

PEMBUATAN BIOADITIF DENGAN MENGUNAKAN SISTEM PENGADUKAN DAN MEMBRAN

By Zahrul Mufrodi



PEMBUATAN BIOADITIF DENGAN MENGGUNAKAN SISTEM PENGADUKAN DAN MEMBRAN

Zahrul Mufrodi^{1)*} dan Erna Astuti¹⁾

¹⁾Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Ahmad Dahlan, Yogyakarta.
Jl. Prof. Dr. Soepomo, Umbulharjo Yogyakarta 55164

*Email: zahrul.mufrodi@gmail.com

Abstrak- Kebijakan pemerintah untuk mengembangkan energi alternatif terbaharukan perlu diapresiasi bersama. Kebijakan ini akan mengurangi ketergantungan penggunaan energi fosil yang nota bene semakin menipis ketersediaannya. Salah satu energi alternatif yang dikembangkan pemerintah adalah biodiesel yang saat ini digunakan sebagai campuran bahan bakar solar dengan nama biosolar. Ketika memproduksi biodiesel maka akan dihasilkan pula produk samping gliserol sebesar 10%. Maka bisa dikatakan bahwa produksi biodiesel yang semakin besar mengakibatkan produk gliserol yang semakin besar pula. Salah satu kemanfaatan gliserol adalah sebagai bahan baku pembuatan bioaditif triasetin. Sistem operasi dalam proses kimia dapat dilakukan dengan beberapa macam cara diantaranya penggunaan pengadukan dan melewati membran. Pada penelitian ini dilakukan pembuatan triasetin dengan dua cara yaitu menggunakan pengadukan dan memakai membran pada kondisi operasi yang sama. Dari data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa sistem pengadukan lebih baik daripada sistem membran.

Kata kunci: gliserol, triasetin, bioaditif, biodiesel, dan membran

Abstract- The government's policy to develop alternative renewable energy needs to be appreciated together. This policy will reduce the dependence of fossil energy. One of the alternative energy developed by the government is biodiesel. Biodiesel industry also produce glycerol as by-products as much as 10% of biodiesel. One alternative products of glycerol is triacetin, bioaditif to increase octane number of fuel. The operating system in a chemical process can be done in several ways including the use of stirring and passing through the membrane. In this research, triacetin was synthesized in two ways: using a stirring and put the membrane on the same operating conditions. From the data obtained it can be concluded that the stirring system is better than the membrane system.

Keywords: glycerol, triacetin, bio-aditive, biodiesel, and membrane.

PENDAHULUAN

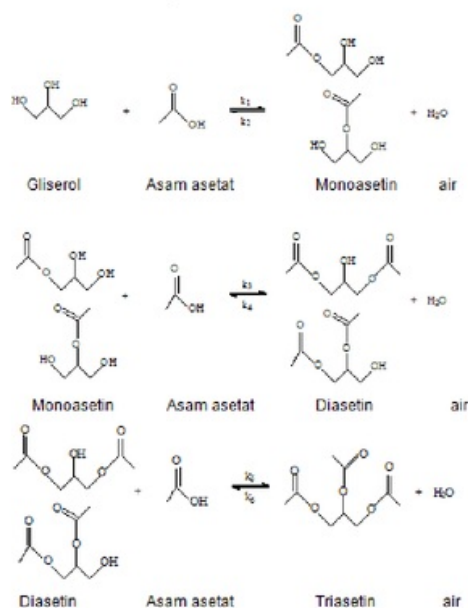
Energi merupakan salah satu isu strategis disetiap negara dalam upaya mendorong kegiatan ekonomi untuk meningkatkan kesejahteraan rakyat. Jika roda perekonomian berjalan lebih cepat maka otomatis akan berdampak positif bagi kesejahteraan masyarakat. Indonesia termasuk salah satu negara yang beruntung dalam hal energi karena ketersediaannya yang melimpah. Namun, seiring dengan laju pertumbuhan penduduk yang terus meningkat, maka kebutuhan energipun juga semakin tinggi. Hal ini mengakibatkan Indonesia yang dahulunya sebagai negara pengekspor minyak menjadi negara pengimpor minyak. Indonesia kemudian mengalakkan energi terbaharukan yang salah satunya adalah biodiesel.

