



## Pembuatan Bioaditif Triasetin dengan Katalis Padat Silica Alumina

Agus Aktawan <sup>✉</sup>, Zahrul Mufrodi

DOI 10.15294/jbat.v4i2.8306

Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Ahmad Dahlan, Yogyakarta

### Article Info

#### Sejarah Artikel:

Diterima November 2016

Disetujui Desember 2016

Dipublikasikan Desember 2016

#### Keywords :

konversi gliserol, selektivitas triasetin, silica alumina, triasetin

### Abstrak

Triasetin adalah salah satu bioaditif untuk meningkatkan angka oktan pada bahan bakar minyak. Triasetin dihasilkan dari reaksi antara giserol dan asam asetat dimana gliserol dapat diperoleh dari hasil samping pembuatan biodiesel. Sehingga pembuatan triasetin ini dapat mengurangi produk gliserol yang notabene adalah limbah dengan mengubahnya menjadi bioaditif yang memiliki nilai kemanfaatan yang lebih tinggi. Reaksi pembentukan triasetin bisa dipercepat dengan penambahan katalis baik katalis padat ataupun katalis cair. Reaksi triasetin pada penelitian ini akan menggunakan katalis padat jenis Silica Alumina. Reaksi berlangsung dalam reaktor batch labu leher tiga yang dilengkapi dengan pemanas, pendingin balik, pengaduk dan alat pengambil sampel. Variabel yang digunakan dalam penelitian ini ialah variasi waktu reaksi dan suhu reaksi (70, 80, 90, 100, dan 110°C). Konsentrasi triasetin yang didapat diketahui melalui analisis *Gas Chromatography – Mass Spectrometry* (GC-MS). Hasil analisis GC atau GC-MS diolah sehingga mendapatkan konversi gliserol dan selektivitas triasetin. Konversi gliserol tertinggi didapat pada suhu 70°C pada waktu reaksi 90 menit sebesar 8,45% dengan selektivitas triasetin mencapai 100%.

### Abstract

*Triasetin is a bioaditif to increase the octane number of the gasoline. Triasetin was generated from the reaction between giserol and acetic acid. Glycerol is a byproduct of biodiesel production. Triasetin production can reduce glycerol which is actually a waste by converting it into bioaditif having higher value. The reaction can be accelerated by addition of catalysts either solid or liquid catalyst. The reaction in this study used a solid catalyst types Silica Alumina. The reaction takes place in the three-neck flask reactor which is equipped with heating unit, mixers, and tools to take samples at regular intervals. Variables used in this research is the variety of reaction time and the reaction temperature (70, 80, 90, 100, and 110°C). The concentration of triasetin obtained will be known through the analysis of Gas Chromatography - Mass Spectrometry (GC-MS). The results of the analysis of GC or GC-MS treated or counted so getting glycerol conversion and selectivity of triasetin. The highest glycerol conversion 8,45% occurs at a temperature of 70°C the reaction time of 90 minutes with triasetin selectivity 100%.*

## PENDAHULUAN

Permintaan dan harga bahan bakar minyak semakin meningkat selama beberapa tahun terakhir, penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar alternatif terbarukan terjadi peningkatan perhatian. Biodiesel umumnya diproduksi melalui reaksi transesterifikasi, dimana trigliserida dalam minyak sayur bereaksi dengan alkohol terkonversi ke ester asam lemak (biodiesel) dan gliserol dengan adanya katalis alkali atau asam. Biodiesel dapat terbuat dari berbagai tanaman seperti kelapa sawit (Jomtib et al., 2011), minyak kedelai dan mikroalga. Gliserol adalah produk sampingan dari produksi biodiesel dan merupakan bahan baku murah yang sangat menjanjikan untuk menghasilkan berbagai nilai tambah khusus.

Dari data *milestone* biodiesel di Indonesia dapat dilihat bahwa keseriusan pemerintah dalam mengembangkan biodiesel dengan penambahan investasi pada tahun 2009 – 2022 mencapai 244 juta \$ -632 juta \$ dengan kapasitas tambahan 1,16 juta kL per tahun pada tahun 2010. Target pemerintah pada tahun 2015 mendapatkan tambahan kapasitas sebesar 3 juta kL per tahun, dengan tambahan investasi pada tahun 2016 sebesar 632 juta \$, yang diharapkan mampu pada tahun 2020 mendapat tambahan kapasitas 4,16 juta kL per tahun dengan tambahan investasi pada tahun 2021 sebesar 876 juta \$, dan target 2025 tambahan kapasitas biodiesel dapat mencapai 4,16 juta kL per tahunnya. Dengan kumulatif kapasitas sebesar 222.000 barrel per hari. Kenaikan kapasitas tambahan ini dari target tiap tahunnya akan semakin bertambah dari tahun ke tahun dan hal ini akan menyebabkan semakin banyaknya hasil samping dari produksi biodiesel berupa gliserol yang akan semakin meningkat dan semakin menyebabkan turunnya harga gliserol (Blue Print Pengolahan Energi Nasional, 2006).

