

PENGARUH PENGGUNAAN KATALIS $MgSO_4$ TERHADAP REAKSI DEGRADASI GLISEROL PADA KONDISI DEKAT AIR SUBKRITIS DAN SUPERKRITIS

Citra A. U., Norita B., Yuyun Yuniati, Eva Octavia N., S.R. Juliastuti, Sumarno*

Jurusan Teknik Kimia, Fak. Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
ITS Sukolilo, Surabaya, 60111, Telp. 031-5961317 ; Fax 031-5999282

Abstrak

Gliserol merupakan produk samping dari pembuatan biodiesel dan sabun. Nilai jual gliserol kecil, tidak sebanding dengan mahalnya proses pemurnian crude gliserol. Melakukan proses degradasi gliserol pada kondisi dekat air subkritis dan superkritis dengan penambahan katalis dipilih sebagai salah satu metode untuk meningkatkan konversi salah satu produk degradasi gliserol menjadi produk antara yang memiliki nilai jual lebih tinggi. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh penggunaan katalis $MgSO_4$ terhadap reaksi degradasi gliserol pada kondisi dekat air subkritis dan superkritis dan untuk mengetahui selektivitas serta yield dari berbagai produk yang terbentuk. Campuran gliserol – air dan katalis dengan konsentrasi 8 : 1 dan 10 : 1 yang berada dalam suatu reaktor batch dinaikkan tekanannya dengan gas nitrogen lalu dipanaskan hingga mencapai kondisi dekat air subkritis dan superkritis. Produk yang dihasilkan dari degradasi gliserol menggunakan katalis $MgSO_4$ berupa asetaldehid dan metanol dianalisis dengan menggunakan GC (Gas Chromatography) untuk mengetahui besarnya konversi produk yang dihasilkan dari reaksi degradasi gliserol.

Kata kunci: degradasi, gliserol, katalis, $MgSO_4$, subkritis

1. Pendahuluan

Saat ini biodiesel mendapat perhatian besar terutama di Indonesia. Sebagai salah satu contoh pengembangan sumber energi alternatif yang berbasis pada biomassa, biodiesel dapat dipakai oleh jenis mesin dengan bahan bakar *diesel oil* tanpa perlu melakukan modifikasi mesin. Selain itu harga biodiesel relatif lebih murah jika dibandingkan dengan *diesel oil*/solar konvensional. Dalam setiap 10 kg biodiesel yang diproduksi, juga dihasilkan 1 kg *crude glycerol* sebagai produk samping. Ketika biodiesel diproduksi secara massal, jumlah *crude glycerol* yang dihasilkan juga semakin melimpah. *Crude glycerol* merupakan produk samping dari produksi biodiesel yang memiliki nilai rendah karena banyaknya impurities yang terkandung di dalamnya. *Crude glycerol* yang sudah dimurnikan banyak digunakan untuk industri makanan, farmasi, kosmetik dan industri industri yang lain, sedangkan untuk mendapatkan gliserol dengan kemurnian tinggi dibutuhkan biaya yang mahal, tidak sebanding dengan harga jual gliserol murni itu sendiri. Sehingga saat ini banyak dilakukan penelitian untuk mencari inovasi guna meningkatkan nilai tambah gliserol. Salah satu cara yang dikembangkan yaitu mengubah gliserol menjadi produk-produk lain (*chemical intermediate*) yang lebih tinggi nilai ekonominya.

