

PEMANFAATAN GLISEROL SEBAGAI HASIL SAMPING BIODIESEL MENJADI PRODUK KIMIA LAIN DALAM MEDIA AIR SUBKRITIS HINGGA SUPERKRITIS

Yuyun Yuniati¹, Sumarno², Mahfud²

¹ Mahasiswa Program Doktor, Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

² Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

E-mail : yuniati73@gmail.com

Abstrak

Meningkatnya produksi biodiesel sebagai bahan bakar alternatif berakibat pada meningkatnya jumlah hasil sampingnya yang berupa gliserol. Senyawa gliserol seharusnya dimanfaatkan kembali melalui reaksi pemutusan ikatan (degradasi). Pemanfaatan gliserol diharapkan dapat memberikan kompensasi harga biodiesel menjadi lebih murah dan terjangkau.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu dan temperatur reaksi terhadap produk-produk kimia yang dihasilkan melalui reaksi degradasi gliserol, antara lain pengaruhnya terhadap distribusi produk, konsentrasi produk, dan yield produk. Percobaan dilakukan dalam sebuah reaktor batch yang dilengkapi dengan pengukur temperatur dan tekanan serta pemanas elektrik. Pereaksi yang berupa campuran gliserol-air dengan perbandingan massa 1:10 dimasukkan ke dalam reaktor untuk diproses pada variabel tertentu. Variabel proses yang dipelajari meliputi waktu reaksi antara 10-60 menit, temperatur reaksi antara 200 sampai 400°C, dan tekanan operasi dijaga konstan pada 250 kgf/cm². Setelah reaksi selesai dilakukan pendinginan mendadak pada reaktor untuk menghentikan reaksi. Penelitian ini membuktikan bahwa degradasi gliserol menggunakan media air subkritis dan superkritis menghasilkan produk kimia yaitu etanol, metanol, dan asetaldehid. Produk asetaldehid mendominasi, baik di daerah subkritis maupun superkritis, sedangkan produk etanol dan metanol baru terbentuk ketika temperatur reaksi mendekati titik kritis air. Semakin lama waktu reaksi menyebabkan konsentrasi masing-masing produk meningkat, tetapi pada waktu tertentu akan menurun karena adanya reaksi degradasi lebih lanjut. Semakin tinggi temperatur reaksi di daerah subkritis air menyebabkan konsentrasi produk meningkat seiring dengan waktu reaksi, tetapi ketika temperatur telah melampaui titik kritis air konsentrasi produk cenderung menurun saat waktu reaksi mencapai 40 menit.

Kata kunci : gliserol, degradasi, subkritis, superkritis, batch

1. Pendahuluan

Konsumsi terhadap hasil olahan minyak bumi selalu mengalami peningkatan setiap tahun seiring dengan meningkatnya populasi penduduk dunia. Tetapi kenyataannya, cadangan minyak bumi semakin menipis dan kondisi perekonomian dunia juga membuat harga minyak bumi di pasaran menjadi tidak stabil. Isu yang berkaitan dengan lingkungan tentang dampak pemanasan global yang disebabkan oleh emisi gas karbondioksida akibat pemakaian bahan bakar minyak bumi juga menjadi perhatian di berbagai negara. Energi yang berbasis nabati atau biofuel sudah banyak dikembangkan, salahsatu contohnya adalah biodiesel. Bahan bakar ini berasal berasal dari tumbuhan, seperti tanaman jarak pagar, kelapa sawit, dan biji kapok. Pemanfaatan biodiesel sebagai bahan bakar alternatif setidaknya dapat mengurangi ketergantungan terhadap pemakaian bahan bakar minyak bumi, selain itu pula biodiesel lebih bersifat ramah lingkungan karena tidak mengandung sulfur dan tidak mengandung zat pencemar.

Biodiesel sendiri dibuat melalui reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol berkatalis. Selain dihasilkan biodiesel yang berupa metil ester, pada proses ini dihasilkan juga gliserol sebagai hasil samping. Sebagai ilustrasi, dalam reaksi transesterifikasi akan dihasilkan gliserol sebesar 10% dari berat minyak diesel yang diproduksi. Melimpahnya produksi gliserol ternyata justru akan menurunkan harga gliserol di pasaran (1,28-1,5 US\$ tiap kilogramnya) apalagi gliserol kasar (crude) tidak bisa digunakan langsung oleh industri. Gliserol ini memerlukan proses pemurnian lebih lanjut dengan biaya yang tidak sedikit. (Pachauri dkk, 2006).