Beberapa tahun yang lalu, Indonesia menggunakan bahan aditif impor berupa tetraethyl lead (TEL). Kemudian karena bahaya timbal yang ada di TEL maka pemerintah melarang penggunaan aditif tersebut. Kemudian digunakan methyl tertiary butyl ether (MTBE) diproduksi oleh reaksi dari isobutena, yang terkandung dalam fraksi C<sub>4</sub>, dan Metanol. Ethyl tertiary butyl ether (ETBE) bisa diproduksi melalui jalur bio-etanol. Triasetin digunakan memperbaiki performa pada biodiesel, menghasilkan NO rendah emisi sampai

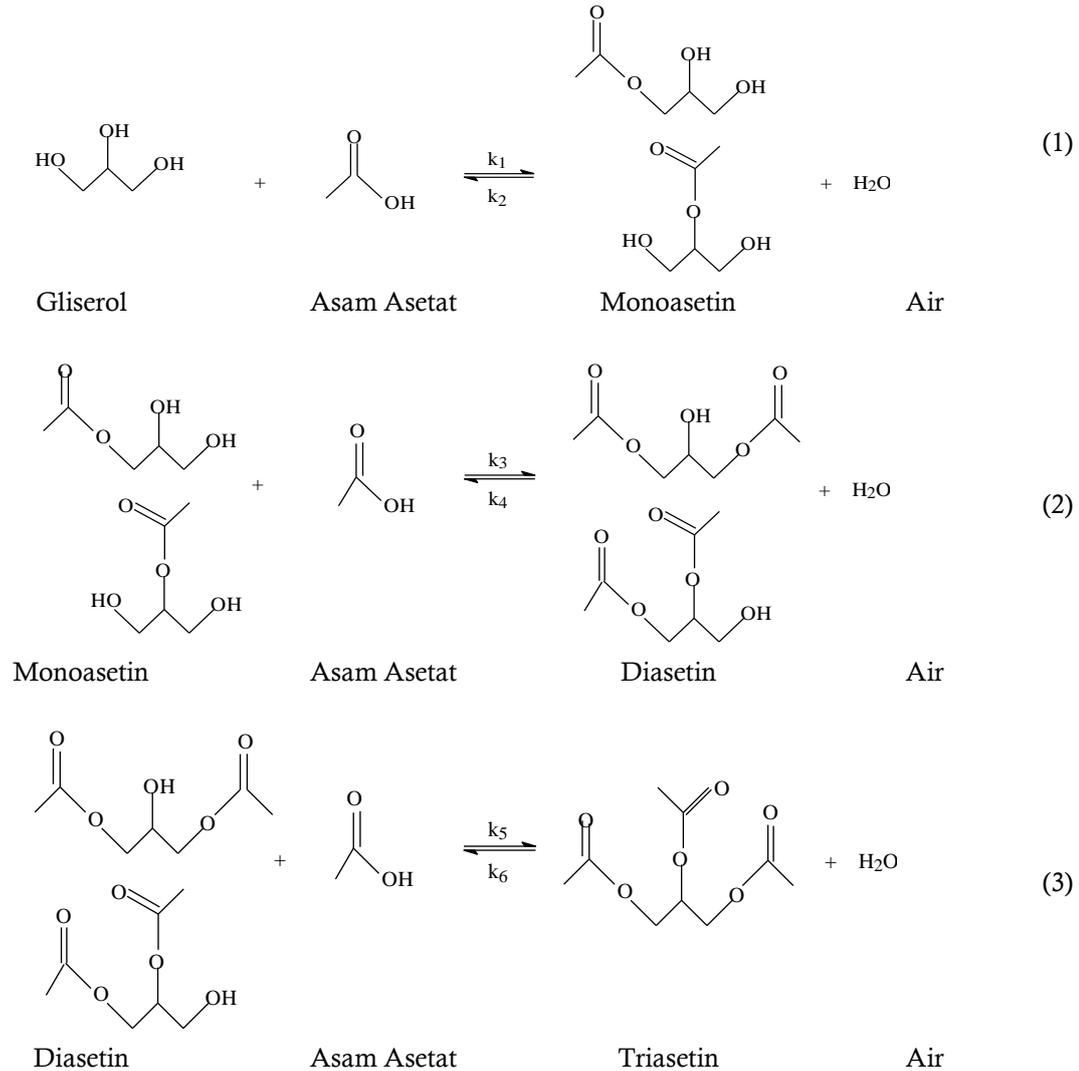
batas yang wajar. Penggunaan aditif ini dapat mengurangi asap knalpot mesin karena pengurangan molekul karbon dalam campuran bahan bakar. Triasetin (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>) adalah aditif anti - knocking yang baik dan mudah larut dalam biodiesel. Triasetin juga memiliki manfaat untuk menekan ketukan mesin, meningkatkan kinerja dan mengurangi emisi pipa ekor. Kombinasi biodiesel dengan 10 % triasetin mengarah ke peningkatan performa mesin dalam semua aspek.

