



Sintesis Bioaditif Gasoline Melalui Ketalisasi Gliserol Menggunakan Katalisator Padat

Nuryoto^{1,2,✉}, Hary Sulistyo², Wahyudi Budi Sediawan², Indra Perdana²

DOI 10.15294/jbat.v4i2.7431

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Jl.Raya Serang-Jakarta Km.04, Pakupatan, Serang, Banten 42124, Indonesia

²Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Jl. Grafika No.2 Yogyakarta 55281, Indonesia, Telp.(+62274) 561176

Article Info

Sejarah Artikel:

Diterima Oktober

2016

Disetujui November

2016

Dipublikasikan

Desember 2016

Keywords :

aseton, gliserol,
indion 225 Na,
ketalisasi

Abstrak

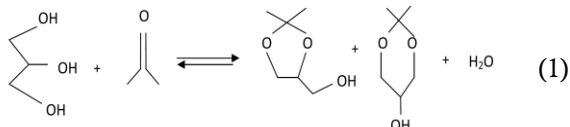
Pemanfaatan gliserol (produk samping produksi biodiesel) sebagai penerapan waste management perlu dilakukan untuk menekan kemungkinan dampak negatif yang muncul. Gliserol mempunyai tiga gugus hidroksi, sehingga berpeluang untuk dapat dimanfaatkan menjadi solketal sebagai bioaditif gasoline. Resin penukar ion berupa indion 225 Na yang tergolong kation asam kuat dan murah, mempunyai potensi dapat digunakan sebagai katalisator padat alternatif. Tujuan penelitian ini difokuskan mencari kondisi terbaik dengan mengoptimalkan kinerja indion 225 Na sebagai katalisator reaksi ketalisasi gliserol, dengan mengintegrasikan variabel-variabel berpengaruh untuk mendapatkan konversi gliserol yang maksimal. Observasi dilakukan dalam rentang variabel yang cukup lebar yaitu perbandingan pereaksi 5:1-6:1 mol aseton/mol gliserol, ukuran diameter katalisator -18+25 sampai -35+45 mesh, konsentrasi katalisator 3-5% massa aseton, dan suhu reaksi 35-65°C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa indion 225 Na mempunyai kinerja yang cukup baik, dengan konversi gliserol yang dihasilkan mencapai 51,89%. Konversi gliserol tersebut diperoleh pada perbandingan pereaksi 6:1 mol aseton/mol gliserol, ukuran diameter katalisator -35+45 mesh, konsentrasi katalisator 4% massa aseton, dan suhu reaksi 65°C.

Abstract

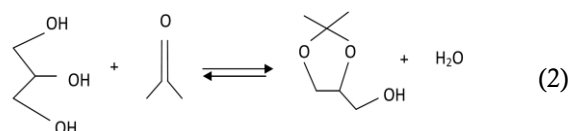
Utilization of glycerol (a side product from biodiesel synthesis) for waste management application is required to reduce the possible negative effects. Glycerol has three bonds of hydroxides that can be utilized to synthesize solketal as bioadditive in gasoline. Indion 225 Na ion exchanger resin is a type of strong acid cation and the price is inexpensive, thus it is potentially used as an alternatively solid acid catalyst. The purpose of this research was to find the optimum condition of indion 225 Na performance as a catalyst in glycerol ketalization reaction, by considering all variables that might have effected the reaction in order to maximize the glycerol conversion. The observation was conducted in a wide range of variables such as reactant ratio of 5:1-6:1 mole of acetone mole/mole of glycerol, diameter size catalyst of -18+25 until -35+45 mesh, catalyst concentration of 3-5% mass of acetone, and reaction temperature of 35-65°C. The experimental results showed that indion 225 Na catalyst has good performance indicated by glycerol conversion of 51.89%. The conversion was obtained at an optimum reaction condition i.e. reactant ratio of 6:1 mole of acetone/mole of glycerol, diameter size catalyst of -35+45 mesh, catalyst concentration of 4% mass of acetone, and reaction temperature of 65°C.

PENDAHULUAN

Kelapa sawit dan jarak pagar merupakan salah satu dari sumber minyak nabati yang berpotensi untuk dikembangkan menjadi energi alternatif seperti biodiesel (Yee dkk., 2011; Wiropun dkk., 2012). Perkembangan produktivitas biodiesel dari minyak nabati sebagai bauran energi secara global telah mengalami perkembangan yang cukup signifikan. Banyak negara seperti Amerika, China, Kanada, Brasil, dan negara eropa telah melakukan pengembangan dan peningkatan kapasitas produksi biodieselnnya (Malleham dkk., 2014). Peningkatan kapasitas produksi biodiesel akan berakibat pada meningkatnya gliserol sebagai produk samping yang dihasilkan. Tahun 2012 saja jumlah gliserol telah mencapai 1,2 juta ton (Ozorio dkk., 2012). Oleh karena itu untuk menekan dampak negatif yang akan timbul pada masa yang akan datang, penerapan *waste management* sangat diperlukan. Pemanfaatan gliserol menjadi produk turunannya untuk meningkatkan daya guna gliserol menjadi lebih luas merupakan langkah yang tepat. Pengubahan gliserol dengan mereaksikannya dengan aseton menjadi bioaditif berupa solketal dapat dijadikan alternatif yang baik guna memanfaatkan gliserol menjadi produk turunannya. Solketal sendiri mempunyai manfaat sebagai aditif untuk menaikkan angka oktan dan menurunkan gum pada *gasoline* (Mota dkk., 2010; Malleham dkk., 2014). Hasil uji yang dilakukan Mota dkk. (2010), pencampuran 5% volume solketal dengan *gasoline* sangat efektif dalam menurunkan gum atau getah minyak pada *gasoline*. Gum mengalami penurunan dari 4,2 menjadi 2,7 mg/ml, dan angka oktan meningkat 2,5 yaitu dari angka oktan 95,5- 98. Secara sederhana persamaan reaksi ketalisasi gliserol dengan aseton adalah sebagai berikut (Manjunathan dkk., 2014):