Tersedianya gliserol yang cukup banyak merupakan peluang untuk dikembangkan lebih lanjut melalui cara-cara pengolahan gliserol. Untuk itu, diperlukan upaya lebih lanjut sehingga gliserol hasil samping pembuatan biodiesel dapat dimanfaatkan kembali. Salahsatu cara adalah dengan mendegradasi gliserol tersebut menjadi produk-produk kimia lain. Manfaat yang bisa diperoleh selain meningkatkan nilai jual gliserol adalah

memungkinkannya keuntungan lain yang diperoleh dari industri biodiesel sehingga harga minyak diesel nabati menjadi lebih murah. Proses degradasi gliserol merupakan suatu proses pemecahan molekul kompleks menjadi molekul-molekul yang lebih sederhana.

Beberapa penelitian yang telah dilakukan untuk melakukan untuk mentransformasi gliserol menjadi bahan kimia lain melalui berbagai macam metode telah banyak dilaporkan.

Xiu dkk (2004) melakukan fermentasi gliserol secara batch dan kontinyu. Pada penelitian itu ingin diketahui pengaruh konsentrasi gliserol awal terhadap produktivitas pembuatan 1,3 propanediol. Jenis mikroorganisme yang digunakan adalah *Klebsiella Pneumonia*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada kondisi terbaik proses batch adalah menggunakan konsentrasi gliserol awal 960 mmol/L dengan inokulasi 0,1 gram m.o/L. Produktivitas 1,3 propanediol yang diperoleh adalah 52 mmol/ L.jam. Sedangkan untuk proses kontinyu dengan jumlah inokulasi m.o yang sama, kondisi terbaik dicapai saat digunakan konsentrasi gliserol awal adalah 731 mmol/L dan menghasilkan produktivitas sebesar 114 mmol/L.jam.

Valliyappan dkk (2007) melakukan pirolisis gliserol pada berbagai kecepatan N_2 (30-70 mL/men), suhu ($650-800^{\circ}C$), serta tipe dan ukuran packing dalam reaktor tube kondisi atmosferik. Sebagian besar produk berupa gas, terutama mengandung CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , dan C_2H_4 . Telah diteliti bahwa suhu, kecepatan gas inert, dan diameter partikel packing berpengaruh terhadap gliserol dan juga distribusi produknya. Komposisi produk gas memp batas antara : 70-93% mol syngas, 3-15% mol C_2H_4 dan "heating value" antara 13-22 mJ/m^3 . Pada penelitian ini menunjukkan bahwa bio-gliserol berpotensi untuk membuat syngas dan gas-gas dengan "heating value" medium.

Pembuatan polyester berbahan dasar gliserol dan asam phtalic menggunakan katalis dibutylin dilaurat telah dilakukan oleh Guimaraesa dkk (2007) yaitu gliserol dan asam phtalat dicampur pada suhu $120^{\circ}C$ dengan pengadukan konstan. Setelah keduanya bercampur dengan baik, maka katalis dibutylin dilaurat (0,15% berat) ditambahkan ke dalam campuran dan suhu dinaikkan hingga $160^{\circ}C$ dan proses dilakukan selama satu jam. Reaksi polikondensasi ini menghasilkan polyester yang mempunyai stabilitas thermal cukup baik pada suhu di bawah $200^{\circ}C$.

Salahsatu teknologi yang sangat luas digunakan adalah air subkritis dan superkritis. Kecenderungan menggunakan Fluida Subkritis dan Superkritis dalam bidang kimia mulai dilakukan secara intensif sejak tahun 1980 an. Mula-mula dikembangkan CO_2 pada kondisi superkritis untuk keperluan decaffeinasi dan ekstraksi. Selanjutnya pemanfaatan kondisi operasi pada subkritis air hingga superkritis mulai dikembangkan untuk keperluan degradasi limbah yang dapat menguraikan bahan beracun dan bahan organik lain menjadi lebih cepat. (Broll dkk, 1999).

