.000

6. Lokasi Penelitian (lab/studio/lapangan) : Teknik Kimia UGM

7. Temuan yang ditargetkan dan kontribusinya dalam pengembangan iptek

Produk bioaditif triasetin untuk menaikkan angka oktan dan prototipe reaktor *fixed bed multi tube*

8. Luaran

a. Jurnal ilmiah : ARPN Journal of Egeineering and Applied science

b. Tuliskan nama seminar/konferensi yang akan diikuti : International confernce of applied science

c. Luaran lainnya : Prototipe tingkat kesiapan teknologi skala 5

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMPUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
IDENTITAS DAN URAIAN UMUM	iii
DAFTAR ISI	iv
RINGKASAN	v
BAB 1. PENDAHULUAN	1
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	2
BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN	7
BAB 4. METODE PENELITIAN	9
BAB 5. HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI	11
BAB 6. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA	17
BAB 7. KESIMPULAN DAN SARAN	18
DAFTAR PUSTAKA	19
LAMPIRAN-LAMPIRAN	22

RINGKASAN

Kebutuhan bahan bakar terbaharukan semakin banyak, khususnya biodiesel. Produksi biodiesel yang semakin banyak untuk mencukupi kebutuhan pasar mengakibatkan banyaknya hasil gliserol sebagai produk samping biodiesel. Hal ini perlu diantisipasi dengan memanfaatkan gliserol sehingga tidak menjadi limbah. Pada penelitian ini akan diproduksi bioaditif triasetin dengan memanfaatkan gliserol produk samping biodiesel. Triasetin tersebut merupakan bioaditif *octane booster* pada bahan bakar minyak (premium) untuk menaikkan angka oktan. Bioaditif triasetin ini diharapkan dapat digunakan sebagai pengganti aditif *Ethyl Tertiary Butyl Ether* (ETBE) yang notabene masih impor.

Pada penelitian sebelumnya, telah berhasil diperoleh data-data perancangan triasetin dari gliserol dan dilakukan inovasi sintesa triasetin dari gliserol limbah biodiesel berbahan baku CPO. Hasil penelitian telah dipublikasikan di satu seminar internasional di Malaysia dan tiga jurnal internasional yaitu *International Journal of Chemistry* Vol. 4 No 2 tahun 2012, *Modern Applied Science*; Vol. 7, No. 10 tahun 2013 dan *Engineering Journal* Vol. 18, No 2 tahun 2014. Hasil tersebut bersifat penelitian dasar dan terapan yang masih terkendala pada kemurnian hasil yang relatif masih rendah. Sehingga diperlukan alternatif proses yang memungkinkan untuk mendapatkan hasil yang lebih baik.

Pada penelitian ini akan dilakukan eksperimen proses pembuatan bioaditif triasetin menggunakan katalis padat dengan zeolite dan bahan padat lainnya. Keberadaan katalis padat akan mempercepat proses reaksi. Dengan adanya katalis padat diharapkan juga akan mendapatkan bioaditif triasetin yang lebih baik karena hasil yang diperoleh tidak perlu memisahkan antara aditif hasil dengan katalis yang digunakan.

Pembuatan bioaditif triasetin dapat menggunakan katalis padat zeolit teraktifkan. Katalis zeolit teraktifkan dapat menghasilkan triasetin lebih baik. Dilihat dari sifat fisis biodiesel, pencampuran 20% triasetin di dalam biodiesel lebih baik dari pada yang 10%.

BAB 1. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang dan Permasalahan

Kebutuhan sumber energi minyak dari bahan bakar fosil semakin lama semakin meningkat, namun persediaannya semakin menipis. Sehubungan dengan itu, pengembangan dan penggunaan bahan bakar alternatif dari sumber daya alam terbaharukan menjadi salah satu pilihan yang diharapkan dapat memenuhi kebutuhan bahan bakar yang semakin meningkat tersebut. Pemakaian bahan bakar alternatif dari sumber daya alam terbaharukan juga memberikan dampak positif, terutama emisi gas buang yang lebih ramah lingkungan. Salah satu jenis bahan bakar alternatif yang banyak dipakai adalah biodisel yang diproduksi dari bahan baku sawit (CPO). Dari 5,15 juta hektar perkebunan kelapa sawit di Indonesia dihasilkan 15 juta ton CPO, sebesar 1,4 juta ton digunakan sebagai biodiesel (www.rri.co.id, 2007). Menurut *blueprint* pengelolaan energi nasional 2005-2025 (www.esdm.go.id, 2005) dijelaskan bahwa mulai tahun 2011 pemerintah akan mendirikan pabrik biodisel kapasitas 30 ribu sampai 100 ribu ton/tahun. Hal itu berarti gliserol yang dihasilkan akan mencapai 15 ribu ton/tahun. Kemanfaatan gliserol yang belum optimal perlu difikirkan untuk menghindari dampak yang tidak diinginkan. Produk samping gliserol yang melimpah jika tidak banyak dimanfaatkan akan menjadi limbah yang mengganggu kita. Pada penelitian ini gliserol akan dimanfaatkan menjadi bahan pembuat bioaditif triacetin.

Triacetin merupakan produk yang dihasilkan dari reaksi antara gliserol dan asam asetat yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan aditif bahan bakar minyak untuk menaikkan angka oktan (*octane booster*) untuk bahan bakar premium dan memperbaiki performa biodiesel pada mesin. Penelitian ini juga sejalan dengan kebijakan pemerintah di dalam etape ke-2 litbang yaitu pengembangan bahan bakar nabati yaitu kemandirian dalam memproduksi aditif yang notabene masih impor.

Pada penelitian ini melanjutkan penelitian yang sudah dilakukan yaitu pembuatan bioaditif triacetin dari gliserol dan asam asetat dilakukan dengan menggunakan katalis padat sehingga tidak perlu pemisahan pada akhir proses. Bioaditif ini bisa digunakan untuk menaikkan angka oktan bahan bakar minyak.

BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Bahan Pembuatan Triasetin.

Penelitian tentang pembuatan triasetin pada awalnya dilakukan dengan menggunakan bahan gliserol dan asetat anhidrid (Trevoy dan Tegg, 1963). Pembuatan triasetin dapat pula dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan aseton dengan asam *p*-toluensulfonik monohidrat sebagai katalis yang direaksikan selama 16 jam. Kemudian direaksikan dengan asetat anhidrad pada suhu kamar selama 4 jam (Garcia dkk, 2008). Terdapat pula penelitian pembuatan triasetin yang mereaksikan gliserol dengan asam asetat dan kemudian ditambahkan asetat anhidrad (Liao dkk., 2011). Karena mahalnya harga asetat anhidrid, kemudian berkembang pembuatan triasetin dengan menggunakan gliserol dengan asam asetat. Katalis yang digunakan lebih banyak berbentuk padat atau katalis heterogen dibandingkan katalis homogen.

2.2. Jenis Katalis

Penelitian pembuatan triasetin dengan proses *batch* telah banyak dilakukan, terutama dengan menggunakan katalis padat. Dengan menggunakan katalis asam aminosulfonat, Hou dkk. (1998) mendapatkan yield triasetin sebanyak 90%. Zhang dan Yuan (2001) dengan katalis asam phosphotungstic dengan rasio katalis dan reaktan 3,8%, suhu 135-155°C dan waktu reaksi 7 jam mendapatkan hasil triasetin sebanyak 84,6%. Penelitian lain dilakukan oleh Liu dkk. (2007) dengan menggunakan asam *p*-toluensulfonik, mendapatkan triasetin dengan yield 92%.

Pengaruh penggunaan berbagai katalis padat untuk pembuatan triasetin dilakukan oleh Gonsalves dkk. (2008). Katalis yang digunakan adalah Amberlist-15, K10, Niobic acid, HZMS-5 dan HUSY. Konversi gliserol tertinggi sebesar 97% didapatkan ketika katalis yang digunakan adalah Amberlist-15. Dari berbagai macam katalis yang dicoba tersebut keberhasilan pembuatan triasetin hanya tercapai ketika menggunakan katalis Amberlist-15 dan K 10 dengan selektivitas triasetin mencapai 13% dan 5% saja. Hal tersebut selengkapnya dapat dilihat pada Table 2.1 berikut.

Tabel 2.1. Konversi dan selektivitas produk pada berbagai macam katalis setelah 3 jam reaksi

Katalis	Konversi Gliserol (%)	Selektivitas (%)		
		Monoasetin	Diasetin	Triasetin
Amberlyst-15	97	31	54	13
K-10	96	44	49	5
Niobic Acid	30	83	-	-
HZSM-5	30	83	10	-
HUSY	14	79	14	-

Penggunaan asam asetat yang ada pada *dodecamolybdophosphoric acid* (Pmo) di dalam *USY zeolite* untuk esterifikasi gliserol telah diteliti oleh Ferreira dkk. (2011). Dengan menggunakan katalisator PW2_AC setelah bereaksi selama 3 jam didapat konversi gliserol terbesar sebanyak 86%, selektivitas monoasetin 25%, diasetin 63% dan triasetin sebanyak 11%.

Penggunaan katalis asam tungstophosphoric (TPA) telah dipelajari oleh Balaraju dkk (2010). Hasil karakterisasi menunjukkan adanya dukungan ion Keggin yang menyebar. Juga disampaikan bahwa konversi dan selektifitas gliserol tergantung pada keasaman katalis, yang berhubungan pula dengan asam niobic dari TPA. Kondisi optimum tercapai pada waktu reaksi 4 jam, suhu reaksi 120°C, asam asetat gliserol jatah 1: 5 dan berat katalis 25% TPA/Nb₂O₅ 200 mg.

2.3. Kondisi Operasi

Kondisi operasi sangat mempengaruhi hasil yang diharapkan. Kondisi tersebut dapat mencakup suhu, perbandingan pereaksi, mekanisme atau prosedur yang dilakukan, jenis reaktor yang dipergunakan dan lain-lain. Reddy dkk. (2010) mencoba meneliti efek perubahan suhu dan perbandingan pereaksi dengan menggunakan katalis *zirconia based solid acid* yaitu ZrO₂ atau Z, TiO₂- ZrO₂ atau TZ, WO_x/TiO₂-ZrO₂ atau WTZ, dan MoO_x/TiO₂-ZrO₂ atau MTZ. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 2.2 dan 2.3.

Tabel 2.2. Efek perubahan temperatur pada asetilasi gliserol pada berbagai macam katalis, dengan kondisi molar rasio asam asetat : gliserol = 1:6; persen berat katalis per gliserol = 5%; waktu reaksi = 3 jam.

Katalis	Suhu (K)	Konversi Gliserol (%)	Selektivitas		
			Monoasetin	Diasetin	Triasetin
Z	313	4,67	100	-	-
	353	30,96	95,44	4,52	-
	393	86,32	57,94	36,67	5,39
TZ	313	5,34	100	-	-
	353	38,72	92,27	7,73	-
	393	91,53	54,72	39,40	5,88
WTZ	313	12,61	100	-	-
	353	42,68	91,99	8,01	-
	393	99,02	53,21	40,01	6,78
MTZ	313	18,57	100	-	-
	353	50,72	88,87	11,13	-
	393	~100	52,03	40,45	7,52

Dari Tabel 2 dapat disampaikan bahwa konversi gliserol akan semakin tinggi jika suhu reaksi dinaikkan. Hal yang sama juga akan berpengaruh pada naiknya selektivitas dari triasetin. Selektivitas triasetin tertinggi yang dicapai sebesar 7,52%.

Tabel 2.3. Efek mol rasio asam asetat dengan gliserol pada berbagai macam katalis. Kondisi reaksi : persen berat katalis terhadap gliserol = 5%; suhu = 393 K; waktu reaksi = 3 jam.

Katalis	Mol ratio asam asetat/gliserol	Konversi Gliserol (%)	Selektivitas		
			Monoasetin	Diasetin	Triasetin
Z	3:1	78,57	74,57	22,61	2,82
	4:1	79,71	70,91	25,40	3,69
	5:1	82,28	64,91	30,75	4,34
	6:1	86,32	57,94	36,67	5,39
TZ	3:1	80,66	70,50	25,96	3,54
	4:1	83,48	68,24	27,59	4,17
	5:1	84,20	62,04	33,02	4,94
	6:1	91,53	54,72	39,40	5,88
WTZ	3:1	85,05	65,89	30,04	4,07
	4:1	87,24	63,87	31,16	4,97
	5:1	93,89	58,83	35,29	5,88
	6:1	99,02	53,21	40,01	6,78
MTZ	3:1	90,66	59,56	34,98	5,43
	4:1	92,68	55,81	37,07	6,23
	5:1	94,61	54,64	39,08	6,78
	6:1	~100	52,03	40,45	7,52

Tabel 2.3 menunjukkan bahwa bertambah besarnya mol rasio reaktan antara asam asetat dan gliserol akan mengakibatkan naiknya konversi dan selektivitas triasetin. Hasil konversi yang dapat diperoleh bisa mencapai hamper 100% dengan selektivitas triasetin sebesar 7,52%.

Pengaruh mol rasio reaktan juga diteliti oleh Molero dkk. (2007). Dengan menggunakan katalis Pr-SBA-15 dengan perbandingan reaktan asam asetat dan gliserol hingga mencapai 9 : 1 pada suhu 150°C waktu 4 jam dengan rasio berat gliserol : katalis sebesar 25 didapat selektivitas monoasetin sebesar 7%, diasetin 50% dan triasetin 43% dengan konversi gliserol sebesar 70%. Proses kontinyu mulai dipelajari oleh Gelosa dkk. (2003), dengan membuat triasetin yang dijalankan pada kolom dengan diameter dalam 1,5 cm dan panjang 44 cm berbahan isian katalis Amberlyst 15 seberat 36,4 gram dan digunakan perbandingan gliserol dan asam asetat adalah 2 : 9. Proses dilakukan pada kecepatan alir 0,3 cm³/menit. Pada percobaan ini diperoleh konversi asam asetat sebesar 50%.

Kondisi dan metode yang berbeda untuk esterifikasi gliserol dengan asam asetat juga telah dipelajari oleh Luque dkk. (2008). Hasil triasetin terbaik dicapai pada kondisi 10 mmol gliserol, 30 mmol asam asetat, 0,2g katalis, yang direaksikan dalam microwave 300w, 130°C dan waktu 30 menit dengan katalis starbon-400-SO₃H. Konversi gliserol yang dihasilkan lebih dari 99% dengan selektivitas triasetin 77%.