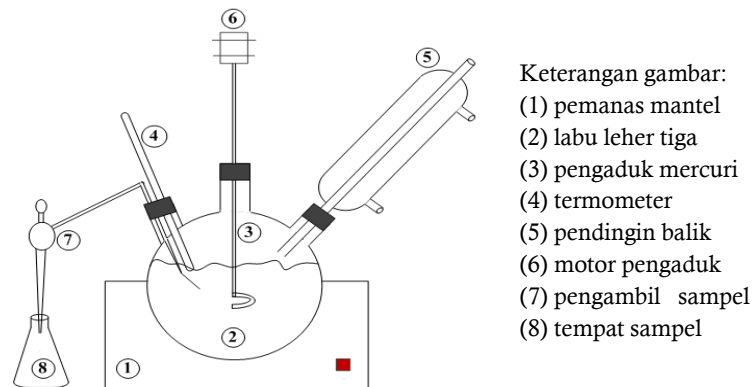
Jumlah asetal yang sangat kecil dibandingkan produk yang lainnya (Fernanda dkk., 2013; Nanda dkk., 2014), seringkali Persamaan (1) disederhanakan menjadi:



Interaksi molekular reaktan menjadi hal yang penting, guna mencapai target produk yang diinginkan. Interaksi molekular yang baik antar reaktan dapat memaksimalkan laju reaksi yang terjadi. Peningkatan interaksi molekular antar reaktan dapat dilakukan dengan peningkatan suhu reaksi (Kayoon dan Hameed, 2013), memperbesar perbandingan pereaksi (Vicente dkk., 2010; Menezes dkk., 2013), memperbesar konsentrasi katalisator (Reddy dkk., 2011; Kirbaslar dkk., 2001), dan memperluas permukaan kontak katalisator (Gangadwala dkk., 2003). Tetapi peningkatan suhu reaksi yang melebihi titik didih dari reaktan akan berdampak pada kegagalan proses reaksi. Suhu di atas 70°C pada reaksi ketalisasi gliserol dengan aseton menyebabkan terjadi penurunan produk reaksi (Moksimov dkk., 2011), bahkan jika suhu reaksi mencapai 450°C akan menyebabkan *self polymerization* aseton (Royon dkk., 2011). Selain memperkecil ukuran diameter katalisator, luas permukaan kontak dapat ditingkatkan dengan melakukan perlakuan awal terhadap katalisator (Reddy dkk., 2011; Ni Fan dkk., 2012). Hasil percobaan yang dilakukan Reddy dkk. (2011) pada katalisator zirkonia *fresh* (Z) yang dikenai perlakuan awal dengan mengaktifkannya dengan senyawa yang mengandung sulfat (SZ), *molibdate* (MZ), dan *Tungstate* (WZ) menghasilkan konversi gliserol dengan perbedaan yang sangat signifikan yaitu masing-masing sebesar 10, 80, 89, dan 98%. Hasil uji karakteristik terhadap luas permukaan spesifik dan kekuatan asam untuk katalisator Z, WZ, MZ, dan SZ berturut-turut adalah 42, 60, 94, dan 100 m²/g (untuk luas permukaan spesifik) dan 0,21; 0,39; 0,47; dan 0,69 mmol NH₃/g (untuk kekuatan asam). Pengamatan lebih lanjut juga dilakukan oleh Ni Fan dkk. (2012) menggunakan katalisator TiO₂-SiO₂ yang mempunyai luas permukaan dan kekuatan asam yang jauh lebih besar yaitu 378,4 m²/g dan 105,67 μmol NH₃/g, juga menghasilkan konversi gliserol dan selektivitas yang dihasilkan sangat baik yaitu masing-masing sebesar 96% dan 92%. Memperbesar atau meningkatkan suatu variabel berpengaruh tentunya mempunyai titik maksimalnya, sehingga diperlukan observasi lebih lanjut untuk mendapatkan kondisi operasi yang diinginkan. Hasil percobaan Kirbaslar dkk. (2001) pada esterifikasi asam asetat dan etanol yang dilakukan pada konsentrasi katalisator 1,08; 3,30; 5,40; dan 10,08 gram dapat menjadi ilustrasi pada *statement* tersebut. Pada konsentrasi 1,08; 3,30; dan

Tabel 1. Spesifikasi resin penukar ion indion 225 Na

Tipe	Resin kation asam kuat
Matrik	<i>Cross linked polystyrene, gel type</i>
Gugus fungsional	Asam sulfonat (-SO ₃)
Bentuk ion	Na ⁺
Bulk density, g/cm ³	0,81
Rentang ukuran partikel, mm	0,3-1,18
Temperatur maksimum operasi, °C	120
Luas permukaan spesifik, m ² /g	0,0996
Kapasitas pertukaran kation, meq/g	1,89



Gambar 1. Reaktor katalisis gliserol dengan aseton

5,40 gram konversi asam asetat mengalami peningkatan dengan konversi asam asetat masing-masing 55, 58, dan 60%, namun pada konsentrasi katalisator 5,40 ke 10,08 gram konversi yang dihasilkan tetap yaitu sebesar 60%.

Untuk menekan biaya operasional dan mendapatkan proses yang murah, penelitian ini mencoba menggunakan resin penukar ion *water treatment grade* dan tidak berpori berupa indion 225 Na sebagai katalisatornya. Harga yang jauh lebih murah daripada *catalyst grade* seperti amberlyst 15, zirkonia, maupun zeolit beta yang sering digunakan pada sintesis solketal, akan mampu mereduksi biaya operasional. Jika mengacu pada penelitian sebelumnya, indion 225 Na akan dapat bekerja dengan baik sebagai katalisator pada reaksi katalisis gliserol. Percobaan yang dilakukan oleh Nuryoto dkk. (2010) pada esterifikasi gliserol dan asam asetat pada pembuatan *triacetin* dengan katalisator indion 225 Na, konversi gliserol yang dihasilkan cukup tinggi yaitu sebesar 93%, dan energi aktivasi mengalami penurunan sebesar 8,82% tiap penambahan katalisator 3% massa asam asetat (Nuryoto, 2010). Tujuan dari penelitian ini adalah mencari kondisi terbaik dengan mengoptimalkan kinerja indion 225 Na sebagai katalisator reaksi katalisis gliserol

dengan mengintegrasikan variabel-variabel berpengaruh untuk mendapatkan konversi gliserol yang maksimal.

