

BUKTI PENERIMAAN HIBAH EKSTERNAL

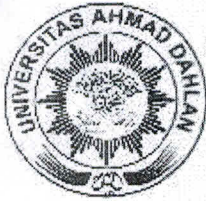
Judul : Pembuatan Bioaditif dari Gliserol Produk Samping Biodiesel dengan
Katalis Zeolit Teraktifkan Menggunakan Reaktor Fixed Bed Multitube
(Tahun II)

Sumber dana : DRPM Kemenristek Dikti tahun 2018

Total biaya : Rp 180.000.000,00

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

SURAT KONTRAK PELAKSANAAN PENELITIAN SUMBER DANA DRPM KEMENRISTEKDIKTI TAHUN ANGGARAN 2018 NOMOR: PPD-106/SKPP/III/2018

Pada hari ini **Selasa** tanggal **Dua puluh** bulan **Februari** tahun **Dua Ribu Delapan Belas (20-02-2018)**, 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. Zahrul Mufrodi, S.T., M.T.** : Dosen Fakultas Teknologi Industri (FTI) Universitas Ahmad Dahlan, dalam hal ini bertindak sebagai Ketua Pelaksana Penelitian Sumberdana DRPM Kemenristekdikti Tahun Anggaran 2018 untuk selanjutnya disebut **PIHAK KEDUA**.

PIHAK PERTAMA dan **PIHAK KEDUA**, secara bersama-sama sepakat mengikatkan diri dalam Surat Kontrak Pelaksanaan Penelitian (SKPP) Sumberdana DRPM Kemenristekdikti Tahun Anggaran 2018 dengan ketentuan dan syarat-syarat sebagai berikut.

Pasal 1

Ruang Lingkup Kontrak

- (1) **PIHAK PERTAMA** memberi pekerjaan kepada **PIHAK KEDUA** dan **PIHAK KEDUA** menerima tugas tersebut dari **PIHAK PERTAMA** berupa pekerjaan penelitian dengan judul **"PEMBUATAN BIOADITIF DARI GLISEROL PRODUK SAMPING BIODIESEL DENGAN KATALIS ZEOLIT TERAKTIFKAN MENGGUNAKAN REAKTOR FIXED BED MULTI TUBE ."**
- (2) Jangka waktu pelaksanaan penelitian sebagaimana dimaksud dalam ayat (1) sampai selesai terhitung sejak **19 Februari 2018** dan berakhir pada **14 November 2018**.

Pasal 2

Capaian Target Luaran

- (1) **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk mencapai target luaran wajib sesuai dengan skema penelitian dan luaran tambahan, jika ada, sesuai yang dijanjikan dalam proposal.
- (2) **PIHAK KEDUA** wajib menyampaikan target luaran tambahan penelitian (jika ada) kepada **PIHAK PERTAMA** untuk dilakukan validasi sebagai persyaratan pencairan dana tambahan penelitian ini.
- (3) Luaran tambahan sebagaimana dimaksud ayat (2): **Tidak ada**.

Pasal 3

Dana Penelitian

- (1) Dana penelitian ini terdiri atas biaya pokok dan biaya tambahan.
- (2) Besarnya biaya pokok penelitian ini sebesar **Rp 180.000.000,00 (Seratus delapan puluh juta rupiah)** sudah termasuk pajak.
- (3) Biaya tambahan sebesar **Rp 0.00 (Nol rupiah)**.
- (4) Dana Penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dan (2) dibebankan pada Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat (DRPM) Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi (Kemenristekdikti) Nomor: DIPA-042.06.1.401516/2018, tanggal 05 Desember 2017.

Pasal 4

Tata Cara Pembayaran Dana Penelitian

- (1) **PIHAK PERTAMA** akan membayarkan biaya pokok penelitian kepada **PIHAK KEDUA** secara bertahap dengan ketentuan sebagai berikut.
 - a. Pembayaran **Tahap I** yaitu sebesar 70% x **Rp 180.000.000,00 = Rp 126.000.000,00 (Seratus dua puluh enam juta rupiah)**, dibayarkan kepada **PIHAK KEDUA** setelah Surat Kontrak ini ditandatangani oleh kedua belah pihak dan pendanaan dari DRPM Kemenristekdikti telah diterima oleh **PIHAK PERTAMA**.
 - b. Pembayaran **Tahap II** yaitu sebesar 30% x **Rp 180.000.000,00 = Rp 54.000.000,00 (Lima puluh empat juta rupiah)**, dibayarkan kepada **PIHAK KEDUA** setelah **PIHAK KEDUA** mengunggah ke laman SIMLITABMAS dokumen sebagai berikut.
 1. **Catatan Harian Penelitian (log book)**;
 2. **Laporan Penggunaan Keuangan 70%**, dan
 3. **Laporan Kemajuan Pelaksanaan Hibah Penelitian**; dan
 4. **Surat Pernyataan Tanggung Jawab Belanja (SPTB)**.Dan **PIHAK KEDUA** telah menyerahkan salinan berkas b1, b2, b3, dan b4 dalam bentuk *hardcopy* dan *softcopy* (dalam Compact Disk/CD) kepada **PIHAK PERTAMA** selambat-lambatnya tanggal **10 September 2018**.
 - b. Biaya tambahan sebesar **Rp 0,00 (Nol rupiah)** dibayarkan bersamaan dengan pembayaran Tahap Kedua, jika **PIHAK KEDUA** telah menyerahkan bukti capaian target luaran tambahan sebagaimana disebutkan pada Pasal 3 ayat (3) dan dinyatakan lolos validasi yang dilakukan oleh **PIHAK PERTAMA**.
- (2) Dana Penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (1) akan disalurkan oleh **PIHAK PERTAMA** kepada **PIHAK KEDUA** ke rekening sebagai berikut:

Nama Pemegang Rekening : Dr. Zahrul Mufrodi, S.T., M.T.
Nama Bank : BPD DIY SYARIAH
Nomor Rekening : 801.211.001.663

- (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 5

Pelaporan Penelitian

- (1) Jenis-jenis laporan penelitian sebagai berikut.
 - (a) **Laporan Kemajuan**, untuk semua penelitian.
 - (b) **Laporan Akhir Tahun**, untuk penelitian yang masih berlanjut tahun berikutnya.
 - (c) **Laporan Tahun Terakhir**, untuk penelitian tahun terakhir.

(2) **Berkas lengkap Laporan Kemajuan** meliputi:

- (a) Laporan Kemajuan Penelitian,
- (b) Catatan Harian Penelitian/*Logbook*,
- (c) Laporan Penggunaan Anggaran 70% yang dilengkapi bukti pengeluaran yang sah.
- (d) Surat Pernyataan Tanggung Jawab Belanja (SPTB)
- (e) Surat Pernyataan telah menyelesaikan laporan kemajuan penelitian
- (f) Berita Acara Serah Terima Laporan Kemajuan Penelitian

Berkas *softcopy* pada ayat (2) diunggah ke laman SIMLITABMAS; sedangkan *hardcopy*nya diserahkan kepada **PIHAK PERTAMA** selambat-lambatnya pada tanggal **10 September 2018**.

(3) **Berkas lengkap Laporan Akhir Tahun** meliputi:

- (a) Laporan Akhir Tahun Penelitian,
- (b) Catatan Harian Penelitian/*Logbook* (lengkap sejak awal penelitian),
- (c) Laporan Penggunaan Anggaran 100% yang dilengkapi bukti pengeluaran yang sah.
- (d) Surat Pernyataan Tanggung Jawab Belanja (SPTB)
- (e) Surat Pernyataan telah menyelesaikan pekerjaan penelitian (tahun ke ...)
- (f) Berita Acara Serah Terima Laporan Akhir Tahun

Berkas *softcopy* pada ayat (3) diunggah ke laman SIMLITABMAS; sedangkan *hardcopy*nya diserahkan kepada **PIHAK PERTAMA** selambat-lambatnya pada tanggal **14 November 2018**.

(4) **Berkas lengkap Laporan Tahun Terakhir** meliputi:

- (a) Laporan Tahun Terakhir Penelitian,
- (b) Catatan Harian Penelitian/*Logbook* (lengkap sejak awal penelitian),
- (c) Laporan Penggunaan Anggaran 100% yang dilengkapi bukti pengeluaran yang sah.
- (d) Surat Pernyataan Tanggung Jawab Belanja (SPTB)
- (e) Surat Pernyataan telah menyelesaikan pekerjaan penelitian tahun terakhir
- (f) Berita Acara Serah Terima Laporan Tahun Terakhir

Berkas *softcopy* pada ayat (4) diunggah ke laman SIMLITABMAS; sedangkan *hardcopy*nya diserahkan kepada **PIHAK PERTAMA** selambat-lambatnya pada tanggal **14 November 2018**.

Selain berkas di atas **PIHAK KEDUA** wajib mengunggah pada SIMLITABMS berkas-berkas sebagai berikut:

- (i) Capaian Hasil,
- (ii) Poster,
- (iii) Artikel Ilmiah (yang sudah terbit atau draftnya), dan
- (iv) Profil Penelitian

(5) Laporan hasil penelitian sebagaimana tersebut pada ayat (2), (3) dan (4) harus memenuhi ketentuan sebagai berikut.

- a. Bentuk/ukuran kertas A4;
- b. Format sesuai panduan dari DRPM Kemenristekdikti;
- c. Di bawah bagian cover ditulis:

DIBIYAI OLEH:
DIREKTORAT RISET DAN PENGABDIAN MASYARAKAT
DIREKTORAT JENDERAL PENGUATAN RISET DAN PENGEMBANGAN
KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI, DAN PENDIDIKAN TINGGI
SESUAI DENGAN KONTRAK PENELITIAN
NOMOR: 109/SP2H/LT/DRPM/2018

(6) **PIHAK KEDUA** berkewajiban mengirimkan 1 (satu) eksemplar Laporan Hasil Penelitian (tidak termasuk catatan harian dan laporan keuangan) kepada:

- a. Perpustakaan Nasional RI, Jl. Salemba Raya 28A, Jakarta 10002;
- b. Pusat Dokumentasi Ilmiah Indonesia (PDII), Jl. Gatot Subroto, Jakarta;
- c. Bappenas c.q. BIRO APKO, Jl. Suropati No. 2 Jakarta; dan

Bukti pengiriman dan/atau tanda terima Laporan Akhir Hasil Penelitian disimpan oleh kepada **PIHAK PERTAMA** dan salinannya diserahkan kepada **PIHAK KEDUA**.

Pasal 6

Kewajiban Unggah Laporan Akhir pada Portal UAD

- (1) **PIHAK KEDUA** wajib mengunggah berkas Laporan Akhir pada PORTAL UAD melalui akun portal masing-masing peneliti.
- (2) Berkas Laporan Akhir Penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (1) yang terdiri dari:
 - i. Abstrak (PDF).
 - ii. Laporan Akhir tanpa lampiran (PDF).
 - iii. Luaran/*out put* penelitian yang berupa: naskah publikasi jurnal; dan atau prosiding seminar; dan atau buku ajar; dan atau bukti pendaftaran Paten/HKI (PDF).

Pasal 7

Hak dan Kewajiban Para Pihak

- (1) Hak dan Kewajiban **PIHAK PERTAMA**:
 - a. **PIHAK PERTAMA** berhak untuk mendapatkan dari **PIHAK KEDUA** dokumen berupa *softcopy* Laporan Kemajuan serta *softcopy* dan *hardcopy* Laporan Akhir Tahun/Laporan Tahun Terakhir sesuai ketentuan yang berlaku;
 - 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 untuk **membuat laporan penelitian** sebagaimana disebutkan pada pasal 5;
 - c. **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk **bertanggungjawab dalam penggunaan dana penelitian** yang diterimanya sesuai dengan ketentuan yang berlaku;
 - d. **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk **mencapai target output/luaran penelitian** sebagaimana dijanjikan dalam usulan penelitian.

Pasal 8

Monitoring dan Evaluasi

PIHAK PERTAMA dalam rangka pengawasan akan melakukan Monitoring dan Evaluasi internal terhadap kemajuan pelaksanaan Penelitian Tahun Anggaran 2018 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 (DRPM), 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 6 ayat (2) nomor d, 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 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** terhadap judul penelitian sebagaimana dimaksud dalam Pasal 1, 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

- (1) 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.
- (2) Bukti setor pajak dilampirkan pada Laporan Penggunaan Anggaran dan salinannya disimpan oleh **PIHAK KEDUA**.

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
Ketentuan 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



Dr. Widodo, M.Si.
NIDN: 0021026003

PIHAK KEDUA,

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



Mengetahui
Dekan Fakultas Teknologi Industri (FTI),

Dr. Sunardi, S.T., M.T.
NIDN: 0521057401

Kode>Nama Rumpun Ilmu : 433/Teknik Kimia
Bidang fokus : Penciptaan dan Pemanfaatan Baru dan Terbarukan

**LAPORAN AKHIR
PENELITIAN PASCADOKTOR**



**PEMBUATAN BIOADITIF DARI GLISEROL PRODUK SAMPING BIODIESEL
DENGAN KATALIS ZEOLITE 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 Jenderal
Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi
Sesuai dengan Kontrak Penelitian Nomor: 109/SP2H/LT/DRPM/2018 dan Surat Kontrak
Penelitian Universitas Ahmad Dahlan Nomor: PPD-106/SKPP/III/2018

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, M.T
 Perguruan Tinggi : Universitas Ahmad Dahlan
 NIDN : 0530057001
 Jabatan Fungsional : Lektor
 Program Studi : Teknik Kimia
 Nomor HP : 082138867525
 Alamat surel (e-mail) : zahrul.mufrodi@che.uad.ac.id


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 2 dari rencana 2 tahun
 Biaya Tahun Berjalan : Rp 180,000,000
 Biaya Keseluruhan : Rp 298,500,000


Mengetahui,
 Kepala Fakultas Teknologi Industri UAD


 (Dr. Sunardi, S.T., M.T., Ph.D.)
 NIP/NIK 60010343

D.I. YOGYAKARTA, 7 - 11 - 2018
 Ketua,


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

Menyetujui,
 Kepala LPPM UAD


 (Dr. Widodo MSi.)
 NIP/NIK 196002211987091003



UNIVERSITAS AHMAD DAHLAN
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI

KAMPUS I : Jalan Kapas 9 Semaki, Yogyakarta 55164
 KAMPUS II : Jalan Pramuka 42, Sidikan, Yogyakarta 55161
 KAMPUS III : Jalan Prof. Dr. Soepomo, SH, Warungboto, Yogyakarta 55164
 TELEPON : (0274)563515, 511830, 371120, fax : (0274) 564604

SURAT PERNYATAAN
TELAH MENYELESAIKAN SELURUH PEKERJAAN
HIBAH PENELITIAN KOMPETITIF NASIONAL TAHUN ANGGARAN 2018

Yang bertandatangan di bawah ini, saya:

Nama : Dr. Zahrul Mufrodi, ST., MT.
 Jabatan : Dosen/Peneliti
 Skim : Penelitian Pasca Doktor
 Judul : Pembuatan Bioaditif Dari Gliserol Produk Samping Biodiesel Dengan Katalis Zeolit Teraktifkan Menggunakan Reaktor *Fixed Bed Multi Tube*

Dengan ini menyatakan bahwa, saya telah menyelesaikan seluruh pekerjaan penelitian dan telah menyusun Laporan Hasil Penelitian Kompetitif Nasional dengan Kontrak Penelitian Nomor: 109/SP2H/LT/DRPM/2018 dan Surat Kontrak Penelitian Universitas Ahmad Dahlan Nomor: PPD-106/SKPP/III/2018 tanggal 20 Februari 2018 dengan judul dan skim sebagaimana tersebut di atas.

Demikian Pernyataan ini saya buat untuk dapat dipergunakan sebagaimana mestinya.



Sunardi, S.T., M.T., Ph.D
 NIP. 60010313

Yogyakarta, 12 November 2018

Dr. Zahrul Mufrodi, S.T., M.T.
 NIP. 60010305

Mengetahui
 Ketua Lembaga Penelitian dan Pengembangan
 Universitas Ahmad Dahlan,



Dr. Widodo, M.Si.
 NIP. 196002211987091001

BERITA ACARA
SERAH TERIMA LAPORAN PENGGUNAAN KEUANGAN 100%
HIBAH PENELITIAN KOMPETTITIF NASIONAL TAHUN ANGGARAN 2018

Pada hari ini **Senin** tanggal **duabelas** bulan **November** tahun **Dua ribu delapan belas**, bertempat di Kantor Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Universitas Ahmad Dahlan (LPPM UAD), Jalan Gondosuli No. 1 Yogyakarta diadakan serah terima Laporan Penggunaan Keuangan 100% Hibah Penelitian Terapan Unggulan Perguruan Tinggi Tahun 2018 sebagai berikut.