Buhler, dkk., (2002) melakukan penelitian tentang dekomposisi gliserol pada daerah *near supercritical* dan *supercritical water* pada temperatur 622–748 K dan tekanan 25–45 MPa dalam waktu reaksi waktu reaksi 32–165 detik dengan menggunakan konsentrasi awal yang berbeda. Reaksi dilakukan pada *tubular reactor* dan konversi antara 0,4% - 31%. Produk utama yang dihasilkan dari degradasi gliserol adalah metanol, asetaldehid, propionaldehid, akrolin, alil alkohol, etanol, formaldehid, karbonmonoksida, karbondioksida, dan hidrogen. Distribusi produk mengindikasikan terjadinya dua lintasan (*pathway*) reaksi yang saling berkompetisi. Lintasan yang pertama adalah reaksi ionik yang terjadi dalam fase liquid pada tekanan tinggi atau temperatur lebih rendah. Lintasan yang kedua adalah degradasi radikal bebas yang mendominasi pada tekanan lebih rendah dan temperatur yang lebih tinggi dalam daerah superkritis. Hakim dan Permana (2009) melakukan penelitian tentang degradasi gliserol menjadi *chemical intermediate* pada proses *batch*. Reaksi dilakukan pada kondisi hidrotermal dengan reaktor batch pada tekanan 250 kg/cm², waktu reaksi 10 – 50 menit dan rasio gliserol/air antara 1:8 – 1:10 (massa/ massa). Hasil penelitian menunjukkan bahwa produksi reaksi didominasi oleh etanol dan metanol. Anggraeni dan Rahmawati (2009) melakukan penelitian tentang degradasi gliserol menjadi produk kimia antara pada kondisi dekat subkritis dan superkritis air. Reaksi dilakukan dengan reaktor batch pada tekanan 25 MPa dan variasi temperatur antara 200°C - 400°C.

*) Alamat korespondensi : onramus@chem-eng.its.ac.id

Reaksi dilakukan dalam waktu 10 – 60 menit dan rasio perbandingan gliserol dengan air 1:10 (massa/massa). Hasil penelitian menunjukkan bahwa produk didominasi oleh asetaldehid, diikuti dengan metanol dan etanol.

Pemakaian katalis dapat meningkatkan selektivitas terhadap produk-produk degradasi. Beberapa penelitian yang dilaporkan menggunakan katalis dalam reaksi berbahan baku gliserol. Antal, dkk. (1985) melakukan penelitian tentang proses pirolisis gliserol pada suhu 500°C dengan menggunakan katalis NaHSO₄. Hasil produk dari proses tersebut berupa acrolein, asetaldehid, dan campuran gas H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄. Sedangkan Phatak (2005) melakukan penelitian mengenai pirolisis gliserol pada suhu 380-425 °C dengan menggunakan reaktor fixed bed dan katalis H ZSM-5. Produk yang didapatkan berupa asetaldehid, acrolin, formaldehid, dan hidroksi aseton. Watanabe, dkk. (2006) melakukan penelitian mengenai penambahan katalis H₂SO₄ pada proses dehidrasi gliserol dengan menggunakan *hot compressed water*. Reaksi dilakukan pada kondisi hidrotermal dan superkritis (573–673 K dan pada tekanan 25–34.5 MPa) secara *batch*. Dalam penelitian tersebut dihasilkan produk berupa acrolein, asetaldehid, formaldehid, hidroksi aseton, dan alil alkohol. Lehr, dkk. (2007) melakukan penelitian mengenai reaksi dehidrasi senyawa Polyol (1,2- dan 1,3-propanediol; 1,2-butanediol; gliserol dan m-eritritol) pada suhu 280-400 °C, tekanan 25-34 MPa, dan waktu tinggal 10-180 detik dengan menggunakan katalis asam sulfat (5-20 mmol/l) dan metal sulfat (ZnSO₄). Produk yang dihasilkan dari reaksi dehidrasi ini berupa aldehyd (propionaldehyd). Corma, dkk. (2008) melakukan penelitian terhadap proses dehidrasi, cracking, dan transfer hidrogen pada gliserol dengan suhu 350 °C berkatalis zeolit. Produk yang dihasilkan berupa acrolein, asetaldehid, hidroksi aseton dan asam. Kim, dkk. (2009) melakukan penelitian mengenai dehidrasi fase gas dari gliserol dengan menggunakan katalis ZSM-5 pada suhu 250-300°C. Produk yang dihasilkan berupa acrolein, asetaldehid, alil alkohol, hidroksi aseton, asam propionat, aseton, dan metanol.