METODE PENELITIAN

Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang diperlukan untuk penelitian ini berupa indion 225 Na dari CV. Bratachem Indonesia Yogyakarta, gliserol (C₃H₅(OH)₃) teknis dari CV. Bratachem Indonesia Tangerang yang telah dievaporasi dan dianalisis menggunakan gas kromatografi (GC) Hewlett Packard 5890 Series II dengan hasil analisis sebesar 84,68%, serta aseton (C₃H₆O) buatan Mallinckodt Chemical juga dianalisis menggunakan gas kromatografi (GC) Hewlett Packard 5890 Series II dengan analisis sebesar 95,70%. Spesifikasi katalisator indion 225 Na (Bashir dkk., 2012) tersaji pada Tabel 1.

Peralatan Penelitian

Reaktor yang digunakan pada katalisis gliserol dengan aseton pada penelitian ini berupa reaktor *batch* berpengaduk yang bertekanan

atmosferik. Secara lengkap rangkaian peralatan penelitian tersaji pada Gambar 1.

Prosedur Penelitian

Prosedur aktivasi katalisator indion 225 Na

Indion 225 Na merupakan resin penukar ion dengan gugus aktif Na^+ . Pada reaksi ketalisasi gliserol gugus aktif yang dibutuhkan untuk memprotonasi aseton adalah gugus H^+ (Nanda dkk., 2014; Manjunathan dkk., 2014). Oleh karena itu perlu dilakukan pertukaran ion Na^+ pada katalisator indion 225 Na dengan H^+ pada larutan asam. Proses aktivasi indion 225 Na mengacu pada penelitian Nuryoto (2010) dan Nuryoto dkk. (2012), yaitu indion 225 Na diaktivasi menggunakan HCl kadar 5% dengan rasio 100 gram indion 225 Na/1 liter larutan HCl, dengan pengadukan 600 rpm selama 1 jam. Ketika proses aktivasi telah selesai, larutan HCl ditiriskan dan katalisator indion 225 Na dicuci dengan akuades sebanyak 4 kali agar indion 225 Na terbebas dari larutan HCl yang tersisa. Katalisator indion 225 Na yang telah dicuci dengan akuades dikeringkan di dalam oven sampai suhu 90°C selama 1 jam.

Prosedur reaksi ketalisasi gliserol

Gliserol dan aseton dengan volume yang telah ditentukan sesuai perbandingan pereaksi yaitu 5:1 dan 6:1 mol aseton/mol gliserol dipanaskan pada tempat terpisah sampai suhu yang diinginkan (d disesuaikan dengan suhu reaksi), kemudian dimasukkan ke dalam reaktor dan dilakukan pengadukan 600 rpm. Mengatur tombol regulator suhu pada pemanas mantel agar suhu reaksi tercapai dan terjaga konstan. Ketika larutan tercampur homogen dan suhu mencapai suhu reaksi yaitu sebesar 35°C dilakukan pengambilan sampel untuk dilakukan analisis gliserol awal (G_o) menggunakan metode titrasi iodometri menggunakan sodium tiosulfat 0,01 N. Katalisator dengan ukuran -18+25 sampai -35+45 mesh dan konsentrasi katalisator 3 - 4% massa aseton dimasukkan ke dalam reaktor. Pada saat reaksi telah berjalan 90 menit, reaksi dihentikan dan dilakukan pengambilan sampel untuk dianalisis gliserol sisa (G_s) dengan cara yang sama.

Pada variasi suhu reaksi yang dilakukan pada rentang $35-65^\circ\text{C}$, pengambilan sampel dilakukan per 15 menit sampai reaksi berjalan 90

menit, dengan maksud untuk mengetahui kecenderungan konversi gliserol yang dihasilkan tiap waktu.

Konversi gliserol dihitung dengan persamaan:

$$X_G = \frac{G_o - G_s}{G_o} \times 100\% \quad (3)$$

dengan, X_G adalah konversi gliserol (%), G_o dan G_s adalah gliserol awal dan gliserol sisa, mg/g.

Untuk memastikan bahwa produk solketal terbentuk, pada penelitian ini dilakukan analisis menggunakan kromatografi gas (GC) pada kondisi terbaiknya. Kromatografi gas (GC) yang digunakan adalah GC Hewlett Packard 5890 Series II dengan jenis kolom hp-1 dan detektor FID 300°C . Kondisi operasi GC dilakukan pada suhu injektor 290°C dengan injeksi sampel sebanyak $0,5 \mu\text{l}$, laju *carier* helium sebesar 50 ml/menit, dan suhu oven dioperasikan pada rentang $50-280^\circ\text{C}$. Suhu oven tingkatan secara bertahap dari suhu awal 50°C dan secara perlahan dinaikkan dengan kecepatan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ sampai suhu akhir 280°C . Hal ini dilakukan dengan maksud agar semua komponen yang terdapat pada sampel terdeteksi oleh detektor dengan baik dan menyeluruh sesuai dengan titik didih dari masing-masing komponen yang terdapat pada sampel.