Biodiesel merupakan bahan bakar motor diesel yang dibuat dari minyak nabati melalui proses trans-esterifikasi. Biodiesel merupakan salah satu alternatif terbaik pengganti bahan bakar fosil yang mempunyai beberapa kelebihan seperti

sifat baku yang terbaharukan, memiliki bilangan cetan dan viskositas yang tinggi sehingga mempunyai tingkat pelumasan yang lebih baik dari pada solar, mempunyai kandungan sulfur yang rendah, dan mempunyai tingkat emisi gas buang yang rendah.

Pada proses pembuatan biodiesel akan dihasilkan produk samping berupa gliserol 10% dari hasil biodiesel yang diperoleh. Dari prosentase hasil tersebut dapat diprediksikan bahwa pada tahun 2020, Indonesia akan memproduksi gliserol sebagai hasil samping biodiesel sebanyak 0,42 juta kL/tahun. Gliserol sebanyak itu, tentunya menimbulkan masalah jika tidak dimanfaatkan dan hanya dibuang begitu saja ke lingkungan. Oleh sebab itu perlu dikaji alternatif pemanfaatannya. Ada beberapa alternatif pemanfaatan gliserol menjadi bahan yang memiliki nilai tambah. Salah satunya adalah mengolah gliserol tersebut menjadi triasetin yang dapat digunakan sebagai bioaditif bahan bakar.

Sintesis triasetin telah dilakukan sejak tahun 1963 dengan bahan gliserol dan asetat anhidrida (Trevoy dan Tegg, 1963). Penelitian pembuatan triasetin pada umumnya dilakukan menggunakan reaktor *batch* dengan bahan gliserol dan asam asetat menggunakan katalis homogen maupun heterogen. Katalis heterogen dipilih dengan maksud tidak adanya pemisahan produk dengan katalisnya setelah keluar dari reaktor, sedangkan katalis homogen digunakan untuk mendapatkan hasil konversi dan selektivitas triasetin yang lebih tinggi (Luque *et al.*, 2008). Reaksi pembuatan triasetin dari asam asetat dan gliserol adalah sebagai berikut.



Reaksi antara gliserol dan asam asetat akan membentuk monoasetin. Kemudian monoasetin akan bereaksi dengan asam asetat membentuk diasetin dan selanjutnya diasetin akan bereaksi dengan asam asetat membentuk triasetin. Ketiga reaksi berjalan dengan eksotermis dan reaksinya bolak-balik (Galan, *et al.*, 2009). Triasetin memiliki beberapa manfaat, diantaranya digunakan pada produk farmasi, polieter, bahan pengemulsi, bahan pelembut, stabilizer, bahan pengawet pada roti dan es krim, dan bahan kosmetik (Bonet *et al.*, 2009 dan Galan *et al.*, 2009). Triasetin dapat juga digunakan sebagai bahan pewangi, resin sintetis, obat-obatan, pasta gigi dan industri makanan (Kirk and Othmer, 1980 dan Reddy *et al.*, 2010). Di samping itu, triasetin juga dapat dimanfaatkan untuk memperbaiki performa biodiesel, menaikkan *Motor Octane Number* (MON) dan *Research Octane Number* (RON) serta menurunkan *Cetane Number* (CN) (Melero *et al.*, 2007 serta Rao dan Rao, 2011).

Sintesis triasetin dapat dilakukan dengan menggunakan gliserol dan asetat anhidrida (Liao *et al.*, 2010, dan Silva *et al.*, 2010). Pada penelitian yang lain pernah dicoba pula penggunaan gliserol dan aseton (Gracia *et al.*, 2008) serta pernah diteliti pula penggunaan 3 bahan sekaligus yaitu gliserol, asam asetat dan asetat anhidrida (Bremus *et al.*, 1983). Namun demikian penelitian yang banyak dilakukan adalah menggunakan gliserol dan asam asetat.