Metode pembuatan triasetin pernah dilakukan dalam dua step untuk mendapatkan selektivitas dan konversi yang tinggi (Liao dkk, 2009). Percobaan esterifikasi gliserol dengan asam asetat tersebut dilakukan dengan bermacam-macam katalis. Pada percobaan tersebut didapatkan Amberlyst-35 sebagai katalis terbaik. Percobaan dilakukan pada kondisi operasi 105°C, perbandingan molar asam asetat : gliserol = 9 : 1 dengan katalis sebanyak 0,5g. Setelah bereaksi selama 4 jam pada kondisi optimum kemudian dilakukan penambahan 0,1 mol asetat anhidrid dan setelah reaksi berjalan 15 menit didapatkan selektivitas triasetin sebesar 100%.

Pengaruh perbedaan suhu reaksi, perbandingan pereaksi dan penggunaan jumlah katalis PW-in-S2 telah dipelajari pada saat membuat triasetin. Pengaruh perbedaan suhu 60, 90 dan 120°C akan mengakibatkan kenaikan konversi gliserol sebesar 29, 62 dan 87% dengan selektivitas triasetin yang terbentuk sebesar 1, 1 dan 4%. Pengaruh perbandingan pereaksi gliserol/asam asetat sebesar 1/6, 1/11 dan 1/16 untuk waktu reaksi selama 4 jam akan menghasilkan konversi gliserol sebesar 48, 49 dan 74% dan selektivitas triasetin sebesar 1,1 dan

3%. Dan jika direaksikan selama 7 jam akan menghasilkan konversi gliserol sebesar 70, 79 dan 87% serta selektivitas triasetin sebesar 3, 5 dan 4% (Ferreira dkk, 2009).

Pembuatan triasetin dengan menggunakan reaktor *fixed bed* pada suhu 50°C pernah diteliti oleh Fukumura dkk. (2009). Percobaan dilakukan pada perbandingan pereaksi asam asetat : gliserol sebesar 1/1, 2/1 dan 3/1. Katalis yang digunakan adalah Amberlist-16 dan perbandingan yang baik untuk mendapatkan triasetin adalah 3/1. Pengaruh suhu pada reaksi pembuatan triasetin dengan perbandingan reaktan asam asetat : gliserol, dalam waktu 4 jam didapat hasil konversi yang tidak begitu besar. Selektivitas triasetin akan semakin besar dengan naiknya suhu reaksi. (Liao dkk., 2010). Katalis ditahun terakhir telah diteliti pembuatan triasetin dengan katalis Amberlist-15 (Wang dkk., 2016), Fe-Sn-Ti(SO₄²⁻)-400 (Sun dkk., 2016), dan H₃PW₁₂O₄₀ (Betiha dkk., 2016)

Sebelumnya peneliti telah mencoba pembuatan triasetin ini dengan katalis cair H₂SO₄ (Mufrodi dkk., 2012, 2013 dan 2014) namun hasil yang diperoleh perlu dipisahkan antara triasetin dengan katalisnya dan itu sulit. Kemudian penggunaan katalis padat telah dicoba oleh peneliti (Cahyono dkk., 2016). Pada penelitian ini akan dibuat katalis padat berbahan baku zeolit untuk pembuatan bioaditif triasetin dan dibandingkan dengan katalis-katalis padat yang ada di pasaran. Percobaan pendahuluan sudah dilakukan dengan hasil yang belum optimum

BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

3.1. Tujuan penelitian.

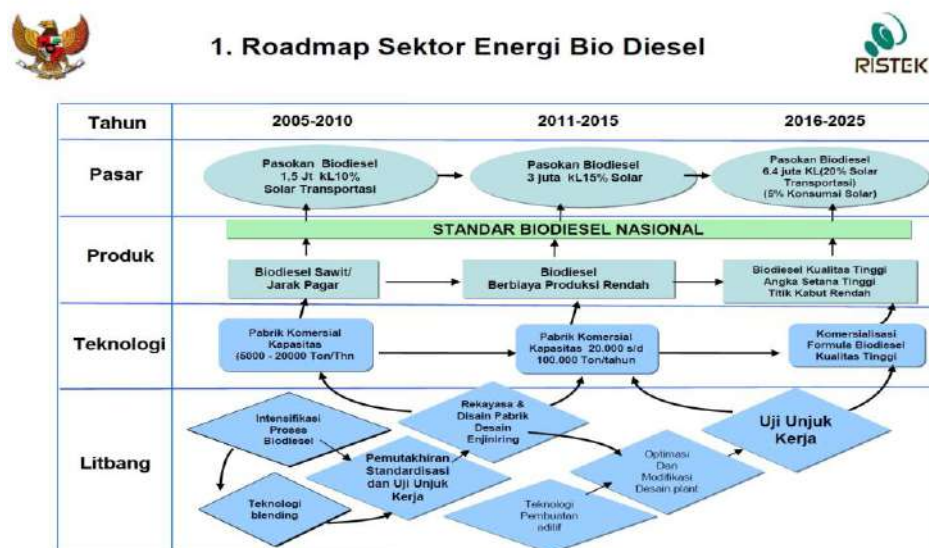
Penelitian ini mempunyai tujuan khusus sebagai berikut.

1. Membuat bioditif triasetin dari gliserol dan asam asetat dengan menggunakan katalis zeolit teraktifkan.
2. Memperoleh pengaruh parameter utama (suhu, perbandingan pereaksi dan jumlah katalis) yang terbaik terhadap pembentukan bioditif triacetin.
3. Membuat bioditif dengan reaktor *fixed bed multi tube* dan pengoptimalannya.

3.2. Manfaat Penelitian

Pentingnya penelitian ini dapat kami uraikan sebagai berikut:

Biodiesel merupakan sumber energi terbarukan yang telah dipakai di Indonesia dalam bentuk biosolar yang merupakan campuran 10% biodiesel dan petro-solar. Sampai saat ini biodiesel diproduksi dari bahan baku sawit (CPO) dan dari 5,15 juta hektar perkebunan kelapa sawit di Indonesia dihasilkan 15 juta ton CPO, sebesar 1,4 juta ton digunakan sebagai biodiesel. Menurut *blueprint* pengelolaan energi nasional 2005-2025, dijelaskan bahwa mulai tahun 2013 pemerintah akan mendirikan pabrik biodiesel kapasitas 30 ribu sampai 100 ribu ton/tahun seperti yang terlihat pada Gambar 1 berikut.



Gambar 3.1. Roadmap sektor energi biodiesel di Indonesia

Dari Gambar 1 juga bisa dilihat bahwa salah satu tugas dari litbang adalah membuat atau meneliti tentang teknologi pembuatan aditif. Jadi hal ini sesuai dengan penelitian yang sedang peneliti geluti.

Seperti penelitian yang sudah dilaksanakan, dari bahan baku CPO akan dihasilkan biodiesel sebesar 90% dan sisanya gliserol, berarti gliserol yang dihasilkan akan mencapai sekitar 15 ribu ton/tahun. Kemanfaatan gliserol yang belum optimal perlu difikirkan untuk menghindari dampak lingkungan yang tidak diinginkan. Produk samping gliserol yang melimpah ini dapat dimanfaatkan untuk membuat triacetin yang dapat digunakan sebagai aditif bahan bakar premium untuk menaikkan angka oktan. Dengan kata lain bahwa keberhasilan penelitian ini akan berdampak pada terhindarnya membuang gliserol ke lingkungan dan menjadikannya menjadi bahan yang mempunyai nilai jual tinggi. Bioaditif ini bisa digunakan sebagai pengganti aditif *ethyl tertiary buthyl ether* (ETBE) yang masih impor. Sedangkan kebutuhan aditif triasetin di Indonesia sebesar 48.958, 54 ton/tahun (data impor BPS tahun 2014)

3.3. Luaran yang ditargetkan.

Dari kegiatan ini luaran yang ditargetkan adalah:

Tabel 3.1. Luaran penelitian

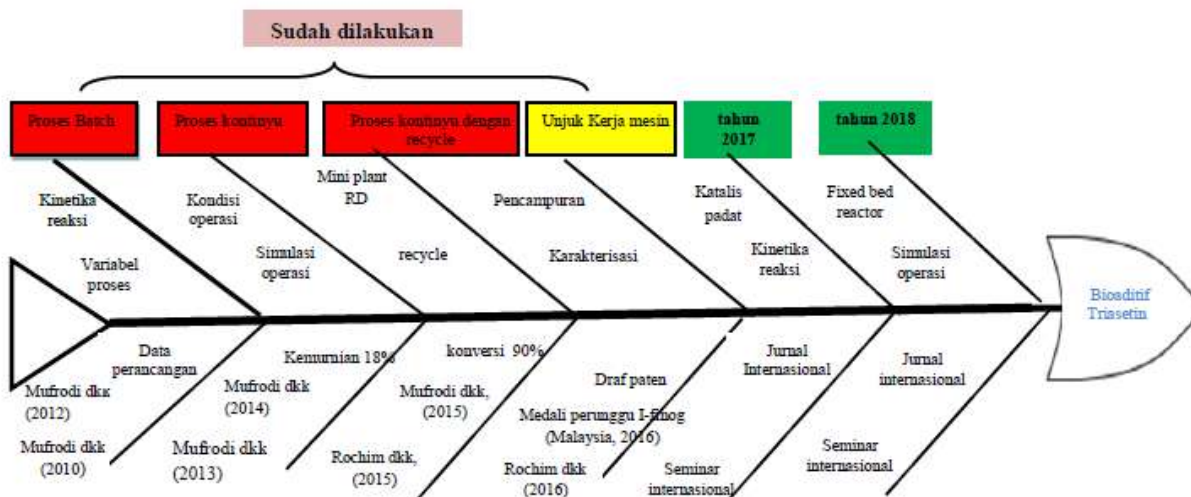
No.	Jenis Luaran		Indikator Capaian	
			TS	TS+1
1.	Publikasi ilmiah	Internasional bereputasi	<i>accepted</i>	<i>accepted</i>
2.	Pemakalah dalam temu ilmiah	Internasional	Sudah dilaksanakan	Sudah dilaksanakan
3.	Prototipe			Produk
4.	Tingkat kesiapan teknologi		4	5

Lama penelitian ini adalah 2 tahun.

BAB 4. METODE PENELITIAN

Fishbone penelitian

Fishbone penelitian dari triasetin adalah seperti Gambar 4.1 berikut.



Gambar 4.1. *Fishbone* penelitian bioaditif triasetin

3.1. Bahan dan Alat yang diperlukan

Bahan: Zeolite, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ buatan E. Merck, gas O_2 , gas N_2 , larutan H_2SO_4 , larutan HCl , CH_3COOH , gliserol, aduadest dan aquabidest

Alat: alat-alat gelas, thermometer, pengayak 100 dan 270 mesh, lumpang porselin dan penggerus, oven, furnace, pengaduk magnet, kertas saring Whatman 42, indikator pH, timbangan, reaktor kalsinasi, labu leher 3, reaktor *fixed bed multitube*. Analisis : Surface Area Analyzer, X- Ray Diffraction, Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Spektrofotometer Infra Merah, Gas Chromatography-Mass Spectrometer, Seperangkat alat uji kualitas biodiesel (Gross Calorific value, color, specific gravity, viskositas)

3.2. Prosedur Penelitian

Penelitian dibagi dalam dua tahapan, yaitu untuk tahun pertama : (1) modifikasi dan sintesis katalis zeolite dan (2) uji aktifitas katalis untuk sintesis bioaditif dari gliserol dan asam

asetat. Sedangkan untuk tahun kedua : (1) rancang bangun reaktor fixed bed multitube. (2). Komisioning dan optimasi reaktor untuk pembuatan triasetin.

3.2.1. Modifikasi dan Sintesis Katalis Zeolite

Mula-mula dilakukan preparasi zeolite dilakukan dengan tujuan membersihkan pori pori. Metode yang dilakukan meliputi penghilangan kalsium (Ca-removal), penghilangan oksida besi dan dilanjutkan dengan penghilangan pengotor organik. Montmorillonit yang diperoleh disaring, dicuci hingga netral dan bebas Cl^- dan dikeringkan pada temperatur 40°C dengan aliran gas N_2 .

Selanjutnya dilakukan modifikasi zeolite dengan metode pillarisasi menggunakan logam Al (AlCl_3) dengan perbandingan Al dan zeolite yang tertentu. Zat pemillar (pillaring agent) dibuat dengan melarutkan AlCl_3 dalam akuades dan ditambahkan NaOH. Larutan kemudian diaduk dan dipanaskan pada suhu 80°C hingga tidak terbentuk endapan, kemudian larutan didinginkan dan dibiarkan selama satu malam. Suspensi bentonit dibuat dengan melarutkan 5 gr bentonit dalam akuades dengan rasio zeolite /akuades = 1gr zeolite /50 ml akuades. Pillaring agent yang telah dibuat kemudian dicampur dengan suspensi bentonit secara bertahap. Campuran diaduk dan dipanaskan pada suhu 80°C dengan variasi lama pengadukan 1 jam, 5 jam dan 24 jam. zeolite hasil pillarisasi kemudian disaring dan dicuci hingga bebas ion Cl^- . Padatan yang diperoleh kemudian dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 4 jam dengan laju pemanasan secara bertahap.

3.2.2. uji aktifitas katalis

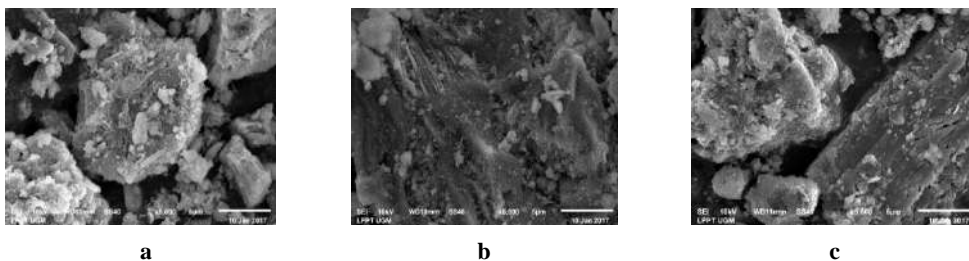
Untuk mengetahui keberhasilan sintesis katalis zeolite, dilakukan karakterisasi awal montmorillonit alam yang akan digunakan meliputi pengukuran data X-ray Diffraction (XRD), spektrofotometri Infra Merah (IR), penentuan kapasitas pertukaran kation (cation exchange capacity/CEC) serta identifikasi luas permukaan spesifik dan distribusi ukuran pori padatan dengan metode serapan gas N_2 .

BAB 5. HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI

Pada penelitian ini dilakukan beberapa analisis untuk mengetahui bentuk morfologi permukaan zeolit, densitas dari katalis, dan struktur kristal dari katalis sebelum dan sesudah dilakukan aktivasi.

1. Morfologi Permukaan Katalis

Untuk mengetahui bentuk morfologi permukaan katalis sebelum dan sesudah aktivasi dilakukan dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM) di laboratorium LPP UGM.