Media air subkritis maupun superkritis baik untuk digunakan sebagai media degradasi bahan organik, termasuk gliserol. Hal ini disebabkan karena propertis air pada kondisi itu berbeda dengan air pada kondisi biasa yang disebabkan adanya perubahan struktur air. Luasnya cakupan suhu dan tekanan bisa digunakan sebagai selektivitas terhadap produk degradasi yang diinginkan. Berkenaan dengan densitas dan viskositas yang rendah serta diffusivitas yang tinggi, air subkritis hingga superkritis mempunyai karakteristik perpindahan yang baik. (Broll dkk, 1999). Berbagai penelitian yang menggunakan media air subkritis hingga superkritis telah banyak dilaporkan.

Melalui reaksi dehidrasi gliserol akan diperoleh senyawa acrolein, dimana senyawa ini merupakan produk intermediat dalam industri kimia untuk kebanyakan industri polimer dan deterjen. Konversi gliserol menjadi acrolein dilakukan dalam *hot-compressed water* menggunakan proses batch (Watanabe dkk, 2007). Kondisi operasinya adalah pada suhu 573-673K dan tekanan 25-34,5 MPa. Variabel penelitian meliputi suhu, katalis H_2SO_4 , konsentrasi gliserol, dan tekanan. Yield acrolein meningkat dengan pemakaian gliserol yang tinggi serta tekanan tinggi dengan prosentase selektivitas 80% dan konversi gliserol 90% pada kondisi superkritis yaitu suhu 673K dan tekanan 34,5 MPa.

Bicker, dkk (2005) juga melakukan penelitian tentang reaksi degradasi karbohidrat pada kondisi subkritis air menggunakan katalis ion logam transisi seperti Co , Cu , Ni , dan Zn . Melalui penelitian itu dihasilkan bahwa pemakaian katalis mampu untuk meningkatkan yield terhadap asam laktat yang dihasilkan antara 42% hingga 86%. Kondisi operasi yang diterapkan adalah suhu $300^{\circ}C$ dan tekanan 25 MPa. Krammer dan Vogel (1999) mempelajari reaksi hidrolisis ester pada kondisi sub dan superkritis air untuk memperoleh model reaksi pada suhu $250-400^{\circ}C$ dan tekanan 23-30 Mpa menggunakan reaktor kontinyu dengan waktu tinggal antara 6 sampai 400 detik.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu dan temperatur reaksi terhadap produk-produk kimia yang dihasilkan melalui reaksi degradasi gliserol, antara lain pengaruhnya terhadap distribusi produk, konsentrasi produk, dan yield produk.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Waktu dan temperatur merupakan parameter proses yang dipelajari untuk mengetahui pengaruhnya terhadap distribusi produk, konsentrasi produk, yield, dan konversi gliserol dalam reaksi degradasi gliserol menjadi bahan kimia lain. Pada penelitian ini digunakan tekanan tetap yaitu 250 kgf/cm^2 dan rasio massa gliserol-air adalah 1:10.

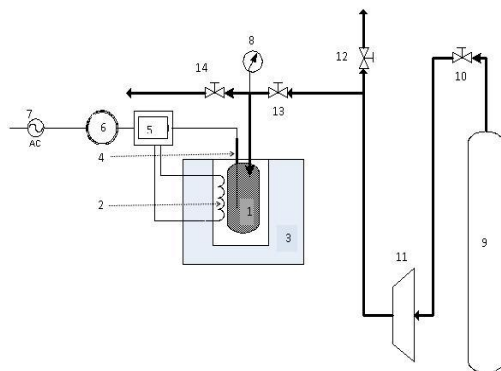
Variabel yang digunakan dalam penelitian adalah :

- a. Waktu reaksi : 10 hingga 60 menit.
- b. Temperatur reaksi : 200 hingga 400°C.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi :

- a. Gliserol 87% (Merck)
- b. Water for Chromatography (Merck)
- c. Gas Nitrogen dengan kemurnian 99%

Rangkaian peralatan yang digunakan ditunjukkan pada gambar di bawah ini.



Keterangan :

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Reaktor | 8. <i>Pressure gauge</i> |
| 2. Band Heater | 9. Tabung nitrogen |
| 3. Isolator | 10. <i>Valve ke booster hydraulic</i> |
| 4. <i>Termocouple</i> | 11. <i>Booster hydraulic</i> |
| 5. <i>Temperature controller</i> | 12. <i>Valve menuju udara</i> |
| 6. Voltage regulator | 13. <i>Valve menuju reaktor</i> |
| 7. Sumber listrik | 14. <i>Safety valve</i> |