Sintesis triasetin menggunakan gliserol dan asam asetat dengan katalis padat telah banyak dilakukan, diantaranya menggunakan resin *ion exchange* (Lu dan Ma, 1991), aminosulphonat (Hou *et al.*, 1998), phosphotungstic (Zang dan Yuan, 2001), p-toluensulfonik (Liu *et al.*, 2007), Amberlist-15 atau SAC-13 (Nafion-SiO₂) (Molero *et al.*, 2007), SO₄²⁻ZrO₂·TiO₂ (Yang dan Lu, 1996), Amberlist-15, lempung K-10, asam Niobic, zeolit HZMS-5 dan HUSY (Gonsalves *et al.*, 2008). Penggunaan katalis padat pada sintesis triasetin pernah dilakukan yaitu tungstophosphoric acid (TPA) (Balaraju dan Hameed, 2010), karbon teraktivasi (Khayoon *et al.*, 2011) dan PW2_AC (Ferreira *et al.*, 2011), resin penukar ion Indion 225 Na (Nuryoto *et al.*, 2012), Amberlyst-15, Amberlyst-36, Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 dan Dowex 50Wx8, (Rodriguez dan Gaigneaux, 2012).

Katalis padat lainnya yang telah diteliti penggunaannya adalah tungstophosphoric acid (TPA) (Balaraju dan Hameed, 2010), karbon teraktivasi (Khayoon *et al.*, 2011) dan PW2_AC (Ferreira *et al.*, 2011), resin penukar ion Indion 225 Na (Nuryoto *et al.*, 2012), Amberlyst-15, Amberlyst-36, Dowex 50Wx2, Dowex 50Wx4 dan Dowex 50Wx8, (Rodriguez dan Gaigneaux, 2012). Katalis padat lainnya yang telah diteliti penggunaannya adalah MCF, NbMCF, TaMCF, MP-MCF(SH), MP-MCF, MP-NbMCF, MP-TaMCF, Sedangkan penelitian terbaru dengan katalis padat adalah pemakaian Amberlist-15, Silika alumina, HUSY, PrSO₃H-SBA15, HPMo/SBA 15, HPMo/Nb₂O₅, SCZ, SBAH-15 dan AC-SA5 (Khayoon *et al.*, 2014). Penggunaan katalis padat ini memiliki kemudahan dalam proses pemurnian produk. Sedangkan penelitian dengan menggunakan katalis homogen yang pernah diteliti adalah H₃PO₄, HCl, HNO₃, dan H₂SO₄ (Khayoon and Hameed, 2011). Di samping itu pemakaian katalis homogen asam sulfat juga pernah dilakukan oleh Windriyanto dan Satriadi (2012).

Penelitian ini mencoba dua cara yaitu menggunakan reaktor berpengaduk dengan penggunaan sistem membran.

METODE PENELITIAN

Metode dilakukan dengan dua cara. Pertama untuk proses membran, maka bahan baku asam asetat, gliserol dan katalis asam sulfat dengan perbandingan tertentu dilewatkan pada membran dengan diameter pori 50µm. Proses pengulangan melewati celah sempit secara berulang-ulang ini memaksa pertemuan antara kedua bahan dengan katalisnya sehingga terbentuknya produk yang diinginkan. proses kedua menggunakan reaktor

labu leher tiga dilengkapi dengan pengaduk mercury, pendingin balik, termometer dan pengambil cuplikan sampel. Reaktan yang berupa asam asetat dan gliserol serta katalis asam sulfat dengan perbandingan tertentu dimasukkan dalam labu leher tiga tersebut. Kemudian dipanaskan hingga mencapai suhu tertentu. Setelah suhu tercapai maka pengaduk dijalankan. Sampel diambil pada waktu-waktu yang telah ditentukan. Sampel atau cuplikan tersebut kemudian dianalisis menggunakan GC dan atau GCMS.