Penelitian kali ini akan mempelajari pembuatan triasetin dengan metode batch menggunakan katalis padat. Untuk mendapatkan produk triasetin yang optimal, kondisi operasi berupa waktu dan suhu reaksi akan divariasi.

## DASAR TEORI

Gliserol terbentuk dari lemak ataupun minyak hewani dan nabati. Gliserol jarang ditemukan dalam keadaan lemak bebas; gliserol pada umumnya hadir sebagai trigliserida yang dikombinasikan dengan asam lemak, dan umumnya campuran atau kombinasi gliserida dari beberapa asam lemak. Minyak kernel kelapa sawit mengandung persentase yang tinggi (70-80%) dari asam lemak C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> dengan jumlah yield yang lebih besar berupa gliserol dari lemak dan minyak yang mengandung terutama C<sub>16</sub> dan C<sub>18</sub> asam lemak. Gliserol juga terkandung secara alami di semua sel hewani dan nabati dalam bentuk lemak seperti lecithin dan sefalin. Lemak yang kompleks berbeda dari lemak sederhana dimana keduanya mengandung fosfat yang berupa residu asam di salah satu residu asam lemak. Istilah "gliserol" berlaku hanya untuk senyawa kimia murni 1,2,3-propanetriol. Istilah "gliserin" berlaku untuk produk komersial murni biasanya mengandung > 95% dari gliserol. Beberapa nilai gliserin yang tersedia secara komersial, sedikit berbeda dalam kandungan gliserol dan karakteristik lainnya seperti warna, bau, dan bekas ketidakmurniannya (Knothe *et.al.*, 2005).

Gliserol mentah dari industri biodiesel mengandung gliserol, alkohol dan air. Gliserol mentah membutuhkan pemurnian sebelum digunakan dalam proses asetilasi. Pemurnian menggunakan dua kolom, kolom pertama digunakan untuk memisahkan alkohol maka kolom kedua digunakan untuk memisahkan alkohol (Kiss and Ignat, 2012). Produk gliserol asetilasi adalah monoasetin, diasetin dan triasetin.



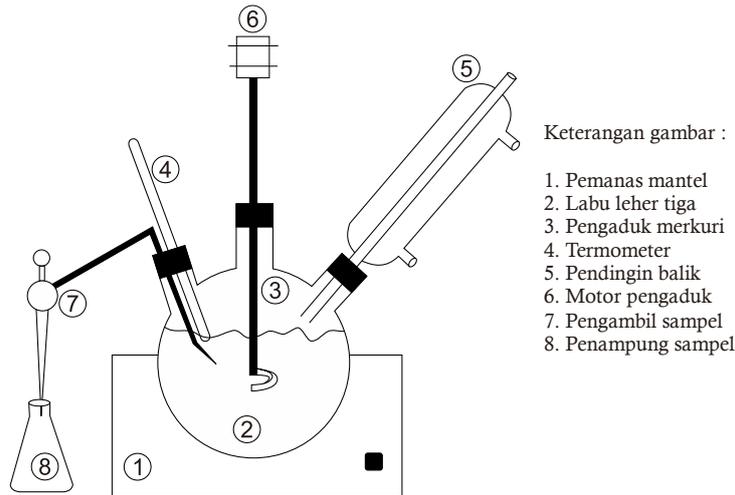
Mereka memiliki besar aplikasi industri. Triasetin diterapkan secara luas untuk farmasi, kosmetik dan aditif bahan bakar, sementara monoasetin dan diasetin telah diterapkan di industri kriogenik dan sebagai bahan baku untuk memproduksi biodegradable polyester (Rahmat, *et.al.*, 2010).

Beberapa alternatif sintesis industri untuk pemanfaatan gliserol, salah satunya adalah proses asetilasi gliserol dan asam asetat. Produk dari proses ini memiliki aplikasi industri besar, seperti triasetin telah digunakan untuk industri kosmetik dan farmasi, sementara monoasetin dan diasetin telah diterapkan di industri kriogenik dan digunakan sebagai bahan baku biodegradable pembuatan poliester (Galan *et.al.*, 2009; Reddy *et.al.*, 2010; Rahmat, *et.al.*, 2010). Selain itu, triasetin adalah bahan kimia alternatif yang menjanjikan untuk diubah menjadi bahan bakar aditif (Rao and Rao, 2011; Ferreira *et.al.*, 2009; Hou *et.al.*, 1998). Pencampuran 10% (b/b) dari triasetin untuk biodiesel dapat memberikan kinerja

yang lebih baik dibandingkan dengan biodiesel murni (Zang and Yuan, 2001).

Katalis padat seperti aminosulfonat, phosptungsic, mesoporous silica with sulfonic acid groups, p-tulensulfone, amberlyst-15 or SAC-13(Nafion-SiO<sub>2</sub>), dan SO<sub>4</sub><sup>-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Asetilasi dari gliserol dengan asam asetat dihasilkan dari hadirnya zeolit dan ionic resin. Kinetika reaksi dari sistesis triasetin pernah dipelajari oleh Mufrodi, Z., *et.al.*, 2012, dimana proses asetilasi seperti yang ditunjukkan dalam persamaan 1 sampai 3.