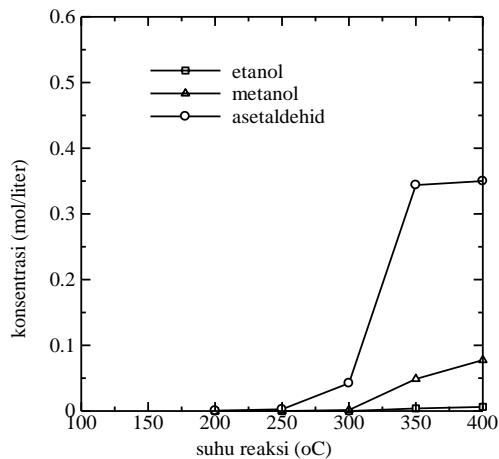
Gambar 1. Rangkaian alat untuk degradasi gliserol

Reaksi degradasi gliserol dijalankan pada reaktor batch yang dilengkapi dengan pengukur temperatur, pengukur tekanan, dan pemanas elektrik. Reaktor batch terbuat dari tubing stainless steel jenis super duplex yang diperoleh dari swagelok. Dimensi reaktor antara lain, diameter luar $\frac{1}{2}$ in, diameter dalam 0,402 in panjang 12 cm dengan volume 10,2 ml. Sebagai temperatur kontroler digunakan kontroler tipe SR 64 yang diperoleh dari Shimaden. Temperatur kontroler ini mengatur temperatur didalam reaktor agar sesuai dengan setting poin.

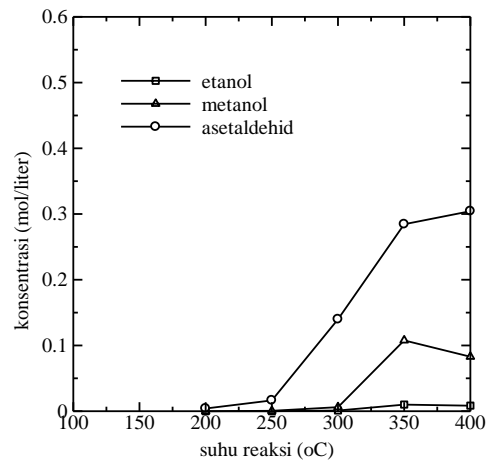
Sebelum mulai reaksi terlebih dahulu dibuat campuran reaktan yang terdiri dari gliserol dan air dengan perbandingan massa 1:10. Untuk menghilangkan gas-gas dalam larutan dilakukan proses degassing dengan cara memanaskan larutan hingga mendidih selama beberapa saat. Selanjutnya, larutan sebanyak 10 ml dimasukkan ke dalam reaktor batch. Setelah peralatan sudah siap dijalankan, gas nitrogen dialirkan dengan menggunakan *booster hydraulic* hingga diperoleh tekanan awal tertentu. Tujuannya adalah agar ketika reaksi dijalankan, reaktor dapat mencapai tekanan reaksi sebesar 250 kgf/cm^2 . Pemanas dijalankan pada temperatur yang sudah diset dan reaksi berlangsung pada waktu tertentu. Setelah reaksi selesai, maka pada reaktor segera dilakukan pendinginan mendadak yang bertujuan untuk menghentikan reaksi. Setelah proses pendinginan selesai, larutan dikeluarkan dari reaktor dan dianalisis. Analisis larutan hasil menggunakan metode GC-FID.

3. Hasil dan Pembahasan

Konsentrasi masing-masing produk yang dihasilkan pada waktu reaksi 30 dan 60 menit dapat dilihat pada Gambar 2 di bawah ini. Produk-produk yang telah teridentifikasi pada penelitian degradasi gliserol menggunakan media air subkritis hingga superkritis adalah etanol, metanol, dan asetaldehid.



(a). reaksi 30 menit



(b). reaksi 60 menit

Gambar 2. Pengaruh suhu reaksi terhadap konsentrasi produk degradasi pada berbagai waktu reaksi