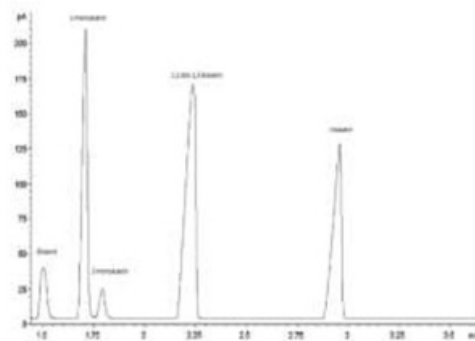
Analisis Data

Cuplikan hasil kemudian dianalisis untuk mengetahui keberadaan gliserol, asam asetat, monoasetin, diasetin, dan triasetin. Alat analisis yang digunakan adalah kromatografi gas AGILENT GC 6890N MSD 5975B, kolom HP-5MS 5% *phenyl methyl siloxane*, model number: Agilent 19091S-433, suhu pada injektor 275°C, suhu pada detektor : MS Quad 150°C, volume injeksi 1 mikro liter, tekanan injektor 3,27 psi.

Larutan standar yang dipergunakan adalah : triasetin kemurnian 99% dari Kanto Chemical Co. Inc. (Cat. No. 40224-30), diasetin kemurnian 97% dari Kanto Chemical Co. Inc. (Cat. No. 10018-32), monoasetin kemurnian 99% dari Kanto Chemical Co. Inc. (Cat. No. 25371-32) dan Gliserol dengan kemurnian lebih dari 99% dari Waco Pure Chemical Industries Ltd. (Ref. No. 079-00614).

Beberapa cara dapat dilakukan untuk mengetahui kadar campuran gliserol, monoasetin, diasetin, dan triasetin. Salah satunya dengan menggunakan *gas chromatography*. Hasil yang didapat memiliki kejelasan penggambaran dengan puncak yang saling terpisah dan urutan yang

keluar yaitu gliserol, monoasetin, diasetin, dan terakhir triasetin (Casas *et al.*, 2012).



Gambar 1. Hasil *Gas Chromatography* gliserol, monoasetin, diasetin, dan triasetin

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dengan cara mereaksikan gliserol dan asam asetat dengan katalis asam sulfat menggunakan *membrane* dan pengadukan. Variasi yang dilakukan adalah lama waktu reaksi, suhu dan perbandingan mol gliserol dan asam asetat.

Pengaruh Variasi Waktu pada pembuatan bioaditif

Percobaan dilakukan dengan menggunakan katalis asam sulfat sebanyak 2,5% dari mol gliserol yang digunakan. Reaksi dilakukan pada suhu 50°C dalam waktu 30 menit dengan variasi setiap 5 menit. Hasil analisis dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Selektivitas produk untuk sistem membran dan pengadukan pada berbagai waktu.

t, men	Selektivitas, %					
	Monoasetin		Diasetin		Triasetin	
	Membran	Pengaduk	Membran	Pengaduk	Membran	Pengaduk
10	82,2419	71,6742	17,7340	28,0967	0,0240	0,2291
20	75,2500	60,8793	24,7274	38,1598	0,0226	0,9609
30	39,7121	55,6739	60,2711	27,8639	0,0167	1,4622

Berdasarkan Tabel 1 hasil dari monoasetin, diasetin dan triasetin mengalami kenaikan pada waktu reaksi yang lebih lama. Hal tersebut terjadi baik pada sistem membran maupun pengadukan. Kenaikan triasetin ini diikuti penurunan selektivitas monoasetin dan diasetin. Penurunan tersebut disebabkan ada sebagian monoasetin berubah menjadi diasetin dan diasetin menjadi triasetin. Kenaikan selektivitas triasetin rata-rata pada setiap kenaikan suhu sebesar 10°C sebesar 55% . jumlah selektivitas triasetin masih relatif rendah yaitu sebesar 1,4622% pada waktu 30 menit.

Pengaruh Variasi suhu pada pembuatan bioaditif

Percobaan yang dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan asam asetat dengan perbandingan 1 : 3, katalis asam sulfat sebanyak 2,5% dari mol gliserol dan suhu dilakukan pada kisaran 50 sampai 80°C. Kisaran suhu dipilih hingga 80°C karena keterbatasan suhu maksimal yang diperbolehkan dengan menggunakan sistem membran. Hasil yang diperoleh didapatkan seperti Tabel 2.