Gambar 5.1. Analisis SEM pada a zeolit alam, b. zeolit alam teraktivasi 0,5 M H₂SO₄, dan c. zeolit alam diaktivasi 1 M H₂SO₄.

Hasil identifikasi zeolit dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM) dapat dilihat pada Gambar a, b, dan c. Sehingga dapat disimpulkan Pada Gambar a terlihat bentuk morfologi zeolit berupa kristal berpori yang masih rapuh. Zeolit alam yang sudah diaktivasi terlihat lebih keras dan memiliki struktur lebih rapi, ini bisa dilihat pada gambar b dan c. Jika diperhatikan pada Gambar 5.1 morfologi zeolit jauh lebih baik dari gambar 1.a dan 1.b.

2. Uji Daya Serap Katalis

Daya serap katalis untuk mengetahui densitas padatan katalis dapat dilihat pada Tabel 5.1.

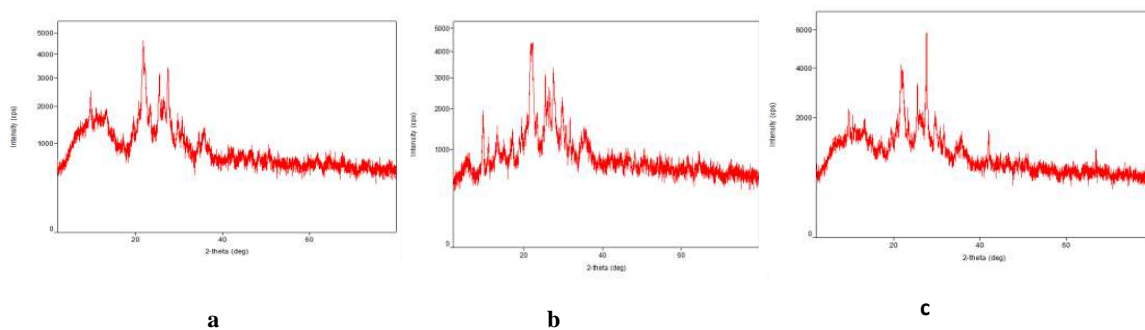
Tabel 5.1.Data hasil densitas Zeolit

No	Zeolit diaktivasi H ₂ SO ₄	Gram	Volume (ml)			Densitas (g/ml)
			Awal	Akhir	Daya serap	
1	Belum diaktivasi	2,01	5	4,9	0,05	40,50
		2,00	5	5		
2	Diaktivasi 0,5 M	2,00	5	4,9	0,05	40,00
		2,00	5	5		
3	Diaktivasi 0,1 M	2,00	5	4,9	0,1	20,00
		2,00	5	4,9		

Dari Gambar 5.1 dan Tabel 5.1 tersebut dapat disimpulkan bahwa zeolit yang sudah diaktivasi mampu menyerap H₂O. Uji daya penyerapan zeolit dilakukan dengan menggunakan gelas ukur yang masing-masing diisi dengan H₂O sebanyak 4 ml. Sampel zeolit yang belum diaktivasi dan yang sudah diaktivasi dimasukkan ke dalam gelas ukur yang sudah terisi oleh H₂O masing-masing sebesar 2,00 gram. Setelah sampel dimasukkan terjadi kenaikan larutan dari 4 ml menjadi 5 ml. Kemudian setelah ditunggu selama 2 jam 20 menit terjadi penurunan larutan diaktivasi 0,5M H₂SO₄, dan diaktivasi 1M H₂SO₄ masing-masing larutannya menjadi 4,95 ml, 4,95ml dan 4,90ml. Sehingga dapat disimpulkan daya penyerapan zeolit yang paling baik dan densitas zeolit terendah adalah zeolit yang sudah diaktivasi dengan 1M H₂SO₄.

3. Uji Karakterisasi Struktur Kristal Menggunakan X- Ray Diffraction (XRD)

Hasil uji XRD sebelum dan sesudah aktivasi bisa dilihat pada Gambar 3 berikut.



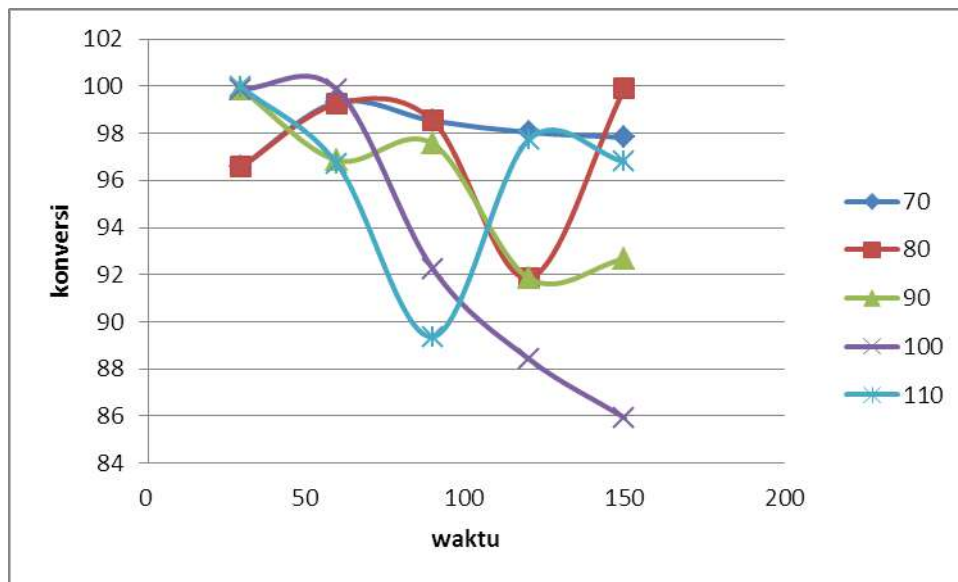
Gambar 1. Struktur Kristal Zeolit : a. Zeolit alam tanpa aktivasi, b. Zeolit alam diaktivasi 0,5 M H₂SO₄, c. Zeolit alam diaktivasi 1 M H₂SO₄

Dari Gambar 5.2 dapat dilihat pola difraktogram hasil analisis dengan XRD yang menunjukkan bahwa fase amorf lebih dominan pada zeolit alam yang belum diaktivasi dan fase

kristal meningkat setelah diaktivasi. Fase amorf bisa dilihat dari terbentuknya puncak pada daerah 2 tetha disekitar 0° - 20° . Adanya fase kristal di tandai dengan munculnya puncak puncak difraktogram pada daerah 2 tetha disekitar 21° - 31° C. Fase kristal lebih dominan terjadi pada zeolit alama yang diaktivasi oleh 1M H_2SO_4 .

Pembuatan Triasetin Menggunakan Katalis Amberlist-15

Di dalam penelitian, triacetin merupakan senyawa yang terbentuk dari reaksi antara gliserol dan asam asetat teknis yang sebelumnya dicampur dengan katalis Amberlyst -15. Kontak antara gliserol dan asam asetat dengan katalis amberlyst -15 dalam reaktor batch menggunakan dengan variasi waktu dan % berat katalis. Hasil dari penelitian yang kita lakukan dapat disajikan dalam bentuk grafik. Pada penelitian ini yang diamati yaitu variasi waktu dan % berat katalis terhadap konversi gliserol dapat ditunjukkan pada Gambar 5.3 didapatkan hasil konversi optimal dalam pembuatan triacetin dengan berbagai variasi waktu dan suhu.



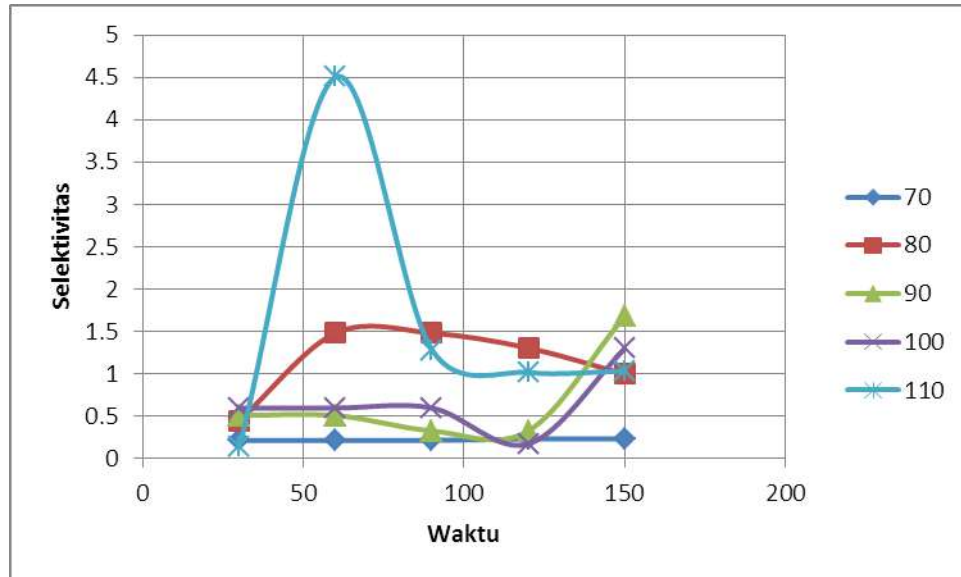
Gambar 5.3. Hubungan antara Waktu (menit) dengan Konversi triacetine dalam berbagai Variasi waktu dan suhu

IV.5 Pengaruh Waktu terhadap Selektivitas Triacetin

Sampel yang sudah diketahui kandungan senyawanya yang didapat dari analisis *Gas Chromatography* (GC) kemudian dihitung selektivitas total triacetinnya untuk mengetahui pada

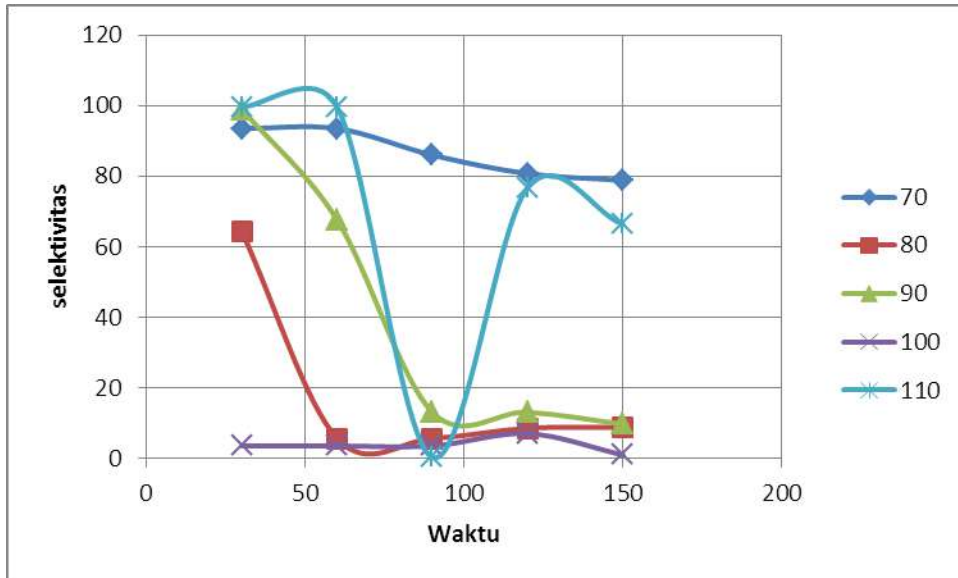
suhu manakah yang memberikan kondisi optimum pada proses pembuatan triacetin dengan menggunakan gliserol dan asam asetat secara batch.

Selektivitas Triacetin merupakan perbandingan konsentrasi triacetin dengan jumlah monoacetin, diacetin dan triacetin. Nilai selektivitas triacetin pada setiap selang waktu 30 menit pengambilan sampel dapat digambarkan pada grafik sebagai berikut:



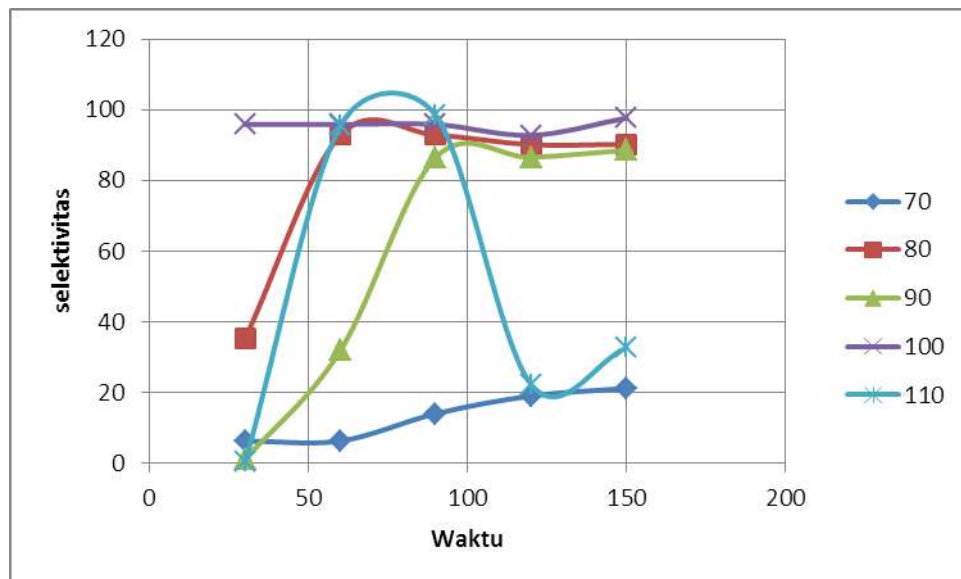
Gambar 5.4. Hubungan antara Selektivitas monoacetin dengan Waktu Reaksi

Dari Gambar 5.4 dapat kita ketahui bahwa nilai selektivitas monoacetin yang tertinggi atau yang terbesar pada suhu 110°C dengan waktu reaksi atau waktu pengambilan data pada menit ke 60, hal ini menandakan bahwa untuk hasil triacetin lebih banyak atau lebih maksimal pada suhu 110°C di bandingkan pada suhu lainnya.



Gambar 5.5. Hubungan antara Selektivitas diacetin dengan Waktu Reaksi

Terlihat dari Gambar 5.5 bahwa nilai selektivitas diacetin yang tertinggi adalah pada suhu 110 °C pada menit ke 60, sedangkan pada suhu 70°C dapat dikatakan yang paling stabil dari pada suhu lainnya.



Gambar 5.6 Hubungan antara Selektivitas triacetin dengan Waktu_Reaksi

Dari gambar 5.6 menunjukkan bahwa nilai selektivitas triacetin pada variasi waktu dan suhu dengan perbandingan gliserol : Asam Asetat 1:3 bahwa selektivitasnya mengalami perubahan tiap per 30 menit. Tetapi pada suhu 100 ° C nilai selektivitasnya dapat dibilang sangat stabil dan juga pada suhu tersebut merupakan nilai selectivasnya tertinggi daripada suhu yang lainnya.