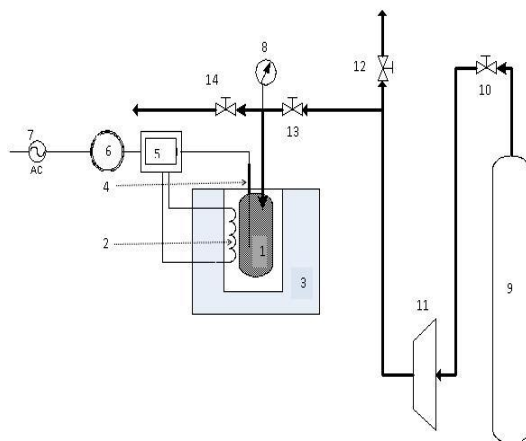
Dari beberapa penelitian terdahulu, masih diperlukan pengembangan lebih lanjut untuk meningkatkan persentase konversi gliserol, salah satu cara dengan menggunakan katalis dalam reaksinya. Selain itu, berbagai macam kondisi operasi juga berpengaruh terhadap degradasi gliserol menjadi beberapa jenis bahan kimia yang diinginkan. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian tentang degradasi gliserol menjadi produk kimia antara (*chemical intermediate product*) dengan penambahan katalis pada kondisi dekat air superkritis dan kondisi air superkritis.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gliserol p.a. 87 % (Merc), Aquades (*water for chromatopgraphy*) (Merc), Gas N₂ *Ultra High Purity* 99,99% (CV. Tri Gases) sebagai *Pressurizer Gas*, dan MgSO₄ sebagai katalis yang digunakan.

Peralatan Penelitian



Keterangan :

1. Reaktor
2. *Band heater*
3. Isolator
4. *Thermocouple*
5. *Temperature controller*
6. *Voltage regulator*
7. *AC Source*
8. *Pressure gauge*
9. *Tabung nitrogen*
10. *Valve menuju booster hidraulik*
11. *Booster hidraulik*
12. *Valve menuju udara*
13. *Valve menuju reaktor*
14. *Safety valve*

Gambar 1. Skema peralatan yang digunakan

Prosedur Penelitian

Penelitian ini dilakukan pada tekanan konstan 250 bar, dengan rasio mol katalis-gliserosol = 1 : 8 dan 1 : 10. Temperatur reaksi yang digunakan adalah 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, dan 400 °C dengan waktu reaksi selama 10, 20, dan 30 menit.

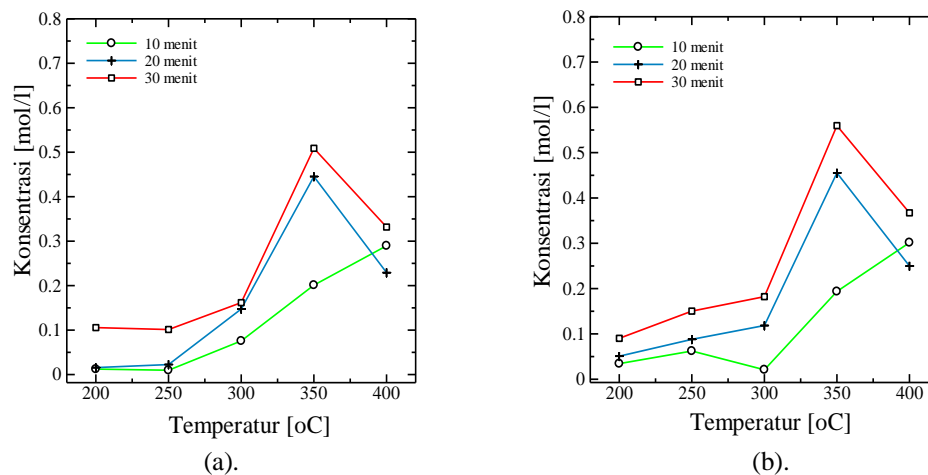
Penelitian dimulai dengan pembuatan larutan katalis-gliserosol sesuai dengan variabel yang digunakan, kemudian memasukan larutan dalam reaktor dan memasangnya dipasang pada instalasi. Gas Nitrogen dialirkan ke dalam reaktor untuk menaikkan tekanan hingga tekanan awal yang telah ditentukan. Reaktor dipanaskan hingga mencapai tekanan dan teperatur reaksi yang diinginkan. Ketika waktu reaksi tercapai, reaksi dihentikan dengan cara mendinginkan reaktor secara mendadak. Produk liquid kemudian diambil untuk dianalisa dengan menggunakan *Gas Chromatography*.