Tabel 2. Selektivitas produk untuk sistem membran dan pengadukan pada berbagai suhu

T °C	Selectivitas, %					
	Monoasetin		Diasetin		Triasetin	
	Membran	Pengaduk	Membran	Pengaduk	Membran	Pengaduk
50	73,5586	85,9292	26,4178	14,0493	0,0236	0,0215
60	50,2188	75,7433	49,7233	24,2344	0,0578	0,0223
70	74,4605	57,7993	25,5069	42,1663	0,0326	0,0344
80	55,6689	36,7639	44,2746	63,1679	0,0565	0,0682

Dari Tabel 2 dapat dilihat bahwa secara keseluruhan pada suhu yang sama, selektivitas triasetin pada suhu 50 dan 60°C selektivitas lebih banyak jika menggunakan membran sedangkan untuk suhu 70 dan 80°C lebih banyak ketika menggunakan pengaduk dari pada membran. Selektivitas triasetin tertinggi didapatkan pada suhu 80°C sebesar 0,0682% dengan menggunakan sistem pengaduk.

Pengaruh Variasi rasio gliserol dan asam asetat pada pembuatan bioaditif

Tabel 3. Selektivitas produk untuk sistem membran dan pengadukan pada berbagai perbandingan rasio gliserol dan asam asetat.

Hasil	Selektivitas (%)			
	1 : 3		1 : 4	
	Membran	Pengaduk	Membran	Pengaduk
Monoasetin	74,4605	57,7993	43,4759	46,9827
Diasetin	25,5069	42,1963	48,6564	44,8729
Triasetin	0,0326	0,0344	7,8676	8,1444

Dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa kenaikan selektivitas triasetin cukup signifikan apabila perbandingan rasio gliserol dan asam asetat ditambah dari 1 : 3 menjadi 1 : 4. Kenaikan selektivitas dari perbandingan 1 : 3 menjadi 1 : 4 lebih tinggi dibandingkan dengan penambahan waktu 10 menit atau suhu 10°C.

KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diperoleh dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Penggunaan sistem membran dapat dilakukan pada pembuatan triasetin.
2. Dibandingkan dengan sistem pengadukan maka sistem membran akan lebih baik jika digunakan pada suhu dibawah 60°C.
3. Penambahan asam asetat berlebih sebesar 1 mol akan menaikkan selektivitas triasetin lebih baik dibandingkan penambahan waktu 10 menit atau kenaikan suhu 10°C.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kami haturkan kepada Ristekdikti yang telah memberikan dana lewat Hibah Bersaing nomer 011/HB-LIT/III/2016 Tanggal 15 Maret 2016 serta mahasiswa-mahasiswa teknik kimia UAD yang telah membantu pengambilan datanya.

Percobaan yang dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan asam asetat yang ditambahkan katalis berupa asam sulfat dengan perbandingan rasio yang telah ditetapkan yaitu 1 : 3 dan 1 : 4, dengan analisis sebelumnya menggunakan waktu selama 30 menit dan suhu reaksi yaitu sebesar 70°C. Pemilihan suhu 70°C dikarenakan rusaknya membran pada suhu 80°C. Data selektivitas produk pada rasio gliserol dan asam asetat pada proses menggunakan membran dan pengaduk dapat dilihat pada Tabel 3.

DAFTAR PUSTAKA

- Balaraju, M., Nikhitha, P., Jagadeeswaraiiah, 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.
- Bonet J., Costa J., Sire R., Reneaume J. M., Plesu E. A., Plesu V., and Bozga G., 2009, "Revalorization of glycerol : Comestible oil from biodisel synthesis", *Food and Bioproducts Process.*, 87, 171-178.
- Bremus, N., Dieckelmann, G., Jeromin, L., Rupilius, W., and Schutt, H., 1983, "Process for Continuous Production of Triacetin", *US Patent* 4.381.407.
- Casas, A., Ramos, M. J., Perez, A., Simon, A., Torres, C. L., and Moreno, A., 2012, "Rapid Quantitative Determination by ¹³C NMR of the Composition of Acetylglycerol Mixtures as Byproduct in Biodiesel Synthesis", *Fuel*, 92, 180-186.
- Ferreira, P., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J., and Castanheiro, J. E., 2011, "Acetylation of Glycerol over Heteropolyacids Supported on Activated Carbon", *Catal. Commun.* 12, 573-576.