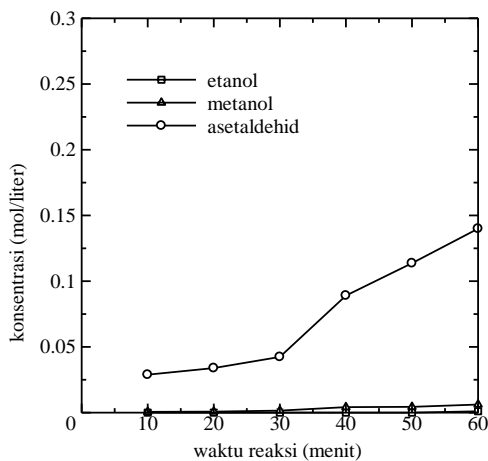
Dari Gambar.2 dapat diketahui bahwa etanol mulai terbentuk ketika temperatur reaksi 300°C dan waktu 60 menit, metanol mulai terbentuk pada temperatur reaksi 300°C dan waktu 30 menit, sedangkan asetaldehid terbentuk sudah sejak awal temperatur reaksi yaitu 200°C . Konsentrasi etanol terbesar yang dapat diperoleh adalah $0,01 \text{ mol/l}$ (350°C , 60 menit), metanol sebesar $0,11 \text{ mol/l}$ (350°C , 60 menit), dan asetaldehid sebesar $0,35 \text{ mol/l}$ (400°C , 30 menit).

Produk asetaldehid sangat mendominasi baik di daerah air subkritis maupun superkritis. Sesuai dengan rute skematik yang telah dilaporkan oleh Buhler dkk (2002) menyatakan bahwa asetaldehid hasil degradasi gliserol dominan terbentuk melalui aktivitas reaksi ionik (daerah air subkritis) dan sedikit sekali melalui aktivitas reaksi radikal bebas (daerah air superkritis). Artinya, produk asetaldehid sangat tergantung pada pembentukan $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ (ionik) jika dibandingkan dengan H^{\bullet} dan OH^{\bullet} (radikal bebas)

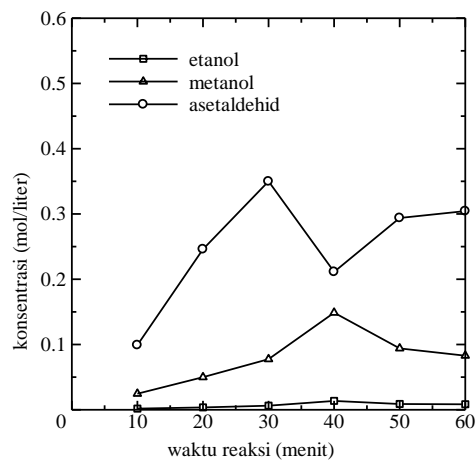
Pada penelitian ini, dengan perbandingan massa air-glisserol yang cukup besar yaitu 10:1, atau 51 mol H_2O : 1 mol gliserol menyebabkan masih tingginya produk-produk ion maupun radikal bebas. Ini dibuktikan dengan masih tingginya konsentrasi asetaldehid yang terbentuk meskipun suhu reaksi telah mencapai 400°C , yaitu sebesar $0,35 \text{ mol/liter}$.

Untuk produk metanol dan etanol cenderung terbentuk ketika menggunakan media air superkritis (reaksi radikal bebas). Tetapi pada temperatur 400°C , metanol cenderung mengalami penurunan konsentrasi. Hal ini disebabkan adanya kemungkinan metanol menjadi produk lain (terdegradasi lanjut).

Untuk mempelajari pengaruh waktu reaksi terhadap reaksi degradasi diterapkan lama reaksi bervariasi yaitu 10, 20, 30, 40, 50, dan 60 menit. Selama waktu reaksi diubah-ubah, proses dijalankan pada suhu tetap. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar.3 di bawah ini.