3. Hasil dan Pembahasan

Reaksi degradasi gliserol sangat dipengaruhi oleh temperatur dan lamanya reaksi berjalan. Temperatur berfungsi meningkatkan kecepatan reaksi sedangkan waktu sangat menentukan jumlah reaktan yang terkonversi dan keanekaragaman produk yang terbentuk. Degradasi gliserol dengan *Hot Compressed Water* dipengaruhi oleh dua jenis reaksi yaitu reaksi ionik dan reaksi radikal bebas. Reaksi ionik terjadi dikarenakan adanya peningkatan temperatur sampai temperatur kritis air pada tekanan konstan akan menyebabkan produk ionisasi air meningkat sehingga pada kondisi itu air tidak lagi bersifat netral, melainkan lebih bersifat asam ataupun basa. Presensi asam dan basa yang kuat dapat mengkatalisis reaksi degradasi gliserol melalui mekanisme reaksi ionik. Sedangkan reaksi radikal bebas terjadi karena pada peningkatan temperatur diatas titik kritis air, polaritas air berubah sehingga menyerupai senyawa non polar. Hal ini ditandai oleh penurunan drastis dari harga konstanta dielektrik air. Kondisi ini diikuti oleh melemahnya ikatan hidrogen dan terpecahnya molekul air menjadi radikal bebas. Keberadaan radikal bebas ini dapat dimanfaatkan sebagai inisiator pada reaksi degradasi yang mengikuti mekanisme reaksi radikal bebas (Kruse, dkk., 2007). Penggunaan katalis garam sulfat dalam degradasi gliserol ini akan menyebabkan terjadinya reaksi lain seperti reaksi dehidrasi, yaitu reaksi pemutusan ikatan -OH membentuk H₂O baik dalam senyawa yang terbentuk selama reaksi ionik dan reaksi radikal bebas maupun dalam gliserol dan produk-produk dehidrasi gliserol itu sendiri.

Pengaruh Temperatur dan Waktu Reaksi terhadap Konsentrasi Produk Degradasi Gliserol Menggunakan Katalis

Berikut ini adalah grafik konsentrasi lawan temperatur dari asetalsehid sebagai produk degradasi gliserol pada berbagai konsentrasi reaktan yang digunakan.



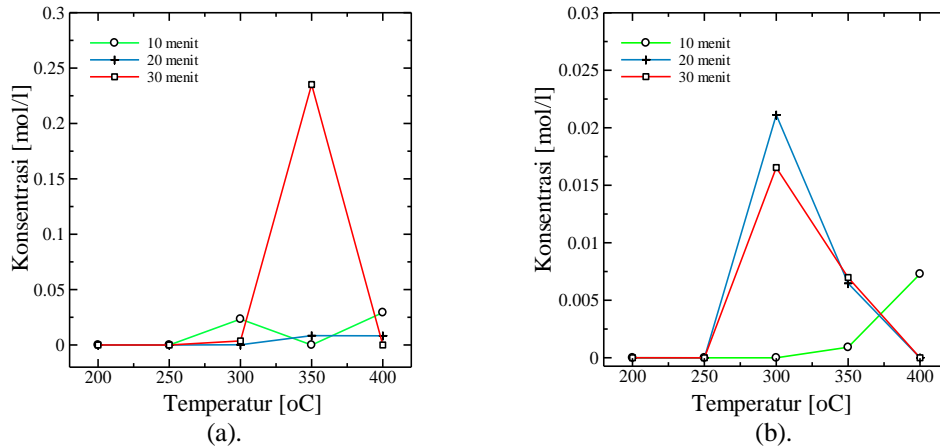
Gambar 2. Pengaruh temperatur terhadap konsentrasi produk asetaldehid untuk waktu reaksi 10-30 menit dengan perbandingan gliserol : katalis sebesar (a). 10 : 1, dan (b). 8 : 1

Berdasarkan Gambar 2. diketahui bahwa produk asetaldehid mengalami peningkatan konsentrasi seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi hingga 350 °C. Hal ini menunjukkan bahwa pada daerah subkritis konsentrasi asetaldehid yang terbentuk berbanding lurus dengan temperatur reaksi. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Buhler, dkk. (2002) bahwa produk asetaldehid ditemukan dalam jumlah yang besar pada daerah subkritis karena asetaldehid terbentuk melalui reaksi ionik yang memang mendominasi pada daerah subkritis. Namun, dengan adanya katalis MgSO₄, reaksi dehidrasi juga memegang peranan penting selama reaksi

berlangsung seperti yang dilaporkan oleh Corma, dkk. (2008) bahwa gliserol dapat didehidrasi membentuk asetaldehid dari acetol dan 3-hidroksipropenal.