IV.5 Hasil Analisis Pencampuran Biodisel Dan Triacetin.

Pada laporan hasil pengujian dapat dilihat perubahan hasil analisis dari Biodisel tanpa campuran dengan Biodisel yang tercampur Triacetin, dapat dilihat pada tabel di bawah ini :

Tabel 5.2. Hasil Analisis Biodiesel tanpa campuran dan biodiesel yang tercampur Triacetin

No	Jenis Pemeriksaan	Satuan	Hasil pemeriksaan					Metode pemeriksaan
			Biodiesel (B)	B+10% triacetin katalis cair	B+20% triacetin katalis cair	B+10% triacetin katalis Padat	B+20% triacetin katalis Padat	
1	Specific Gravity at 60/60 F	-	0.8847	0.9082	0.8978	0.8952	0.9261	ASTM D1298
2	Viscosity Kinematic at 40 C	mm ² /s	4.821	6.953	6.302	4.594	4.211	ASTM D 445
3	Flash point PM.cc	°C	177	99	82	141	129	ASTM D 93
4	Pour Point	°C	9	9	15	12	6	ASTM D 97

Pada Tabel 5.2 dapat dilihat bahwa banyak perubahan dari biodisel murni dengan biodisel campuran triacetin dilihat dari analisis pertama yaitu specific gravity mengalami kenaikan hasil analisis, kenaikan ini berdampak baik terhadap biodisel tersebut, pada analisis kedua yaitu analisis viscosity kinematic pada analisis ini mengalami penurunan angka analisis, penurunan ini sangat baik karena biodisel yang baik memiliki viscosity kinematic yang relatif rendah. Pada analisis selanjutnya yaitu analisis Flash Point penambahan triacetin sangat berpengaruh dan mendapatkan hasil yang baik karena pada hasil tersebut flash point biodiesel menurun hal ini menjadikan biodiesel menjadi lebih baik. Analisis keempat yaitu pour point pada analisis ini penambahan triacetin masih berdampak baik bagi biodisel karena penurunan suhu titik tuang suatu larutan tersebut.

BAB 6. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA

6.1. Rancang bangun reaktor fixed bed multitube

Reaktor fixed bed multitube dibuat menggunakan bahan akrilik dengan presisi yang baik dengan diameter disesuaikan dengan hasil optimasi/ data hasil kinetika reaksi tahun pertama. Kapasitas yang direncanakan 10L/hari. Reaktor dilengkapi dengan reboiler penghasil steam untuk pemanasan reaktor mencapai suhu 100°C. Selain itu reaktor dilengkapi pemantau suhu di 4 titik yaitu 2 titik di reaktor (masuk dan keluar) dan 2 titik di input dan output pemanas.

6.2. Commissioning dan optimasi reaktor untuk pembuatan triasetin

Variabel yang dilakukan adalah suhu reaksi, kecepatan alir bahan masuk, dan jumlah katalis yang digunakan. Kemudian dari data yang ada disimulasikan untuk kapasitas yang lebih besar.

BAB 7. KESIMPULAN DAN SARAN

7.1. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut.

- 1.** Pembuatan bioditif triasetin dapat menggunakan katalis padat zeolit teraktifkan.
- 2.** Katalis zeolit teraktifkan dapat menghasilkan triasetin lebih baik.
- 3.** Dilihat dari sifat fisis biodiesel, pencampuran 20% triasetin di dalam biodiesel lebih baik dari pada yang 10%.

DAFTAR PUSTAKA

- Balaraju, M., Nikhitha, P., Jagadeeswaraiyah, K., Srilatha, K., Prasad, P. S. S., and Lingaiah, N., 2010, "Acetylation of Glycerol to Synthesize Bioadditives Over Niobic Acid Supported Tungstophosphoric Acid Catalysts", *Fuel Process. Tech.*, 91, 249-253.
- Betiha, M. A., Hassan, H. M. A., Sharkawy, E. A., E., Sabagh, A. M. A., Menoufy, M. F., and Abdelmoniem, 2016, A new approach to polymer-supported phosphotungstic acid: Application for glycerol acetylation using robust sustainable acidicheterogeneous-homogenous catalyst, *App. Catal. B*, 182, 15-25.
- Cahyono, R. B., Mufrodi, Z., Hidayat, A., and Budiman, A., Acetylation of Glycerol for Triacetin Production used Zr-natural Zeolite Catalyst, *ARPN J.*, 11 (8), 519-523.
- Ferreira, P., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J. and Castanheiro, J. E., 2009, Esterification of Glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY Zeolite, *Catal Communications*, 10, 481-484.
- Ferreira, P., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J., and Castanheiro, J. E., 2011, "Acetylation of Glycerol over Heteropolyacids Supported on Activated Carbon", *Catal. Commun.* 12, 573-576.
- Fukumura, T., Toda, T., Seki, Y., Kubo, M., Kitakawa, N. S., and Yonemoto, T., 2009, "Catalytic Synthesis of Glycerol Monoacetate Using a Continuous Expanded Bed Column Reactor Packed with Cation-Exchange Resin", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 1816-1823.
- Gelosa, D., Ramaioli, M., Valente, G., and Morbidelli, M., 2003, "Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6536-6544.
- Goncalves, G. F. C., Pinto, B. P., Silva, J. C., and Mota, C, J, A., 2008, Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids, *Catal. Today*, 133-135, 673-677.
- Garcia, E., Laca, M., Perez, E., Garrido, A., and Peinado, J. 2008, "New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component", *Energy & Fuels*, 22, 4274-4280.
- Hou, J., Zhang, Q., Shi, W., and Li, Y., 1998, "New Process for synthesis of Triacetin", *Henan Huagong*, 15(6), 18-19.

- Liao, X., Zhu, Y., Wang, S. G., Chen, H., and Li, Y., 2010, "Theoretical Elucidation of Acetylating Glycerol with Acetic Acid and Acetic Anhydride", *Appl. Catal. B: Environ.*, 94, 64–70.
- Liao X, Zhu Y, Wang S. G. and Li Y., 2009, Producing Triacetylgllycerol With Glycerol by Two Steps : Esterification and Acetylation. *J. Fuel Process. Tech.*, 90, 988-993.
- Liu, H., Lu, Y., Gong, S., 2007, Study on Synthesis of glycerol Triacetate using Acidic Functional ionic Liquid as Catalyst, *Hebei Gongye Keji*, 24 (1), 21-23.
- Luque R., Budarin V., Clark J. H. and Macquarrie D. J., 2008, Glycerol Transformations on Polysaccharide Derived Mesoporous Material, *Appl. Catal. B: Environ.*, 82, 157-162.
- Melero, J.A., Grieken, R.V., Morales, G., and Paniagua, M, 2007, Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol : Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel, *Energy and Fuels* 2007, 21, 1782-1791.
- Mufrodi, Z., Sutijan, Rochmadi, and Budiman, A., 2012, Chemical Kinetics for Synthetisis of Triacetin from Biodiesel Byproduct, *International Journal of Chemistry*, 4, 101-107.
- Mufrodi, Z., Sutijan, Rochmadi, and Budiman, A., 2013, Continuous Process of Reactive Distillation to Produce Bio-additive Triacetin from Gliserol, *Modern Applied Science*, 7 (10), 70-78.
- Mufrodi, Z., Sutijan, Rochmadi, and Budiman, A., 2014, Synthesis Acetylation of Glycerol using Batch Reactor ang Continuous Reactive Distillation Column, *Engineering Journal*, 13 (2). 29-39.
- Reddy, P. S., Sudarsanam, P., Raju, G., and Reddy, B. M., 2010, Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts, *Catal. Commun.*, 11, 1224–1228.
- Sun, J., Tong, X., Yu, L., and Wan, J., 2016, An efficient and sustainable production of triacetinfrom the acetylation of glycerol using magneticssolid acid catalysts under mild conditions, *Cat. Today*, 264, 115-122.
- Trevoy, L. W. and Tegg, D., 1963, "Purification of Triacetin", *US Patent*, 3.108.133.
- Wang, Z.Q., Zhang, Z., Yu, W. J., Li, L. D., Zhang, M. H., and Zhang, Z. B., 2016, A Swelling-changeeful Catalist for Glycerol Acetylation with Controlled Acid Concentration, *Foel Proc. Tehnol.*, 142, 228-234.

Wu, H., Yu, B., Ge, S., 2007, Complex Solid Super Acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ used in Synthesis of Glycerol Triacetate, *Huagon jinzhan* 26 (7), 1041-1043.

www.esdm.go.id, *Blueprint* kebijakan energi, 2005.

www.rri.co.id, Kerja sama Indonesia Jerman tentang pengolahan limbah. 14 Juni 2007.

Zang, M., Yuan, X., 2001, Synthesis of Glycerol Triacetate Catalized by Phosphotungstic Acid, *Hecheng Huaxue* 9 (5), 469-472.

LAMPIRAN- LAMPIRAN



Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Energy Procedia 00 (2017) 000–000

Energy

Procedia

www.elsevier.com/locate/procedia

Applied Energy Symposium and Forum, REM2017:
Renewable Energy Integration with Mini/Microgrid

Operation Conditions In Synthesize of Bioaditive From Glycerol as By-product Biodiesel : A Review

Zahrul Mufrodi^{a*}, Arief Budiman^b, and Suryo Purwono^b

^a *Chemical Engineering department, Universitas Ahmad Dahlan, Jl. Prof. Soepomo, Janturan, Umbulharjo, Yogyakarta, Indonesia*

^b *Chemical Engineering department, Universitas Gadjah Mada, Jl. Grafika no 2 Yogyakarta, Indonesia*

Abstract

Triacetin is a good bioaditive as anti knocking agent and give increasing performance biodiesel machine. The variables studied process for synthesize of bioaditive are reaction time length, the mole ratio between glycerol and acetic acid, and the reaction temperature. Besides, in the process also much studied the effect of various catalysts to the conversion and the results obtained. . The effect of triacetin can increase motor octane number (MON) and research Octane number (RON), decrease cetane number (CN) and give better biodiesel performance.

© 2017 The Authors. Published by Elsevier Ltd.
Selection and/or peer-review under responsibility of REM2017

Keyword : Triacetin, glycerol, batch, continuous, reactive distillation

1. Interoduction

Glycerol is a by product of biodiesel Industries. There are many value added products synthesized from glycerol i.e. polyglycidyl nitrate [1-4], propylene glycol [5,6], 1,3 propanedio! [7], medicinal ingredients, poly ether, resin, explosives and others [8] and triacetin [9,10]. Synthesis of triacetin has been conducted since 1963. Triacetin was converted from glycerol and acetic anhydride [11-13]. In other studies, the synthesize have tried using glycerol and acetone [14] and use three compounds as well as glycerol, acetic acid and anhydrous acetate [15]. However, many studies were conducted using glycerol and acetic acid.

Production of triacetin is generally carried out by batch process with glycerol and acetic acid using both homogeneous and heterogeneous catalysts. Heterogeneous catalysts were selected to facilitate the separation of the product with the catalyst upon exiting the reactor, while the homogeneous catalyst was used to obtain higher conversion, yields and triacetin selectivities [16]. Triacetin has several usefulness: in pharmaceutical products, poly eters, emulsifiers, softening agents, stabilizers, preservatives in bread and ice cream, cosmetic ingredients [17,8]. Triacetin may also be used as perfumes, synthetic resins, medicines, toothpastes and the food industry [18]

In addition, triacetin as fuel additive can give effect to waste cooking biodiesel on engine performance and exhaust emissions [19,20]. The effect of triacetin increase motor octane number (MON) and research Octane number (RON) and lower cetane number (CN) (Table 1 and 2)[6,21].

Table 1. Cold properties Improvement when mixing triacetin with glycerol

Parameters	Biodiesel	Biodiesel + 1% of Triacetin	Biodiesel + 5% of Triacetin	Biodiesel + 10% of Triacetin
Density (g/cm)	0.859	0.862	0.869	0.881
Melting point (°C)	-7	-16	-16	-17
Viscosity at -10°C (cSt)			931.2	453.9

Table 2. Triacetin properties as fuel additive

Density g/cm	Boiling pt. °C	Engine test					
		Motor octane number		Research octane number		Cetane number	
1.10	259	gasoline	10% mix	gasoline	10% mix	gasoline	10% mix
				85.3	88.0	97.0	98.3

2. Raw material.

In the beginning, triacetin was made from anhydrous glycerol and acetic material. The reaction was carried out at a temperature of 393-408 K in a batch reactor without the use of a catalyst [11] and using Amberlist-35 catalyst. The reaction reaches equilibrium at 30 minutes [12]. The use of anhydrous glycerol and acetate can yield 100% of triacetin selectivity when using H-Beta or K-10 catalyst at 333 K with molar ratios of acetic anhydrous / glycerol of 4:1 and reaction time of 20 minutes. The other catalysts that can be used are amberlyst-15 at 333 K with molar ratios of acetic anhydrous / glycerol of 4:1 and reaction time of 80 minutes or using a Niobium phosphate catalyst at 393 K with acetic anhydrous/glycerol of 4:1 and reaction time of 80 minutes [22].

The preparation of triacetin may also be carried out by react glycerol and acetone with p-toluensulfonic acid monohydrate as a catalyst which was reacted for 16 hours. Then it was reacted with acetic anhydrous at room temperature for 4 hours [14]. There was also research on the preparation of triacetin which reacted glycerol with acetic acid and then added anhydrous acetate. Research was done by continuous process [15]. On the next progress, triacetin was made using glycerol and acetic acid with or without catalyst. This process is mostly done by researchers.

3. Operating conditions.

Table 3 explains that the use of different catalysts has an effect on monoacetin, diacetin, or triacetin results. Reaction time (3 hours) resulted in a higher percentage of triacetin product distribution compared to a shorter reaction (1 hour)[23].

Table 3. Influence of catalyst and reaction time to conversion of Glycerol and product distribution

Catalyst	Conversion, %		Product distribution, %					
			Monoacetin		Diacetin		Triacetin	
	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h
Blanko	36	85	89	73	11	25	0	2
p-TSA	100	100	10	8	57	55	33	37
Amberlist-15	97	100	35	31	54	57	11	12
Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	51	82	91	70	9	29	0	1
SSBA	100	100	15	5	74	62	11	33

The experiment to investigate the effects of temperature changes and reagent comparisons on the conversion of glycerol and the selectivities of monoacetin, diacetin and triacetin by using zirconia based solid acid catalysts WO_3/TiO_2-ZrO_2 or WTZ, dan MoO_3/TiO_2-ZrO_2 or MTZ. The results obtained can be seen in Table 4. and 5. [19].