Pada reaktor *batch*, Sintesis triasetin tanpa adanya katalis dilakukan dalam reaktor diaduk pada tekanan 1070 kPa, 290 rpm kecepatan pengadukan, suhu 393 dan 433 K. Dengan menggunakan katalis padat SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Wu dkk (2007) bisa menghasilkan triasetin sebanyak 93,6%. Sedangkan Gonsalves dkk (2008) dengan katalis Amberlist-15, K 10, Niobic acid, HZMS-5 dan HUSY hanya menghasilkan triasetin kurang



Gambar 1. Rangkaian Alat Pembuatan Triasetin (Nuryoto, 2010).

dari 13%. Untuk penelitian-penelitian tersebut dilakukan dalam reaktor *batch* dengan waktu reaksi lebih dari 4 jam. Pembuatan triasetin menggunakan katalis padat dengan modifikasi proses dikembangkan untuk mendapatkan waktu yang lebih singkat. Penggunaan katalis Amberlyst-15 atau SAC-13 (Nafion-SiO<sub>2</sub>) telah dicoba oleh Molero et al. (2007) dan menghasilkan konversi terhadap gliserol sekitar 90%. Disamping itu penelitian menggunakan katalis padat juga diteliti dengan menggunakan Zeolite alam (Cahyono, R. B., et.al. 2016), aminosulphonate (Hou et.al., 1998), phosphotungstic, p-toluensulfone (Liu et.al., 2007), Amberlyst-35 (Liao et.al., 2010), K-10 montmorillonite, niobic acid, HZSM-5 and HUSY (Goncalves, et.al., 2008), ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Reddy et.al., 2010), niobic acid supported tungstophosphoric acid (TPA) (Balaraju et.al., 2010), Amberlyst-15 (Zhou et.al., 2012) dan menggunakan resin ion exchange (Rodríguez and Gaigneaux, 2012) serta Y/SBA-3 yang disiapkan dengan menambahkan yttrium ke rangka dari SBA-3 (Khayoon, et.al., 2014), konversi triasetin 100% dan selektivitas 99% didapatkan dari penambahan katalis yang mengandung Fe-Sn-Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-400 (Jinyan Sun, et.al., 2016), konversi gliserol 98,4% dengan total selektivitas diasetin dan triasetin 94,9% dihasilkan dari kondisi moderat pada katalis polisulfon konsentrasi asam yang sesuai (Zhi-Qiang W., et.al., 2016).

Proses pembuatan triasetin secara batch dan kontinyu telah dipelajari (Mufrodi et al., 2010). Mereka membuat triasetin menggunakan Amberlyst-15 kolom katalitik. Dimensi kolom

adalah 1,5 cm dan 44 cm. Dalam penelitian ini, rasio gliserol menjadi asam asetat adalah 2:9 dan laju alir 0,3 cm<sup>3</sup> / menit. Konversi asam asetat yang diperoleh dalam proses ini adalah 50%. Sintesis triasetin dilakukan dengan proses bersinambungan oleh reaktor unggun tetap pada suhu 323 K dengan katalis Amberlyst. Hasil terbaik diperoleh pada rasio asam asetat dan gliserol pada 3:1 (Fukumura et al., 2009).