(a). 300°C



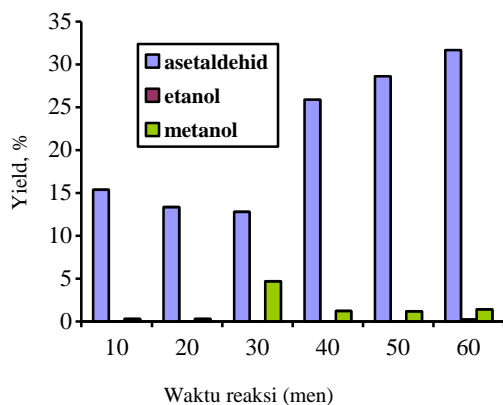
(b). 400°C

Gambar 3. Pengaruh waktu reaksi terhadap konsentrasi produk

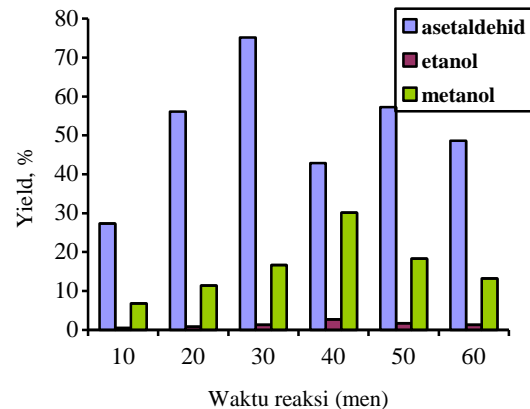
Kecenderungan asetaldehid pada temperatur reaksi 300°C berbeda dengan 400°C. Pada suhu air subkritis (300°C) semakin lamanya waktu reaksi menyebabkan konsentrasi asetaldehid yang terbentuk juga meningkat. Sedangkan pada daerah air superkritis (400°C), produk asetaldehid mulai menurun konsentrasinya pada waktu reaksi 40- 50 menit.

Diperkirakan asetaldehid mengalami degradasi lebih lanjut jika waktu reaksi lebih lama. Metanol juga mengalami degradasi lebih lanjut ketika waktu reaksi mencapai 40 menit, tetapi etanol cenderung meningkat konsentrasinya. Secara keseluruhan, meningkatnya konsentrasi produk degradasi ketika waktu reaksi lebih lama adalah disebabkan karena meningkatnya energi kinetis molekul pereaksi. Hal ini menyebabkan tumbukan antar molekul pereaksi memiliki frekuensi yang cukup tinggi.

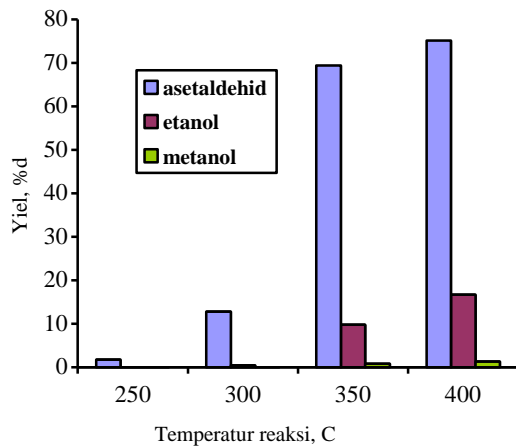
Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield dari masing-masing produk degradasi seperti pada gambar berikut ini.



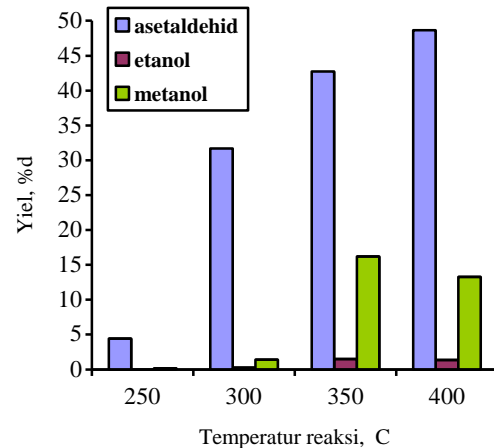
Gambar 4. Yield produk pada Temperatur 300°C



Gambar 5. Yield produk pada Temperatur 400°C



Gambar 6. Yield produk pada waktu reaksi 30 menit



Gambar 7. Yield produk pada waktu reaksi 60 menit

Gambar 4. menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi memiliki beragam kecenderungan terhadap produk-produk degradasi memiliki yield yang tinggi. Asetaldehid, pada temperatur subkritis cenderung meningkat yieldnya jika waktu reaksi lebih lama. Sedangkan metanol cenderung menurun yieldnya. Sedangkan pada Gambar 5 ketika temperatur reaksi pada superkritis air justru akan menurunkan yield asetaldehid dan meningkatkan yield metanol dan etanol. Meskipun demikian, semakin lama waktu reaksi akan menyebabkan proses degradasi lebih lanjut, dimana senyawa tersebut akan mengalami pemutusan ikatan membentuk senyawa lain.

Dari kedua gambar tersebut dapat diketahui bahwa yield tertinggi asetaldehid adalah 75,17% dimana reaksi berlangsung pada suhu 400°C (30 menit). Yield etanol tertinggi dicapai saat reaksi mencapai suhu 400°C (40 menit) yaitu sebesar 2,74%. Produk metanol mempunyai yield tertinggi sebesar 30,17% pada saat reaksi dijalankan

pada suhu 400°C (40 men). Fenomena ini sama dengan besarnya konsentrasi masing-masing produk, dimana reaksi degradasi pada daerah subkritis air hingga dekat titik kritis didominasi oleh asetaldehid. Reaksi degradasi pada daerah superkritis air menyebabkan yield metanol dan etanol meningkat, meskipun masih jauh lebih rendah jika dibandingkan dengan yield asetaldehid.