1. Nama : **Dr. Widodo, M.Si.**
 Jabatan : Kepala Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (LPPM)
 Universitas Ahmad Dahlan
 Selanjutnya disebut sebagai **PIHAK PERTAMA.**

2. Nama : **Dr. Zahrul Mufrodi, ST., MT.**
 Jabatan : Dosen/Peneliti
 Skim : Penelitian Pasca Doktor
 Judul : Pembuatan Bioaditif Dari Gliserol Produk Samping Biodiesel Dengan Katalis Zeolit Teraktifkan Menggunakan Reaktor *Fixed Bed Multi Tube*
 Selanjutnya disebut sebagai **PIHAK KEDUA.**

PIHAK KEDUA **telah menyerahkan** Laporan Penggunaan Keuangan 100% Hibah Penelitian Terapan Unggulan Perguruan Tinggi Tahun Anggaran 2018 dari PIHAK KEDUA, dan PIHAK KEDUA **telah menerima** berkas tersebut sesuai dengan Kontrak Penelitian Nomor: 109/SP2H/LT/DRPM/2018 dan Surat Kontrak Penelitian Universitas Ahmad Dahlan Nomor: PPD-106/SKPP/III/2018 tanggal 20 Februari 2018 sebanyak 4 (empat) eksemplar.

Demikian Berita Acara ini dibuat untuk dapat dipergunakan sebagaimana mestinya.

Yogyakarta, 12 November 2018

PIHAK KEDUA
 Ketua Peneliti,



Dr. Zahrul Mufrodi, S.T., M.T.
 NIY. 60010305



Dr. Widodo, M.Si.
 NIP. 19600221 198709 1 001

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	Teknik Kimia, Teknologi Proses, Energi Terbaharukan, Pengolahan limbah	Teknik Kimia UAD	15.00
2.	Prof. Suryo Purwono, MA.Sc. Ph.D.	Peneliti Pengarah	Teknik Kimia, Katalis, Proses, Simulasi	Teknik Kimia UGM	12.00

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

Pembuatan Bioaditif dari Gliserol Produk Samping Biodiesel dengan Katalis Zeolite Teraktifkan Menggunakan Reaktor Fixed Bed Multitube

4. Masa Pelaksanaan

Mulai tahun : 2018

Berakhir tahun : 2019

5. Usulan Biaya DRPM Ditjen Penguatan Risbang

Tahun ke-2 : Rp 180.000.000

6. Lokasi Penelitian (lab/studio/lapangan) :

Laboratorium Teknik Kimia UAD dan Laboratorium Minyak dan Gas Bumi Teknik Kimia UGM

7. Temuan yang ditargetkan dan kontribusinya dalam pengembangan iptek

Katalis dan alat proses pembuatan bioaditif triasetin

8. Luaran

a. Jurnal ilmiah : Energy Procedia, IOP Publishing Journal

b. Tuliskan nama seminar/konferensi yang akan diikuti

EurAsia Waste Management Symposium, 2-4 Mei 2018 di Turkey

c. Luaran lainnya

- Paten biasa,; terdaftar

- Tingkat Kesiapan Teknologi (TKT), tahun ke-2 Target : Skala 4

- Produk

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	4
BAB 3. METODE PENELITIAN	9
BAB 4. PELAKSANAAN PENELITIAN	12
BAB 5. BIAYA DAN JADWAL PENELITIAN	13
REFERENSI	14
LAMPIRAN-LAMPIRAN	16

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. Di samping itu bioaditif ini bias dipergunakan untuk menaikkan performa biodiesel.

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 tahun pertama telah dibuat katalis padat dan dicoba pada reactor batch sehingga pemurniannya hanya menggunakan penyaringan. Pada tahun pertama telah dipublikasikan 2 paper international conference di Makasar dan Tianjin China. Kedua paper tersebut direkomendasikan untuk dimuat di jurnal internasional *Applied Energy* dan *Journal of Engineering and Technological Science* yang keduanya terindeks scopus. Disamping itu telah dibuat katalis padat dan uji performa untuk pembuatan bioaditif pada proses batch.

Pada penelitian tahun kedua ini akan dilakukan eksperimen proses kontinyu pembuatan bioaditif triasetin menggunakan katalis padat menggunakan reaktor *fixed bed* kapasitas 20 liter/hari yang dilengkapi recycle arus dan pengatur suhu. Prototype alat ini nantinya dapat di scale up dengan kapasitas yang lebih besar. Luaran yang akan didapatkan adalah paper di jurnal internasional bereputasi (*accepted*), pemakalah pada seminar internasional (terlaksana), paten sederhana (terdaftar), produk dan Tingkat kesiapan teknologi (TKT) 5.

Kata kunci : Gliserol, biodiesel, bioaditif, reaktor fixed bed.

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 terbarukan menjadi salah satu pilihan yang diharapkan dapat memenuhi kebutuhan bahan bakar yang semakin meningkat tersebut. Pemakaian bahan bakar alternatif dari sumber daya alam terbarukan juga memberikan dampak positif, terutama emisi gas buang yang lebih ramah lingkungan. Salah satu jenis bahan bakar alternatif yang banyak dipakai adalah biodiesel 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 biodiesel 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.

1.2. Tujuan khusus penelitian.

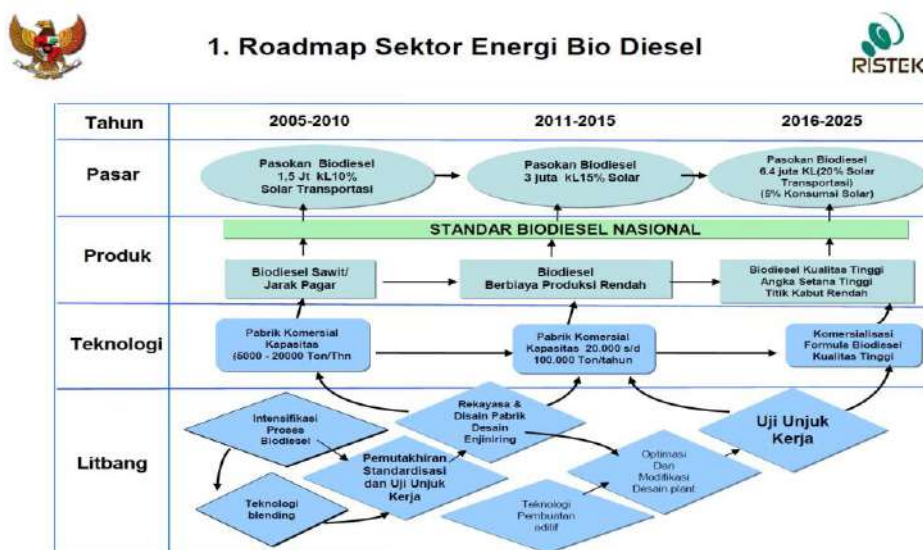
Penelitian ini mempunyai tujuan khusus sebagai berikut.

1. Membuat bioaditif 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 bioaditif triacetin.
3. Membuat bioaditif dengan reaktor *fixed bed multi tube* dan pengoptimalannya.

1.3. Urgensi 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 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)

1.4. Rencana Target Capaian Tahunan.

Dari kegiatan ini luaran yang ditargetkan adalah:

Tabel 1. Luaran penelitian

No.	Jenis Luaran		Indikator Capaian
	Katagori	Sub katagori	Tahun ke-2
A	Luaran Wajib		
1.	Publikasi ilmiah	Internasional bereputasi	<i>accepted</i>
B	Luaran Tambahan		
2.	Pemakalah dalam temu ilmiah (prosiding)	Internasional terindeks	Sudah dilaksanakan
3.	Hak Kekayaan Intelektual (HKI)	Paten sederhana	Terdaftar
4.	Teknologi Tepat Guna		Produk
5.	Tingkat Kesiapan Teknologi (TKT)		5

Penelitian ini tahun ke-2 dari 2 tahun.

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; Silva dkk., 2010). 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 trisetin yang mereaksikan gliserol dengan asam asetat dan kemudian ditambahkan asetat anhidrad (Bremus dkk., 1983; Liao dkk., 2010). Karena mahalnnya 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. Yang dan Lu (1996) membuat triasetin dari gliserol dan asam asetat dengan menggunakan katalis $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ dan mendapatkan hasil terbaik pada suhu 450°C . Sementara itu dengan menggunakan katalis asam aminosulfonat, Hou dkk. (1998) mendapatkan yield sebanyak 90%. Zhang dan Yuan (2001) dengan katalis asam phosphotungstic dengan rasio katalis dan reaktan 3,8%, suhu $135\text{-}155^\circ\text{C}$ 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 1 berikut.

Tabel 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 selektivitas 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 dan 3.

Tabel 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 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 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).

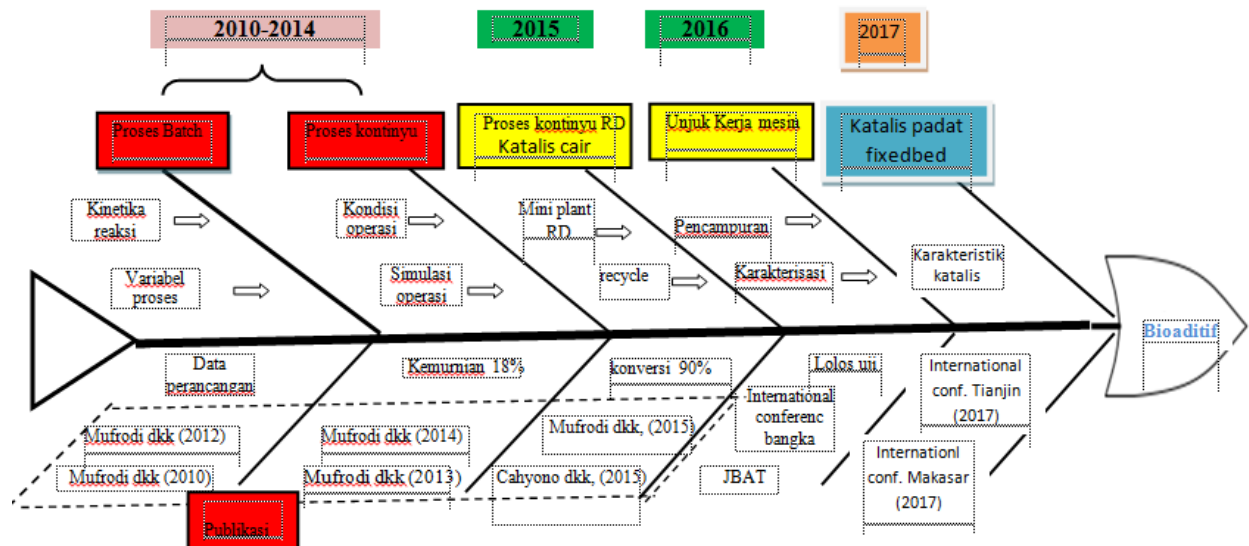
Pembuatan triasetin dengan menggunakan reaktor *fixed bed* pada suhu 50°C pernah diteliti oleh Fukumura dkk. (2009). Percobaan dilakukan pada perbandingan pereaksi asam asetat : gliserol sebesar 1/1, 2/1 dan 3/1. Katalis yang digunakan adalah Amberlist-16 dan perbandingan yang baik untuk mendapatkan 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 METODE PENELITIAN

Fishbone penelitian

Fishbone penelitian dari triasetin adalah seperti Gambar 2 berikut.

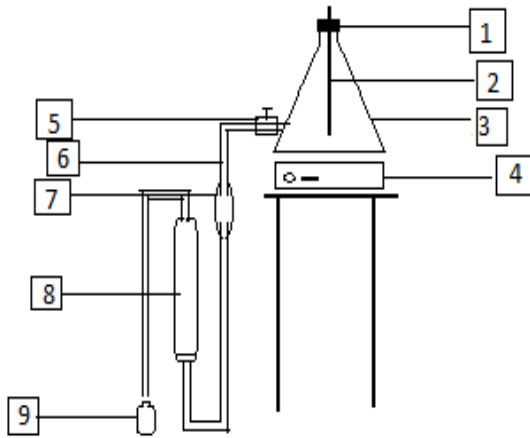


Gambar 2. *Fishbone* penelitian triasetin

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

Sedangkan rangkaian alat penelitiannya adalah seperti Gambar 3.



Keterangan:

1. Penutup
2. Termometer
3. Erlenmeyer
4. Kompor pemanas
5. Kran
6. Selang
7. Pengukur tetesan
8. Reaktor fixed bed
9. Wadah sampel

Gambar 3. Rangkaian Alat Fixed Bed

BAB 4

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian yang kami lakukan pada pembuatan bioaditif ini bertujuan untuk :

1. Memanfaatkan gliserol berlebih yang dihasilkan dari limbah biodiesel.
2. Mengetahui hasil Uji Specific Gravity, Viscosity Kinematics, Conradson Carbon Residue, Pour Point dan Flash Point COC terhadap penambahan triasetin pada biodiesel.

Bioaditif dimaksudkan untuk meningkatkan efisiensi proses pembakaran bahan bakar minyak dalam kendaraan bermotor maupun industri guna mencapai penghematan pemakaian BBM (bensin dan solar). Untuk mengetahui bioaditif yang kami buat ini baik kualitasnya maka perlu dilakukan uji GC (Gas Chromatography).

Pembuatan bioaditif dilakukan dengan cara pencampuran gliserol dan asam asetat di dalam erlenmeyer dengan perbandingan 1:3 pada suhu 100⁰C selama 120 menit dan mengalirkan triasetin melalui reaktor fixed bed yang berisi katalis zeolite teraktivasi dengan variasi ukuran 16 dan 20 mesh. Ada tiga variasi ketinggian katalis yang digunakan pada penelitian ini yaitu 3, 4, dan 5 cm.

Alat dalam penelitian ini menggunakan rangkaian reactor fixed bed, yang terdiri dari beberapa alat yaitu : kompor, thermometer, statif, pengukur tetesan, kran, selang, erlenmeyer dan pengaduk. Bahan baku yang terdiri dari 100 ml gliserol, 300 ml asam asetat yang dimasukkan kedalam erlenmeyer kemudian dipanaskan dan dijaga pada suhu yang telah ditentukan sambil diaduk kemudian dialirkan ke reaktor fixed bed dengan kecepatan aliran 73 tetes/menit dan pengambilan produk awal triacetin pada 5 menit pertama, selanjutnya dilakukan pengambilan kedua dan ketiga pada selang waktu 5 menit. Pengambilan sampel dilakukan 3 kali dan tinggi katalis dan ukurn mesh berikutnya dilakukan langkah yang sama.. Langkah selanjutnya adalah menguji kandungan larutan sampel menggunakan GC (gas Chromatography).

Berdasarkan penelitian pembuatan triasetin yang telah dilakukan didapatkan hasil uji GC pada ukuran katalis zeolit 16 mesh. Hasil uji GC dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil Penelitian Pembuatan Triasetin dengan Ukuran Katalis Zeolit 16 Mesh

Tinggi cm	Waktu menit	Konversi, %	Selektivitas		
			Monoasetin	Diasetin	Triasetin
3	5	99,82487978	0,141964273	0,020580069	0,837455658
	10	99,81143374	0,749709781	0,003816374	0,246473845
	15	99,99749076	0,885115292	0	0,114884708
4	5	99,9859423	0,870244678	0,094717578	0,035037744
	10	99,97709324	0,303122858	0,029297014	0,667580481
	15	99,9857118	0,269725557	0,020071646	0,710205221
5	5	99,9525902	0,195780963	0,017729335	0,786489695
	10	99,96008064	0,20147679	0,016314954	0,782208261
	15	99,43459529	0,188490159	0,040558647	0,770951243

Berdasarkan Tabel 4. dapat dilihat bahwa konversi gliserol yang paling optimal adalah pada kondisi tinggi katalis 3 cm, waktu ke 15 menit sebesar 99,99749076%. Dan selektivitas triasetin paling optimal adalah pada kondisi tinggi katalis 3 cm, waktu ke 5 menit sebesar 0,837455658.

Berdasarkan penelitian pembuatan triasetin yang telah dilakukan didapatkan hasil uji GC pada ukuran katalis zeolit 20 mesh. Hasil uji GC dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Hasil Penelitian Pembuatan Triasetin dengan Ukuran Katalis Zeolit 20 Mesh

Tinggi, cm	Waktu, menit	Konversi, %	Selektivitas		
			Monoasetin	Diasetin	Triasetin
3	5	99,83534481	0,160511	0,022367	0,855023
	10	99,78520769	0,131516	0,017479	0,851006
	15	99,96885219	0,489672	0,32813	0,182211
4	5	99,90523986	0,111467	0,013032	0,875502
	10	99,94088303	0,109086	0,010825	0,88009
	15	99,8136204	0,112949	0,015645	0,871405
5	5	99,88040707	0,001903	0,000278	0,007819
	10	99,41191665	0,188125	0,040038	0,771836
	15	99,97144253	0,183847	0,013044	0,803109

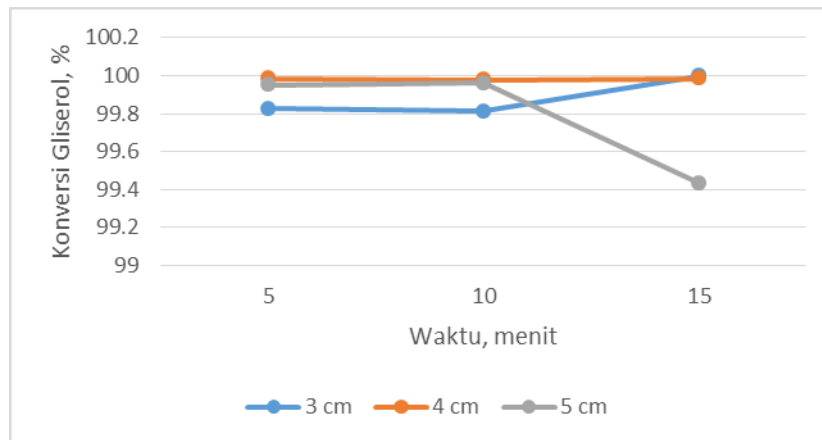
Berdasarkan Tabel 5. dapat dilihat bahwa konversi gliserol yang paling optimal adalah pada kondisi tinggi katalis 5 cm, waktu ke 15 menit sebesar 99,97144253. Dan selektivitas triasetin paling optimal adalah pada kondisi tinggi katalis 4 cm, waktu ke 10 menit sebesar 0,88009.