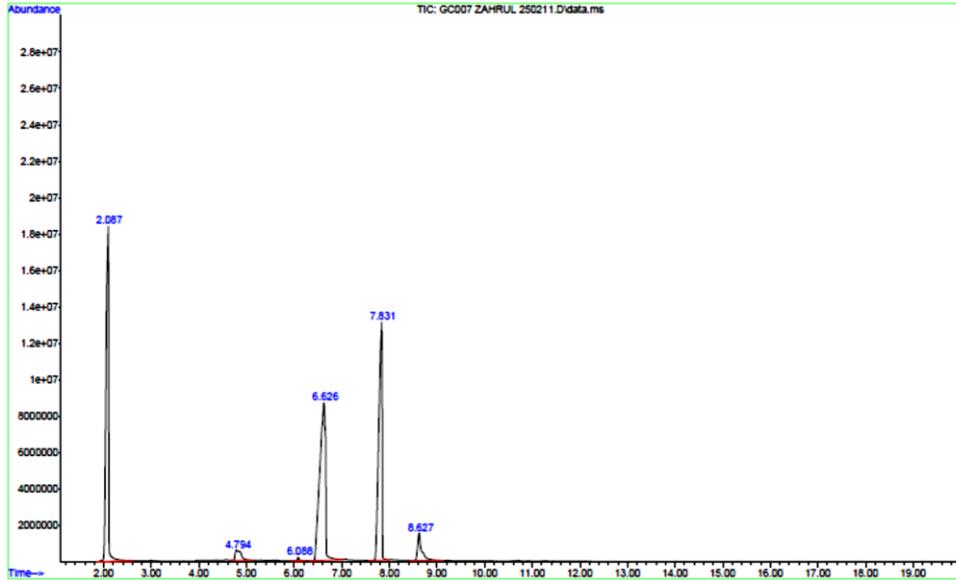
## METODE PENELITIAN

### Bahan Penelitian

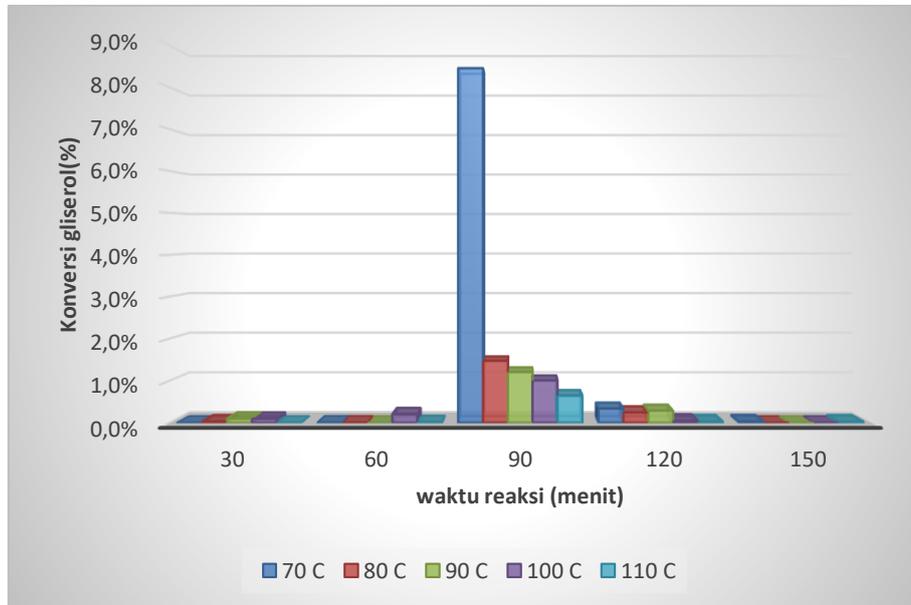
Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah gliserol 98%, Asam Asetat 98%, dan katalis padat silica alumina.

### Proses Pembuatan Triasetin

Proses pembuatan triasetin diawali dengan menyiapkan gliserol dan asam asetat dengan perbandingan mol 1:3, serta katalis padat sebesar 1% dari masa asam asetat. Kemudian memasukkan asam asetat serta katalis ke dalam labu leher 3. Menyalakan motor pengaduk dan pemanas pada suhu 70 °C. Selanjutnya memasukkan gliserol dan menyalakan pengaduk selama 150 menit. Suhu dijaga supaya tetap dan mengambil sampel setiap 30 menit ditampung di botol sampel untuk dianalisis. Proses dihentikan pada menit ke-150. Mengulangi proses pembuatan triasetin dengan suhu reaksi 80, 90, 100, dan 110 °C. Rangkaian alat penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 2. Hasil GC-MS sampel



Gambar 3. Grafik hubungan waktu reaksi dengan konversi gliserol

**Analisis Sampel**

Pada penelitian ini larutan hasil reaksi asam asetat dan gliserol dengan katalis padat silica alumina dianalisis menggunakan instrumentasi spektrofotometer dan kromatografi gas GC Agilent 6890N MSD 5975B, kolom HP-5ms 5% Phenyl metil ciclohexane, Nomor model: Agilent 19091S-433, suhu injektor dari 548 K, suhu pada detektor: MS Quad 523 K, Volume injeksi 1 mikro liter, tekanan injektor dari 3.27 psi. Campuran senyawa yang mengandung gliserol, asam asetat, monoasetin, diasetin dan triasetin dapat dipisahkan dengan mudah di kromatografi gas

sehingga semua senyawa diidentifikasi dengan GC.

**Menghitung Konversi dan Selektivitas**

Dari hasil GC-MS dihitung konversi gliserol dan selektivitas masing-masing produk berdasarkan persamaan (4) dan (5).

$$\text{Konversi gliserol (\%)} = \frac{\text{mol gliserol yang bereaksi}}{\text{mol gliserol mula - mula}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{selektivitas (\%)} = \frac{\text{mol produk yang ditinjau}}{\text{mol produk keseluruhan}} \quad (5)$$

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

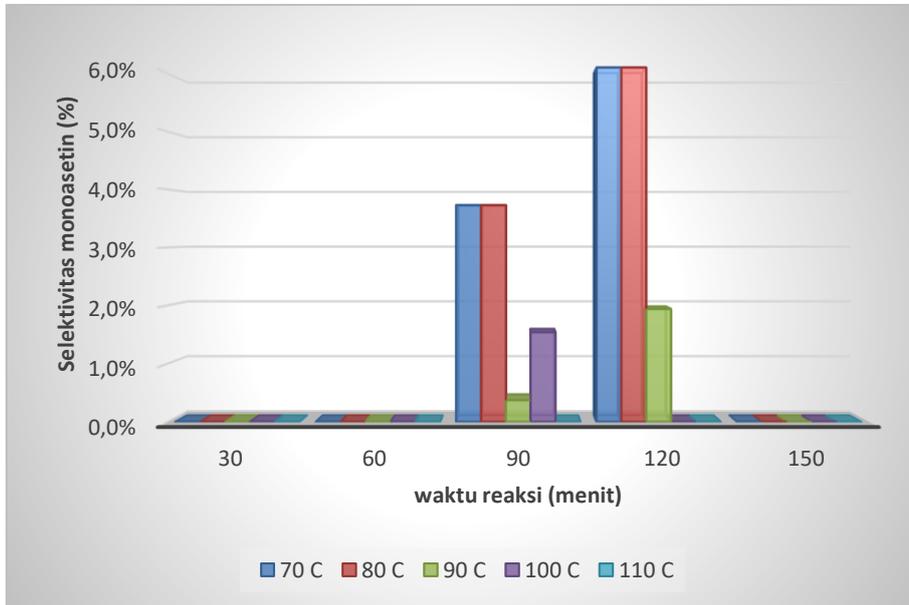
**Konversi gliserol menjadi triasetin dengan katalis silica alumina**