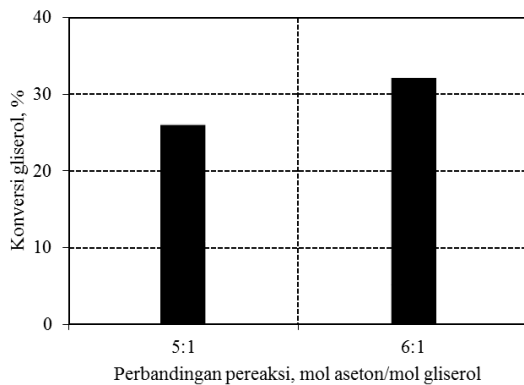
HASIL DAN PEMBAHASAN

Kolaborasi variabel berpengaruh berupa perbandingan pereaksi, ukuran diameter katalisator, konsentrasi katalisator, dan suhu reaksi dilakukan dengan harapan menghasilkan konversi gliserol menjadi produk solketal yang tinggi, sehingga diperoleh proses reaksi yang efektif dan efisien.

Pengaruh Perbandingan Pereaksi

Perbandingan pereaksi berperan dalam memperbesar tumbukan antar reaktan. Semakin besar reaktan saling bertumbukan, maka laju reaksi akan semakin besar. Hasil observasi pengaruh perbandingan pereaksi yang dilakukan pada 5:1 dan 6:1 mol aseton/mol gliserol yang tersaji pada Gambar 2 terlihat bahwa peningkatan perbandingan pereaksi diiringi dengan meningkatnya konversi gliserol yang diperoleh.

Konversi gliserol yang dihasilkan sebesar 25,69% untuk perbandingan pereaksi 5:1 mol aseton/mol gliserol dan 31,68% untuk perbandingan pereaksi 6:1 mol aseton/mol gliserol. Berdasarkan hasil konversi gliserol tersebut indion 225 Na mempunyai performa yang cukup baik, karena jika dilakukan tanpa katalisator dengan perbandingan pereaksi yang sama, konversi gliserol yang dihasilkan hanya sebesar 11,76% (Nuryoto dkk., 2015). Tetapi hasil tersebut masih perlu ditingkatkan lagi, karena jika dibandingkan dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Ni Fan dkk. (2012) konversi gliserol yang dihasilkan masih tergolong kecil. Pada perbandingan pereaksi yang sama yaitu 6:1 mol aseton/mol gliserol, menggunakan konsentrasi katalisator $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sebesar 2,2% massa gliserol, dengan suhu reaksi 70°C , Ni Fan dkk. (2012) mampu menghasilkan konversi gliserol sebesar 87%. Perbedaan konversi gliserol yang begitu besar, kemungkinan dikarenakan perbedaan suhu reaksi yang digunakan (35°C untuk penelitian ini dan 70°C untuk penelitian Ni Fan dkk., 2012). Hal ini mengacu pada hasil penelitian yang dilakukan oleh Khayoon dan Hammed (2013) dengan katalisator karbon teraktivasi pada suhu reaksi 45°C juga hanya mampu menghasilkan konversi gliserol sebesar 33%.

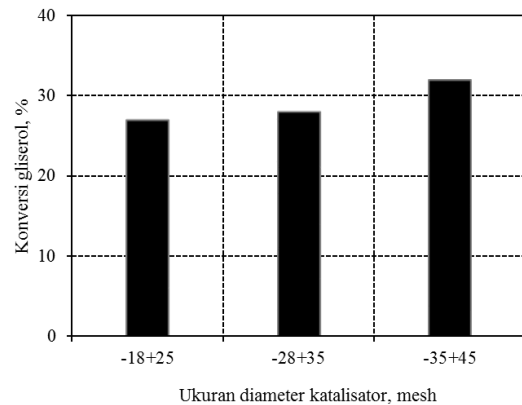


Gambar 2. Hubungan antara perbandingan pereaksi dan konversi gliserol pada suhu reaksi 35°C , ukuran diameter katalisator -35+45 mesh, konsentrasi katalisator 3% massa aseton, dan waktu reaksi 90 menit.

Pengaruh Ukuran Diameter Katalisator

Pada reaksi heterogen dengan reaktan cair-cair dan katalisator padat, ukuran diameter katalisator mempunyai peranan yang besar dalam mempercepat laju perpindahan massa reaktan ke gugus aktif katalisator dan memperbesar laju

reaksi. Memperkecil ukuran diameter katalisator akan menyebabkan semakin besar perpindahan massa reaktan dan laju reaksi yang terjadi (Fogler, 2006). Hasil percobaan pada Gambar 3 menunjukkan hasil yang selaras dengan teori yaitu semakin kecil ukuran katalisator konversi gliserol yang dihasilkan mengalami peningkatan. Konversi gliserol yang diperoleh untuk ukuran diameter katalisator yaitu -18+25 mesh (0,850 mm), -28+35 mesh (0,600 mm), dan -35+45 mesh (0,427 mm) masing-masing adalah 25,25; 27,15; dan 31,68%.



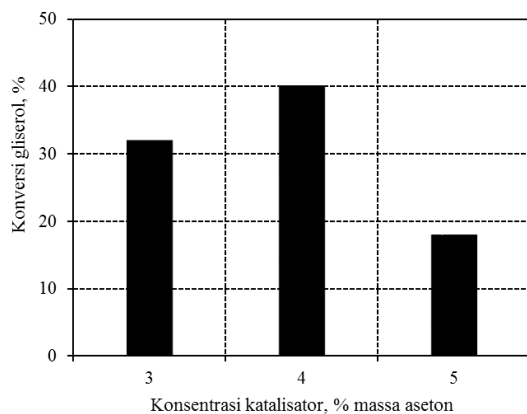
Gambar 3. Hubungan antara ukuran diameter katalisator dan konversi gliserol pada suhu reaksi 35°C , perbandingan pereaksi 6:1 mol aseton/mol gliserol, konsentrasi katalisator 3% massa aseton, dan waktu reaksi 90 menit.