Berdasarkan penjelasan pada Tabel 1. dan Tabel 2. dapat disimpulkan bahwa konversi gliserol paling optimal pada kondisi ukuran katalis zeolit teraktivasi 16 mesh lebih baik daripada kondisi ukuran katalis zeolit teraktivasi 20 mesh. Sedangkan selektivitas triasetin paling optimal pada kondisi ukuran katalis zeolit teraktivasi 20 mesh lebih baik dibandingkan kondisi ukuran katalis zeolit teraktivasi 16 mesh.

IV.2 Pengaruh Ukuran Mesh Katalis dan Variasi waktu Terhadap Konversi Gliserol Konversi Triacetine

Pada penelitian ini triasetin merupakan senyawa yang terbentuk dari reaksi antara gliserol dan asam asetat teknis yang sebelumnya dicampur dengan katalis zeolit. Dari reaksi tersebut, menghasilkan senyawa monoasetin, diasetin, triasetin, dan air. Berikut adalah reaksi tahapan pembentukan triasetin dapat dilihat pada persamaan (1) – (3).

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, didapatkan grafik hubungan antara konversi gliserol dengan waktu pada mesh 16 dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh Waktu Terhadap Konversi Gliserol Pada Berbagai Macam Tinggi Dengan Katalis, Mesh 16

Berdasarkan Gambar 6. dapat diketahui bahwa pada kondisi tinggi katalis sebesar 3 cm menunjukkan kenaikan konversi gliserol dari 99,81143374% ke 99,99749076% pada menit ke 15 menit. Pada kondisi tinggi katalis sebesar 4 cm menunjukkan bahwa konversi gliserol mengalami kestabilan dari 99,9859423% ke 99,9857118%. Sedangkan pada kondisi tinggi katalis sebesar 5 cm menunjukkan bahwa konversi gliserol mengalami penurunan dari 99,9525902% ke 99,43459529%.

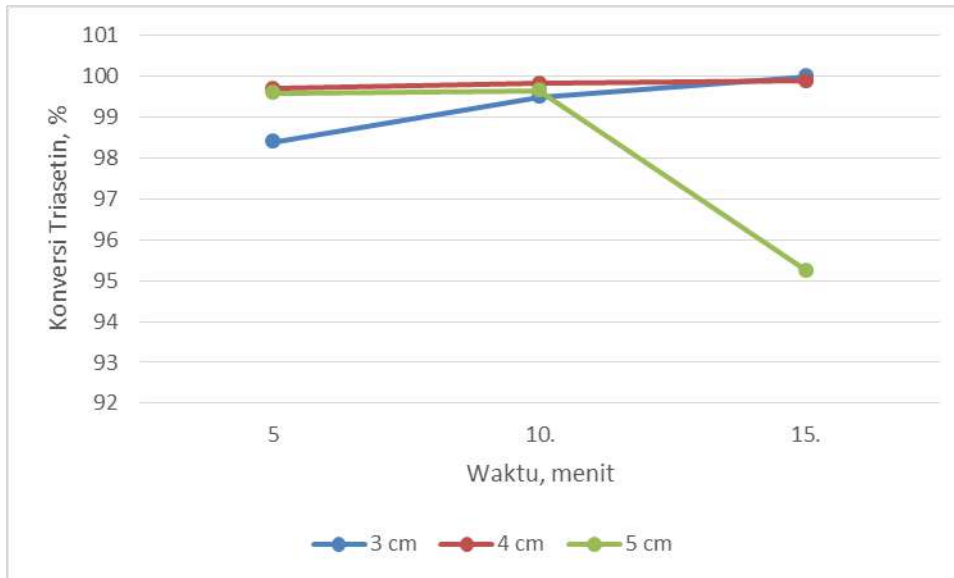
Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, didapatkan grafik hubungan antara konversi gliserol dengan waktu pada mesh 20 dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Pengaruh Waktu Terhadap Konversi Gliserol Pada Berbagai Macam Tinggi Dengan Katalis, Mesh 20

Berdasarkan Gambar 7. dapat diketahui bahwa pada kondisi tinggi katalis sebesar 3 cm menunjukkan bahwa penurunan pada waktu ke 10 menit dan kenaikan pada waktu ke 15 menit, konversi gliserol tertinggi pada kondisi ini sebesar 99,96885%. Pada kondisi tinggi katalis sebesar 4 cm menunjukkan bahwa konversi gliserol mengalami kenaikan pada waktu 10 menit dan penurunan pada 15 menit, konversi gliserol tertinggi pada kondisi ini sebesar 99,94088%. Sedangkan pada kondisi tinggi katalis sebesar 5 cm menunjukkan bahwa konversi gliserol mengalami penurunan yang sangat drastis pada waktu ke 10 menit dan kenaikan yang signifikan pada waktu 15 menit, konversi gliserol tertinggi pada kondisi ini sebesar dari 99,97144%.

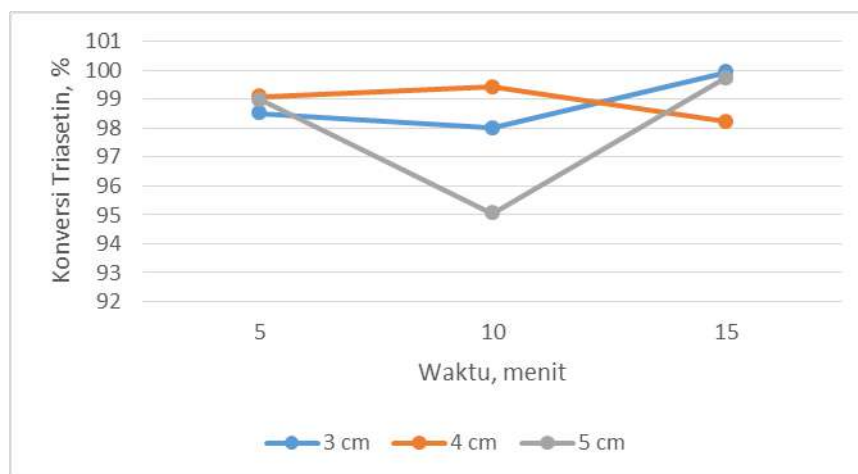
Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, didapatkan grafik hubungan antara konversi triasetin dengan waktu pada mesh 16 dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Pengaruh Waktu Terhadap Konversi Triacetin Pada Berbagai Macam Tinggi Dengan Katalis, Mesh 16

Berdasarkan Gambar 8. dapat diketahui bahwa pada kondisi tinggi katalis sebesar 3 cm menunjukkan bahwa kenaikan konversi triasetin dari 98,39932008% ke 99,99685557% pada menit ke 15 menit. Pada kondisi tinggi katalis sebesar 4 cm menunjukkan bahwa konversi triasetin mengalami kestabilan dari 99,70283577% ke 99,88931261%. Sedangkan pada kondisi tinggi katalis sebesar 5 cm menunjukkan bahwa konversi triasetin mengalami penurunan dari 99,5932768% ke 95,24528903%.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, didapatkan grafik hubungan antara konversi triasetin dengan waktu pada mesh 20 dapat dilihat pada Gambar 9.



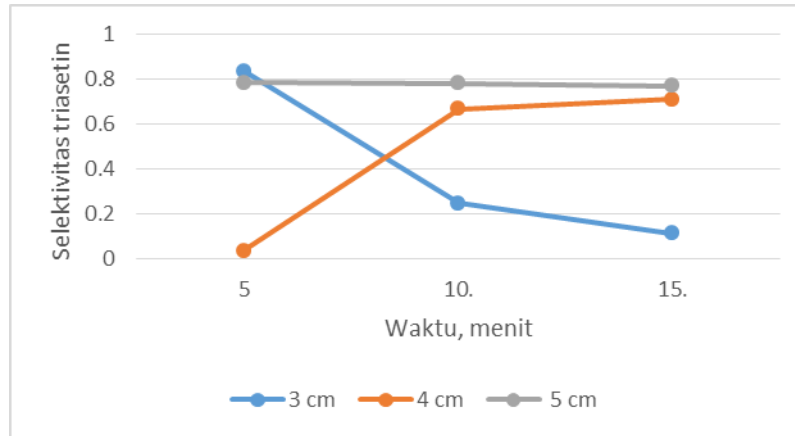
Gambar 9. Pengaruh Waktu Terhadap Konversi Triacetin Pada Berbagai Macam Tinggi Dengan Katalis, Mesh 20

Berdasarkan Gambar 9. dapat diketahui bahwa pada kondisi tinggi katalis sebesar 3 cm menunjukkan bahwa penurunan pada waktu ke 10 menit dan kenaikan pada waktu ke 15 menit, konversi triasetin tertinggi pada kondisi ini sebesar 99,93809%. Pada kondisi tinggi katalis sebesar 4 cm menunjukkan bahwa konversi triasetin mengalami kenaikan pada waktu 10 menit dan penurunan pada 15 menit, konversi triasetin tertinggi pada kondisi ini sebesar 99,43249%. Sedangkan pada kondisi tinggi katalis sebesar 5 cm menunjukkan bahwa konversi triasetin mengalami penurunan yang sangat drastis pada waktu ke 10 menit dan kenaikan yang signifikan pada waktu 15 menit, konversi triasetin tertinggi pada kondisi ini sebesar dari 99,74983%.

IV.3 Pengaruh Ukuran Mesh Katalis dan Variasi Waktu Terhadap Selektivitas Triasetine

Pada pengujian analisis *Gas Chromatography (GC)* dapat dihitung hubungan antara selektivitas total triacetin dengan waktu hingga didapatkan kondisi yang baik pada suhu 100°C untuk 0,5 M katalis dan suhu 90°C untuk 1 M katalis. Kondisi ini didapat setelah sampel diuji dan diketahui kandungan senyawanya. Proses pembutaan triasetin ini menggunakan sistem batch.

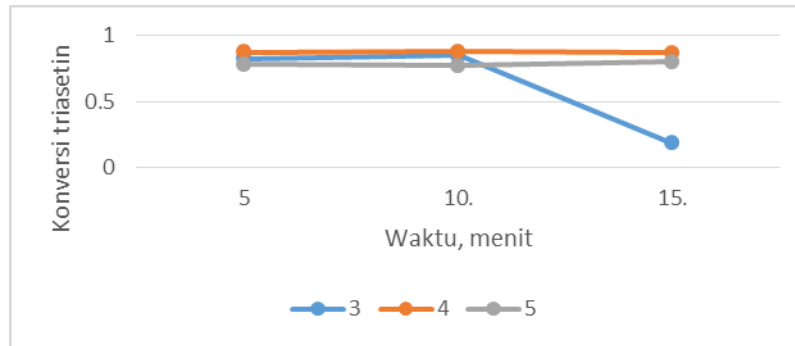
Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, didapatkan grafik hubungan antara selektivitas triasetin dengan waktu pada mesh 16 dapat dilihat pada Gambar 10.



Gambar 10. Pengaruh Waktu Terhadap Selektivitas Triasetin Pada Berbagai Macam Tinggi Dengan Katalis, Mesh 16

Berdasarkan Gambar 10. dapat diketahui bahwa pada kondisi tinggi katalis sebesar 3 cm menunjukkan bahwa terjadi penurunan, selektivitas tertinggi pada kondisi ini sebesar 0,112695249. Pada kondisi tinggi katalis sebesar 4 cm menunjukkan bahwa konversi selektivitas mengalami kenaikan, selektivitas tertinggi pada kondisi ini sebesar 0,7102035. Sedangkan pada kondisi tinggi katalis sebesar 5 cm menunjukkan bahwa selektivitas mengalami kestabilan, selektivitas tertinggi pada kondisi ini sebesar dari 0,7864897.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, didapatkan grafik hubungan antara selektivitas triasetin dengan waktu pada mesh 20 dapat dilihat pada Gambar 11.



Gambar 11. Pengaruh Waktu Terhadap Selektivitas Triacetin Pada Berbagai Macam Tinggi Dengan Katalis, Mesh 20

Berdasarkan Gambar 11. dapat diketahui bahwa pada kondisi tinggi katalis sebesar 3 cm menunjukkan bahwa terjadi penurunan, selektivitas tertinggi pada kondisi ini sebesar 0,851006. Pada kondisi tinggi katalis sebesar 4 cm menunjukkan bahwa konversi selektivitas mengalami kestabilan, selektivitas tertinggi pada kondisi ini sebesar 0,88009. Sedangkan pada kondisi tinggi katalis sebesar 5 cm menunjukkan bahwa selektivitas mengalami kestabilan namun lebih rendah dari tinggi katalis 4 cm, selektivitas tertinggi pada kondisi ini sebesar 0,803109.

Penggunaan katalis silica alumina

Dalam penelitian yang kami lakukan pada pembuatan bioaditif ini bertujuan untuk :

3. Memanfaatkan Gliserol berlebih yang dihasilkan dari limbah biodiesel.
4. Mengetahui hasil produk yang baik dengan variabel suhu, tinggi katalis, dan pengambilan waktu sampel.
5. Mengetahui hasil uji dengan instrumentasi kromatografi gas GC.

Bioaditif dimaksudkan untuk meningkatkan efisiensi proses pembakaran bahan bakar minyak dalam kendaraan bermotor maupun industri guna mencapai penghematan pemakaian BBM (bensin dan solar). Untuk mengetahui bioaditif yang kami buat ini baik kualitasnya maka perlu dilakukan uji GC (Gas Chromatography).

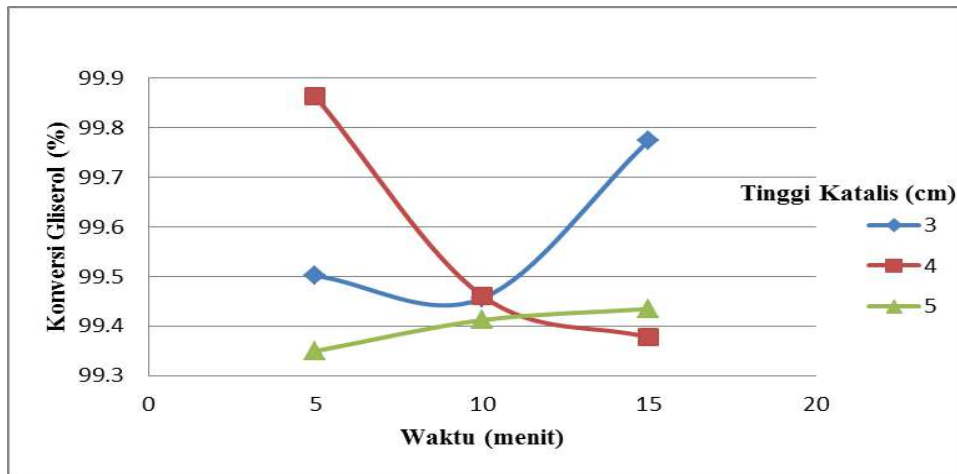
Pembuatan bioaditif dilakukan dengan cara pencampuran Gliserol dan Asam Asetat di dalam erlenmayer dengan perbandingan 1:3. Katalis yang digunakan adalah Silika Alumina dengan perbedaan tinggi katalis 3cm, 4cm, dan 5cm. Dipanaskan dengan variasi suhu 80°C dan 100°C. Pengambilan masing-masing sampel dilakukan dengan perbedaan waktu pengambilan yaitu 5menit, 10menit, dan 15menit.

Alat dalam penelitian ini menggunakan rangkaian *reactor fixed bed single tube*, yang terdiri dari beberapa alat yaitu : erlenmayer, termometer, reboiler (kompor pemanas) dan pengaduk. Bahan baku yang terdiri dari 100 ml Gliserol, 300 ml Asam Asetat dimasukan kedalam erlenmayer. Kemudian memasukan katalis kedalam buret bersaring sesuai dengan variabel yang telah ditentukan. Bahan dipanaskan dan suhunya dijaga sesuai dengan variasi suhu yang telah ditentukan dan pengambilan produk awal Triacetin pada menit ke 5, selanjutnya dilakukan pengambilan kedua pada pada menit ke 10. Pengambilan sampel yang ketiga yaitu pada menit ke 15. Pengambilan sampel dilakukan 3 kali dan suhu berikutnya dilakukan langkah yang sama.. Langkah selanjutnya adalah menguji kandungan larutan sampel menggunakan GC (gas Chromatography). Setelah dilakukan uji GC dapat diketahui hasil bioaditif dengan hasil selektivitas yang baik pada suhu 100°C, tinggi katalis 3cm, waktu pengambilan sampel pada menit ke 0-5.