Table 4. Effect of temperature in acetylation of glycerol on various catalysts, with molar ratio of acetic acid/glycerol 1/6; catalyst 5% w/w of glycerol; reaction time of 3 hours.

Catalyst	temperature (K)	Conversion of Glycerol (%)	Selevtivity		
			Monoacetin	Diacetin	Triacetin
WTZ	313	12.61	100	-	-
	353	42.68	91.99	8.01	-
	393	99.02	53.21	40.01	6.78
MTZ	313	18.57	100	-	-
	353	50.72	88.87	11.13	-
	393	~100	52.03	40.45	7.52

From Table 4 it can be said that glycerol conversion and selectivity are higher when the reaction temperature is increased from 313 K to 393 K.

Table 5. Effect of the the mole ratio of acetic acid/ glycerol in various Catalysts (catalyst 5% w/w of glycerol; temperature of 393 K; reaction time of 3 hours)

Catalyst	Acetic acid/ glycerol	Glycerol Conversion, %	Selevtivity		
			Monoacetin	Diacetin	Triacetin
WTZ	3:1	85.05	65.89	30.04	4.07
	4:1	87.24	63.87	31.16	4.97
	5:1	93.89	58.83	35.29	5.88
	6:1	99.02	53.21	40.01	6.78
MTZ	3:1	90.66	59.56	34.98	5.43
	4:1	92.68	55.81	37.07	6.23
	5:1	94.61	54.64	39.08	6.78
	6:1	~100	52.03	40.45	7.52

Table 5 shows that the increase in mole ratio of reactants between acetic acid and glycerol leads to increased glycerol conversion and diacetin and triacetin selectivity. The best triacetin yield was achieved under 10 mmol glycerol, 30 mmol acetic acid, 0.2g catalyst, reacted in 300w microwave, temperature of 403 K and reaction time of 30 minutes with starbon-400-SO₃H as catalyst. Conversion of glycerol is more than 99% with triacetin selectivity of 77% [16].

The method to produce triacetin has been done in two steps to obtain high selectivity and conversion. The esterification of glycerol with acetic acid was carried out with various catalysts. In the experiment Amberlyst-35 was obtained as the best catalyst. The experiments were carried out under operating conditions temperature of 378 K, the molar ratio of acetic acid: glycerol of 9: 1, with a catalyst of 0.5g. After reacting for 4 hours under optimum conditions, 0.1 mol of acetalhydrate was added and after a reaction of 15 minutes, 100% triacetin selectivity was obtained [22]. The effect of reaction temperature, comparison of reactants and the use of the amount of PW-in-S2 catalysts to the synthesize of triacetin has been studied. The effect of variation on temperature 333, 363, and 393 K resulted in the increase of glycerol conversion of 29%, 62%, and 87%. The effect of glycerol / acetic acid reagent ratio of 1/6, 1/11 and 1/16 for reaction time for 4 hours resulted in glycerol conversion of 48%, 49%, and 74%[24].

4. Type of catalyst.

Research on triacetin production with batch process has been done, mainly by using solid catalyst. Asetilation triacetin from glycerol and acetic acid by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst and obtained the best results at 450 K [25]. Then by using the same catalyst but different temperature conditions (403 K), get better result that is 93.6% triacetin [26]. Meanwhile, using the aminosulfonic acid catalyst get a yield of 90% [27], with a phosphotungstic acid, reactant ratio reactan of 3.8%, a temperature of 405-428 K and a reaction time of 7 hours obtaining a triacetin yield of 84.6% [28]. Another study using p-toluensulfonic acid, obtain triacetin yield of 92% [29].

The has been studied of tungstophosphoric acid catalyst (TPA) was conversion of glycerol and selectivity depend on the acidity of the catalyst, which corresponds to the amount of niobic acid from the landfill used. The optimum conditions were achieved at reaction time for 4 hours, reaction temperature 393 K, ratio of acetic acid: glycerol = 1: 5 and weight of catalyst 25% TPA / Nb2O5200 mg [30]. Asetilation using PW2_AC catalyst after 3 h reaction, the biggest glycerol conversion was 86% with 25% monoacetin selectivity, 63% diacetin, and triacetin 11% [31]

Acetylation from glycerol using catalysts Amberlyst-15, Amberlyst-36, Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 and Dowex 50Wx8 conducted at 378 K and atmospheric pressure. The best catalyst used Amberlyst-15 with acetic acid conversion 95.6% and acetilation yield of the glycerol for monoacetin and diacetin mixture was 74,8%. [32]. Conversion of glycerol and selectivity of triacetin at the temperature 383 K for Zr-zeolite catalyst was 94.56% and 26% [33]. The various catalysts used and the conversion of glycerol and the selectivity of monoacetin, diacetin, and triacetin can be seen in Table 6

Table 6. Effect of various acid catalysts on Glycerol conversion and product selectivity

No	Catalyst	Glycerol conversion, %	Product selectivity, %			Ref.
			Monoacetin	Diacetin	Triacetin	
1.	Amberlyst-15	97	31	54	13	[30]
3.	HUSY	14	79	14	0	
4.	Amberlist-15	100	21.1	63.8	15.1	[34]
6.	HUSY	94	72.7	25.7	1.6	
14.	Amberlist-15	99	0	1	99	[35]

Table 6 shows that in general, the use difference condition with th same catalyst has a difference glycerol conversion and product selectivity. The instrumentations used for analysis was gas chromatography (GC) and Chromatography mass spectrometry (GCMS) [34-36]

The production of triacetin using continuous reactive distillation with condensor and reboiler resulted in glycerol conversion of 98.51%. Reactive distillation can be used as a place of reaction and purification products in one place. The column is operated at atmospheric pressure, the temperature of acetic acid and glycerol feed streams is 391 K and 373 K [37]. Biodiesel performance can be seen in table 7.

Table 7. Triacetin properties as fuel additive mix with biodiesel

No	Analysis	Product analysis			Analysis metod
		Biodiesel	Biodiesel+10% of triacetin	Biodiesel+20% of triacetin	
1.	specific grafity 60/60°F	0.8847	0.8952	0.9261	ASTM D 1298
2.	viscosity kinematic (40°C), mm ² /s	4.821	4.594	4.211	ASTM D 445
3.	Flash point, K	177	141	129	ASTM D 93
4.	pour point, K	9	12	6	ASTM D 97

Conclusion

Triacetin was made from glycerol and acetone, glycerol an anhydrous acetate, glycerol with acetic acid and then added anhydrous acetate and glycerol and acetic acid. The best reactan to syntesis triacetin is glycerol and anhydrous acetate. The operating conditions (reaction time, reaction temperature, reactant ratio, mechanism or method, type of catalyst used) in a reaction mostly affect the expected results. The vactor mostly effect to the syntesis triacetin are type of catalyst used and reaction temperature. The effect of triacetin increase motor octane number (MON) and research Octane number (RON), decrease cetane number (CN) and give better biodiesel performance.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge The Ministry of Research Technology and Higher Education of the Republic of Indonesia for financial support of this work through research grant of Pasca Doctor 2017 project no. 118/SP2H/LT/DRPM/IV/2017.

References

- [1] Astuti E, Supranto, Rochmadi, Prasetya A, Ström K, and Andersson B. Determination of the temperature effect on glycerol nitration processes using the HYSYS predictions and the laboratory experiment. *Indo. J. Chem.* 2014;14:57.
- [2] Astuti E, Supranto, Rochmadi, Prasetya A. Kinetic Modelling of Nitration of Glycerol : Three controlling Reactions Model *Engineering Journal.* 2014;18 : 73
- [3] Astuti E, Supranto, Rochmadi, Prasetya A. Optimum Operating Conditions Of Glycerol Nitration to Produce 1, 3-Dinitroglycerin Kinetic modeling of nitration of glycerol *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences* 2016;11:5203
- [1] Astuti E, Supranto, Rochmadi, Prasetya A. Optimum Conditions for the Formation of Glycidyl Nitrate from 1,3-Dinitroglycerin. *Key Engineering Materials,* 2017;718:95
- [2] Dasari MA, Kiatsimkul PP, Sutterlin WR, and Suppes GJ. Low-pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol. *Applied Catalysis A : General* 2005;281:225
- [3] Marris EP, Ketchic WC, Murayama M, and Davis RJ. Glycerol Hydrogenolysis on Carbon Supported PtRu and AuRu Bimetallic Catalysts. *Journal of Catalysis,* 2007;251:281
- [4] Kurosaka T, Maruyama H, Naribayashi I, and Sasaki Y. Production of 1,3 Propanediol by Hydrogenolysis of Glycerol Catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂ *Catalysis Communication,* 2008;9:1360
- [5] Galan MI, Bonet J, Sire R, Reneaume JM, and Plesu AE,. From Residual to Use Oil : Revalorization of Glycerine from the Biodiesel Synthesis . *Bioresource Tech.,* 2009;100:3775
- [6] Melero JA, Grieken RV, Morales G, and Paniagua M. Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel. *Energy and Fuels,* 2007;21:1782
- [7] Mufrodi Z, Rochmadi, Sutijan, and Budiman A, Synthesis Acetylation of Glycerol Using Batch Reactor and Continuous Reactive Distillation Column. *Engineering Journal,* 2014;18:20-29
- [8] Trevoy LW, and Tegg D, US Patent 3.108.133
- [9] Liao X, Zhu Y, Wanga SG, Chen H, and Y. Li Y. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. *Applied Catalist B: Enviroment,* 2010;94:64
- [10] Silva LN, Gonçalves VLC, and Mota CJA. Catalytic Acetylation of Glycerol with Acetic Anhydride . *Catalist Commun.* 2010;11:1036
- [11] Garcia E, Laca M, Perez E, Garrido A, and Peinado J. New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component. *Energy & Fuels,* 2008;22:4274
- [12] Brems N, Dieckelmann G, Jeromin L, Rupilius W, and Schutt H. US Patent 4.381.407.
- [13] Luque R, Budarin V, Clark JH, and Macquarrie DJ. Glycerol Transformations on Polysaccharide Derived Mesoporous Material. *Applied Catalist B: Enviroment,* 2008;82:157
- [14] Bonet, J, Costa J, Sire R, Reneaume JM, Plesu EA, Plesu V, and Bozga G. Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis. *Food and Bioproducts Process,* 2009;87:171
- [15] Kirk RE, and Othmer DF, *Encyclopedia of Chemical Technology,* vol. 5, pp. 781-790, New York: Interscience Incyclopedia Inc.; 1980
- [16] Reddy PS, Sudarsanam P, Raju G, and Reddy BM, Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts . *Catal Commun,* 2010;11:1224
- [17] Zare A, Nabi MN, Bodisco TA, Hossain FM, Rahman MM, Ristovski ZD, Brown RJ. *Fuel,* 2016;182:640
- [18] Liao X, Zhu Y, Wang SG, and Li Y. Producing Triacetylgllycerol With Glycerol by Two Steps : Esterification and Acetylation. *J. Fuel Process. Tech.,* 2009;90:988
- [19] Delgado J. SP Patent 2,201,894, 2002
- [20] Testa ML, Parola VL, Liotta LF, Venezia AM. Screening of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. *Molec. Catal. A: Chemical,* 2013;367:69

- [21] Ferreira, P., Fonseca, I. M., Ramos, A.M., Vital, J., & Castanheiro, J. E. Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon. *Catal Commun*, 2011;12:573
- [22] Yang S, and Lu B. Application of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ in Synthesis of Glycerin Triacetate. *Xibei Shifan Daxue Xuebao Ziran Kexueban*, 1996;32:2-43
- [23] Wu H, Yu B, and Ge S. Complex Solid Super Acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ used in Synthesis of Glycerol Triacetate, *Huagong jinzhan* 2007;26:7-1041
- [24] Hou J, Zhang Q, Shi W, and Li Y. New Process for synthesis of Triacetin . *Henan Huagong*, 1998;15:18
- [25] Zang M, and Yuan X. Synthesis of Glycerol Triacetate Catalized by Phosphotungstic Acid. *Hecheng Huaxue*, 2001;9:5-469
- [26] Liu H, Lu Y, and Gong S. Study on Synthesis of Glycerol Triacetate using Acidic Functional Ionic Liquid as Catalyst. *Hebei Gongye Keji*, 2007;24:1-21
- [27] Goncalves VLC, Pinto BP, Silva JC, and Mota CJA. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids . *Catalist Today*, 2008;133–135:673
- [28] Balaraju M, Nikhitha P, Jagadeeswaraiiah K, Srilatha K, Prasad PSS, and Lingaiah N. Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. *Fuel Process. Tech.*, 2010;91:249
- [29] Rodrigue ID, and Gaigneaux EM. Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins . *Catalist Today*, 2012;195:14
- [30] Cahyono RH, Mufrodi Z, Hidayat A, and Budiman A. Acetylation of Glycerol for Triacetin Production using Zr-Natural Zeolite Catalyst *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2016;11:8-5194
- [31] Kim I, Kim J, and Lee D, A. A comparative study on catalytic properties of solid acid catalysts for glycerol acetylation at low temperatures. *Catal. B: Environmental*, 2014;148-149:295
- [32] Sun J, Tong X, Yu L, and Wan J. An efficient and sustainable production of triacetin from the acetylation of glycerol using magnetic solid acid catalysts under mild conditions. *Catalist Today*, 2016;264:115
- [33] Gelsola D, Ramaoli M, Valente G, and Morbidelli M. Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003;42:6536
- [34] Morrissette RA. and Link WE, Gas-Liquid Chromatography of Polar Fatty Derivatives *JAACS*, 41(2), (1964) p. 415
- [35] Lu Y, Determination of triacetin by gas chromatography, *Fenxi Ceshi Tongbao*, 10 (5), (1991) p. 77
- [36] Ogawa T, Fujii R, and Tanaka K, J. A method for determination of triacetin in foods by gas chromatography *Food Hyg Soc Jpn*, 29 (1988), p. 180
- [37] Mufrodi Z, Rochmadi, Sutijan, and Budiman A, Continuous Process of Reactive Distillation to Produce Bio-additive triacetin from Glycerol. *Modern Applied Science*, 2013;7:10-70



Biography

Name : Dr. Zahrul Mufrodi

Work address : Chemical Engineering Department, Ahmad Dahlan University,
Jl. Prof. Dr. Soepomo, Janturan, Umbulharjo, Yogyakarta.