- 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.* 100, 3775-3778.
- Garcia, E., Laca, M., Perez, E., Garrido, A., and Peinado, J. 2008, "New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component", *Energy & Fuels*, 22, 4274-4280.
- Gonsalves, V. L. C., Pinto, B. P., Silva, J. C., and Mota, C. J. A., 2008, "Acetylation of Glycerol Catalyzed by different Solid Acid", *Catal. Today* 133-135, 673-677.
- Hou, J., Zhang, Q., Shi, W., and Li, Y., 1998, "New Process for synthesis of Triacetin", *Henan Huagong*, 15(6), 18-19
- Khayoon, M. S. and Hameed, B. H., 2011. "Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst". *Bioresour. Technol.*, 102, 9229-9235.
- Kirk, R.E. and Othmer, D.F., 1980, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 5, pp. 781-790, Interscience Incyclopedia Inc., New York.
- Liao, X., Zhu, Y., Wang, S. G., Chen, H., and Li, Y., 2010, "Theoretical Elucidation of Acetylating Glycerol with Acetic Acid and Acetic Anhydride", *Appl. Catal. B: Environ.*, 94, 64-70.
- Liu, H., Lu, Y., and 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.
- Lu, Z. and Ma, W., 1991, "Study on Esterification reaction (1), Esterification of Glycerin with Acetic Acid using Ion Exchange Resin and Drying Agent as Catalysts", *Gongzhou Shiyuan Xuebao, Ziran Kexueban*, 2, 53-56.
- 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 & Fuels*, 21, 1782-1791.
- Nuryoto, Sulistyono, H., Rahayu, S. S., dan Sutijan, 2011, "Kinetika Reaksi Esterifikasi Gliserol dengan Asam Asetat Menggunakan Katalisator Indion 225 Na", *Jurnal Rekayasa Proses*, 5, 2, 35-39
- 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. ITherm. Tech.*, 1, 100-106.
- Reddy, P. S., Sudarsanam, P., Raju, G., and Reddy, B. ., 2010, "Synthesis of Bio-additives: Acetylation of Glycerol over Zirconia-Based Solid Acid Catalysts", *Catal. Commun.*, 11, 1224-1228.
- Rodriguez, I. D and Gaigneaux, E. M., 2012, "Glycerol Acetylation Catalysed by Ion Exchange Resins", *Catal. Today*, 195, 14-21.
- Silva, L. N., Gonçalves, V. L. C., and Mota, C. J. A., 2010, "Catalytic Acetylation of Glycerol with Acetic Anhydride", *Catal. Commun.* 11, 1036-1039.
- Trevoy, L. W. and Tegg, D., 1963, "Purification of Triacetin", *US Patent*, 3.108.133.
- Windriyanto, I. K. H. dan Satriadi, H., 2012, "Produksi Triasetin dengan Proses Esterifikasi Gliserol dan Asam Asetat Menggunakan Katalis Asam Sulfat", *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri*, 1 (1), 508-512.
- Yang, S. and Lu, B., 1996, "Aplication of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ in Synthesis of Glycerin Triacetate", *Xibei Shifan Daxue Xuebao Ziran Kexueban*, 32 (2), 43-45.
- Zang, M. and Yuan, X., 2001, "Synthesis of Glycerol Triacetate Catalized by Phosphotungstic Acid", *Hecheng Huaxue*, 9 (5), 469-472

PEMBUATAN BIOADITIF DENGAN MENGGUNAKAN SISTEM PENGADUKAN DAN MEMBRAN

ORIGINALITY REPORT

2%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	alpensteel.com Internet	18 words — 1%
2	www.bic.web.id Internet	13 words — < 1%
3	uad.ac.id Internet	11 words — < 1%
4	ejournal.unlam.ac.id Internet	9 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES OFF

EXCLUDE MATCHES OFF

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY OFF