Hasil reaksi antara asam asetat dan gliserol dengan katalis silica alumina yang telah dianalisis GC, dimana sampel yang dianalisis merupakan sampel yang diambil pada waktu reaksi ke- 30, 60, 90, 120, dan 150 menit. Contoh keluaran hasil GC-MS dapat dilihat pada Gambar 2.

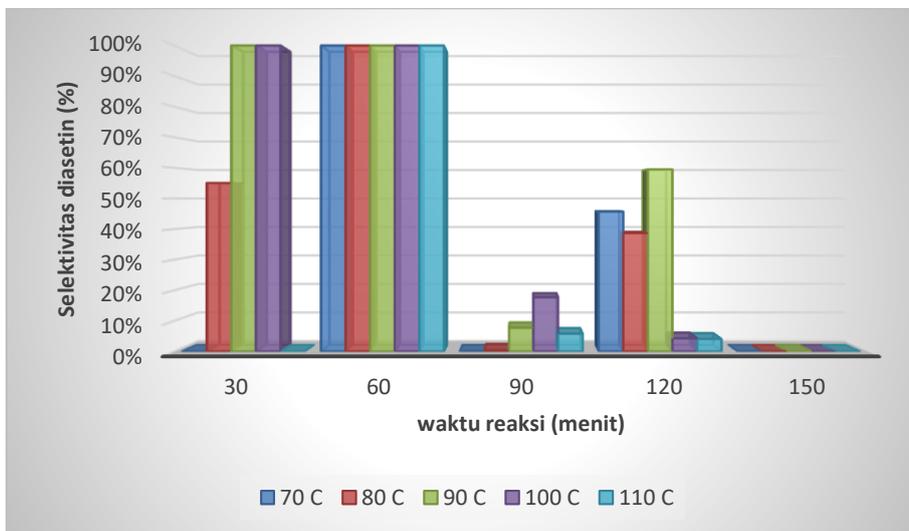
Dari Gambar 2 dapat dilihat 6 peak yang muncul dari hasil uji GC-MS, dimana dari kiri ke kanan menggambarkan puncak dari sisa asam

asetat, sisa gliserol, serta produk monoasetin, diasetin, dan triasetin. Hasil analisis GC kemudian diolah untuk mendapatkan nilai konversi gliserol yang bereaksi menjadi triasetin. Nilai konversi tersebut ditampilkan dalam bentuk grafik yang terdapat pada Gambar 3.

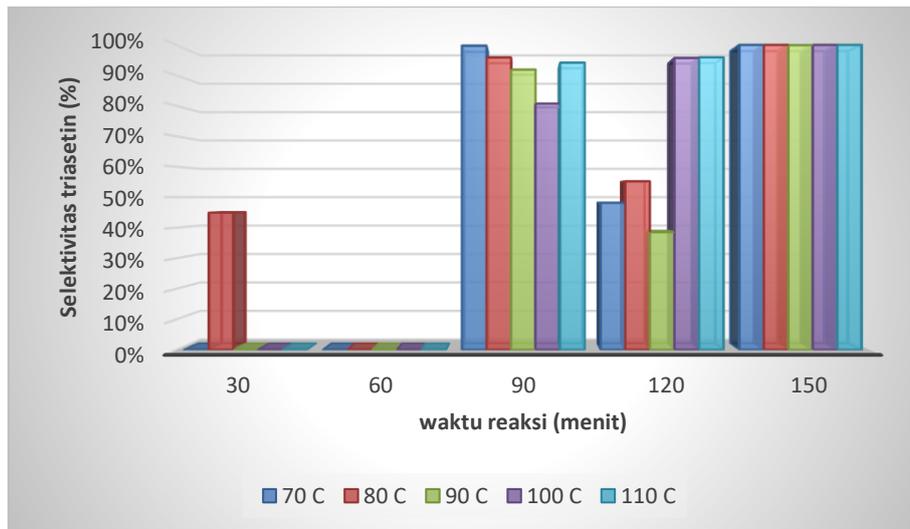
Perubahan konversi yang terlihat pada Gambar 3 menyatakan bahwa, pada tiap perubahan waktu reaksi terdapat atau terjadi reaksi gliserol dengan asam asetat dengan katalis silica alumina menjadi triasetin. Pada menit awal sampai menit ke 30, konversi gliserol masih pada 0%. Kemudian semakin lama waktu reaksi akan meningkatkan nilai konversi gliserol. Suhu 70 °C merupakan suhu tertinggi untuk reaksi gliserol dengan asam asetat dimana pada suhu