E-mail : zahrul.mufrodi@gmail.com

Research topic : Chemical engineering process, renewable energy and waste treatment

The Influence of Recycle Stream in Reactive Distillation to The Selectivity and Yield of The Formation of Triacetin from Glycerol

Zahrul Mufrodi, Erna Astuti, dan Suryo Purwono
 Department of Chemical Engineering, Universitas Ahmad Dahlan
 Jl. Prof. Dr. Soepomo, S.H., Janturan, Umbul Harjo, Yogyakarta, Indonesia
 Corresponding author: erna.astuti@che.uad.ac.id

Abstract—Biodiesel is an alternative fuels that recently widely used to substitute fossil fuels. Biodiesel production from vegetable oil produces glycerol as by-product which is a very promising low-cost feedstock for producing a wide variety of special and fine chemicals. One of glycerol's derivatives potential is triacetin, a promising alternative chemical to be fuel additive. In this work, triacetin was synthesized using reactive distillation with recycle stream from bottom product to increase the conversion of monoacetin became diacetin and diacetin became triacetin. The effect of using catalyst and recycle stream are evaluated. The experiments showed recycle stream made contact between reactant were better. So the selectivity and the yield increased. The optimum recycle rate is 65.5 mL/men and the results are 98.38% of glycerol conversion and 9.00% of triacetin yield.

Keywords: glycerol, reactive distillation, triacetin, recycle stream

I. INTRODUCTION

The development of alternative fuels from renewable natural resources becomes one option to overcome the needs of oil energy sources from fossil fuels that are increasing, while inventories are running low. Alternative fuels recently widely used is biodiesel. Glycerol is a by product of biodiesel production. Variety of value added special and fine chemicals as pharmaceutical, propellant binder, personal care, polyether, triacetin, alkyd resins, as emulsifier, softener agent, stabilizer, wetting agent for bakery products, ice creams, tobacco, lotions and other countless pharmaceutical and cosmetic applications can be produced from glycerol [1],[2],[3].

One of several industrial synthesis alternatives for utilization of glycerol is acetylation process of glycerol and acetic acid. The products of this process has great industrial applications i.e. triacetin has been used for pharmaceutical and cosmetics industry, while monoacetin and diacetin have been applied in cryogenic industry and used as raw material for biodegradable polyesters manufacture [2],[4],[5]. On the other hand, triacetin is a promising alternative chemical to be transformed into fuel additive [6],[7],[8]. Adding 10% (w/w) of triacetin to biodiesel can give better performance as compared to the pure biodiesel [9]. The reaction mechanism acetylation of glycerol and acetic acid can be seen in Figure 1:

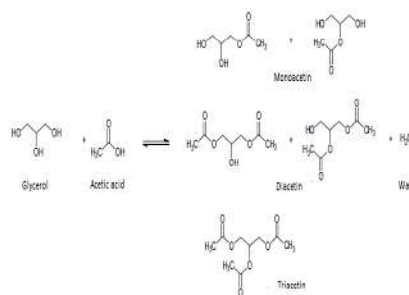


Figure 1. Acetylation of glycerol reaction mechanism

Acetylation of glycerol for triacetin production had been studied in reactor batch [10], kinetics reaction [11], continuous process [12], and comparison between batch and reactive distillation reactor [13]. As mentioned in [14] the selectivity of triacetin increased with increase in mole ratio of catalyst to glycerol. Increasing temperatures lead to increase selectivity of triacetin. It will decreased at the time of acetic acid has begun to evaporate. Triacetin synthesis is an exothermic reaction, a higher reaction temperature will cause in shifting the balance toward formation of reactants. This needs to be anticipated by taking one of the products so that the equilibrium shifting toward product formation.

The synthesis of triacetin from glycerol and acetic acid using sulfuric acid catalyst has been performed in batch reactor and reactive distillation continuous process. Triacetin was synthesized using batch reactor to give 96.30% of glycerol conversion. Reactive distillation can separate water and acetic acid to the reaction of distillate product around 75% of the main product of bottom results. The production using continuous reactive distillation resulted in glycerol conversion of 98.51% [13].

Continuous process for triacetin production had been studied. They made triacetin using Amberlyst-15 catalytic column. The dimension of the column is 1.5 cm in diameter and 44 cm in length. In this study, the ratio of glycerol to acetic acid was 2:9 and flow rate was 0.3 cm³/minute. The acetic acid conversion obtained in this process was 50%. The synthesis of triacetin was done using continuous process by a fixed bed

reactor at the temperature of 323 K with Amberlyst catalyst. The best result was obtained on ratio of acetic acid to glycerol of 3:1 [14]. Triacetin was synthesized using reactive distillation. The continuous process has 98.50% of glycerol conversion with 8.98% of triacetin selectivity [12].

The present paper aims to evaluate of process technologies for acetylation of glycerol in continuous reactive distillation column with recycle stream. The bottoms was recycled to the top of the column to increase the conversion of monoacetin became diacetin and diacetin became triacetin. The effect of using catalyst and recycle stream are evaluated.

II. METHODOLOGY

A. Materials

Triacetin was made from 98 % of acetic acid (production of Petrochemical Chang Cun) and 93 % of glycerol (production of P & G Chemicals) using sulfuric acid as catalyst (Merck Index No. 016-020-00-8).

B. Instrumentation

Reactive distillation can be used as a place of reaction and purification products in one place. Reactive distillation column has been used dimensions of diameter of 4.5 mm, thickness of 2 mm and height 1.20 m. The column was insulated to reduce heat loss and equipped with total condenser and partial reboiler. Figure 2 shows the schematic of a reactive distillation for triacetin production.

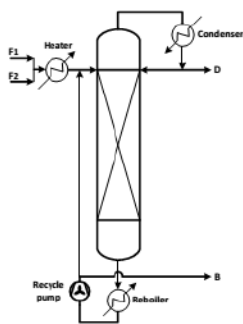


Fig. 2. Reactive Distillation (RD) column with recycle from reboiler.

C. Procedure

Experiments begun by heating glycerol and acetic acid feed. Glycerol (F1) and acetic acid (F2) entered from the top of the column. Glycerol and acetic acid discharged in accordance with the variation of the velocity which would be observed. Residual acetic acid and water would rise to the top of the column and then flowed through the total condenser. Product stream exiting the top divided into distillate (D) taken as result and certain amount returned to the column as reflux. The bottom product stream used a partial reboiler where the

vapour raised in the reboiler was re-introduced into the unit at the bottom of the column and liquid removed from the boiler used recycle pump and was taken as recycle and bottoms (B). This B product contains monoacetin, diacetin, triacetin, sulfuric acid catalyst and small amount of acetic acid and glycerol. Then, after reaching the steady operating conditions, samples at various specified were taken and analysis with chromatograph.

D. Analysis

Gas chromatograph (GC) was used for the analysis since it was provide to provide good results in monoacetin, diacetin and triacetin analysis [15]. The GC specification used for analysis was GC Agilent 6890N MSD 5975B, Model Number: Agilent 19091S-433, HP-5ms column 5 % Phenyl methyl ciclohexane, the injector temperature of 548 K, the temperature at the detector: MS Quad 523 K, injection volume of 1 micro liter, injector pressure of 3.27 psi. External standards were used for analysis : glycerol 99% (production of Waco Pure Chemical Industries Ltd., reff. No. 079-00614), monoacetin 99% (production of Chemical Co. Inc., cat. No. 25371-32), diacetin 97% (production of Kanto Chemical Co. Inc, cat. No. 10018-32), and triacetin 99% (production of Kanto Chemical Co. Inc., cat. No. 40224-30). Based of data, the conversion of glycerol and selectivity were calculated.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Effect of Catalyst

Acetic acid and glycerol were put into stream F2 and F1 (Figure 2). The temperature of acetic acid and glycerol feed streams is 373 K at atmospheric pressure. The column is operated at atmospheric pressure, the temperature of the top of the column is 373 K is and the temperature of the bottom of the column is 393 K. The recycle flow rate is 65.5 mL/min The influence of catalyst to the yield and selectivity of monoacetin, diacetin and triacetin is shown on Table 1.

TABLE I. TABLE STYLES THE EFFECT OF CATALYST TO YIELD AND SELECTIVITY

Product	without catalyst		with catalyst	
	Yield, %	Selectivity, %	Yield, %	Selectivity, %
Monoacetin	1.2867	1.8048	0.2521	0.2803
Diacetin	64.3954	90.3264	81.2217	90.3118
Triacetin	5.6097	7.8686	8.4608	9.4077

Table 1 shows that using of catalyst increased yield and selectivity significantly. After steady state process the yield of triacetin increased from 5.6097% (without catalyst) to 8.4608% (with catalyst) or from 7.8686% (without catalyst) to 9.4077 (with catalyst). In this process, glycerol conversion without catalyst is 71.2919% and with sulfuric acid catalyst is 89.9347%. It means that the use of the catalyst can be increase 26.15%.

B. Effect of Recycle

Contact between glycerol and acetic acid, monoacetin and acetic acid, and diacetin and acetic acid in reactive distillation column that will be affected by recycle stream. In this experiment recycle flow rate from reboiler to design from 53.5 to 71.5 ml/min. Data experiment shows on Figure 3.

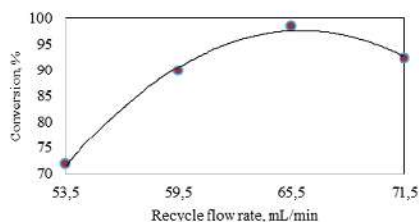


Fig. 3. Conversion of glycerol as function of recycle flow rate.

Figure 3 shows the effect of variable recycle flow rate of glycerol conversion. The data can similar with equation $y = -0.1665 x^2 + 21.985 x - 627.91$ and optimum at recycle flow 66,021 mL/min.

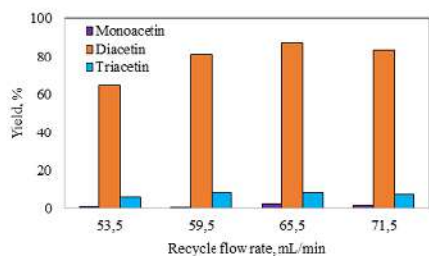


Fig. 4. Yield of products as function of recycle flow rate

Figure 4 shows the rate of second reaction is highest than the others reactions. It is similar with the experiment that the second reaction produce highest yield. From figure 4, we can also notice that yield product triacetin is increasing recycle flow rate from 53.5 to 65.5 ml/min. After that yield of product is decreasing from 65.5 to 71.5 ml/min.

IV. CONCLUSION

Triacetin was synthesized using reactive distillation with recycle from bottom product to increase the conversion of monoacetin became diacetin and diacetin became triacetin. The contact of monoacetin, diacetin and acetic acid is better using recycle stream. The optimum recycle rate is 65.5 mL/min. This process has 98.38% of glycerol conversion and 9.00% of triacetin yield.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank to The Ministry of Research Technology and Higher Education of the Republic of Indonesia for financial support of this work through scheme Competitive Research Grant of Pasca Doctor 2017 project no. 118/SP2H/LT/DRPM/IV/2017.

REFERENCES

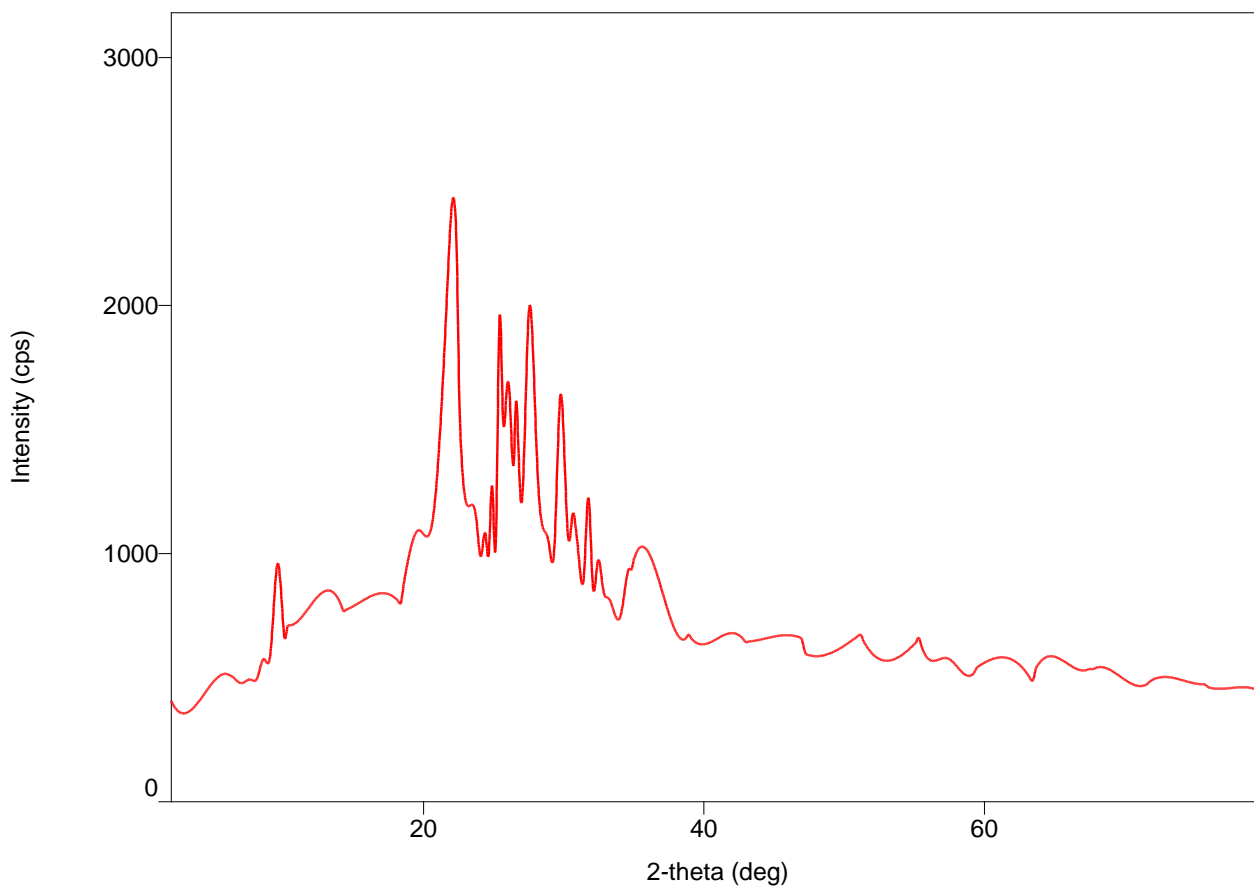
- [1] J. Bonet, J. Costa, R. Sire, J. Reneaume, E.A. Plesu, V. Plesu, and G. Bozga, 2009 "Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis," *Food and Bioproducts Process*, vol. 87, pp. 171-178, 2009.
- [2] M.I. Galan, J. Bonet, R. Sire, J.M. Reneaume, and A.E. Plesu, "From Residual to Use Oil: Revalorization of Glycerine from the Biodiesel Synthesis," *Bioresource Tech.*, vol. 100, pp. 3775-3778, 2009.
- [3] E. Astuti, Supranto, Rochmadi, and A. Prasetya, "Optimum Operating Conditions Of Glycerol Nitration to Produce 1, 3-Dinitroglycerin," *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 11 (8), pp. 5203 – 5208, April 2016.
- [4] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, and A.R. Mohamed, "Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 987-1000, 2010.
- [5] P. S. Reddy, P. Sudarsanam, G. Raju, and B.M. Reddy, "Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts", *Catal Commun*, vol. 11, pp. 1224-1228, 2010.
- [6] P. Ferreira, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, and J. E. Castanheiro, "Esterification of Glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY Zeolite, *CatalCommun*," vol. 10, pp. 481-484, 2009.
- [7] J. Hou, Q. Zhang, W. Shi, , and Y. Li, "New Process for synthesis of Triacetin. Henan Huagou," vol. 15, pp. 18-19, 1998.
- [8] P. V. Rao, and B. V. A. Rao, "Effect of adding Triacetin additive with Coconut oil methyl ester (COME) inperformance and emission characteristics of DI diesel engine," *Int. J. of Thermal Tech.*, vol. 1, pp. 100-106, 2011.
- [9] M. Zang, and X. Yuan, "Synthesis of Glycerol Triacetate Catalized by Phosphotungstic Acid," *HechengHuaxue*, vol. 9(5), pp. 469-472, 2001.
- [10] Z. Mufrodi, Rochmadi, Sutijan, and A. Budiman, "Effects of Temperature and Catalyst upon Triacetin Production from Glycerol (by-Product Biodiesel Production) as Octane Booster," *Proceeding of Advances in Renewable Energy Technologies Int. Conf.*, Cyberjaya, Malaysia, pp. 130-134, 2010.
- [11] Z. Mufrodi, Rochmadi, Sutijan, and A. Budiman, "Chemical Kinetics for Synthesis of Triacetin from Biodiesel Byproduct," *Int. J. Chem.*, vol. 4(2), pp. 100-107, 2012.
- [12] Z. Mufrodi, Rochmadi, Sutijan, and A. Budiman, "Continuous Process of Reactive Distillation to Produce Bio-additive Triacetin from Glycerol. *Modern Applied Science*," vol. 7(10), pp. 70-78, 2013.
- [13] Z. Mufrodi, Rochmadi, Sutijan, and A. Budiman, "Synthesis Acetylation of Glycerol Using Batch Reactor and Continuous Reactive Distillation Column. *Engineering Journal*," vol. 18(2), pp. 29-39, 2014.
- [14] T. Fukumura, T. Toda, Y. Seki, M. Kubo, N. S. Kitakawa, and T. Yonemoto, "Catalytic synthesis of glycerol monoacetate using a continuous expanded bed column reactor packed with cation-exchange resin," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 1816–1823, 2009.
- [15] T. Ogawa, R. Fuji, and Tanaka, A method for determination of triacetin in foods by gas chromatography," *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, vol. 29, pp. 180-184, 1998.