Gambar 6. menunjukkan bahwa produk etanol dan metanol cukup signifikan pada daerah subkritis air ketika waktu reaksinya 30 menit, sedangkan pada Gambar 7. menunjukkan kedua produk itu mengalami penurunan ketika temperatur reaksi melewati titik kritis air dengan waktu reaksi yang lebih lama. Semakin lama waktu reaksi akan menyebabkan produk-produk alkohol mengalami degradasi lanjutan.

4. Kesimpulan.

Dari penelitian ini dapat diambil kesimpulan sebagai berikut.

1. Degradasi gliserol menggunakan media air subkritis dan superkritis dapat menghasilkan produk kimia yaitu etanol, metanol, dan asetaldehid.
2. Produk asetaldehid mendominasi, baik di daerah subkritis maupun superkritis.
3. Produk etanol dan metanol baru terbentuk ketika temperatur reaksi mendekati titik kritis air.
4. Semakin lama waktu reaksi menyebabkan konsentrasi masing-masing produk meningkat, tetapi pada waktu tertentu akan menurun karena adanya reaksi degradasi lebih lanjut.
5. Semakin tinggi temperatur reaksi di daerah subkritis air menyebabkan konsentrasi produk meningkat seiring dengan waktu reaksi, tetapi ketika temperatur telah melampaui titik kritis air konsentrasi produk cenderung menurun saat waktu reaksi mencapai 40 menit.
6. Konsentrasi etanol terbesar yang dapat diperoleh adalah 0,01 mol/l (350°C, 60 menit), metanol sebesar 0,11 mol/l (350°C, 60 menit), dan asetaldehid sebesar 0,35 mol/l (400°C, 30 menit).
7. Yield tertinggi asetaldehid adalah 75,17% (400°C, 30 menit), yield etanol tertinggi adalah 2,74% (400°C, 40 menit), sedangkan metanol mempunyai yield tertinggi sebesar 30,17% (400°C, 40 men)

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada “ Program Hibah Penelitian Disertasi tahun Anggaran 2010” atas dukungannya sehingga penelitian ini dapat terlaksana dengan baik.

Daftar Pustaka

- Bicker, L.O dan Vogel, H. (2005), “Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water : a new chemical process for acrolein production”, *Green Chemistry*, Vol. 8, Hal. 214-220.
- Broll D., Claudia K., Alexander K., Petra K., Thomas R., Matthias J., Herbert V., Peter Z., (1999), ”Chemistry in Supercritical Water”, *Review. Angew. Chem. Int.*, 38., 2998-3014.
- Guimaraes, D.H., Michel M.B., Raigens P.F., Luis Antonio S.P., Jaime S.B., Nadia M.J., (2007), “Synthesis and Characterization of Polyester derived from Glycerol and Phtalic Acid”, *Material Reserach Journal*, 10, 257-260.
- Krammer, P. dan Vogel, H. (1999), “ Hydrolysis of Ester in Subcritical and Supercritical Water “, *Supercritical Fluids*, Vol.16, hal 189-206.
- Pachauri, N dan He, B. (2006), “ Value-Added utilization of crude glycerol from biodiesel production : A Survey od current Research Activities”, ASABE annual International Meeting, Portland, Oregon.
- Valliyapan.T, N.N Bakhshi, A.K. Dalai, (2007), ”Pyrolysis of glycerol for the production of Hydrogen or syngas”, *Bioresource Technology*, 1-8
- Watanabe, M., Toru I., Yuichi A., Taku M.Aida., Hiroshi I., 2007, “ Acrolein synthesis from glycerol in hot compressed water”, *Bioresource Technology*, 98, 1285-1290.
- Xiu, Z.L., B.H. Song, Z.T. Wang, L.H. Sun, E.M. Feng, and A.P. Zeng, 2004, “ Optimization of dissimilation of glycerol to 1,3-propanediol by Klebsiella Pneumoniae in one- and two-stage anaerobic cultures”, *Biochemical Engineering Journal*, 19(3), pp 189-197.