Nuryoto dkk. (2015) juga melakukan penelitian serupa menggunakan katalisator zeolit alam mordenit Bayah, dengan rentang -18+25 sampai -50+70 mesh, tetapi hasilnya menunjukkan kecenderungan yang sedikit berbeda. Pada ukuran diameter katalisator -18+25 sampai -35+45 mesh, konversi gliserol yang dihasilkan mengalami peningkatan, tetapi sebaliknya pada ukuran diameter -50+70 mesh justru mengalami penurunan. Konversi gliserol yang dihasilkan pada ukuran katalisator -35+45 mesh sebesar 57,89%, dan turun menjadi 51,85% pada -50+70 mesh. Hasil pengamatan secara visual pada ukuran -50+70 mesh tersebut menunjukkan gerak zig-zag (gerakan ketidakberaturan) katalisator menjadi berkurang dan cenderung mengikuti aliran fluida. Kondisi ini menyebabkan turbulensi yang diharapkan dari pengadukan tidak terjadi. Menurut Rhodes (2008) hal ini terjadi disebabkan jarak partikel yang berpindah/terlempar sebanding dengan besarnya kecepatan yang bekerja pada

fluida dan ukuran partikel. Oleh karena itu, ukuran partikel katalisator yang lebih kecil tidak selalu baik terhadap proses reaksi yang terjadi. Kemungkinan besar jika indion 225 Na dilakukan sampai dengan ukuran -50+70 mesh, akan terjadi kondisi serupa seperti yang dialami oleh zeolit alam mordenit Bayah.

Pengaruh Konsentrasi Katalisator

Indion 225 Na yang digunakan sebagai katalisator pada percobaan ini mempunyai luas permukaan spesifik yang sangat kecil yaitu hanya $0,0999 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabel 1). Untuk memperbesar kontak antar reaktan dan gugus aktif yang terdapat pada permukaan indion 225 Na, maka aseton dibuat berlebih, yaitu 6 kali lebih besar daripada kebutuhan stoikiometrinya, dan dasar perhitungan untuk suplai katalisator indion 225 Na ke reaktor berbasis persentase dari massa aseton bukan berdasarkan persentase gliserol seperti penelitian sebelumnya yang pernah dilakukan (Reddy dkk., 2011; Kayoon dan Hameed, 2013). Jika berbasis persentase massa gliserol maka jumlah katalisator indion 225 Na yang diberikan akan jauh lebih kecil. Pengaruh konsentrasi katalisator indion 225 Na yang dilakukan dengan konsentrasi katalisator 3-5% tersaji pada Gambar 4.



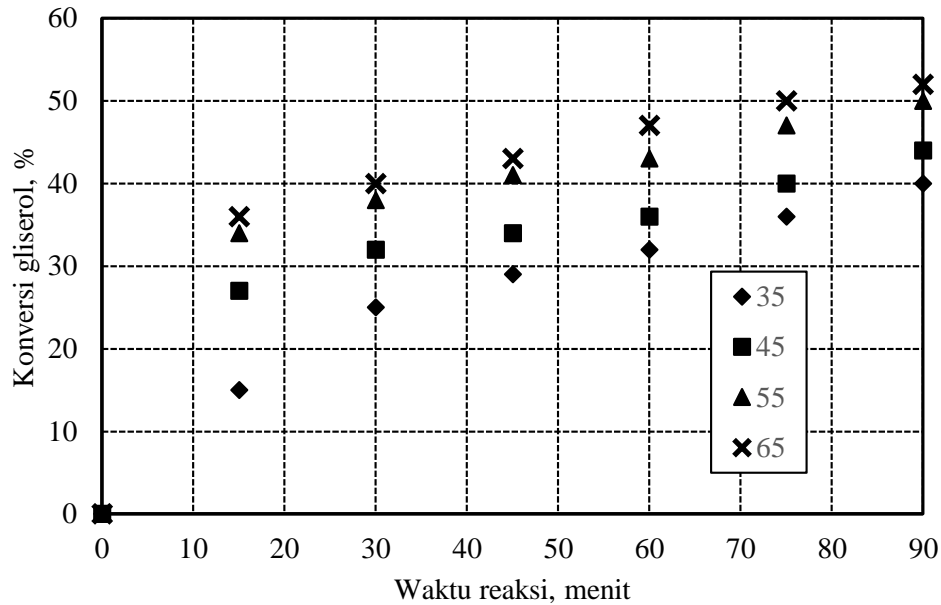
Gambar 4. Hubungan antara konsentrasi katalisator dan konversi gliserol pada suhu reaksi 35°C , perbandingan pereaksi 6:1 mol aseton/mol gliserol, ukuran diameter katalisator -35+45 mesh, dan waktu reaksi 90 menit.

Dari Gambar 4 terlihat bahwa konversi gliserol tertinggi yang dihasilkan untuk konsentrasi katalisator indion 225 Na pada 3, 4, dan 5% massa aseton masing-masing sebesar 31,68; 40,05; dan 17,85%. Jika diperhatikan pada

konsentrasi katalisator 4 ke 5% massa aseton mengalami penurunan secara drastis yaitu dari 40,05% menjadi 17,85%. Penurunan konversi gliserol pada konsentrasi katalisator 5% massa aseton, disebabkan karena banyak katalisator indion 225 Na terlempar ke dinding reaktor dan banyak yang menempel pada dinding reaktor. Menempelnya sejumlah katalisator akan berdampak pada berkurangnya konsentrasi katalisator di badan cairan dan permukaan dinding reaktor menjadi kasar. Secara visual terlihat gerakan katalisator menjadi lebih lambat dibandingkan pada konsentrasi 3 atau 4% massa aseton, khususnya pada katalisator yang posisinya dekat dengan dinding reaktor yang kasar. Pada daerah tersebut terlihat seperti terjadi gesekan antara katalisator pada badan cairan dengan katalisator yang menempel pada dinding reaktor. Perlambatan ini tentunya akan menurunkan turbulensi katalisator secara total dan akan berimplikasi pada turunnya laju perpindahan massa reaktan ke gugus aktif katalisator serta turunnya laju reaksi kimia yang terjadi. Oleh karena itu, konversi gliserol yang dihasilkan pada konsentrasi 5% massa aseton justru lebih kecil jika dibandingkan dengan konsentrasi 3 dan 4% massa aseton. Fenomena serupa juga terjadi pada penelitian Nuryoto (2010) yaitu pada sintesis *triacetin* dengan katalisator yang sama (indion 225 Na) yang dilakukan pada rentang konsentrasi katalisator 1-9% massa asam asetat dengan kecepatan pengadukan 1000 rpm. Katalisator mulai menempel pada konsentrasi katalisator yang sama yaitu 5% massa asam asetat, dan semakin meningkat katalisator yang menempel dengan meningkatnya konsentrasi katalisator yang diberikan ke reaktor. Ini artinya bahwa untuk katalisator indion 225 Na, memberikan konsentrasi katalisator pada jumlah yang besar ke sistem reaksi dengan kecepatan pengadukan yang tinggi perlu dihindari.