4.1 Pengaruh Waktu Terhadap Konversi Gliserol dan Selektivitas Triacetin

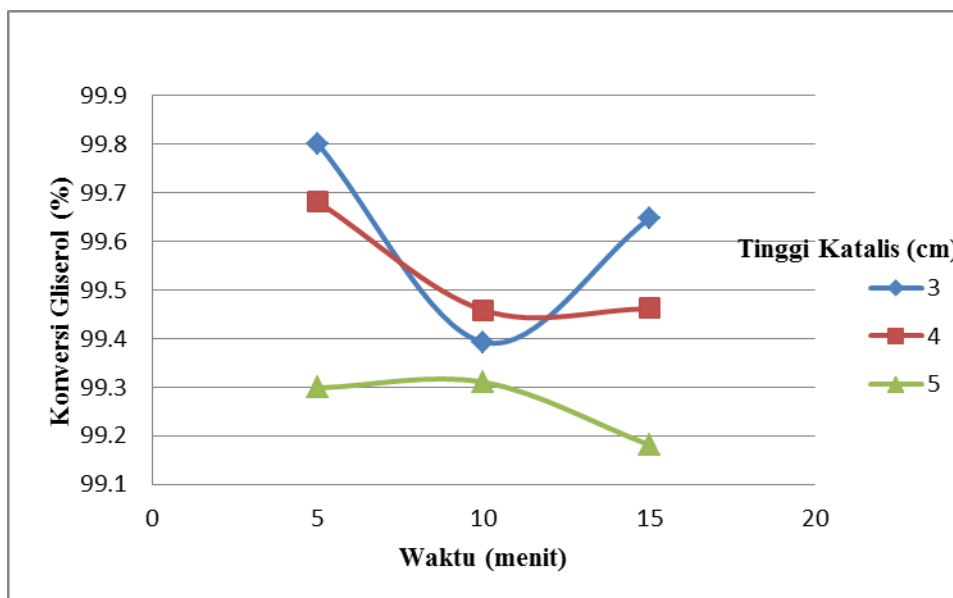
Pada penelitian ini Triacetin merupakan senyawa yang terbentuk dari reaksi antara Gliserol dan Asam Asetat teknis dengan katalis Silika Alumina. Dari reaksi tersebut, menghasilkan senyawa Monoacetin, Diacetin, Triacetin, dan air. Berikut adalah reaksi tahapan pembentukan Triacetin dapat dilihat pada persamaan (1) – (3).

Kontak antara Gliserol dan Asam Asetat dengan katalis silica alumina dalam reaktor fixed bed single tube dengan menggunakan variasi waktu, suhu, dan waktu pengambilan sampel mendapatkan produk berrupa Monoacetin, Diacetin, dan Triacetin. Namun untuk penelitian ini peneliti lebih berfokus pada produk Triacetinnya saja. Data yang akan disajikan berupa konversi Gliserol dan selektivitas Triacetin dengan variabel suhu, tinggi katalis, dan waktu sampel. Adapun data untuk konversi Gliserol dapat dilihat pada Gambar 12 dibawah ini:



Gambar 12. Pengaruh Tinggi Katalis Terhadap Konversi Gliserol dan Waktu Sampel Pada Suhu 80°C

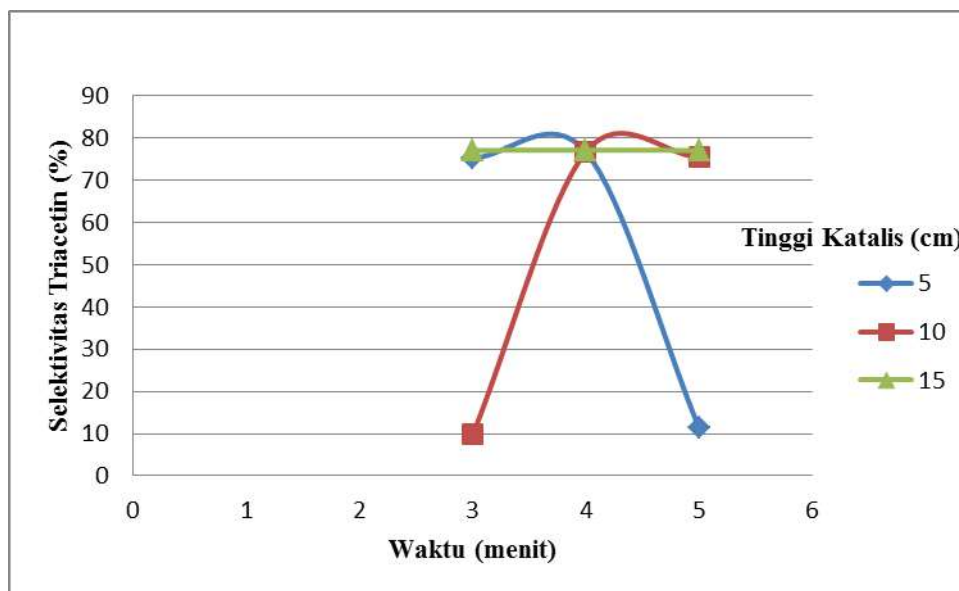
Dari Gambar 12 menunjukkan bahwa konversi Gliserol terbesar pada tinggi katalis 4cm pada menit ke 5 yaitu sebesar 99.8631%, sedangkan konversi Gliserol terendah terjadi pada tinggi katalis 5cm pada menit ke 5 yaitu sebesar 99.3494%. Untuk suhu 100°C didapat hasil konversi Gliserol yang akan dipaparkan pada Gambar 13 seperti berikut:



Gambar 13. Pengaruh Tinggi Katalis Terhadap Konversi Gliserol dan Waktu Sampel Pada Suhu 100°C

Berdasarkan Gambar 13 konversi Gliserol tertinggi diperoleh pada tinggi katalis 3cm menit ke 5 dengan konversi Gliserol sebesar 99.8007% sedangkan untuk konversi Gliserol terendah terjadi pada tinggi katalis 5cm menit ke 15 dengan konversi Gliserol sebesar 99.1813%.

Setelah mengetahui hasil konversi Gliserol, peneliti juga ingin mengetahui besarnya selektivitas Triacetin yang terkandung dalam sampel. Adapun selektivitas Triacetin pada suhu 80°C dapat dilihat pada Gambar 14 di bawah ini:



Gambar 14. Pengaruh Tinggi Katalis Terhadap Selektivitas Triacetin dan Waktu Sampel Pada Suhu 80°C

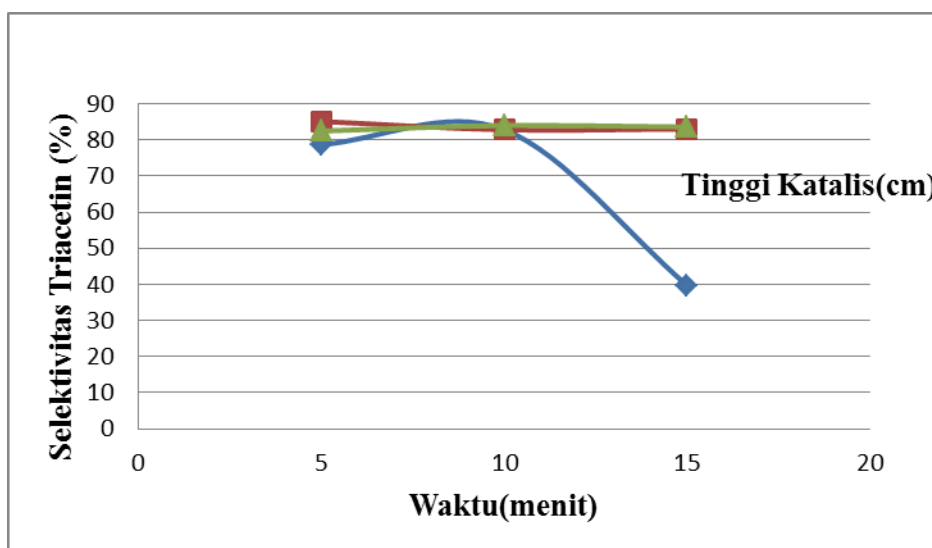
Dari Gambar 14 yang telah tertera di atas, menunjukkan bahwa hasil selektivitas Triacetin pada tinggi katalis 3cm mengalami penurunan pada lamanya

waktu pengambilan sampel. Hal ini disebabkan karena besar kecilnya nilai Area dan Time yang didapat dari hasil Uji GC. Selain itu menurunnya selektivitas pada tinggi katalis 3cm, dipengaruhi karena efektifitas katalis silica alumina yang menurun pada menit ke 10, yang menandakan bahwa tinggi katalis 3cm hanya dapat bereaksi optimal saat menit ke 5. Sebaliknya, untuk tinggi katalis 4cm, didapat bahwa grafik selektivitas mengalami kenaikan. Namun untuk efektifitas katalis 4cm berbeda dengan tinggi katalis 3cm sebelumnya, tinggi katalis ini menunjukkan bahwa efektifitas katalis silica alumina bereaksi secara optimal pada waktu menit ke 15. Berbeda dengan tinggi katalis 5cm, yang menghasilkan selektivitas yang lebih stabil. Hal ini disebabkan karena efektifitas katalis silica alumina juga stabil saat pengambilan waktu yang telah ditentukan.

Menurut grafik di atas dapat dilihat bahwa selektivitas Triacetin yang terbaik didapat pada tinggi katalis 5cm, dengan hasil selektivitas Triacetin menit ke 5 sebesar 77.1023%, menit ke 10 sebesar 77.1837%, dan untuk menit ke 15 sebesar 77.0951%. Berdasarkan hasil Triacetin di atas, menunjukkan bahwa tinggi katalis 5cm menghasilkan selektivitas Triacetin yang stabil.

Naik turunnya hasil selektivitas Triacetin ini disebabkan karena suhu yang dijadikan variabel hampir mencapai titik didih dari bahan yaitu Asam Asetat dan Air, yang mana dapat menyebabkan bahan tersebut menguap sehingga hasil selektivitasnya menurun.

Berbeda dengan selektivitas Triacetin pada saat suhu 100°C, data untuk suhu tersebut dapat dilihat pada Gambar 15 dibawah ini:



Gambar 15. Pengaruh Tinggi Katalis Terhadap Selektivitas Triacetin dan Waktu Sampel Pada Suhu 100°C

Dari Gambar 15 diatas menunjukkan tinggi katalis 3cm, mengalami penurunan seperti halnya pada Gambar 16, yang disebabkan karena menurunnya efektifitas katalis dan nilai area dan time dari hasil uji GC. Pada hasil selektivitas Triacetin tinggi 4cm, mulai menunjukkan kestabilan selektivitas seperti halnya pada tinggi katalis 5cm. tinggi katalis 4cm pada menit ke 5 menghasilkan selektivitas sebesar 85.1624%, menit ke 10 sebesar 82.8380%, dan menit ke 15 sebesar 0.830663547. Sedangkan untuk tinggi katalis 5 menghasilkan selektivitas Triacetin pada menit ke 5 sebesar 82.4837%, menit ke 10 sebesar 84.0138%, dan untuk menit ke 15 sebesar 83.6206%. Namun meskipun terlihat hampir sama, nilai selektivitas Triacetin terbaik justru ditunjukkan pada tinggi katalis 4cm, menit ke 5 sebesar 85.1624%.

4.2 Pengaruh Waktu terhadap Selektivitas Produk dan Konversi Gliserol

Pada penelitian ini tidak hanya mencari Triacetin dan konversi Gliserol saja, namun produk lain dari reaksi ini adalah Monoacetin dan Diacetin yang dapat dicari juga nilai selektivitasnya. Adapun nilai-nilai selektivitas Monoacetin, Daiacetin, dan Triacetin serta konversi Gliserol dapat dilihat pada Tabel 6, dibawah ini :

Tabel 6. Nilai Selektivitas Produk dan Konversi Gliserol.

Suhu (°C)	Tinggi (cm)	Waktu (menit)	Konversi Gliserol (%)	Selektivitas (%)		
				Monoacetin	Diacetin	Triacetin
80	3	5	99.5013	20.5672	4.2064	75.2263
		10	99.4558	19.5251	3.7981	76.6768
		15	99.7740	44.0865	44.6440	11.2695
		5	99.8631	75.2757	14.9422	9.7822
		10	99.4614	19.4120	3.8325	76.7555
		15	99.3771	20.8379	3.6829	75.4792
	5	5	99.3494	19.1100	3.7878	77.1023
		10	99.4120	18.8125	4.0038	77.1836
		15	99.4346	18.8490	4.0559	77.0951
100	3	5	99.8006	16.9596	4.3160	78.7244
		10	99.3927	14.0042	3.1509	82.8449
		15	99.6472	5.3441	54.9339	39.7220
	4	5	99.6813	11.9698	2.8677	85.1624
		10	99.4585	14.2418	2.9202	82.8380
		15	99.4619	14.1096	2.8240	83.0664
	5	5	99.2986	14.3730	3.1433	82.4837
		10	99.3102	13.1161	2.8700	84.0138
		15	99.1813	13.4346	2.9447	83.6206

Meskipun tabel diatas memaparkan nilai-nilai selektivitas Monoacetin dan Diacetiin, namun peneliti hanya memfokuskan penelitian ini pada produk Triacetin dan konversi Gliserol saja, tabel tersebut bertujuan hanya untuk pembandingan besarnya selektivitas yang dihasilkan dari masing-masing produk reaksi Gliserol dan Asam Asetat. Berdasarkan Tabel 1. dapat diketahui nilai selektivitas Triacetin yang baik pada suhu 100°C, tinggi katalis 3cm dan waktu pengambilan sampel pada menit ke 0-5. Kondisi ini didapat setelah sampel diuji menggunakan uji GC dan diketahui kandungan senyawanya. Proses pembuatan Triacetin ini menggunakan sistem fixed bed.

4.3 Pencampuran bioaditif triasetin pada bahan bakar premium

Pada penelitian ini bioaditif triasetin yang terbaik hasil dari pembuatan kemudian dicampurkan ke premium dengan berbagai komposisi. Hasil campurannya diuji angka oktan, emisi dan jarak tempuhnya. Hasil yang didapat adalah seperti berikut :

Tabel.7 Hasil parameter Research Octane Number (RON) dari premium dan campuran premium+bioaditif

No	Analisis bahan	Hasil RON	Metode
1.	Premium	87,4	ASTM D 2699-17
2.	Premium + 10% bioaditif triasetin	88,1	
3.	Premium + 20% bioaditif triasetin	89,0	

Dari Tabel 7 diatas dapat disimpulkan bahwa kenaikan penambahan bioaditif akan mengakibatkan naiknya angka oktan. Penambahan bioaditif 20 persen akan menaikkan angka oktan sebesar 1,6. Tabel efek penambahan bioaditif pada jarak tempuh mobil atau motor adalah seperti Tabel 8 berikut.

Tabel 8. Effek penambahan bioaditif terhadap jarak tempuh kendaraan mobil

NO	SAMPEL	JARAK (m)	VOLUME (cc)			RERATA VOLUME (cc)	VOLUME : JARAK (V : S)			RERATA V:S	KETERANGAN
			V-1	V-2	V-3		V:S-1	V:S-2	V:S-3		
1	Premium	1000	64	70	69	67.67	15.63	14.29	14.49	14.80	Mesin jalan normal
2	Premium + T 10%	1000	69	76	67	70.67	14.49	13.16	14.93	14.19	Mesin jalan normal
3	Premium + T 20%	1000	60	63	71	64.67	16.67	15.87	14.08	15.54	Mesin jalan normal

Tabel 9. Effek penambahan bioaditif terhadap jarak tempuh kendaraan motor

NO	SAMPEL	JARAK (m)	VOLUME (cc)			RERATA VOLUME (cc)	VOLUME : JARAK (V : S)			RERATA V:S	KETERANGAN
			V-1	V-2	V-3		V:S-1	V:S-2	V:S-3		
1	Premium	500	8	10.5	9.5	9.33	62.50	47.62	52.63	54.25	Mesin jalan normal
4	Premium + T 10%	500	9	8.5	9	8.83	55.56	58.82	55.56	56.64	Mesin jalan normal
5	Premium + T 20%	500	7	9	9	8.33	71.43	55.56	55.56	60.85	Mesin jalan normal

Dari Tabel 8 dan 9 di atas dapat dilihat bahwa penambahan bioaditif akan mengakibatkan jarak tempuh baik mobil maupun motor akan semakin jauh kecuali pada penambahan 10% bioaditif pada mobil. Penambahan bioaditif 20% pada premium akan menaikkan jarak tempuh 12,17% untuk motor dan 5% untuk mobil. Sedangkan hasil uji emisi adalah seperti Tabel 10 berikut

Tabel 10. Emisi dari campuran premium dan bioaditif

NO	SAMPEL	RPM (Put/ Min)	Engine Temp (C')	CO (% Vol)	CO2 (% Vol)	O2 (% Vol)	COcorr (% Vol)	HC (ppm vol)	Lamb da	HASIL
1	Premium	1,000	60	0.5	14.5	0.92	0.5	298	1.018	Lolos uji
2	Premium + T 10%	1,000	60	0.4	15	0.86	0.4	389	1.012	Lolos uji
3	Premium + T 20%	1,000	60	0.4	14.5	0.86	0.4	351	1.015	Lolos uji

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 KESIMPULAN

Penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Konversi gliserol paling optimal terjadi pada ukuran mesh 16, tinggi katalis 3 cm, dengan waktu pengambilan ke 11-15 menit sebesar 99,9975.
2. Selektivitas triasetin yang paling optimal terjadi pada ukuran mesh 20, tinggi katalis 4 cm, dengan waktu pengambilan ke 5-10 menit sebesar 0,8801.
3. kondisi yang menghasilkan selektivitas Triacetin yang paling baik terjadi pada suhu 100°C, tinggi katalis 4cm, dan waktu pengambilan pada menit ke 5 menit dengan selektivitas Triacetin sebesar 85.1624%. Sedangkan konversi Gliserol tertinggi terjadi pada suhu 80 °C tinggi katalis 4cm, dan waktu pengambilan pada menit ke 5 menit dengan konversi Gliserol sebesar 99.8631%.
4. Penambahan 20% bioaditif akan menaikkan angka oktan sebesar 1,6, jaraktempuh naik 12,17% (untuk motor) dan 5% (untuk mobil) dan lolos uji emisi

5.2 SARAN

Untuk penelitian selanjutnya, sebelum melakukan penelitian bioadiktif sebaiknya merancang reaktor terlebih dahulu sesuai bentuk katalisnya, apabila katalis yang digunakan berupa butiran dengan ukuran yang sangat kecil bahkan hampir halus sebaiknya menggunakan buret tersaring dengan ukuran lubang saringnya lebih kecil dari katalis atau menggunakan kertas saring, sehingga katalisnya tidak ikut dalam sampel yang akan diuji. Pembuatan bioaditif dilakukan menggunakan katalis padat saja karena lebih mudah dipisahkan antara katalis dengan sampel.