Memasuki daerah superkritis, konsentrasi asetaldehid cenderung menurun. Hal ini diakibatkan oleh menurunnya kekuatan dan kestabilan senyawa ion. Produksi ion yang semakin menurun menyebabkan konsentrasi asetaldehid sebagai produk yang terbentuk dari reaksi ion juga menurun. Selain itu, lamanya waktu reaksi dapat mempengaruhi konsentrasi dari produk asetaldehid yang terbentuk karena semakin lama reaksi berlangsung, kemungkinan asetaldehid untuk terkonversi menjadi senyawa lain juga besar.

Berikut ini adalah grafik konsentrasi lawan temperatur dari metanol sebagai produk degradasi gliserol pada berbagai konsentrasi reaktan yang digunakan.

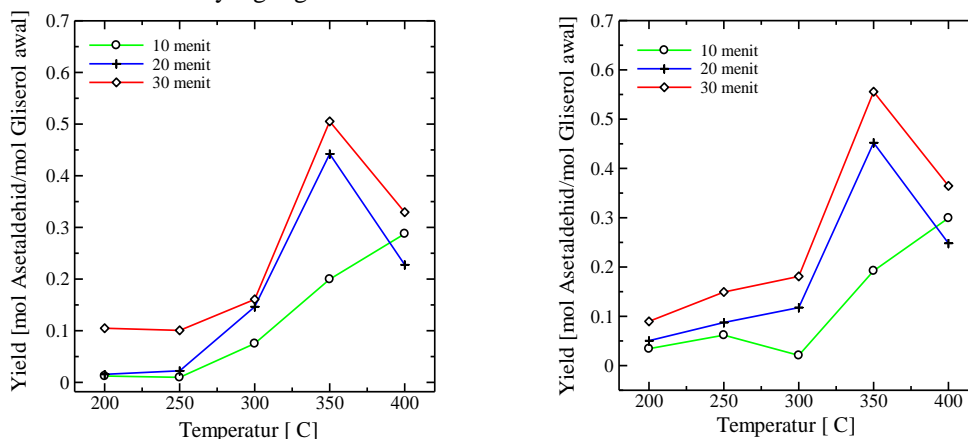


Gambar 3. Pengaruh temperatur terhadap konsentrasi produk metanol untuk waktu reaksi 10-30 menit dengan perbandingan gliserol : katalis sebesar (a). 10 : 1, dan (b). 8 : 1

Dari Gambar 3. terlihat bahwa produk metanol mulai terbentuk pada temperatur 300 °C. Konsentrasi metanol ini cenderung meningkat pada daerah subkritis tetapi menurun pada daerah superkritis. Buhler, dkk., (2002) menjelaskan bahwa pada kondisi subkritis dimana reaksi ionik mendominasi, produk utama yang dihasilkan adalah asetaldehid dengan sedikit metanol sebagai produk samping. Berlawanan dengan kondisi superkritis dimana reaksi radikal bebas mendominasi sehingga dihasilkan metanol sebagai produk utama dan produk-produk yang terbentuk dari reaksi ionik menjadi berkurang. Namun justru pada daerah subkritis inilah ditemukan metanol dalam jumlah maksimal. Hal ini dapat disebabkan oleh penggunaan katalis $MgSO_4$ yang menyebabkan reaksi lebih condong ke reaksi dehidrasi menghasilkan asetaldehid. Corma, dkk., (2008) menyebutkan bahwa pembentukan asetaldehid disertai dengan pembentukan formaldehid yang nantinya akan mengalami reaksi hidrogenasi membentuk metanol atau terdekomposisi menjadi CO dan H_2 . Hal ini dapat menjadi sebab terjadinya lonjakan konsentrasi metanol pada daerah subkritis dimana selektivitas metanol mencapai nilai maksimalnya. Selain itu Hakim dan Permana (2009) menyebutkan bahwa metanol memiliki stabilitas yang rendah sehingga metanol cenderung mengalami reaksi lanjutan seperti penggabungan menjadi molekul yang lebih besar ataupun terpecah menjadi *cokes*.