Peak List

General information

Analysis date	2017/08/31 08:00:20	Measurement date	2017/08/31 07:39:35
Sample name	Zeolit belum diaktivasi	Operator	administrator
File name	1187-XRD-2017.ras		
Comment			

Measurement profile



Peak list

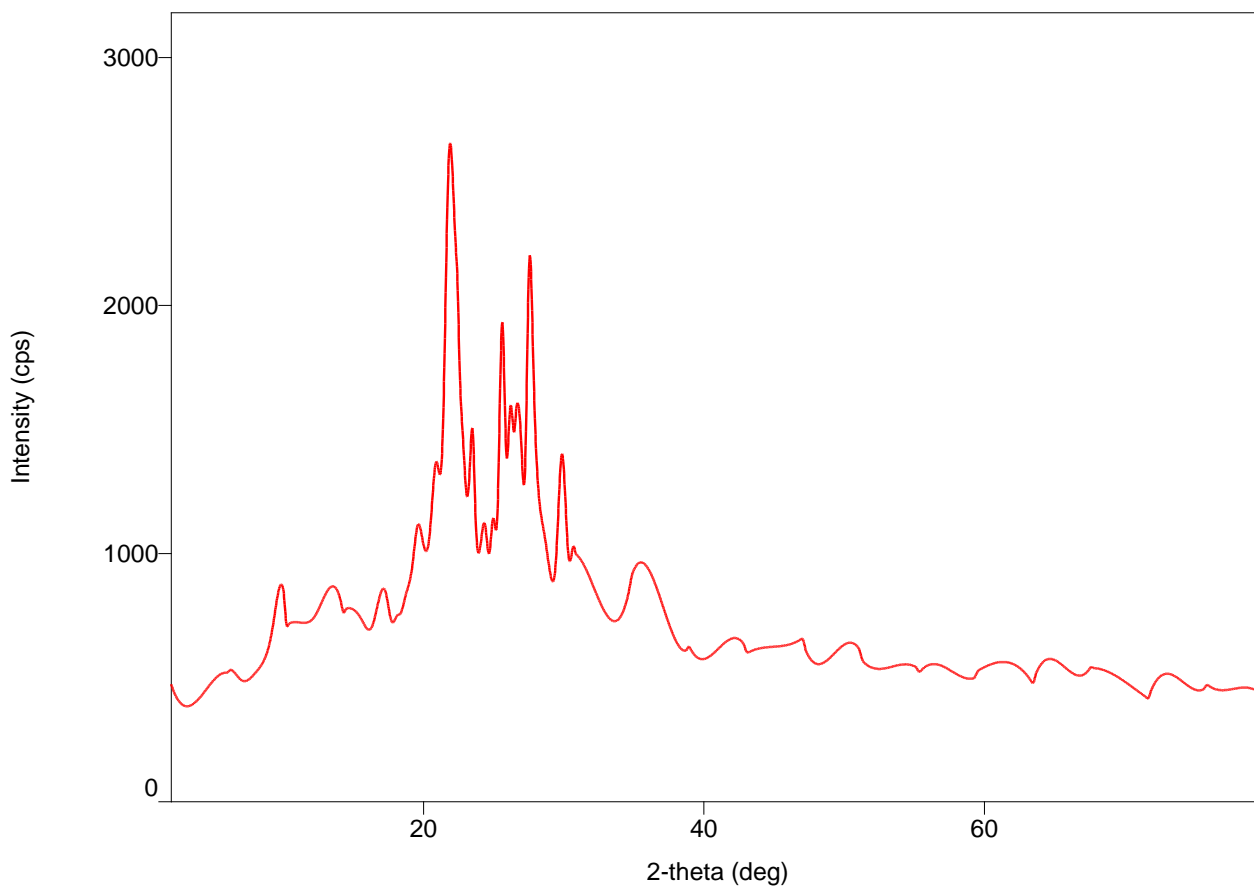
No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Int. I(cps deg)	Int. W(deg)	Asym. factor
1	22.12(5)	4.015(8)	996(91)	0.98(4)	1197(48)	1.20(16)	2.1(4)
2	25.45(2)	3.497(3)	364(55)	1.14(8)	440(40)	1.2(3)	0.20(8)
3	27.572(18)	3.233(2)	546(67)	0.62(5)	363(22)	0.66(12)	0.8(3)
4	29.74(6)	3.002(6)	401(58)	0.41(5)	180(26)	0.45(13)	0.6(4)
5	35.9(2)	2.503(13)	155(36)	1.58(17)	260(40)	1.7(6)	0.9(5)

Peak List

General information

Analysis date	2017/08/31 08:01:05	Measurement date	2017/08/31 07:49:43
Sample name	Zeolit sudah diaktivasi	Operator	administrator
File name	1188-XRD-2017.ras		
Comment			

Measurement profile



Peak list

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Int. I(cps deg)	Int. W(deg)	Asym. factor
1	10.5(4)	8.4(3)	49(20)	4.8(13)	340(74)	7(4)	0.7(5)
2	13.40(3)	6.603(14)	200(41)	0.42(8)	114(22)	0.6(2)	2.0(13)
3	19.71(15)	4.50(3)	226(43)	3.9(8)	1392(247)	6(2)	0.21(7)
4	21.93(3)	4.050(5)	1096(96)	1.07(4)	1712(117)	1.6(2)	0.71(8)
5	25.84(3)	3.445(4)	490(64)	1.85(13)	1365(107)	2.8(6)	0.45(8)
6	27.58(2)	3.232(3)	806(82)	0.41(3)	484(31)	0.60(10)	0.77(19)
7	29.83(2)	2.993(2)	324(52)	0.56(7)	266(25)	0.8(2)	0.7(2)
8	35.96(7)	2.496(5)	213(42)	1.23(11)	337(34)	1.6(5)	2.9(7)

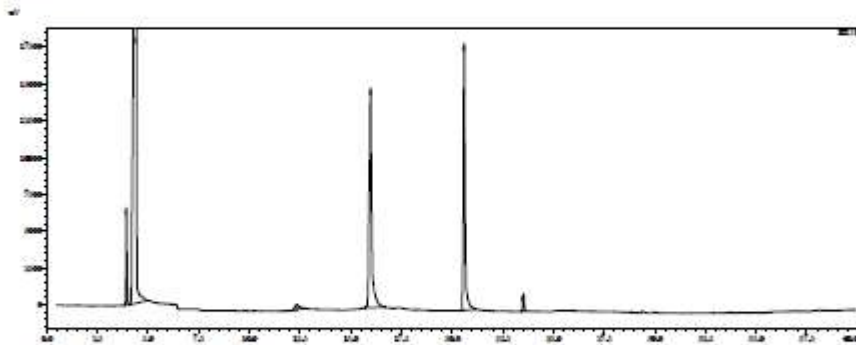


LAB. KEMIA ORGANIK - FKIHA - OZH

30/08/2017 8:15:18 AM Page 1 / 1

Account by: [blank]
 Sample Name: 20170820 14613.5.paran 60.mn
 Sample ID: 2017082020
 Vial: 2
 Injection Volume: 0.2 µL
 Data Directory: 20170820 14613.5.paran 60.mn\data
 Method File Name: 500mls1000.mn
 Data File Name: 14613.5.paran 60.mn
 Report File Name: 14613.5.paran 60.mn
 Date Acquired: 20170820 17:46:13 AM
 Date Processed: 20170820 17:46:23 AM

<Chromatogram>



<Peak Table>

Peak	Ret. Time	Area	Height	Conc.
1	3.961	20454	6571	2.985
2	8.471	371747	72385	84.674
3	12.277	3249	255	0.983
4	15.964	135353	44632	17.138
5	20.907	112387	38134	14.229
6	23.525	3389	1769	0.983
Total		791271	112212	





Applied Energy Symposium and Forum, Renewable Energy Integration with Mini/Microgrids,
REM 2017, 18–20 October 2017, Tianjin, China

Operation Conditions In Syntesize of Bioaditive From Glycerol as By-product Biodiesel : A Review

Zahrul Mufrodi^{a*}, Arief Budiman^b, and Suryo Purwono^b

^aChemical Engineering department, Universitas Ahmad Dahlan, Jl. Prof. Soepomo, Janturan, Umbulharjo, Yogyakarta, Indonesia

^bChemical Engineering department, Universitas Gadjah Mada, Jl. Grafika no 2 Yogyakarta, Indonesia

Abstract

Triacetin is a good bioaditive as anti knocking agent and give increasing performance biodiesel machine. The variables studied process for syntesize of bioaditive are reaction time length, the mole ratio between glycerol and acetic acid, and the reaction temperature. Besides, in the process also much studied the effect of various catalyts to the conversion and the results obtained. . The effect of triacetin can increase motor octane number (MON) and research Octane number (RON), decrease cetane number (CN) and give better biodiesel performance.

Copyright © 2018 The Authors. Published by Elsevier Ltd.

Selection and peer-review under responsibility of the scientific committee of the Applied Energy Symposium and Forum, Renewable Energy Integration with Mini/Microgrids, REM 2017

Keywords: Triacetin, glycerol, batch, continuous, reactive distillation

1. Interoduction

Glycerol is a by product of biodiesel Industries. There are many value added products synthesized from glycerol i.e. polyglycidyl nitrate [1-4], propylene glycol [5,6], 1,3 propanediol [7], medicinal ingredients, poly ether, resin, explosives and others [8] and triacetin [9,10]. Synthesis of triacetin has been conducted since 1963. Triacetin was converted from glycerol and acetic anhydride [11-13]. In other studies, the syntesize have tried using glycerol and acetone [14] and use three compounds as well as glycerol, acetic acid and anhydrous acetate [15]. However, many studies were conducted using glycerol and acetic acid.

Production of triacetin is generally carried out by batch process with glycerol and acetic acid using both homogeneous and heterogeneous catalysts. Heterogeneous catalysts were selected to facilitate the separation of the product with the catalyst upon exiting the reactor, while the homogeneous catalyst was used to obtain higher conversion, yields and triacetin selectivities. Triacetin has several usefulness: in pharmaceutical products, poly ethers, emulsifiers, softening agents, stabilizers, preservatives in bread and ice cream, cosmetic ingredients [8,16,17].

* Corresponding author. Tel.: +6282138687525; fax: +62274564604
E-mail address: zahrul.mufrodi@che.uad.ac.id

Triacetin may also be used as perfumes, synthetic resins, medicines, toothpastes and the food industry [18] In addition, triacetin as fuel additive can give effect to waste cooking biodiesel on engine performance and exhaust emissions [19,20]. The effect of triacetin increase motor octane number (MON) and research Octane number (RON) and lower cetane number (CN) (Table 1 and 2)[9,21].

Table 1. Cold properties Improvement when mixing triacetin with glycerol

Parameters	Biodiesel	Biodiesel +		Biodiesel +
		1% of Triacetin	5% of Triacetin	
Density (g/cm)	0.859	0.862	0.869	0.881
Melting point (°C)	-7	-16	-16	-17
Viscosity at -10°C (cSt)			931.2	453.9

Table 2. Triacetin properties as fuel additive

Density g/cm	Boiling point. °C	Engine test					
		Motor octane number		Research octane number		Cetane number	
		gasoline	10% mix	gasoline	10% mix	gasoline	10% mix
1.10	259	85.3	88.0	97.0	98.3	50.5	45

2. Raw material.

In the beginning, triacetin was made from anhydrous glycerol and acetic material. The reaction was carried out at a temperature of 393–408 K in a batch reactor without the use of a catalyst [11] and using Amberlist-35 catalyst. The reaction reaches equilibrium at 30 minutes [12]. The use of anhydrous glycerol and acetate can yield 100% of triacetin selectivity when using H-Beta or K-10 catalyst at 333 K with molar ratios of acetic anhydrous / glycerol of 4:1 and reaction time of 20 minutes. The other catalysts that can be used are amberlyst-15 at 333 K with molar ratios of acetic anhydrous / glycerol of 4:1 and reaction time of 80 minutes or using a Niobium phosphate catalyst at 393 K with acetic anhydrous/glycerol of 4:1 and reaction time of 80 minutes [22].