REFERENSI

- 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, *ARNP 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.
- 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.
- Hou, J., Zhang, Q., Shi, W., and Li, Y., 1998, "New Process for synthesis of Triacetin", *Henan Huagon*, 15(6), 18-19
- Liao X, Zhu Y, Wang S. G. and Li Y., 2009, Producing Triacetyl glycerol 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 Synthesis 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 Glycerol, *Modern Applied Science*, 7 (10), 70-78.
- Mufrodi, Z., Sutijan, Rochmadi, and Budiman, A., 2014, Synthesis Acetylation of Glycerol using Batch Reactor and 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 triacetin from the acetylation of glycerol using magnetic solid acid catalysts under mild conditions, *Cat. Today*, 264, 115-122.
- Wang, Z.Q., Zhang, Z., Yu, W. J., Li, L. D., Zhang, M. H., and Zhang, Z. B., 2016, A Swelling-changeable Catalyst for Glycerol Acetylation with Controlled Acid Concentration, *Fuel Proc. Technol.*, 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 Catalyzed by Phosphotungstic Acid, *Hecheng Huaxue* 9 (5), 469-472.

LAMPIRAN- LAMPIRAN

Production of Bio-additive from glycerol Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysts

Zahrul Mufrodi^{a*}, Erna Astuti^a, Muchamad Syamsiro^b, Suryo Purwono^c

^a Chemical engineering, Universitas Ahmad Dahlan, Jl. Prof. Soepomo, Janturan, Yogyakarta, 55164, Indonesia

^b Mechanical Engineering, Janabadra University, Jl. Tentara Rakyat mataram, Yogyakarta, Indonesia ^b

^c Chemical Engineering, Gadjah Mada University, Jl. Grafika, Yogyakarta, Indonesia

Abstract

The government tries to anticipate the needs of fuel in Indonesia. Efforts to retrench fuel have also been done. New fuels and renewable energy that has been developed are water, wind, bioenergy, solar, ocean, and geothermal. Bioenergy which now widely developed is biodiesel. The development of biodiesel industry which has increased rapidly, was accompanied by government policies that are written in the blueprint of the national energy management, make the biodiesel production grow rapidly. Glycerol as a by-product of the biodiesel industry available abundantly, so it is necessary to study alternative uses. One alternative is to process glycerol into triacetin which can be used as bio-additive. The reaction between glycerol and acetic acid using a batch reactor was done on the mole ratio of catalyst/glycerol of 3.0%, the mole ratio of acetic acid/glycerol of 3/1, reaction temperature of 80-110°C and reaction time of 60 minutes. The optimum condition is achieved when the batch reaction was run with catalyst Amberlist-15 at temperature of 110°C with conversion 97.52% and selectivity triacetin 89.74%.

Keywords: Biodiesel, glycerol, triacetin, bioaditif

1. Introduction

Indonesia is one of the lucky countries in terms of energy because of its availability in abundance. However, the population growth rate which constantly rise because energy demands have also increased. This fact change Indonesia who used the oil-exporting country become a net importer of oil. The government through the ministry of energy and mineral resources have the vision to seek and to replace the use of fuel by increasing the role of alternative energy from new renewable energy as a solution to reduce the dependence of fossil energy. The renewable energy consists of the energy of water, wind, biomass or biofuels, solar energy, ocean energy, and geothermal energy. Renewable energy that still need to be processed before used is biofuels.

To encourage the use of renewable energy, especially biofuels, the government has a policy as blueprint that contained from 2005 to 2025 national energy processing which is the implementation of Presidential Decree No. 5 of 2006. Biodiesel is diesel fuel which made from vegetable oil by transesterification. Biodiesel is one of the best alternatives fuels which have several advantages such as: the nature of the renewable raw, has a high cetane number, has a high viscosity, so as to have better lubrication properties of the fuel, has low sulfur content, and has low emission.

The biodiesel production will produce glycerol as byproduct. As prediction, in 2020 Indonesia will produce glycerol 0.42 million kL/year. That glycerol, of course, would be a problem if it is not used and just dumped into the environment. Therefore it is necessary to study alternative uses. There is several alternative utilization of glycerol into value-added materials. One is to process glycerol into triacetin which can be used as bio-additive.

The government has adopted a policy to increase the percentage use of biofuels as anticipatory step because of the reduced supply of oil from fossil fuels and the increasing market demand. This policy is included in the roadmap of biodiesel in the blueprint of the national energy management from 2006 to 2025. That blueprint is the mandate of the Presidential Decree No. 5 of 2006, which is became the national energy development reference. In the period of 2011-2015 the government has target the supply of biodiesel as many as 3 million kL/year or 15% of existing solar supply. Later in the period of 2016-2025, this target increased to 6.4 kL/year which will be used as the transportation needs of 20% and consumption of 5%.

The abundance of glycerol will result in decreased sales value of glycerol as a byproduct of the biodiesel plant. It should be anticipated to improve the usefulness of glycerol both in terms of quantity and its variants. With the increasing usefulness of glycerol will result in the higher price of glycerol that will increase the profitability of biodiesel plants. Among the usefulness of glycerol has been investigated is polyglycidyl nitrate [1-4], bioadditive triacetin [5-8], as an ingredient in pharmaceutical products, polyether, emulsifiers, fabric softener, stabilizers, preservatives in bread, ice cream, cosmetic ingredients, and others [9,10].

Synthesis of triacetin with solid catalysts have been carried out using phosphotungstic [11], Amberlist-15 or SAC-13 (Nafion-SiO₂) [12], Amberlist-15, K-10, the acid Niobic, HZMS-5 and HUSY [13], , Zirconia-based solid acid [14] tungstophosphoric acid (TPA) [15], and PW₂_AC [16]. The use of solid catalysts has ease of product purification process. In addition to the above studies, studies have also been conducted to study the reaction kinetics with cation-exchange resin as solid catalyst [5,17]. While the kinetics of the reaction without catalyst was studied by Galan *et al* [10]. Then the study of continuous process coupled with the study of reaction kinetics was proposed by Fukumura *et al.* using a packed bed reactor and cation exchange resin as catalyst. [18] and mufrodi *et al.* [6,8]

2. Author Artwork

The compounds that used in the experiments are of acetic acid of 98% purity (production of Petrochemical Chang Cun), glycerol 93% purity (production of P & G Chemicals), with Amberlist-15, Silica alumina, modified zeolite and sulfuric acid (Merck Index No. 016-020-00-8) as catalyst.

The reaction between glycerol and acetic acid using a batch reactor was done on variations of 4 catalysts: acetic acid, Amberlyst-15, Silica alumina and modified zeolite, the mole ratio of catalyst / glycerol 3%. Variations reaction temperature is 80, 90, 100, and 110°C. The reaction take place in a three-neck flask equipped with heating mantle, cooling system, mercury stirrer, thermometer and sampling equipment (Fig. 1).



Fig. 1. Batch reactor

Samples were analyzed using gas chromatography (GC). The instrumentation that used was GC Agilent 6890N MSD 5975B, HP-5ms column 5 %. Phenyl methyl siloxane, Model Number: Agilent 19091S-433, the temperature of the detector: MS Quad 150 °C, the injector temperature 275°C, injector pressure of 3.27 psi and volume of 1 micro liter.

3. Results and Discussion

Experiments of triacetin from glycerol and acetic acid to the reaction temperature variation run at 80

and 90°C, the mole ratio of catalyst/glycerol of 3% and the mole ratio of acetic acid/glycerol of 3/1. The temperature were before boiling water (100°C). The effect of various acid catalysts on Glycerol conversion and product selectivity at temperature 80 and 90°C can be seen Table 1.

Table 1. The effect of various acid catalysts on Glycerol conversion and product selectivity at 80 and 90°C

No	Catalyst	Conversion, %		Selectivity, %					
		80°C	90°C	Monoacetin		Monoacetin		Triacetin	
				80°C	90°C	80°C	90°C	80°C	90°C
1.	Sulfuric acid	87.69	89.52	16.41	13.74	23.85	24.61	59.74	61.65
2.	Amberlist-15	98.23	98.85	02.94	2.63	14.64	12.74	82.42	84.63
3.	Silica alumina	84.56	86.22	20.38	20.05	32.74	30.99	46.88	48.96
4.	Modified zeolite	86.03	87.94	19.35	18.12	27.43	25.43	53.22	56.45

From Table 1 it can be said that glycerol conversion and triacetin selectivity are higher when the reaction temperature is increased from temperature 80 to 90°C for all catalyst various. The best performa catalyst is Amberlist-15, maximum conversion is 98.85% and selectivity triacetin 84.63%. in general, the temperature rise of 80 to 90°C will result in decreased selectivity in monoacetin and diacetin. The increase in the average glycerol conversion of temperature from 80 to 90°C with catalyst Acetic acid, Amberlist-15, silica alumina and modified zeolite are 2.09%, 0.06%, 1.96% and 2.22%. The effect of various acid catalysts on Glycerol conversion and product selectivity at temperature 100 and 110°C can be seen Table 2.

Table 2. The effect of various acid catalysts on Glycerol conversion and product selectivity at 100 and 110°C

No	Catalyst	Conversion, %		Selectivity, %					
		100°C	110°C	Monoacetin		Diacetin		Triacetin	
				100°C	110°C	100°C	110°C	100°C	110°C
1.	Sulfuric acid	90.21	93.45	16.83	13.07	20.74	19.61	62.43	67.32
2.	Amberlyst-15	96.42	97.52	00.19	00.03	11.89	10.23	87.92	89.74
3.	Silica alumina	88.65	87.43	17.98	18.47	33.97	32.84	48.05	47.69
4.	Modified zeolite	89.22	89.02	15.13	15.95	24.65	24.63	60.22	59.42

Table 2. show that for sulfuric acid and Amberlyst-15 catalysts reaction if the reaction temperature is increasing from 100 to 110°C than glycerol conversion and triacetin selectivity are increasing too. For silica alumina and modified zeolite catalysts reaction if the reaction temperature is increasing from 100 to 110°C than glycerol conversion and triacetin selectivity are decreasing. Reaction proess with sulfuric acid, Amberlyst-15, silica alumina and modified zeolite catalyst get the best results on condition of mole ratio of catalyst and glycerol 3 %, temperature of 110 °C, reaction time 60 minute, catalyst Amberlyst-15 with glycerol conversion of 97.52 and triacetin selectivity of 89.74%.

Reaction between glycerol and acetic acid will produce triacetin as main product, monoacetin and diacetin as intermediate products, and water as side product. The reactions are series-parallel reaction and reversible reaction. We compare the glycerol conversion and triacetin selectivity at reaction temperature of 100 °C and 110 °C. These temperatures were chosen because the boiling point of water is 100 °C. As seen in table II, the performance two catalysts, acetic acid and amberlyst-15 increase in the higher temperature, but performance of silica alumina and modified zeolite decrease. Biodiesel performance mix with 10% and 20% bio-additive triacetin can be seen in Table 3.

Table 3. Triacetin properties as fuel bio-additive triacetin mix with biodiesel

No	Analysis	Product analysis			Analysis metod
		Biodiesel	Biodiesel+10% of triacetin	Biodiesel+20% of triacetin	
1.	specific grafitv 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

4. Conclusion

At the synthesise of triacetin from glycerol and acetic acid, in general, the temperature rise of 80 to 90°C will result in decreased selectivity in monoacetin and diacetin. The optimum conditions are mole ratio of catalyst and glycerol Of 3.0 %, temperature of 110°C, reaction time of 60 minutes, and using Amberlyst-15 as catalyst. The best results are glycerol conversion of 97.52 and triacetin selectivity of 89.74 %.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge for financial support of this work through research grant of Pasca Doctor 2018 project no. PPD-113/SKPP/III/2018 from The Ministry of Research Technology and Higher Education of the Republic of Indonesia.

References

- [1] Astuti E, Supranto, Rochmadi, Prasetya A. Kinetic Modelling of Nitration of Glycerol : Three controlling Reactions Model Engineering Journal. 2014;18 : 73 <http://dx.doi.org/10.4186/ej.2014.18.3.73>
- [2] 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. <https://journal.ugm.ac.id/ijc/article/view/21268>
- [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 http://www.arpnjournals.org/jeas/research_papers/rp_2016/jeas_0416_4094.pdf
- [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 <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEYM.718.95>
- [5] Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan, & Budiman, A. (2012). Chemical Kinetics for Synthesis of Triacetin from Biodiesel Byproduct. *Int. J. Chem.*, 4(2), 100-107. <http://dx.doi.org/10.5539/ijc.v4n2p101>
- [6] 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 <http://dx.doi.org/10.4186/ej.2014.18.2.29>
- [7] 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 www.arpnjournals.com/jeas/volume_8_2016.htm
- [8] 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 <http://dx.doi.org/10.5539/mas.v7n10p70>
- [9] 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 <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2009.06.003>
- [10] Galan MI, Bonet J, Sire R, Reneaume JM, and Plesu AE,. From Residual to Use Oil : Revalorization of Glycerine from the Biodisel Synthesis . Bioresource Tech., 2009;100:3775 <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.066>
- [11] Zang M, and Yuan X. Synthesis of Glycerol Triacetate Catalized by Phosphotungstic Acid. Hecheng Huaxue, 2001;9:5-469 <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.2223>
- [12] 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 <http://dx.doi.org/10.1021/ef060647q>
- [13] Goncalves VLC, Pinto BP, Silva JC, and Mota CJA. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids . Catalyst Today, 2008;133-135:673 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.037>
- [14] Reddy, P. S., Sudarsanam, P., Raju, G., & Reddy B. M. (2010). Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts. *Catal Commun*, 11, 1224-1228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2010.07.006>
- [15] 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 <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.005>
- [16] Ferreira, P., Fonseca, I. M., Ramos, A.M., Vital, J., & Castanheiro, J. E. (2011). Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon. *Catal Commun*, 12, 573-576. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2010.11.022>

- [17] 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 <http://dx.doi.org/10.1021/ie030292n>
- [18] Fukumura, T., Toda, T., Seki, Y., Kubo, M., Kitakawa, N. S., & 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. <http://dx.doi.org/10.1021/ie800625g>

Authors Information

Author name	Title	Membership	Contact	Author affiliation
Zahrul Mufrodi	A.Prof	Fellow	zahrul.mufrodi@che.uad.ac.id +62082138867525	Universitas Ahmad Dahlan, Jl. Prof. Soepomo, Yogyakarta 55164, Indonesia
Erna Astuti	A.Prof	Fellow	erna.astuti@che.uad.ac.id	Universitas Ahmad Dahlan, Jl. Prof. Soepomo, Yogyakarta 55164, Indonesia
Muchamad Syamsiro	Dr.	Fellow	syamsiro@janabadra.ac.id	Janabadra University, Jl. Tentara Rakyat Mataram, Yogyakarta, Indonesia
Suryo Purwono	Prof.	Fellow	spurwono@chemeng.ugm.ac.id	Universitas Gadjah Mada, Jl. Grafika Yogyakarta, Indonesia

*S.E.—Senior Engineer; ** Member of IEEE—Fellow/Senior member/Member



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Energy Procedia 145 (2018) 434–439

Energy

Procedia

www.elsevier.com/locate/procedia

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 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.