Pengaruh Temperatur dan Waktu Reaksi terhadap Yield Produk Degradasi Gliserol Menggunakan Katalis

Berikut ini adalah grafik yield lawan temperatur dari asetaldehid sebagai produk degradasi gliserol pada berbagai konsentrasi reaktan yang digunakan.



(a).

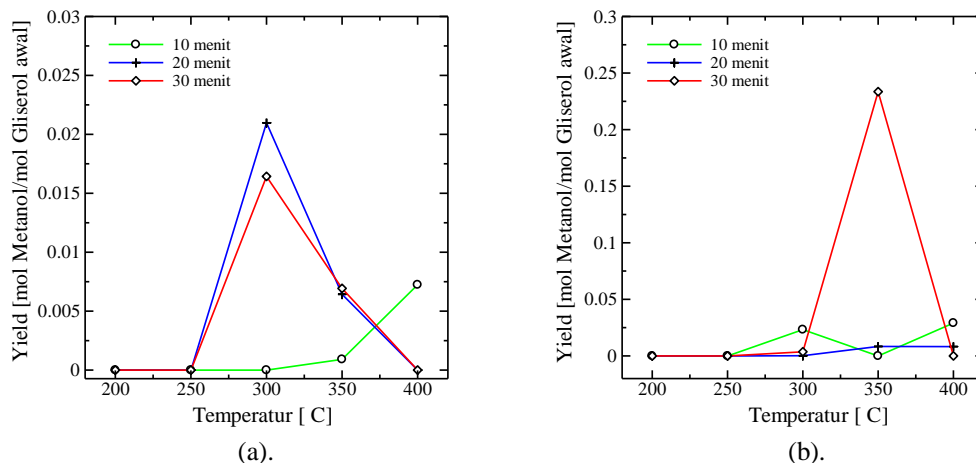
(b).

Gambar 4. Pengaruh temperatur terhadap yield produk asetaldehid untuk waktu reaksi 10-30 menit dengan perbandingan gliserol : katalis sebesar (a). 10 : 1, dan (b). 8 : 1

Berdasarkan Gambar 4. di atas tampak bahwa pada daerah subkritis, yield asetaldehid cenderung meningkat baik terhadap waktu maupun terhadap temperatur. Namun, terjadi fluktuasi pada perbandingan katalis:gliserol 1 : 8 menit ke-10. Pada daerah superkritis yield asetaldehid mengalami penurunan pada menit ke-20 dan ke-30. Hal ini dapat disebabkan oleh berkurangnya kekuatan dan kestabilan senyawa ion seperti yang telah dijelaskan sebelumnya. Corma, dkk., (2008) juga menyebutkan bahwa pada temperatur tinggi, yield CO, CO₂, *light Olefins*, *methane*, dan hidrokarbon akan bertambah sedangkan yield produk-produk utama akan berkurang. Selain itu, lamanya waktu reaksi juga dapat mempengaruhi yield dari produk asetaldehid yang terbentuk karena selama reaksi berlangsung, asetaldehid yang terbentuk dapat terpecah menjadi senyawa lain dan sebaliknya, senyawa lain yang sudah terbentuk dapat bereaksi kembali membentuk asetaldehid. Pengaruh waktu reaksi ini juga dapat menjadi sebab dari penyimpangan yang terjadi pada menit ke-10 dimana yield asetaldehid meningkat pada daerah superkritis.

Yield asetaldehid mencapai nilai maksimal pada temperatur 350 °C menit ke-20 dan ke-30. Hal ini menunjukkan bahwa degradasi gliserol dengan menggunakan katalis MgSO₄ lebih produktif untuk membentuk asetaldehid pada daerah subkritis.

Berikut ini adalah grafik yield lawan temperatur dari asetaldehid sebagai produk degradasi gliserol pada berbagai konsentrasi reaktan yang digunakan.