Gambar 4. Selektivitas monoasetin tiap perubahan waktu reaksi



Gambar 5. Selektivitas diasetin tiap perubahan waktu reaksi



Gambar 6. Selektivitas triasetin tiap perubahan waktu reaksi

tersebut konversi gliserol mencapai 8,45%. Setelah waktu reaksi berjalan 90 menit maka konversi gliserol cenderung turun. Ini menunjukkan efektivitas katalis silika alumina hanya sampai menit ke-90 dan pada suhu yang relatif rendah. Konversi gliserol yang dihasilkan masih terhitung kecil sehingga bisa diartikan bahwa katalis silika alumina tidak cocok digunakan untuk katalis pembuatan bioaditif triasetin.

#### Selektivitas Monoasetin, Diasetin dan Triasetin Terhadap Produk Reaksi Gliserol dan Asam Asetat

Hasil analisis GC yang telah diolah untuk mendapatkan konsentrasi produk dimana produk reaksi gliserol adalah monoasetin, diasetin dan triasetin. Selektivitas monoasetin, diasetin, dan triasetin terhadap produk hasil reaksi tersebut ditampilkan dalam bentuk grafik yang terdapat pada Gambar 4, 5, dan 6.

Selektivitas monoasetin adalah seberapa besar prosentase komponen monoasetin terhadap total produk reaksi. Dari Gambar 4 terlihat bahwa kenaikan selektivitas monoasetin seiring dengan kenaikan waktu reaksi serta kenaikan konversi gliserol menjadi triasetin. Selektivitas monoasetin tertinggi terdapat pada suhu reaksi 70 dan 80 °C, dimana selektivitas monoasetin mencapai 6,1%. Selektivitas monoasetin mencapai 6,1% artinya produk hasil reaksi 6,1% berupa monoasetin dimana prosentase yang lain berupa produk diasetin dan triasetin. Sedangkan berdasarkan penelitian sebelumnya (Kim, *et.al.*, 2014), dimana rasio katalis 5% dari berat gliserol dengan katalis

silika alumina pada suhu 80 °C, didapatkan konversi gliserol sebesar 71% dengan selektivitas monoasetin 88,5%, diasetin 11,2% dan triasetin 0,3%.

Selektivitas diasetin adalah seberapa besar prosentase produk diasetin terhadap total produk reaksi gliserol dan asam asetat dengan katalis silika alumina. Dari Gambar 5 terlihat bahwa kenaikan selektivitas diasetin seiring dengan kenaikan waktu reaksi. Selektivitas diasetin tertinggi terdapat pada waktu reaksi 60 menit, dimana selektivitas diasetin mencapai 100%. Selektivitas diasetin mencapai 100% artinya produk hasil reaksi 100% berupa diasetin tanpa ada produk berupa monoasetin dan triasetin. Sedangkan berdasarkan penelitian sebelumnya (Kim, *et.al.*, 2014), dimana rasio katalis 5% dari berat gliserol dengan katalis silika alumina pada suhu 80 °C, didapatkan konversi gliserol sebesar 71% dengan selektivitas diasetin 11,2%.

Selektivitas triasetin adalah seberapa besar prosentase produk triasetin terhadap total produk reaksi. Dari Gambar 6 terlihat bahwa kenaikan selektivitas triasetin seiring dengan kenaikan waktu reaksi serta kenaikan konversi gliserol menjadi triasetin. Selektivitas triasetin tertinggi terdapat pada suhu reaksi 90 °C, dimana selektivitas triasetin mencapai 100%. Selektivitas triasetin mencapai 100% artinya produk hasil reaksi 100% berupa triasetin tanpa ada produk berupa monoasetin dan diasetin. Sedangkan berdasarkan penelitian sebelumnya (Kim, *et.al.*, 2014), dimana rasio katalis 5% dari berat gliserol dengan katalis silika alumina pada suhu 80 °C,

didapatkan konversi gliserol sebesar 71% dengan selektivitas triasetin 0,3%.

## KESIMPULAN

Penelitian pembuatan triasetin dengan katalis silica alumina ini menghasilkan kesimpulan bahwa, Konversi gliserol terbaik dihasilkan pada suhu reaksi 70 °C dengan waktu reaksi selama 90 menit sebesar 8,45%, dengan selektivitas triasetin sebesar 100%.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kopertis Wilayah V DIY atas dana penelitian dengan kontrak 001/SP3.KOPERTIS V/VI/2016. Serta terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengembangan, Universitas Ahmad Dahlan, Yogyakarta.