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 esters, 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

1876-6102 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
10.1016/j.egypro.2018.04.071

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 + Triacetin		
		1% of Triacetin	5% of Triacetin	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 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 tricetin 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 (%)	Selectivity		
			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, %	Selectivity		
			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 $\text{PW}_2\text{-AC}$ 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, Suterlin 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, Narabayashi 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] Muftodi 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] Trevo L W, and Tegg D. US Patent 3.108.133
- [12] Liao X, Zhu Y, Wang SG, Chen H, and Y. Li Y. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. *Applied Catalist B: Environment*, 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, Ruppilus 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: Environment*, 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 Triacetyl glycerol 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. *Huagong jinzhan* 2007;26:7-1041
- [27] Hou J, Zhang Q, Shi W, and Li Y. New Process for synthesis of Triacetin. *Henan Huagong*. 1998;15:18
- [28] Zang M, and Yuan X. Synthesis of Glycerol Triacetate Catalyzed 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 Functional Ionic Liquid as Catalyst. *Hebei Gongye Keji*, 2007;24:1-21
- [30] Gonçalves 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, Jagadeeswarajah K, Srilatha K, Prasad PSS, and Lingaiah N. Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over mibic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. *Fuel Process. Tech.*, 2010;91:249
- [32] Rodrigue ID, and Gagnoux 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 *ARNP 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] Morrissette 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

The Effect of Recycle Stream on The Selectivity and Yield of The Formation of Triacetin from Glycerol

Zahrul Mufrodi¹, Erna Astuti¹, Agus Aktawan¹, and Suryo Purwono²

¹Department of Chemical Engineering, Universitas Ahmad Dahlan
Jl. Prof. Dr. Soepomo, S.H., Janturan, Umbul Harjo, Yogyakarta, Indonesia

²Department of Chemical Engineering, Universitas Gadjah Mada
Jl. Grafika no 2 Yogyakarta, Indonesia
Email: erna.astuti@che.uad.ac.id

Abstract. Biodiesel is an alternative fuel 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 the potential glycerol derivatives 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 effects 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/min and the results are 98.38% of glycerol conversion and 9.00% of triacetin yield.

Keywords: Biodiesel, glycerol and catalyst.

1. 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 byproduct of biodiesel production. A variety of value added special and fine chemicals as pharmaceutical, propellant binder, personal care, polyester, triacetin, alkyd resins, as an 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 the acetylation process of glycerol and acetic acid. The products of this process have 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:



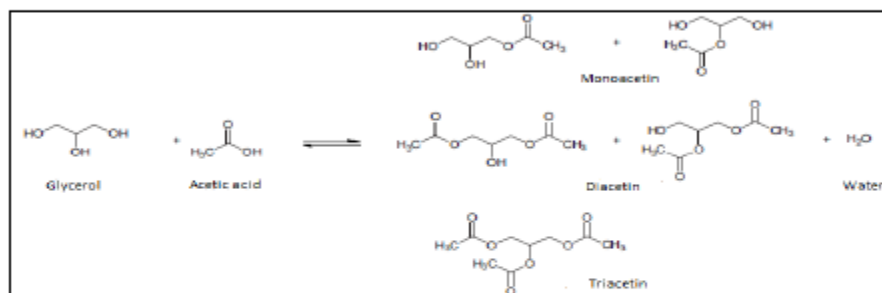


Figure 1. Acetylation of glycerol reaction mechanism

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 an increase in the mole ratio of catalyst to glycerol. Increasing temperatures lead to increase selectivity of triacetin. It will decrease at the time of acetic acid has begun to evaporate. Synthesis of triacetin is an exothermic reaction, a higher reaction temperature will cause in shifting the balance toward the 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 in 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 the 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 the ratio of acetic acid to glycerol in 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 recycled stream. The bottom 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.

2. Methodology

2.1. 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).

2.2. Instrumentation

Reactive distillation can be used as a place of reaction and purification products in one place. The dimensions of reactive distillation column which has been used are diameter of 4.5 mm, thickness of 2 mm and height of 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.

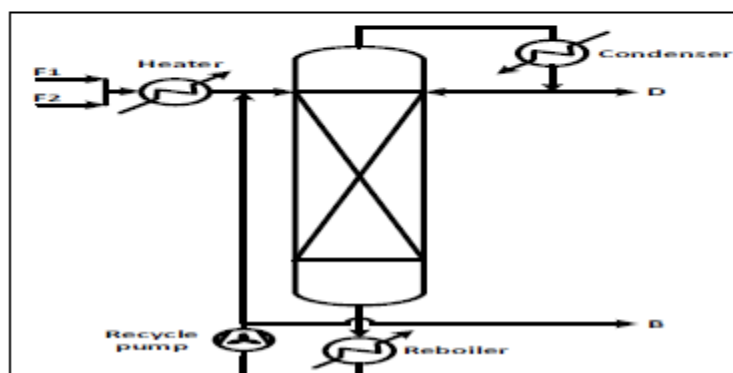


Figure 2. Reactive Distillation (RD) column with recycle from reboiler.

2.3. Procedure

Glycerol and acetic acid were heating. Then, 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 vapor 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 the recycle and the bottom (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.

2.4. Analysis

Gas chromatograph (GC) was used for the analysis 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 silohexane, 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., ref. 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.

3. Results and Discussion

3.1. Effect of Recycle

Reaction between glycerol and acetic acid is a series-parallel reaction with triacetin as the main product. At the previous research, performance between batch process and reactive distillation were compared. The acetylation of glycerol is reversible reaction so that one of the ways for the reaction to shift to the right is to take one of the products. Therefore, reactive distillation which used has two functions: reaction and separation. Water is separated as the top product with the consideration that the boiling point of water is the lowest among other products. The glycerol conversion in reactive distillation is greater than in batch process, however triacetin selectivity is lower than using a batch process [13]. At this work, a recycle stream is used to increase the selectivity of triacetin. In this experiment recycle flow rate from reboiler design from 53.5 to 71.5 ml/min and the bottom product flow rate is 69.5 ml/min. The recycle stream causes changes in feed composition with the presence of monoacetin, diacetin and triacetin in the feed. Recycle stream affect contact between glycerol and acetic acid, monoacetin and acetic acid, and diacetin and acetic acid in reactive distillation column. The impact is an increase in glycerol conversion and increased selectivity of diacetin and triacetin (see figure 3 and figure 4). Figure 3 shows the effect of variable recycle flow rate of glycerol conversion. The data can similar with equation $y = -0.1665 x^2 + 21.985 x - 627.91$. The optimum recycle is achieved at recycle flow rate of 66.021 mL/min.

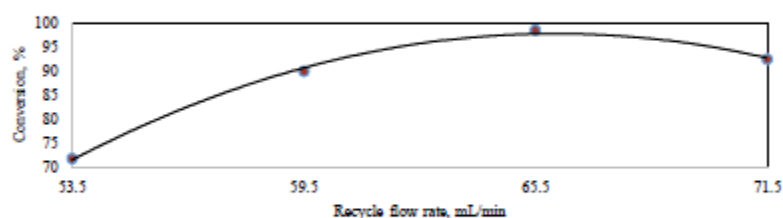


Figure 3. Conversion of glycerol as function of recycle flow rate.

Reaction between glycerol and acetic acid produces three products i.e. monoacetin, diacetin dan triacetin. In general, the use of catalysts will increase conversions. Figure 4 informs the yield of diacetin is highest than the others. 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.

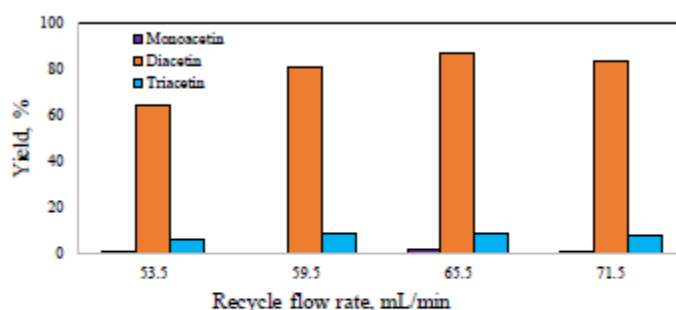


Figure 4. Yield of products as function of recycle flow rate

3.2. Effect of Catalyst

The catalyst is added in a reaction to speed up the reaction. The use of the catalyst will not affect the equilibrium constant of the reaction, but it act to accelerate both forward and reverse reactions. It causes new route to make product by forming an intermediate product, with a lower energy barrier [16]. This research used sulphuric acid as catalyst. The temperature of acetic acid and glycerol feed streams is 373 K at atmospheric pressure. The column operates 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 1. the effect of Catalyst to the 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 demonstrates that using catalyst increase the yield and selectivity of triacetin significantly. The using of catalyst increases the selectivity by 1.5 times compared without catalyst and increases the yield 1.2 times. In this process, the use of the catalyst increases glycerol conversion reaches 26%. Luque et al [17] also used sulphuric acid as catalyst in acetylation of glycerol with batch process. The result were the glycerol conversion of 85% with monoester selectivity of 43%, diester selectivity of 32% and triester selectivity of 25%. Compared with that study, this work obtained higher glycerol conversion but triacetin selectivity was lower. In batch process, reaction time was longer than in reactive distillation which increased chance of collision between diacetin and acetic acid.

4. Conclusions

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.

5. 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.

6. References

- [1] Astuti, E., Supranto, Rochmadi, and Prasetya, A., 2016, Optimum Operating Conditions Of Glycerol Nitration to Produce 1, 3-Dinitrolycerin, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11 (8): 5203 – 5208
- [2] Bonet, J., Costa, J., Sire, R., Reneaume J., Plesu, E. A., Plesu, V., and Bozga, G., 2009 Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis, *Food and Bioproducts Process*, vol. 87, pp. 171-178.
- [3] Ferreira, P. Fonseca, I. M., Ramos, A. M. Vital, J. and Castanheiro, J. E., 2009, Esterification of Glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid engaged in USY Zeolite, *CatalCommn.*, vol. 10, pp. 481-484.

- [4] 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.*, vol. 48, pp. 1816–1823.
- [5] Galan, M. I., Bonet, J., Sire, R., Reneaume, J. M., and Plesu, A. E., 2009, From Residual to Use Oil: Revalorization of Glycerine from the Biodiesel Synthesis, *Bioresour. Tech.*, vol. 100, pp. 3775-3778.
- [6] Hou, J., Zhang, Q., Shi, W., and Li, Y., 1998, New Process for synthesis of Triacetin. *Henan Huagong*, vol. 15, pp. 18-19.
- [7] Luque, R.L., Budarin, V., Clark, J.H., and Macquarrie, D.J., 2008, Glycerol transformations on polysaccharide derived mesoporous materials, *Applied Catalysis B: Environmental* 82:157-162.
- [8] Missen R.W., Mims, C.A. and Saville, B.A., 1999, *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, John Wiley and Sons, New York.
- [9] Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan, and Budiman, A., 2010, Effects of Temperature and Catalyst upon Triacetin Production from Glycerol (by-Product Biodiesel Production) as Octane Booster, *Proc. Advances in Renewable Energy Technologies Int. Conf.*, Cyberjaya, Malaysia, pp. 130-134.
- [10] Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan, and Budiman, A., 2012, Chemical Kinetics for Synthesis of Triacetin from Biodiesel Byproduct". *Int. J. Chem.*, vol. 4(2), pp. 100-107,
- [11] Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan, and Budiman, A., 2013, Continuous Process of Reactive Distillation to Produce Bio-additive Triacetin from Glycerol. *Modern Applied Science*, vol. 7(10), pp. 70-78,
- [12] Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan, and Budiman, A., 2014, Synthesis Acetylation of Glycerol Using Batch Reactor and Continuous Reactive Distillation Column. *Engineering Journal*, vol. 18(2), pp. 29-39,
- [13] Ogawa, T., Fuji, R., and Tanaka, 1998, A method for determination of triacetin in foods by gas chromatography". *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, vol. 29, pp. 180-184,
- [14] Rahmat, N., Abdullah, A. Z., and Mohamed, A. R., 2010, 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.
- [15] 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*, vol. 11, pp. 1224-1228.
- [16] Rao, P. V. and Rao, B. V. A., 2011, Effect of adding Triacetin additive with Coconut oil methyl ester (COME) in performance and emission characteristics of DI diesel engine. *Int. J. of Thermal Tech.*, vol. 1, pp. 100-106.
- [17] Zang, M. and Yuan, X., 2001, Synthesis of Glycerol Triacetate Catalyzed by Phosphotungstic Acid, *HechengHuaxue*, vol. 9(5), 469-472,

SINTESIS KATALIS DARI ZEOLITE, PERUBAHAN PERFORMA DAN UNJUK KERJANYA

Zahrul Mufrodi^{1*}, Erna Astuti¹, Gita Indah Budiarti¹

¹ Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Ahmad Dahlan

Jl. Prof. Soepomo, Umbulharjo, Yogyakarta

*Email: zahrul.mufrodi@che.uad.ac.id

Abstrak

Keberadaan katalis dalam sebuah reaksi amat penting. Katalis ini dapat mempercepat proses reaksi yang ada. Kondisi sekarang banyak digunakan katalis lokal dengan performa yang tidak kalah dengan katalis yang ada di pasaran. Salah satu katalis yang sekarang banyak dimanfaatkan adalah zeolite. Sintesis katalis dari zeolite dilakukan dengan tahapan pencampuran dengan H_2SO_4 0,5 dan 1 M, penetralan, dan pengeringan. Dari analisis morfologi dengan menggunakan ScanningElectron Microscope (SEM), densitas dan uji X-Ray Diffraction (XRD) didapat hasil dengan pencampuran H_2SO_4 1M lebih baik dari yang lainnya.

Kata kunci: katalis, zeolite, densitas, SEM, XRD

PENDAHULUAN

Katalis memiliki peran penting dalam mempercepat proses reaksi kimia. Saat ini banyak katalis yang dijual dengan harga yang lumayan tinggi. Untuk katalis padat banyak digunakan untuk reaksi fase cair maupun gas. Reaksi fase cair atau gas dengan katalis padat sering menjadi pilihan karena hasil yang diperoleh mudah untuk dipisahkan dengan katalisnya. Untuk memenuhi kebutuhan akan katalis padat maka perlu membuat katalis alternatif dengan harga yang relatif murah. Zeolite alam merupakan solusi yang bisa dimanfaatkan sebagai katalis, selain banyak terdapat di alam Indonesia juga harganya relatif murah dibanding dengan katalis yang sekarang beredar dipasaran.

Zeolit merupakan suatu kristalin aluminosilikat terhidrat dengan stuktur terbuka secara tiga dimensi yang dapat dipreparasi untuk meningkatkan aktivitasnya (Barthomeuf, dkk., 1985). Zeolit memiliki fungsi sebagai katalis karena sifat-sifat pada permukaannya. Kation yang menetralkan muatan negatif dalam zeolit dapat dipertukarkan dengan kation lain dan dengan proses pemanasan akan terbentuk tapak asam bronsted. Tapak asam bronsted merupakan donor proton, dengan demikian akan dapat meningkatkan aktivitas katalis zeolit (Tri dan Ahmad, 2004). Pada penelitian ini diharapkan dapat memberikan katalis zeolite untuk reaksi heterogen.

TINJAUAN PUSTAKA

Katalis

Katalis merupakan suatu zat yang mempengaruhi kecepatan reaksi tetapi tidak dikonsumsi dalam reaksi dan tidak mempengaruhi kesetimbangan kimia pada akhir reaksi. Di dunia industri katalis telah digunakan secara luas, terutama pada industri kimia (Irawan, 2006). Berdasarkan jenis fasanya, katalis digolongkan ke dalam katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fasa

yang sama dengan pereaksi. Katalis heterogen adalah katalis yang berbeda fasa dengan pereaksi. Katalis homogen bekerja melalui interaksi dengan partikel pereaksi membentuk keadaan transisi. Selanjutnya, keadaan transisi bergabung dengan pereaksi lain membentuk produk, dan setelah produk dihasilkan katalis melakukan regenerasi menjadi zat semula. Katalis heterogen biasanya berupa padatan yang bekerja pada pereaksi berupa gas atau cairan, dan reaksi katalisis terjadi pada permukaan katalis (Yayan dan Agus, 2009).

Bahan – bahan yang dapat digunakan sebagai katalis adalah menggunakan logam – logam mulia antara lain Platinum, Rhodium dan Palladium. Namun karena jumlahnya terbatas dan harga mahal maka membatasi pemakaiannya (Irawan, 2016). Oleh karena itu perlu adanya suatu penelitian untuk membuat katalis dari bahan alam yang lebih murah tanpa harus mengesampingkan kualitas katalis.

Kemampuan suatu katalis dalam mempercepat laju reaksi dipengaruhi oleh berbagai faktor. Faktor-faktor yang mempengaruhi performa katalis antara lain adalah sifat fisika dan kimia katalis; kondisi operasi seperti temperatur, tekanan, laju alir, waktu kontak; jenis umpan yang digunakan; jenis padatan pendukung yang digunakan. Katalis yang dipreparasi dengan cara yang berbeda akan menghasilkan aktivitas dan selektivitas yang berbeda. Kemampuan suatu katalis dalam mempercepat laju reaksi dipengaruhi oleh berbagai faktor. Faktor-faktor yang mempengaruhi performa katalis antara lain adalah sifat fisika dan kimia katalis; kondisi operasi seperti temperatur, tekanan, laju alir, waktu kontak; jenis umpan yang digunakan; jenis padatan pendukung yang digunakan. Katalis yang dipreparasi dengan cara yang berbeda akan menghasilkan aktivitas dan selektivitas yang berbeda (Rieke, dkk, 1997).

Zeolite sebagai katalis

Zeolit adalah material kristal silika-alumina yang memiliki struktur penataan polimer tiga dimensi yang terdiri dari unit-unit tetrahedral SiO_4 dan AlO_4^- , yang bergabung dengan jalan pemakaian bersama (sharing) oksigen. Struktur zeolit dapat dilihat pada Gambar 1. Berdasar struktur padatan yang berpori dan memiliki rongga-rongga serta stabilitas termal yang besar, material mirip zeolit dapat difungsikan sebagai pengemban logam katalis atau adsorben (Mufrodi, dkk., 2010).