Gambar 5. Pengaruh temperatur terhadap yield produk metanol untuk waktu reaksi 10-30 menit dengan perbandingan gliserol : katalis sebesar (a). 10 : 1, dan (b). 8 : 1

Berdasarkan grafik hubungan yield metanol dengan temperatur di atas, diketahui bahwa yield dari metanol yang terbentuk berfluktuasi baik terhadap waktu dan temperatur. Yield metanol mencapai nilai maksimal pada kondisi subkritis. Fenomena ini bertentangan dengan penelitian Buhler, dkk., (2002) yang menyatakan bahwa produk metanol akan mengalami kenaikan yield pada kondisi superkritis. Seperti yang telah disebutkan sebelumnya bahwa hal ini dapat terjadi karena pengaruh penggunaan katalis MgSO₄ yang menyebabkan reaksi dehidrasi lebih dominan dari reaksi ionik dan radikal bebas. Corma, dkk., (2008) telah menyebutkan bahwa metanol dapat terbentuk dari reaksi hidrogenasi formaldehid. Formaldehid sendiri akan terbentuk bersamaan dengan asetaldehid sebagai hasil dehidrasi 3-hidroksipropenal. Dengan demikian, semakin banyak 3-hidroksipropenal yang terkonversi menjadi formaldehid, semakin besar pula kemungkinan terbentuknya metanol.

Menurunnya yield metanol pada daerah superkritis dapat disebabkan oleh sifat metanol yang tidak stabil dan selektivitas metanol yang rendah sehingga formaldehid terdekomposisi membentuk CO dan H₂. Seperti yang juga telah dilaporkan Corma, dkk., (2008) bahwa yield produk-produk utama akan berkurang seiring dengan meningkatnya waktu reaksi.

Sama halnya dengan asetaldehid, yield metanol mencapai nilai maksimal pada kondisi subkritis. Hal ini menunjukkan bahwa degradasi gliserol dengan menggunakan katalis MgSO₄ lebih produktif untuk membentuk metanol pada daerah subkritis.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Penggunaan katalis $MgSO_4$ pada degradasi gliserol mengarahkan reaksi untuk membentuk produk asetaldehid dalam jumlah yang cukup banyak seiring dengan bertambahnya temperatur dan waktu reaksi.
2. Yield asetaldehid yang terbentuk lebih tinggi dari yield metanol.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada program Hibah Penelitian Strategis Nasional dari DIPA ITS 2009 yang telah mendanai penelitian ini.

Daftar Pustaka

Anggraeni, Yuan dan Evy Kurnia Rahmawati. (2009), "Degradasi Gliserol Menjadi Produk Kimia Antara (*Chemical Intermediate Product*) pada Kondisi Dekat Air Superkritis", *Skripsi Jurusan Teknik Kimia*, ITS, Surabaya, Indonesia.

Antal, M.J. Jr., Mok W.S.L., Roy J.C. and Raissi A.T, (1985), "Pyrolytic Sources of Hydrocarbons From Biomass", Amsterdam: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, hal.291-303.

Buhler, W, E. Dinjus, H.J.ederer, A. Kruse, C. Mas. (2002), "Ionic reaction and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathway in near- and supercritical water", *Sciencedirect*, 37-53.

Corma Avelino, Huber George W., Sauvanaud Laurent, O'Connor Paul. (2008), "Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network", *Journal of Catalyst*, 163-171.

Hakim, A. N., dan Hendi Dwi Permana. (2009), "Aplikasi Teknologi Hidrothermal dalam Degradasi Gliserol Menjadi Chemical Intermediate pada Proses Batch", *Skripsi Jurusan Teknik Kimia*, ITS, Surabaya, Indonesia.

Kim, Yong Tae, Jung, Kwang-Deog, Park, Eun Duck. (2009), "Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts", *Korea : Microporous and Mesoporous Materials*, 28-36.

Kruse A., dan Dinjus, E. (2007), "Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant Properties and Synthesis Reactions", *Journal of Supercritical Fluid*, Vol. 39, 362-380.

Lehr Vanessa, Sarlea Michael, Ott Lothar, Vogel H., (2007), "Catalytic dehydration of biomass-derived polyols insub- and supercritical water", *Catalysis Today*, 121-129.

Pathak, Kapil Dev. (2005), "Catalytic Conversion of Glycerol to Value-Added Liquid Chemicals", *Master Thesis*, University of Saskatchewan, Saskatchewan, Canada.

Watanabe Masaru, Iida Toru, Aizawa Yuichi, Aida Taku M., Inomata Hiroshi. (2006), "Acrolein Synthesis from Glycerol in Hot-Compressed Water", *Bioresources Technology*, hal. 1285-1290.