Pengaruh Suhu Reaksi

Suhu reaksi berpengaruh besar pada peningkatan reaksi dan laju perpindahan massa reaktan (Fogler, 2006), serta meningkatkan tumbukan antar reaktan karena gerakan molekular reaktan menjadi tidak beraturan. Hasil percobaan variasi suhu yang dilakukan pada rentang suhu 35 sampai 65°C pada penelitian ini tersaji pada Gambar 5.



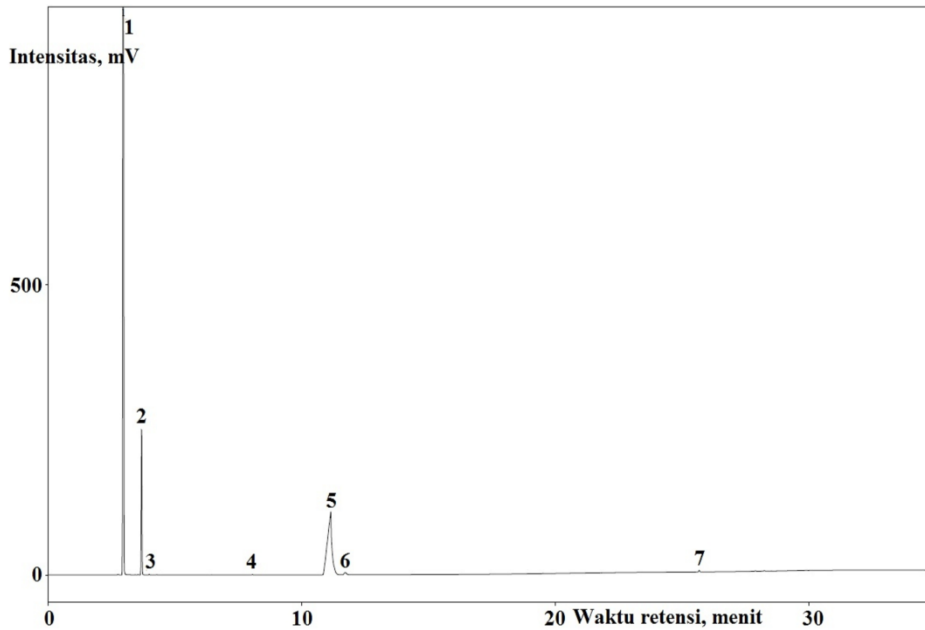
Gambar 5. Hubungan antara konversi gliseroldan waktu reaksi pada berbagai suhu reaksi ($^{\circ}\text{C}$), perbandingan pereaksi 6:1 mol aseton/mol gliserol, ukuran diameter katalisator - 35+45 mesh, konsentrasi katalisator 4% massa gliserol, dan waktu reaksi 90 menit

Gambar 5 menunjukkan bahwa seiring meningkatnya suhu reaksi akan diikuti dengan peningkatan konversi gliserol yang dihasilkan. Konversi gliserol tertinggi untuk masing-masing suhu reaksi 35, 45, 55, dan 65°C adalah 40,05; 43,83; 50,00; dan 51,89%. Pada awal reaksi ketika reaksi berjalan 15 menit (Gambar 5), laju reaksi sangat cepat ditandai dengan peningkatan konversi gliserol yang besar, tetapi untuk waktu reaksi berikutnya laju reaksi berjalan lambat. Terbentuknya air dalam reaksi dan ditambah lagi dengan bahan baku yang digunakan adalah bahan baku kualitas teknis yang di dalamnya telah mengandung kadar air, menjadi masalah tersendiri. Air akan cenderung menggeser reaksi berjalan ke arah kiri (reaksi balik), sehingga laju reaksi ke arah kanan mengalami penurunan. Sementara itu jika ditinjau secara kesetimbangan fasa, adanya air, aseton, dan gliserol dalam suatu fluida akan cenderung membentuk 2 lapisan yaitu lapisan fasa yang kaya akan aseton dan lapisan fasa yang kaya akan gliserol (Krishna dkk., 1989), namun gliserol yang lebih mudah terlarut ke dalam air dibandingkan ke dalam aseton, akan cenderung lebih mudah membentuk campuran biner gliserol-air (Gelosa dkk., 2003) dibandingkan aseton-air. Kondisi ini akan mengganggu proses perpindahan massa gliserol dan aseton ke gugus aktif dari katalisator indion 225 Na, dan dampak

yang ditimbulkan adalah laju reaksi akan mengalami perlambatan.

Untuk mengetahui produk solketal yang terbentuk dari hasil reaksi katalisasi gliserol yang dilakukan, analisis GC dilakukan pada kondisi terbaiknya (lihat Gambar 5) yaitu suhu reaksi 65°C dan waktu reaksi 90 menit. Hasil analisis GC tersaji pada Gambar 6.