Menurut Sutarti dan Rahmawati, 1994 Zeolit sering digunakan Katalis karena memiliki penyusun yang penting yang tidak dapat ditemukan dalam katalis amorf konvensional. Zeolit mempunyai struktur berongga dan biasanya rongga ini diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori yang tertentu. Oleh karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring, penukar ion, penyerap bahan dan katalisator. Zeolite dapat digunakan untuk menjerap limbah secara langsung. Namun untuk meningkatkan kemampuan penjerapan dari zeolite, maka dapat dilakukan suatu tindakan aktivasi. Aktivasi Dapat dilakukan melalui proses pengasaman (Ribeiro, dkk.,2010). Zeolit juga mempunyai struktur mikroporous sehingga dapat menyediakan tempat yang besar untuk terjadinya reaksi serta memungkinkan reaksi dapat berlangsung pada tekanan yang lebih tinggi. Rasio Si/Al yang cukup tinggi pada zeolit menyebabkan zeolit bersifat hidrofobik-organofilik yang akan mendukung proses difusi reaktan. Dimensi molekular zeolit juga menyebabkan zeolit selektif terhadap reaktan, produk, serta keadaan transisi (Hamdan, 1992).

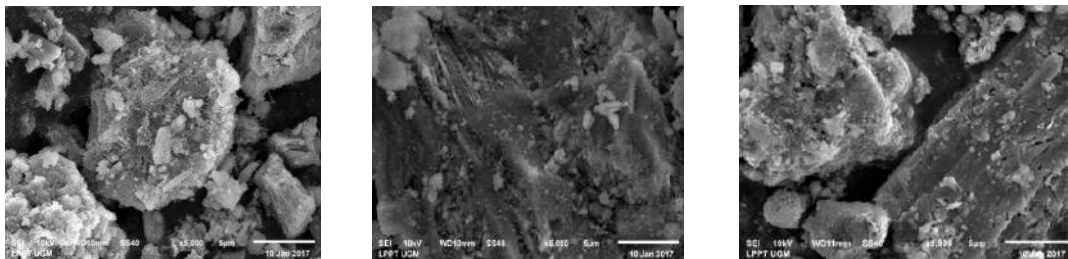
METODE PENELITIAN

Prosedur pembuatan katalis dengan memperkecil ukuran hingga 200 mesh, kemudian dicampur dengan larutan H_2SO_4 selama 4 jam di dalam labu leher tiga yang dilengkapi pendingin balik pada suhu $90^\circ C$. Kemudian dipisahkan dengan menyaring. Padatan hasil dinetralkan dengan aquades dan dikeringkan dengan oven. Hasil yang ada dianalisis untuk mengetahui bentuk morfologi permukaan katalis dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM), struktur kristal dengan X-ray Diffraction (XRD) dan densitas dari katalis sebelum dan sesudah diaktivasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji Scanning Electron Microscope (SEM)

Hasil morfologi permukaan katalis sebelum dan sesudah aktivasi dapat dilihat pada Gambar 1. berikut.



a.

b.

c.

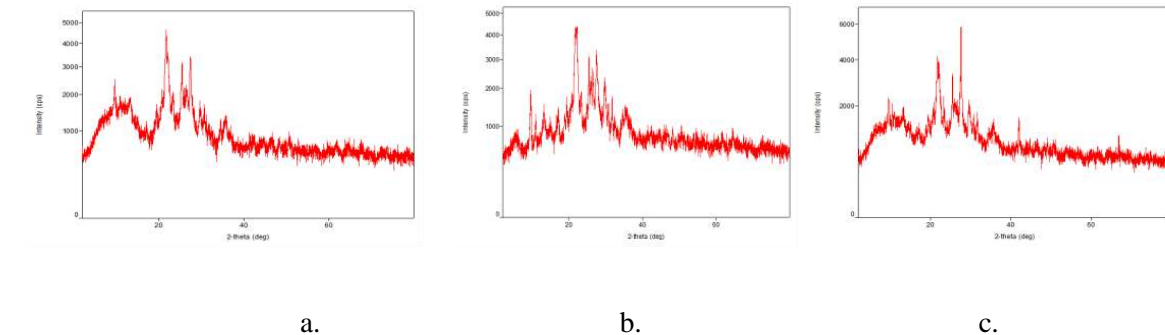
Gambar 1. Analisis SEM pada a. Zeolite alam tanpa aktivasi, b. Zeolite alam diaktivasi dengan $0,5\text{ M } H_2SO_4$, c. Zeolite alam diaktivasi dengan $1\text{ M } H_2SO_4$

Hasil identifikasi zeolit dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM) dapat dilihat pada Gambar 1. dengan bentuk morfologi zeolite berupa kristal berpori yang masih rapuh. Zeolit alam yang sudah diaktivasi terlihat lebih keras dan memiliki struktur lebih padat, ini bisa dilihat pada gambar 1.b dan 1.c. Jika dibandingkan maka

aktivasi zeolite dengan 1 M H_2SO_4 lebih kokoh dan berpori dibanding dengan menggunakan 0,5 M H_2SO_4 .

Uji X-ray Diffraction (XRD)

Untuk hasil uji XRD sebelum dan sesudah aktivasi dapat dilihat pada Gambar 2 berikut.



Gambar 2. Struktur Kristal Zeolit, a. Zeolite alam tanpa aktivasi, b. Zeolit alam diaktivasi dengan 0,5 M H_2SO_4 c. Zeolit alam diaktivasi dengan 1 M H_2SO_4

Gambar 2. dapat dilihat pola difraktogram hasil analisis dengan XRD yang menunjukkan bahwa fase amorf lebih dominan pada zeolit alam yang belum di aktivasi dan fase kristal meningkat setelah diaktivasi. Fase amorf bisa dilihat dari terbentuknya puncak pada daerah 2 tetha disekitar 0^0-20^0 . Sedangkan fase kristal dapat dilihat pada Gambar 2b dan 2c di tandai dengan munculnya puncak puncak difraktogram pada daerah 2 tetha disekitar 21^0-31^0 . Disamping itu juga ditandai dengan jumlah pick yang lebih banyak pada struktur Kristal tersebut.

Uji Densitas

Untuk uji densitas dari katalis dapat diketahui banyaknya pori yang terbentuk dimana struktur Kristal yang kokoh namun memiliki lubang pori yang banyak.

Tabel 1. Densitas zeolite tanpa dan dengan aktivasi

Zeolite diaktivasi H ₂ SO ₄	Densitas
Belum diaktivasi	40,5
Diaktivasi 0,5 M	40,0
Diaktivasi 1 M	20,0

Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa densitas yang kecil ada pada zeolite dengan aktivasi 1 M, yang berarti struktur pori lebih terbentuk pada aktivasi tersebut. Hal ini memperkuat hasil dari analisis morfologi menggunakan SEM dan analisis struktur kristal menggunakan XRD.

KESIMPULAN

Dari penelitian pembuatan katalis dari zeolit alam yang dilakukan dapat disimpulkan.

1. Zeolit alam sebelum diaktifasi memiliki struktur yang rapuh sedangkan setelah diaktivasi terbentuk struktur kristal.
2. Fase kristal zeolite yang paling bagus terjadi pada zeolit alam yang diaktivasi dengan menggunakan 1 M H₂SO₄.

DAFTAR PUSTAKA

- Barthomeuf, D., dalam Imelik, B., Naccache, C., Coudurier, G., taarit, Y. B., and Vedrine, J. C., 1985, *catalysis by acids and bases*, Amsterdam: elsevier
- Distamben Jawa Barat, 2002, *Sebaran Zeolit Di Jawa Barat*, Data Statistik.
- Hamdan, H., 1992, *Introduction to zeolites synthesis, characterization and modification*, Universiti Teknologi Malaysia: Malaysia.
- Haslego, C., 1999, “*Green Chemistry with Zeolite Catalyst*”, www.cheresources.com.
- Irawan dan Bagas, 2006, *Pengaruh Katalis Tembaga Dan Krom Terhadap Emisi Gas Carbon Monoksida Dan Hidro Carbon Pada Kendaraan Motor Bensin*, Traksi. Vol. 4. No. 1, jurnal.unimus.ac.id hal. 34.
- Mufrodi, Z., Sutrisno, B., dan Hidayat, A., 2010, *Modifikasi Limbah Abu Layang sebagai Material Baru Adsorben*, ISSN 1693 – 4393, vol.5 hal. 2-4
- Nuryonto, Sulistio, H., Rahayi S.S., dan Sutijian. 2010. *Uji Performa Katalisator Resin Penukar Ion Untuk Pengolahan Hasil Samping Pembuatan Biodiesel Menjadi Triacetin. Prosiding Seminar Rekayasa Kimia dan Process.*
- Ribeiro, F., Alvares, F., Henriques, Lemos, F., Lopes, J.M., and Ribeiro, M.F., 1995, *StructureActivity Relationship in Zeolites*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 95, 245-270.

- Rieke, R.D., Thakur, D., Roberts, B., and White, T., 1997, *Fatty Methyl Ester Hydrogenation to Fatty Alcohol Part I: Correlation Between Catalyst Properties and Activity/Selectivity*, *JAOCS*, vol. 74, No.4, hal. 333-339.
- Sunarya, A. dan Setya, B., 2009, *Mudah dan Aktif Belajar Kimia untuk Kelas XI Sekolah Menengah Atas/Madrasah Aliyah Program Ilmu Pengetahuan Alam*. Jakarta: Pusat Perbukuan Departemen Pendidikan Nasional

Deskripsi

METODE MODIFIKASI KATALIS DARI ZEOLITE ALAM

Bidang Teknik Invensi

Invensi ini berhubungan dengan metode pembuatan katalis, lebih khusus lagi invensi ini berhubungan dengan metode modifikasi zeolite alam sebagai material baru katalis.

Latar belakang invensi

Zeolit adalah material kristal silika-alumina yang memiliki struktur penataan polimer tiga dimensi yang terdiri dari unit-unit tetrahedral SiO_4 dan AlO_4^- , yang bergabung dengan jalan pemakaian bersama oksigen. Berdasar struktur padatan yang berpori dan memiliki rongga-rongga serta stabilitas termal yang besar, material mirip zeolit dapat difungsikan sebagai pengemban logam katalis atau adsorben.

Besarnya kandungan silika dan alumina memungkinkan zeolite alam dimodifikasi menjadi material katalis silika alumina. Usaha untuk memperbaiki kristalinitas dan efektifitas zeolite telah banyak dilakukan yaitu dengan cara dekomposisi zeolite. Dekomposisi bertujuan menghilangkan senyawa pengotor pada zeolite, sehingga dapat memperbaiki struktur kristal, porositas dan daya adsorpsi terhadap beberapa ion logam. Metode dekomposisi yang banyak digunakan adalah pencucian dengan cara zeolite menggunakan asam atau basa.

Metode dekomposisi yang banyak digunakan adalah pencucian dengan cara refluks zeolite menggunakan larutan alkali atau asam. Prinsip dekomposisi tersebut adalah

memperkecil kandungan senyawa pengotor yang terikut dalam zeolite. Penghilangan senyawa pengotor akan menaikkan kristanilitas zeolite, dengan demikian akan menaikkan kinerja zeolite sebagai material katalis atau adsorben (Zhang, B., Wu, D, Wang, C., He, S., Zhang, Z., and Kong, H., 2007, *Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment*, Journal of Environmental Sciences, Volume 19, Issue 5, Pages 540-545)

Invensi sebelumnya pembuatan zeolite Y dengan natrium aluminat sebagai sumber alumina dan Azb-O-Sil sebagai sumber silica dilakukan dengan metode yang dipatenkan oleh Brek (US 3,130,007) dan Miller (US 5785,944). USY dapat juga dibuat berdasar paten nomer US 3,292,192 milik W. R. Grace & Co. pada pembuatannya memiliki 3 tahap yaitu pertukaran ion Na^+ dengan ion NH_4^+ pada temperature 100°C , pengovenan pada suhu 550°C dan pertukaran ion Na^+ dengan ion NH_4^+ pada temperature 100°C , yang diulang sebanyak 3 kali dan diakhiri dengan pengovenan pada suhu 820°C selama 4 jam. Membuat katalis menurut penelitian ini digunakan bahan zeolite alam yang ada di Indonesia dengan cara sederhana.

Uraian Singkat Invensi

Obyek yang dihasilkan invensi ini menyediakan metode yang lebih baik untuk menghasilkan katalis dari zeolite alam yang berkualitas baik, meliputi langkah-langkah berikut :

- a. Zeolite alam dilakukan penggerusan dan pengayakan untuk memperoleh ukuran partikel yang seragam.
- b. melakukan proses dekomposisi dengan mencampur zeolite dengan larutan Asam Sulfat (H_2SO_4), dengan sistem refluks pada temperatur 90°C selama 4 jam.

- c. zeolite hasil refluks kemudian dinetralisasi dengan menambahkan aquadest sampai pH netral
- d. zeolite kemudian dioven 130°C selama kurang lebih 24 jam.
- e. Melakukan peleburan terhadap zeolite dekomposisi dengan menambahkan larutan NaOH sambil dilakukan pengadukan selama 30 menit.
- f. Hasil peleburan kemudian ditambahkan Al_2O_3 (aluminium oksida) 1 N, diaduk dan diperam selama 24 jam.
- g. Hasil peleburan dan pemeraman kemudian direaksikan secara hidrotermal dalam autoclave pada suhu 90°C .
- h. Hasil reaksi hidrotermal kemudian dicuci dengan akuades sampai netral dan dikeringkan pada temperatur 100°C dalam oven selama 4 jam.

Uraian Lengkap Intervensi

Bahan baku yang digunakan adalah zeolite alam. zeolite mula-mula dilakukan penggerusan atau ditumbuk untuk memperkecil ukuran dan diayak (*screening*) untuk memperoleh ukuran partikel yang seragam 200 mesh. Selanjutnya dilakukan proses dekomposisi dengan mencampur zeolite dengan larutan Asam Sulfat (H_2SO_4) menggunakan sistem refluks dengan campuran 5 g zeolite dan 100 mL campuran larutan H_2SO_4 . Refluks dilakukan pada temperatur 90°C selama 4 jam di dalam labu leher tiga. Hal tersebut dilakukan dengan tujuan untuk membersihkan zeolite dari pengotor-pengotornya.

zeolite hasil refluks kemudian dinetralisasi dengan menambahkan aquadest sampai pH netral. Netralisasi ini dilakukan dengan cara mencampur zeolite dengan aquades kemudian disaring dengan penyaring yang dilengkapi pompa vakum. Pengecekan untuk memastikan penetralan yang dilakukan telah selesai atau untuk mengetahui bahwa

larutan bebas sulfat, yaitu dengan meneteskan larutan $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ke dalam larutan. Apabila larutan hasil tetesan tidak membentuk endapan keruh maka larutan telah bebas sulfat.

Setelah pH netral, zeolite kemudian dioven selama kurang lebih 2 jam. Diharapkan pada pengovenan tersebut kandungan air pada katalis sudah tidak ada. Selanjutnya dilakukan peleburan terhadap zeolite dekomposisi dengan menambahkan larutan NaOH sambil dilakukan pengadukan selama 30 menit. Hasil peleburan kemudian ditambahkan Al_2O_3 (aluminium oksida) yang dilarutkan dalam akuades hingga konsentrasi 1N, kemudian larutan diaduk dan diperam selama 24 jam. Hasil peleburan dan pemeraman (ageing) kemudian direaksikan secara hidrotermal dalam autoclave pada suhu 90°C . Hasil reaksi hidrotermal kemudian dicuci dengan akuades sampai netral dan dikeringkan pada temperatur 100°C dalam oven.

Karakterisasi kandungan logam pada zeolite dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan katalis sebelum dan sesudah aktivasi dengan menggunakan scanning electron microscope (SEM) yang memperlihatkan ketidak rapuhan dan sudah banyak pori-pori yang ditampakkan. Hasil data densitas dapat diketahui dari Tabel 1.

Tabel 1. Densitas zeolite

Parameter	Densitas, gr/mL
Belum diaktivasi	40,50
Diaktivasi menggunakan 0,5 M H_2SO_4	40,00
Diaktivasi menggunakan 1,0 M H_2SO_4	20,00

Sedangkan hasil uji karakteristik srtuktur kristal menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) hasil sebelumnya dengan setelah diaktivasi memperlihatkan penambahan pike kristal sehingga menggambarkan keaktifan dari katalis ini.

Klaim

1. Metode pembuatan katalis dari zeolite meliputi langkah-langkah berikut :
 - a) Menggerus dan mengayak zeolite untuk memperoleh ukuran partikel yang seragam;
 - b) Mendekomposisi zeolite dengan larutan Asam Sulfat (H_2SO_4) dengan sistem refluís pada suhu $90^\circ C$ selama 4 jam;
 - c) Menetralkan zeolite dengan menambahkan aquadest;
 - d) Mengoven zeolite kemudian dioven pada suhu $130^\circ C$ selama kurang lebih 4 jam;
 - e) Melakukan peleburan terhadap zeolite dekomposisi dengan menambahkan larutan NaOH sambil dilakukan pengadukan selama 30 menit;
 - f) Menambahkan Al_2O_3 (aluminium oksida) 1 N dengan mengaduk dan memeram selama 24 jam;
 - g) Merereaksikan secara hidrotermal dalam autoclave pada suhu $90^\circ C$;
 - h) Menetralkan zeolite dengan akuades dan mengeringkan pada temperatur $100^\circ C$ selama 4 jam.