## DAFTAR PUSTAKA

- Balaraju, M., Nikhitha, P., Jagadeeswaraiyah, K., Srilatha, K., Prasad, P. S. S., and Lingaiah, N., (2010), *Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts*, *Fuel Process. Tech.*, vol. 91, pp. 249-253.
- Blue Print Pengelolaan Energi Nasional 2006-2025. Sesuai Peraturan Presiden Nomor 5 Tahun 2006. Jakarta 2006.
- Cahyono, R. B., Mufrodi, Z., Hidayat, A., and Budiman, A., (2016), *Acetylation of Glycerol for Triacetin Production using Zr-Natural Zeolite Catalyst*, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 11, No. 8.
- 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. Commun.*, vol. 10, pp. 481-484.
- 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.
- Goncalves, V. L. C., Pinto, B. P., Silva, J. C., & Mota, C. J. A., (2008), *Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids*, *Catal. Today*, 133-135, 673-677.
- Galan, M. I., Bonet, J., Sire, R., Reneaume, J. M., & Plesu, A. E., (2009), *From Residual to Use Oil: Revalorization of Glycerine from the Biodiesel Synthesis*, *Bioresource Tech.*, 100, 3775-3778.
- Hou, J., Zhang, Q., Shi, W., and Li, Y., (1998), *New process for synthesis of triasetin*, *Henan Huagon*, vol. 15, pp. 18-19.
- Jinyan Sun, Xinli Tong, Linhao Yu, Jun Wan, (2016), *An efficient and sustainable production of triasetin from the acetylation of glycerol using magnetic solid acid catalysts under mild conditions*, *Catalysis Today* 264 (2016) 115-122.
- Jomtib, N., Prommuak, C., Goto, M., Sasaki, M., and Shotipruk, A., (2011), *Effect of Co-solvents on Transesterification of Refined Palm Oil in Supercritical Methanol*, *Engineering Journal*, vol. 15, no. 3, pp. 49-58.
- Khayoon, M.S., Triwahyono, S., Hameed, B.H., Jalil, A.A., (2014), *Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid*, *Chemical Engineering Journal* 243 (2014) 473-484.
- Kim, I., Kim, J., Lee, D., (2014), *A Comparative Study on Catalytic Properties of Solid Acid Catalysis for Glycerol Acetylation at Low Temperature*, *Applied Catalysis B*, (148-149) 295-303.
- Kiss and R. M. Ignat, (2012), *Enhanced methanol recovery and glycerol separation in biodiesel production – DWC makes it happen*, *Applied Energy*, vol. 99, pp. 146-153.
- Knothe, G., Krahl, J., and Gerpen, J. V., (2005), *The Biodiesel Handbook*. U.S.A: National Center for Agricultural Utilization Research.
- 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.*, vol. 94, pp. 64-70.
- Liu, Y. Lu, and Gong, S., (2007), *Study on synthesis of glycerol triacetate using acidic functional ionic liquid as catalyst*, *Hebei Gongye Keji*, vol. 24, no. 1, pp. 21-23.
- Molero, 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*, vol. 21, pp. 1782-1791.
- Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan, and Budiman, A., (2010), *Effects of temperature and catalyst upon triasetin production from glycerol (by-product biodiesel production) as octane booster*, *Proc. Advances in Renewable Energy Technologies Int. Conf.*, Cyberjaya, Malaysia, pp. 130-134.

- Mufrodi, Z., Rochmadi, Sutijan, and Budiman, A., (2012), *Chemical Kinetics for Synthesis of Triacetin from Biodiesel Byproduct*, Int. J. Chem., 4(2), 100-107, pp. 101-107.
- Nuryoto, Hary, S., Suprihastuti, S. R., dan Sutijan, (2010), *Uji Performa Katalisator Resin Penukar Ion untuk Pengolahan Hasil Samping Pembuatan Biodiesel menjadi Triasetin*, Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2010, ISSN : 1411-4216.
- 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.
- Rao, P. V., and Rao, B. V. A., (2011), *Effect of adding Triasetin additive with Coconut oil methyl ester (COME) in performance and emission characteristics of DI diesel engine*, Int. J. of Thermal Tech., 1, 100-106.
- 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.
- Rodríguez, D. and Gaigneaux, E.M., (2012), *Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins*, Catal. Today, vol. 195, pp. 14– 21.
- Wu, H., Yu, B., and Ge, S., (2007), *Complex solid super acid SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> used in synthesis of glycerol triacetate*, Huagon jinzhan, vol. 26, no. 7, pp. 1041-1043.
- Zang, M., and Yuan, X., (2001), *Synthesis of Glycerol Triacetate Catalized by Phosphotungstic Acid*, Hecheng Huaxue, 9(5), 469-472. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.2223>.
- Zhi-Qiang W., Zhang, Z., Wen-Jing Y., Lan-Dong L., Ming-Hui Z., Zhong-Biao Z., (2016), *A swelling-changeful catalyst for glycerol acetylation with controlled acid concentration*, Fuel Processing Technology 142 (2016) 228–234.
- Zhou, L., Nguyen, T. H., and Adesina, A. A., (2012), *The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution*, Fuel Process. Tech., vol. 104, pp. 310–318.