Identifikasi produk solketal dilakukan dengan membandingkan kromatogram hasil analisis GC pada sampel dan kromatogram pada sampel yang diinjeksikan standar solketal. Ternyata setelah dilakukan injeksi standar solketal, pada *peak* no.5 saja yang mengalami peningkatan, sehingga dapat dipastikan bahwa *peak* no 5 adalah solketal. Hasil *peak report* pada Gambar 6 menunjukkan bahwa luas area pada *peak* 5 sebesar 1.328.263 mV.menit dari total area 5.326.047 mV.menit. Untuk memperoleh kadar solketal, maka dapat dilakukan dengan membagi luas area pada *peak* 5 dengan total area dan mengalikannya dengan 100%. Dari hasil perhitungan diperoleh kadar solketal sebesar 24,94%. Jika dibandingkan pada Gambar 5 (suhu 65°C dan waktu reaksi 90 menit) dan Gambar 6 dengan konversi gliserol sebesar 51,89% dan kadar solketal 24,94%, maka dapat dikalkulasi bahwa 48,06% gliserol yang bereaksi membentuk solketal sebagai produk utamanya. Sementara itu, jika mengacu pada



Gambar 6. Hasil analisis produk reaksi pada suhu 65°C dan waktu reaksi 90 menit

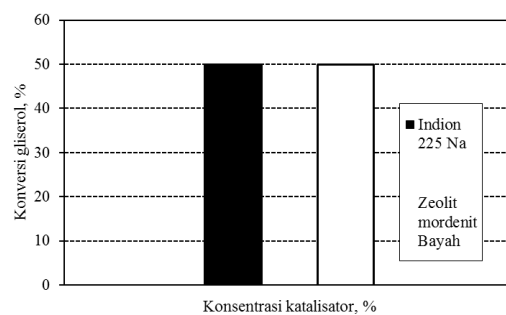
Persamaan (1), maka 51,94% sisanya adalah produk samping berupa air dan asetal.

Pengaruh Luas Permukaan

Untuk mendapatkan informasi yang lebih komprehensif, dan mengetahui sejauh mana pengaruh luas permukaan katalisator, dicoba membandingkan penelitian ini dengan penelitian yang lain dengan bahan baku yang sama yaitu bahan baku kualitas teknis. Penelitian ini dengan katalisator indion 225 Na akan dibandingkan dengan penelitian Nuryoto dkk. (2015) dengan katalisator zeolit alam mordenit Bayah. Konversi gliserol yang dihasilkan katalisator indion 225 Na kurang maksimal dibandingkan zeolit alam mordenit Bayah, walaupun terlihat pada Gambar 7 secara konversi gliserol yang dihasilkan cenderung sama yaitu 50,00% dan 50,65%. Padahal pada penelitian ini menggunakan konsentrasi katalisator sebesar 4% massa aseton (7,18 gram), lebih besar dibandingkan pada penelitian Nuryoto dkk. (2015) yang hanya menggunakan konsentrasi katalisator 3% massa gliserol (1,35 gram).

Hal ini disebabkan oleh perbedaan luas permukaan yang sangat besar pada kedua jenis katalisator yang digunakan. Indion 225 Na hanya memiliki luas permukaan spesifik sebesar 0,099 m²/g (Tabel 1), sementara pada zeolit alam mordenit Bayah mempunyai luas permukaan spesifik sebesar 157,11 m²/g (Nuryoto dkk., 2016). Ketika massa katalisator dikalikan dengan luas

permukaan spesifiknya akan diperoleh luas permukaan indion 225 Na sebesar 0,712 m², dan zeolit alam mordenit Bayah sebesar 212,10 m². Perbedaan luas permukaan yang sangat besar ini menyebabkan kontak antara reaktan dan gugus aktif pada kedua katalisator juga akan jauh berbeda, sehingga berpengaruh pada konversi gliserol yang dihasilkan. Ini artinya bahwa luas permukaan katalisator sangat besar pengaruhnya terhadap keberhasilan proses reaksi yang terjadi.



Gambar 7. Perbandingan konversi gliserol yang dihasilkan pada perbandingan pereaksi 6:1 mol aseton/mol gliserol untuk indion 225 Na suhu reaksi 55°C (penelitian ini) dan zeolit alam mordenit Bayah teraktivasi suhu reaksi 50°C (Nuryoto dkk., 2015)

KESIMPULAN

Percobaan pemanfaatan gliserol menjadi aditif *gasoline* dengan menggunakan katalisator indion 225 Na pada rentang perbandingan pereaksi 5:1 - 6:1 mol aseton/mol gliserol, ukuran

diameter katalisator -18+25 sampai -35+45 mesh, konsentrasi katalisator 3 - 5 % massa aseton, dan suhu reaksi 35 - 65°C dapat disimpulkan bahwa indion 225 Na dapat digunakan sebagai katalisator pada ketalisasi gliserol menjadi solketal dengan hasil yang cukup baik. Konversi gliserol tertinggi diperoleh pada perbandingan pereaksi 6:1 mol aseton/mol gliserol, ukuran diameter katalisator -35+45 mesh, konsentrasi katalisator 4 % massa aseton, dan suhu reaksi 65°C yaitu sebesar 51,89%.