The preparation of triacetin may also be carried out by react glycerol and acetone with p-toluensulfonic acid monohydrate as a catalyst which was reacted for 16 hours. Then it was reacted with acetic anhydrous at room temperature for 4 hours [14]. There was also research on the preparation of triacetin which reacted glycerol with acetic acid and then added anhydrous acetate. Research was done by continuous process [15]. On the next progress, triacetin was made using glycerol and acetic acid with or without catalyst. This process is mostly done by researchers.

3. Operating conditions.

Table 3 explains that the use of different catalysts has an effect on monoacetin, diacetin, or triacetin results. Reaction time (3 hours) resulted in a higher percentage of triacetin product distribution compared to a shorter reaction (1 hour)[23].

Table 3. Influence of catalyst and reaction time to conversion of Glycerol and product distribution

Catalyst	Conversion, %		Product distribution, %					
			Monoacetin		Diacetin		Triacetin	
	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h
Blanko	36	85	89	73	11	25	0	2
p-TSA	100	100	10	8	57	55	33	37
Amberlist-15	97	100	35	31	54	57	11	12
Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	51	82	91	70	9	29	0	1
SSBA	100	100	15	5	74	62	11	33

The experiment to investigate the effects of temperature changes and reagent comparisons on the conversion of glycerol and the selectivities of monoacetin, diacetin and triacetin by using zirconia based solid acid catalysts WO_x/TiO_2-ZrO_2 or WTZ, dan MoO_x/TiO_2-ZrO_2 or MTZ. The results obtained can be seen in Table 4. and 5. [19].

Table 4. Effect of temperature in acetylation of glycerol on various catalysts, with molar ratio of acetic acid/glycerol 1/6; catalyst 5% w/w of glycerol; reaction time of 3 hours.

Catalyst	temperature (K)	Conversion of Glycerol (%)	Selevtivity		
			Monoacetin	Diacetin	Triacetin
WTZ	313	12.61	100	-	-
	353	42.68	91.99	8.01	-
	393	99.02	53.21	40.01	6.78
MTZ	313	18.57	100	-	-
	353	50.72	88.87	11.13	-
	393	~100	52.03	40.45	7.52

From Table 4 it can be said that glycerol conversion and selectivity are higher when the reaction temperature is increased from 313 K to 393 K.

Table 5. Effect of the the mole ratio of acetic acid/ glycerol in various Catalysts (catalyst 5% w/w of glycerol; temperature of 393 K; reaction time of 3 hours)

Catalyst	Acetic acid/ glycerol	Glycerol Conversion, %	Selevtivity		
			Monoacetin	Diacetin	Triacetin
WTZ	3:1	85.05	65.89	30.04	4.07
	4:1	87.24	63.87	31.16	4.97
	5:1	93.89	58.83	35.29	5.88
	6:1	99.02	53.21	40.01	6.78
MTZ	3:1	90.66	59.56	34.98	5.43
	4:1	92.68	55.81	37.07	6.23
	5:1	94.61	54.64	39.08	6.78
	6:1	~100	52.03	40.45	7.52

Table 5 shows that the increase in mole ratio of reactants between acetic acid and glycerol leads to increased glycerol conversion and diacetin and triacetin selectivity. The best triacetin yield was achieved under 10 mmol glycerol, 30 mmol acetic acid, 0.2g catalyst, reacted in 300w microwave, temperature of 403 K and reaction time of 30 minutes with starbon-400- SO_3H as catalyst. Conversion of glycerol is more than 99% with triacetin selectivity of 77% [16].

The method to produce triacetin has been done in two steps to obtain high selectivity and conversion. The esterification of glycerol with acetic acid was carried out with various catalysts. In the experiment Amberlyst-35 was obtained as the best catalyst. The experiments were carried out under operating conditions temperature of 378 K, the molar ratio of acetic acid: glycerol of 9: 1, with a catalyst of 0.5g. After reacting for 4 hours under optimum conditions, 0.1 mol of acetalhydrate was added and after a reaction of 15 minutes, 100% triacetin selectivity was obtained [22]. The effect of reaction temperature, comparison of reactants and the use of the amount of PW-in-S2 catalysts to the synthesise of triacetin has been studied. The effect of variation on temperature 333, 363, and 393 K resulted in the increase of glycerol conversion of 29%, 62%, and 87%. The effect of glycerol / acetic acid reagent ratio of 1/6, 1/11 and 1/16 for reaction time for 4 hours resulted in glycerol conversion of 48%, 49%, and 74%[24].

4. Type of catalyst.

Research on triacetin production with batch process has been done, mainly by using solid catalyst. Asetilation triacetin from glycerol and acetic acid by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst and obtained the best results at 450 K [25]. Then by using the same catalyst but different temperature conditions (403 K), get better result that is 93.6% triacetin [26]. Meanwhile, using the aminosulfonic acid catalyst get a yield of 92% [27], with a phosphotungstic acid, reactant ratio reactan of 3.8%, a temperature of 405-428 K and a reaction time of 7 hours obtaining a triacetin yield of 84.6% [28]. Another study using p-toluensulfonic acid, obtain triacetin yield of 92% [29].

The has been studied of tungstophosphoric acid catalyst (TPA) was conversion of glycerol and selectivity depend on the acidity of the catalyst, which corresponds to the amount of niobic acid from the landfill used [30]. The optimum conditions were achieved at reaction time for 4 hours, reaction temperature 393 K, ratio of acetic acid: glycerol = 1: 5 and weight of catalyst 25% TPA / Nb_2O_5 200 mg [31]. Asetilation using PW2 AC catalyst after 3 h reaction, the biggest glycerol conversion was 86% with 25% monoacetin selectivity, 63% diacetin, and triacetin 11% [24]

Acetylation from glycerol using catalysts Amberlyst-15, Amberlyst-36, Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 and Dowex 50Wx8 conducted at 378 K and atmospheric pressure. The best catalyst used Amberlyst-15 with acetic acid conversion 95.6% and acetilation yield of the glycerol for monoacetin and diacetin mixture was 74,8%. [32]. Conversion of glycerol and selectivity of triacetin at the temperature 383 K for Zr-zeolite catalyst was 94.56% and 26% [33]. The various catalysts used and the conversion of glycerol and the selectivity of monoacetin, diacetin, and triacetin can be seen in Table 6

Table 6. Effect of various acid catalysts on Glycerol conversion and product selectivity

No	Catalyst	Glycerol conversion, %	Product selectivity, %			Ref.
			Monoacetin	Diacetin	Triacetin	
1.	Amberlyst-15	97	31	54	13	[30]
3.	HUSY	14	79	14	0	
4.	Amberlist-15	100	21.1	63.8	15.1	[34]
5.	HUSY	94	72.7	25.7	1.6	
6	Amberlist-15	99	0	1	99	[35]

Table 6 shows that in general, the use difference condition with th same catalyst has a difference glycerol conversion and product selectivity. The instrumentations used for analysis was gas chromatography (GC) and Chromatography mass spectrometry (GCMS) [36]

The production of triacetin using continuous reactive distillation with condensor and reboiler resulted in glycerol conversion of 98.51%. Reactive distillation can be used as a place of reaction and purification products in one place. The column is operated at atmospheric pressure, the temperature of acetic acid and glycerol feed streams is 391 K and 373 K [37].

Conclusion

Triacetin was made from glycerol and acetone, glycerol an anhydrous acetate, glycerol with acetic acid and then added anhydrous acetate and glycerol and acetic acid. The best reactan to syntesis triacetin is glycerol and anhydrous acetate. The operating conditions (reaction time, reaction temperature, reactant ratio, mechanism or method, type of catalyst used) in a reaction mostly affect the expected results. The vactor mostly effect to the syntesis triacetin are type of catalyst used and reaction temperature. The effect of triacetin increase motor octane number (MON) and research Octane number (RON), decrease cetane number (CN) and give better biodiesel performance.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge The Ministry of Research Technology and Higher Education of the Republic of Indonesia for financial support of this work through research grant of Pasca Doctor 2018

References

- [1] Astuti E, Supranto, Rochmadi, Prasetya A, Ström K, and Andersson B. Determination of the temperature effect on glycerol nitration processes using the HYSYS predictions and the laboratory experiment. *Indo. J. Chem.* 2014;**14**:57.
- [2] Astuti E, Supranto, Rochmadi, Prasetya A. Kinetic Modelling of Nitration of Glycerol : Three controlling Reactions Model *Engineering Journal.* 2014;**18** : 73
- [3] Astuti E, Supranto, Rochmadi, Prasetya A. Optimum Operating Conditions Of Glycerol Nitration to Produce 1, 3-Dinitroglycerin Kinetic modeling of nitration of glycerol *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences* 2016;**11**:5203
- [4] Astuti E, Supranto, Rochmadi, Prasetya A. Optimum Conditions for the Formation of Glycidyl Nitrate from 1,3-Dinitroglycerin. *Key Engineering Materials,* 2017;**718**:95
- [5] Dasari MA, Kiatsimkul PP, Sutterlin WR, and Suppes GJ. Low-pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol. *Applied Catalysis A : General* 2005;**281**:225
- [6] Marris EP, Ketchie WC, Murayama M, and Davis RJ. Glycerol Hydrogenolysis on Carbon Supported PtRu and AuRu Bimetallic Catalysts. *Journal of Catalysis,* 2007;**251**:281
- [7] Kurosaka T, Maruyama H, Naribayashi I, and Sasaki Y. Production of 1,3 Propanediol by Hydrogenolysis of Glycerol Catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂. *Catalysis Communication,* 2008;**9**:1360
- [8] Galan MI, Bonet J, Sire R, Reneaume JM, and Plesu AE,. From Residual to Use Oil : Revalorization of Glycerine from the Biodiesel Synthesis . *Bioresource Tech.,* 2009;**100**:3775
- [9] Melero JA, Grieken RV, Morales G, and Paniagua M. Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel. *Energy and Fuels,* 2007;**21**:1782
- [10] Mufrodi Z, Rochmadi, Sutijan, and Budiman A, Synthesis Acetylation of Glycerol Using Batch Reactor and Continuous Reactive Distillation Column. *Engineering Journal,* 2014;**18**:20-29
- [11] Trevoy LW, and Tegg D, US Patent 3.108.133
- [12] Liao X, Zhu Y, Wanga SG, Chen H, and Y. Li Y. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. *Applied Catalist B: Enviroment,* 2010;**94**:64
- [13] Silva LN, Gonçalves VLC, and Mota CJA. Catalytic Acetylation of Glycerol with Acetic Anhydride . *Catalist Commun.* 2010;**11**:1036
- [14] Garcia E, Laca M, Perez E, Garrido A, and Peinado J. New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component. *Energy & Fuels,* 2008;**22**:4274
- [15] Bremus N, Dieckelmann G, Jeromin L, Rupilius W, and Schutt H. US Patent 4.381.407.
- [16] Luque R, Budarin V, Clark JH, and Macquarrie DJ. Glycerol Transformations on Polysaccharide Derived Mesoporous Material. *Applied Catalist B: Enviroment,* 2008;**82**:157
- [17] Bonet, J. Costa J, Sire R, Reneaume JM, Plesu EA, Plesu V, and Bozga G. Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis. *Food and Bioproducts Process,* 2009;**87**:171
- [18] Kirk RE, and Othmer DF, *Encyclopedia of Chemical Technology,* vol. 5, pp. 781-790, New York: Interscience Incyclopedia Inc.; 1980
- [19] Reddy PS, Sudarsanam P, Raju G, and Reddy BM, Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts . *Catal Commun,* 2010;**11**:1224
- [20] Zare A, Nabi MN, Bodisco TA, Hossain FM, Rahman MM, Ristovski ZD, Brown RJ. *Fuel,* 2016;**182**:640
- [21] Liao X, Zhu Y, Wang SG, and Li Y. Producing Triacetyllycerol With Glycerol by Two Steps : Esterification and Acetylation. *J. Fuel Process. Tech.,* 2009;**90**:988
- [22] Delgado J. SP Patent 2,201,894, 2002
- [23] Testa ML, Parola VL, Liotta LF, Venezia AM. Screening of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. *Molec. Catal. A: Chemical,* 2013;**367**:69
- [24] Ferreira, P., Fonseca, I. M., Ramos, A.M., Vital, J., & Castanheiro, J. E. Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon. *Catal Commun,* 2011;**12**:573
- [25] Yang S, and Lu B. Application of SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ in Synthesis of Glycerin Triacetate. *Xibei Shifan Daxue Xuebao Ziran Kexueban,* 1996;**32**:2-43
- [26] Wu H, Yu B, and Ge S. Complex Solid Super Acid SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ used in Synthesis of Glycerol Triacetate, *Huagon jinzhan* 2007;**26**:7-1041
- [27] Hou J, Zhang Q, Shi W, and Li Y. New Process for synthesis of Triacetin . *Henan Huagon,* 1998;**15**:18
- [28] Zang M, and Yuan X. Synthesis of Glycerol Triacetate Catalized by Phosphotungstic Acid. *Hecheng Huaxue,* 2001;**9**:5-469
- [29] Liu H, Lu Y, and Gong S. Study on Synthesis of Glycerol Triacetate using Acidic Fungtional Ionic Liquid as Catalyst. *Hebei Gongye Keji,* 2007;**24**:1-21
- [30] Goncalves VLC, Pinto BP, Silva JC, and Mota CJA. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids . *Catalist Today,* 2008;**133**–135:673

- [31] Balaraju M, Nikhitha P, Jagadeeswaraiiah K, Srilatha K, Prasad PSS, and Lingaiah N. Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. *Fuel Process. Tech.*, 2010;91:249
- [32] Rodrigue ID, and Gagneaux EM. Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins. *Catalist Today*, 2012;195:14
- [33] Cahyono RH, Mufrodi Z, Hidayat A, and Budiman A. Acetilation of Glycerol for Triacetin Production using Zr-Natural Zeolite Catalyst *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2016;11:8-5194
- [34] Kim I, Kim J, and Lee D, A. A comparative study on catalytic properties of solid acid catalysts for glycerol acetylation at low temperatures. *Catal. B: Environmental*, 2014;148-149:295
- [35] 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.*, 2003;42:6536
- [36] Morrisette RA. and Link WE, Gas-Liquid Chromatography of Polar Fatty Derivatives *JAOCS*, 41(2), (1964) p. 415
- [37] Mufrodi Z, Rochmadi, Sutijan, and Budiman A, Continuous Process of Reactive Distillation to Produce Bio-additive triacetin from Glycerol. *Modern Applied Science*, 2013;7:10-70