Abstrak

METODE MODIFIKASI ZEOLITE SEBAGAI KATALIS

Proses pembuatan katalis dari zeolite memiliki metode yang kuat dengan tahapan penggerusan untuk mengecilkan ukuran, mengayak untuk menyeragamkan ukuran. Kemudian dilakukan dekomposisi dengan larutan Asam Sulfat (H_2SO_4) dengan sistem refluís pada suhu $90^\circ C$ selama 4 jam. Setelah itu dilakukan penetralan dengan air, dan dilanjutkan dengan mengoven untuk menghilangkan kandungan airnya. Tahapan selanjutnya dekomposisi yang kedua dengan menggunakan larutan NaOH dan ditambahkan Al_2O_3 (aluminium oksida) untuk memperkuat struktur adsorbennya. Tahap akhir pembuatannya dengan menetralkan dengan air dan mengeringkannya

Invensi ini akan menghasilkan adsorben yang baik yang dapat digunakan untuk katalis asam dalam berbagai macam proses.



PAPER • OPEN ACCESS

The Effect of Recycle Stream on The Selectivity and Yield of The Formation of Triacetin from Glycerol

To cite this article: Zahrul Mufrodi *et al* 2018 *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **175** 012013

View the [article online](#) for updates and enhancements.

Related content

- [A fuzzy goal programming model for biodiesel production](#)
D S Luterio, EMU Pangue, J M Tubay et al.
- [Biodiesel production from ethanolsis of palm oil using deep eutectic solvent \(DES\) as co-solvent](#)
R Manurung, A Winarta, Taslim et al.
- [Biodiesel Production by Using CaO Catalyst and Ultrasonic Assisted](#)
W Widayat, T Darmawan, R Ar Rosyid et al.



IOP | ebooks™

Bringing you innovative digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.

The Effect of Recycle Stream on The Selectivity and Yield of The Formation of Triacetin from Glycerol

Zahrul Mufrodi¹, Erna Astuti¹, Agus Aktawan¹, and Suryo Purwono²

¹Department of Chemical Engineering, Universitas Ahmad Dahlan
Jl. Prof. Dr. Soepomo, S.H., Janturan, Umbul Harjo, Yogyakarta, Indonesia

²Department of Chemical Engineering, Universitas Gadjah Mada

Jl. Grafika no 2 Yogyakarta, Indonesia

Email: erna.astuti@che.uad.ac.id

Abstract. Biodiesel is an alternative fuel 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 the potential glycerol derivatives 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 effects 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: Biodiesel, glycerol and catalyst.

1. 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 byproduct of biodiesel production. A variety of value added special and fine chemicals as pharmaceutical, propellant binder, personal care, polyester, triacetin, alkyd resins, as an 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 the acetylation process of glycerol and acetic acid. The products of this process have 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:



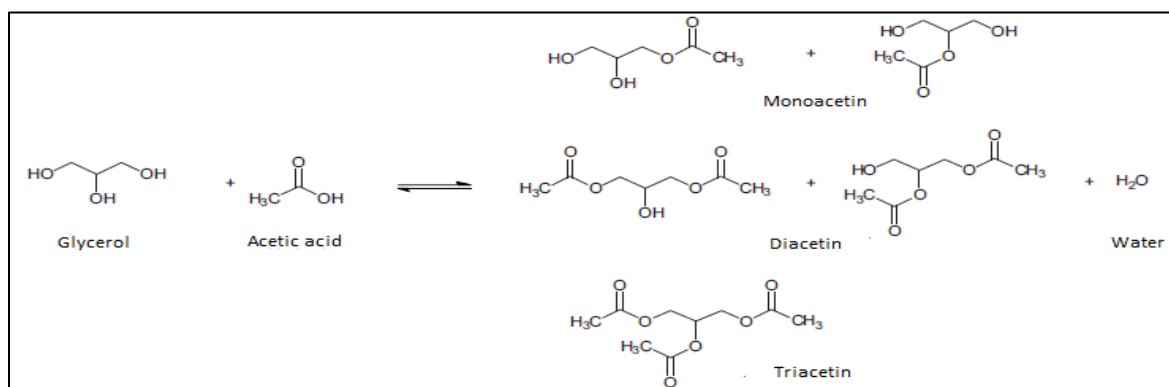


Figure 1. Acetylation of glycerol reaction mechanism

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 an increase in the mole ratio of catalyst to glycerol. Increasing temperatures lead to increase selectivity of triacetin. It will decrease at the time of acetic acid has begun to evaporate. Synthesis of triacetin is an exothermic reaction, a higher reaction temperature will cause in shifting the balance toward the 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 in 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 the 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 the ratio of acetic acid to glycerol in 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 recycled stream. The bottom 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.

2. Methodology

2.1. 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).

2.2. Instrumentation

Reactive distillation can be used as a place of reaction and purification products in one place. The dimensions of reactive distillation column which has been used are diameter of 4.5 mm, thickness of 2 mm and height of 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.

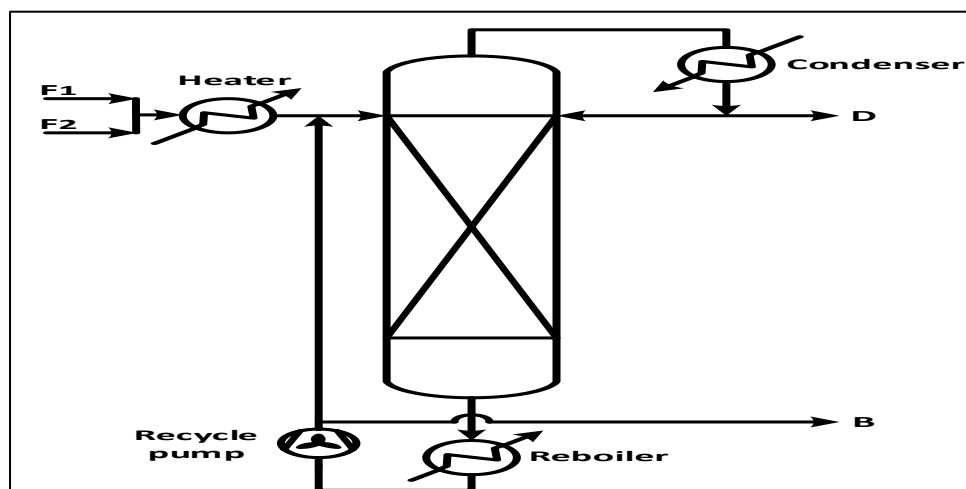


Figure 2. Reactive Distillation (RD) column with recycle from reboiler.

2.3. Procedure

Glycerol and acetic acid were heating. Then, 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 vapor 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 the recycle and the bottom (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.

2.4. Analysis

Gas chromatograph (GC) was used for the analysis 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 siclohexane, 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.

3. Results and Discussion

3.1. Effect of Recycle

Reaction between glycerol and acetic acid is a series-parallel reaction with triacetin as the main product. At the previous research, performance between batch process and reactive distillation were compared. The acetylation of glycerol is reversible reaction so that one of the ways for the reaction to shift to the right is to take one of the products. Therefore, reactive distillation which used has two functions: reaction and separation. Water is separated as the top product with the consideration that the boiling point of water is the lowest among other products. The glycerol conversion in reactive distillation is greater than in batch process, however triacetin selectivity is lower than using a batch process [13]. At this work, a recycle stream is used to increase the selectivity of triacetin. In this experiment recycle flow rate from reboiler design from 53.5 to 71.5 ml/min and the bottom product flow rate is 69.5 ml/min. The recycle stream causes changes in feed composition with the presence of monoacetin, diacetin and triacetin in the feed. Recycle stream affect contact between glycerol and acetic acid, monoacetin and acetic acid, and diacetin and acetic acid in reactive distillation column. The impact is an increase in glycerol conversion and increased selectivity of diacetin and triacetin (see figure 3 and figure 4). Figure 3 shows the effect of variable recycle flow rate of glycerol conversion. The data can similar with equation $y = -0.1665 x^2 + 21.985 x - 627.91$. The optimum recycle is achieved at recycle flow rate of 66.021 mL/min.

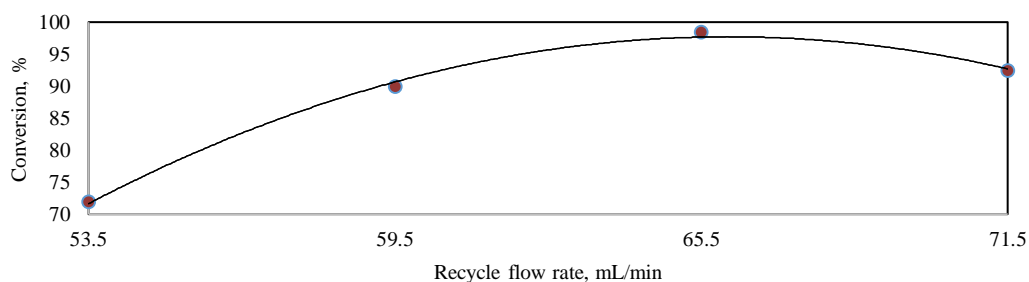


Figure 3. Conversion of glycerol as function of recycle flow rate.

Reaction between glycerol and acetic acid produces three products i.e. monoacetin, diacetin dan triacetin. In general, the use of catalysts will increase conversions. Figure 4 informs the yield of diacetin is highest than the others. 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.

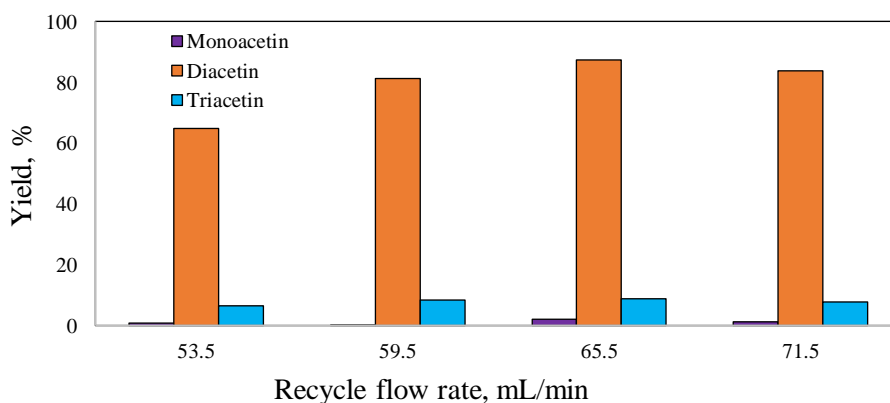


Figure 4. Yield of products as function of recycle flow rate

3.2. Effect of Catalyst

The catalyst is added in a reaction to speed up the reaction. The use of the catalyst will not affect the equilibrium constant of the reaction, but it act to accelerate both forward and reverse reactions. It causes new route to make product by forming an intermediate product, with a lower energy barrier [16]. This research used sulphuric acid as catalyst. The temperature of acetic acid and glycerol feed streams is 373 K at atmospheric pressure. The column operates 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 1. the effect of Catalyst to the 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 demonstrates that using catalyst increase the yield and selectivity of triacetin significantly. The using of catalyst increases the selectivity by 1.5 times compared without catalyst and increases the yield 1.2 times. In this process, the use of the catalyst increases glycerol conversion reaches 26%. Luque et al [17] also used sulphuric acid as catalyst in acetylation of glycerol with batch process. The result were the glycerol conversion of 85% with monoester selectivity of 43%, diester selectivity of 32% and triester selectivity of 25%. Compared with that study, this work obtained higher glycerol conversion but triacetin selectivity was lower. In batch process, reaction time was longer than in reactive distillation which increased chance of collision between diacetin and acetic acid.

4. Conclusions

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/men. This process has 98.38% of glycerol conversion and 9.00% of triacetin yield.

5. 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.

6. References

- [1] Astuti, E., Supranto, Rochmadi, and Prasetya, A., 2016, Optimum Operating Conditions Of Glycerol Nitration to Produce 1, 3-Dinitroglycerin, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11 (8): 5203 – 5208
- [2] Bonet, J., Costa, J., Sire, R., Reneaume J., Plesu, E. A., Plesu, V., and Bozga, G., 2009 Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis, *Food and Bioproducts Process*, vol. 87, pp. 171-178.
- [3] Ferreira, P. Fonseca, I. M., Ramos, A. M. Vital, J. and Castanheiro, J. E., 2009, Esterification of Glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid engaged in USY Zeolite, *CatalCommun.*, vol. 10, pp. 481-484.

- [4] 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.*, vol. 48, pp. 1816–1823.
- [5] Galan, M. I., Bonet, J., Sire, R., Reneaume, J. M., and Plesu, A. E., 2009, From Residual to Use Oil: Revalorization of Glycerine from the Biodiesel Synthesis, *Bioresource Tech.*, vol. 100, pp. 3775-3778.
- [6] Hou, J., Zhang, Q., Shi, W., and Li, Y., 1998, New Process for synthesis of Triacetin. *Henan Huagong*, vol. 15, pp. 18-19.
- [7] Luque, R.L., Budarin, V., Clark, J.H., and Macquarrie, D.J., 2008, Glycerol transformations on polysaccharide derived mesoporous materials, *Applied Catalysis B: Environmental* 82:157-162.
- [8] Missen R.W., Mims, C.A. and Saville, B.A., 1999, *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, John Wiley and Sons, New York.
- [9] Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan, and Budiman, A., 2010, Effects of Temperature and Catalyst upon Triacetin Production from Glycerol (by-Product Biodiesel Production) as Octane Booster, *Proc. Advances in Renewable Energy Technologies Int. Conf.*, Cyberjaya, Malaysia, pp. 130-134.
- [10] Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan, and Budiman, A., 2012, Chemical Kinetics for Synthesis of Triacetin from Biodiesel Byproduct". *Int. J. Chem.*, vol. 4(2), pp. 100-107,
- [11] Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan, and Budiman, A., 2013, Continuous Process of Reactive Distillation to Produce Bio-additive Triacetin from Glycerol. *Modern Applied Science*, vol. 7(10), pp. 70-78,
- [12] Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan, and Budiman, A., 2014, Synthesis Acetylation of Glycerol Using Batch Reactor and Continuous Reactive Distillation Column. *Engineering Journal*, vol. 18(2), pp. 29-39,
- [13] Ogawa, T., Fuji, R., and Tanaka, 1998, A method for determination of triacetin in foods by gas chromatography". *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, vol. 29, pp. 180-184,
- [14] Rahmat, N., Abdullah, A. Z., and Mohamed, A. R., 2010, 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.
- [15] 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*, vol. 11, pp. 1224-1228.
- [16] Rao, P. V. and Rao, B. V. A., 2011, Effect of adding Triacetin additive with Coconut oil methyl ester (COME) in performance and emission characteristics of DI diesel engine. *Int. J. of Thermal Tech.*, vol. 1, pp. 100-106.
- [17] Zang, M. and Yuan, X., 2001, Synthesis of Glycerol Triacetate Catalized by Phosphotungstic Acid, *HechengHuaxue*, vol. 9(5), 469-472,

Data Permohonan (Application)			
Nomor e-Filing <i>Number of e-Filing</i>	: WFP2018055315	Tanggal Permohonan <i>Date of Submission</i>	: 2018-09-20
Nomor Permohonan <i>Number of Application</i>	: P22201807400	Jumlah Klaim <i>Total Claim</i>	: 1
Jenis Permohonan <i>Type of Application</i>	: Paten Non UMKM	Jumlah Halaman <i>Total Page</i>	: 6
Judul <i>Title</i>	: METODE MODIFIKASI ZEOLITE SEBAGAI KATALIS		
Abstrak <i>Abstract</i>	: Proses pembuatan katalis dari zeolite memiliki metode yang kuat dengan tahapan penggerusan untuk mengecilkan ukuran, mengayak untuk menyeragamkan ukuran. Kemudian dilakukan dekomposisi dengan larutan Asam Sulfat (H ₂ SO ₄) dengan sistem refluks pada suhu 90oC selama 4 jam. Setelah itu dilakukan penetralan dengan air, dan dilanjutkan dengan mengoven untuk menghilangkan kandungan airnya. Tahapan selanjutnya dekomposisi yang kedua dengan menggunakan larutan NaOH dan ditambahkan Al ₂ O ₃ (aluminium oksida) untuk memperkuat struktur adsorbennya. Tahap akhir pembuatannya dengan menetralkan dengan air dan mengeringkannya. Invensi ini akan menghasilkan adsorben yang baik yang dapat digunakan untuk katalis asam dalam berbagai macam proses.		

Permohonan PCT (PCT Application)			
Nomor PCT <i>PCT Number</i>	:	Nomor Publikasi <i>Publication Number</i>	:
Tanggal PCT <i>PCT Date</i>	:	Tanggal Publikasi <i>Publication Date</i>	:

Pemohon (Applicant)		
Nama (Name)	Alamat (Address)	Surel/Telp. (Email/Phone)
UNIVERSITAS AHMAD DAHLAN (YAY. PERGURUAN TINGGI MUHAMMADIYAH)	Jl. Kapas No. 9 Kel/Desa Semaki Kec. Umbulharjo Kota Yogyakarta D.I. Yogyakarta, Yogyakarta, Indonesia	lpp@uad.ac.id (0274) 542886