DAFTAR PUSTAKA

- Bashir, M.J.K., Azir, H.A., and Yusofi, M.S. 2012. Recycling of the Exhausted Cation Exchange Resin for Stabilized Landfill Leachate Treatment. *Proceeding The 4th International Engineering Conference – Towards engineering of 21st Century*.
- Fernanda, D.L., Manezes, D.O., Guimaraes, and Da Silva, M.J. 2013. Highly Selective SnCl₂-Catalyzed Solketal Synthesis at Room Temperature. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 16709-16713.
- Fogler, S.H. 2006. Elements of Chemical Reaction Engineering. *4th Edition International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, Prentice Hall, New Jersey, USA*.
- Gangadwala, J., Mankar, S., and Mahajani, S. 2003. Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion Exchange Resins as Catalysts. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 2146-2155.
- Gelosa, D., Ramaioli, M., Valente, G., and Morbidelli, M. 2003. Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 6536-6544.
- Khayoon, M.S., and Hameed, B.H. 2013. Solventless Acetalization of Glycerol with Acetone to Fuel Oxygenates over Ni-Zr Supported on Mesoporous Activated Carbon Catalyst. *Journal of Catalysis: Applied Catalysis A*, 464-465, 191- 199.
- Krishna, R., Low, C.Y., Newsham, D.M.T., Olivera-Fuentes, C.G., and Paybarah, A. 1989. Liquid-Liquid Equilibrium in the System Glycerol-Water-Acetone at 25°C. *Journal of Fluid Phase Equilibria*, 45, 115-120.
- Kirbaslar, S.I, Baykal Z.B., and Dramur, U. 2001. Esterification of Acetic Acid with Ethanol Catalysed by an Acidic Ion-Exchanger Resin. *Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 25, 569-577.
- Manjunathan, P., Sanjeev, P., Maradur, A.B, Halgeri, and Shanbhag, G.V. 2014. Room Temperature Synthesis of Solketal from Acetalization of Glycerol with Acetone: Effect of Crystallite Size and the Role of Acidity of Betazeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 396, 47-54.
- Mallesham, B., Sudarsanam, P., and Reddy, B.M. 2014. Eco-Friendly Synthesis of Bio-additive Fuels from Renewable Glycerol Using Nanocrystalline SnO₂-Based Solid Acid. *Journal of Catalysis Science & Technology*, 54, 803-813.
- Menezes, F.D.I., Guimaraes, M.D.O., and Da Silva, M.J. 2013. Highly Selective SnCl₂ – Catalyzed Solketal Synthesis at Room Temperature. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 16709-16713.
- Mota, C.J.A., Carolina, X.A., Da Silva, C.X.A., Nilton Rosenbach Jr., N., Costa, J., and Da Silva, F. 2010. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/ Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. *Journal of Energy & Fuel*, 24, 2733-2736.
- Nanda, M.R., Yuan, Z., Qin, W., Ghaziaskar, H.S., Poirier, M.A., and Xu, C.C. 2014. Thermodynamic and Kinetic Studies of a Catalytic Process to Convert Glycerol into Solketal as an Oxygenated Fuel Additive. *Journal of Fuel*, 117, 470-477.
- Ni Fan, C., Hua Xu, C., Qi Liu, C., Yu Huang, Z., Ying Liu, J., and Xiang Ye, Z. 2012. Catalytic Acetalization of Biomass Glycerol with Acetone over TiO₂-SiO₂ Mixed Oxides. *Journal of Reaction Kinetics, Mechanisms & Catalysis*, 107, 189-202.
- Nuryoto, Sulisty, H., Rahayu, S.S., dan Sutijan. 2010. Kinetika Reaksi Esterifikasi Gliserol dengan Asam Asetat Menggunakan Katalisator Indion 225 Na. *Jurnal Rekayasa Proses*, 5 (2), 35-39.
- Nuryoto. 2010. Kinetika Reaksi Esterifikasi antara Gliserol dan Asam Asetat Dengan Katalisator Indion 225 Na. *Tesis. Teknik Kimia. Fakultas Teknik. Universitas Gadjah Mada*.
- Nuryoto, Jayanudin, Fahlawan, H., Sulisty, H., dan Sediawan, W.B. 2012. Optimalisasi Kinerja Katalisator Padat Indion 225 Na Pada Proses Pembuatan Gliserol Karbonat. *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Sains dan Teknologi, FT. Universitas Bung Hatta. Padang*.
- Nuryoto, Sulisty, H., Sediawan, W. B, dan Perdana, I. 2015. Optimalisasi Kinerja Zeolit Alam Bayah Sebagai Katalisator Pada Reaksi Ketalisasi Gliserol Menjadi

- Solketal. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia V. Yogyakarta*.
- Nuryoto, Sulisty, H., Sediawan, W.B, dan Perdana, I. 2016. Modifikasi Zeolit Alam Mordehit Sebagai Katalisator Ketalisasi dan Esterifikasi. *Jurnal Reaktor*,16 (2), 72-80.
- Ozorio, P.L., Pianzulli, R., Mota, M.B.S., and Mota, J.A. 2012. Reactivity of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) and Glycerol/Formaldehyde Acetals toward Acid-Catalyzed Hydrolysis. *J. Brazilian Chemical Society*, 23 (5), 931-937.
- Rhode, M. 2008. Introduction to Particle Technology. *2nd Edition, John Wiley & Sons Lt, Chichester, England*.
- Royon, D., Locatelli, S., and Gonzo, E.E. 2011. Ketalization of Glycerol to Solketal in Supercritical Acetone. *Journal of Supercritical Fluids*,58, 88– 92.
- Reddy, P.S., Sudarsanam, P., Mallesham. B., Raju. G., and Reddy, B.M. 2011. Acetalisation of Glycerol with Acetone over Zirconia and Promoted Zirconia Catalysts under Mild Reaction Conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,17, 377–381.
- Vicente, G., Melero, J.A., Morales, G., Paniagua, M., and Mart'in, E. 2010. Acetalisation of Bio-Glycerol with Acetone to Produce Solketal over Sulfonic Mesostructured Silicas. *Journal of Green Chemistry* ,12, 899-907.
- Worapun, I., Pianthong, K., and Thaiyasuit, P. 2012. Optimization of Biodiesel Production from Crude Palm Oil Using Ultrasonic Irradiation Assistance and Response Surface Methodology. *Journal of Chemical Technol & Biotechnology*, 87, 189–197.
- Yee, K.F, Jeffrey, C.S., Wub, J.C.S., and Lee, K.T. 2011. A Green Catalyst for Biodiesel Production from Jatropha Oil: Optimization Study. *Journal of biomass and bioenergy*, 35, 1739-1746.