

PROSES KONVERSI GLISEROL MENJADI ACROLEIN DENGAN KATALIS H-ZEOLIT

Maulia Ulfah dan Riana Sofianti

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Sudharto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024) 7460058

Abstrak

Sumber energi alternatif sangat diperlukan seiring menipisnya cadangan minyak bumi yang berasal dari fosil. Salah satu sumber energi alternatif adalah biodiesel. Kedepan penggunaan biodiesel secara besar-besaran akan menghasilkan produk samping gliserol yang berlimpah juga yang berakibat pada turunnya harga gliserol di pasaran. Untuk menghindari menurunnya harga gliserol maka perlu dilakukan suatu cara untuk mengatasi permasalahan tersebut yaitu dengan mengkonversi gliserol menjadi produk yang bernilai ekonomis atau bahkan produk bahan bakar. Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari proses konversi gliserol menggunakan katalis H-Zeolit yaitu dengan melihat pengaruh dari temperatur operasi dan laju nitrogen yang digunakan. Proses konversi gliserol dilakukan dengan mengontakan uap gliserol pada katalis H-Zeolit dengan didorong oleh gas nitrogen. Produk Liquida yang dihasilkan dianalisa menggunakan GC-MS dan analisa oksidasi dikromat. Produk yang dihasilkan dari proses konversi gliserol adalah acrolein, gliserol yang belum terkonversi serta pentacosane. Semakin besar temperatur operasi yang digunakan maka konversi dan yield yang dihasilkan semakin kecil. Semakin besar laju nitrogen yang digunakan maka semakin besar pula konversi dan yield yang dihasilkan. Konversi dan yield yang besar dihasilkan pada kondisi operasi dengan temperature 350 °C dan Laju nitrogen 35 ml/mnt yaitu sebesar 12,57 % dan 7,66 %.

Kata kunci : gliserol, H-zeolit, acrolein, konversi

Pendahuluan

Sumber energi alternatif sangat diperlukan seiring menipisnya cadangan minyak bumi yang berasal dari fosil. Salah satu sumber energi alternatif adalah biodiesel. Kedepan penggunaan biodiesel secara besar-besaran akan menghasilkan produk samping, gliserol yang berlimpah juga. Karena gliserol juga dapat dihasilkan dari produk lain, seperti pembuatan sabun mandi dan sebagainya, ini berakibat pada harga gliserol dipasaran semakin turun. Untuk menghindari menurunnya harga gliserol maka perlu dilakukan suatu cara untuk mengatasi permasalahan tersebut yaitu dengan mengkonversi gliserol menjadi produk yang bernilai ekonomis atau bahkan produk bahan bakar.

Gliserol dikonversi melalui rangkaian reaksi meliputi dehidrasi, cracking, hydrogen transfer, dan dikatalisasi dengan asam yang terdapat pada zeolit. Produk utama konversi gliserol adalah acrolein dan hasil konversi lainnya berupa olefin rantai pendek, acetaldehyde, hidroksi acetone, dan acetone (melalui reaksi kompleks) (Corma, dkk., 2008). Phatak, dkk mengkonversi gliserol dengan menggunakan katalis HZSM-5 dan HY. Produk cair yang di hasilkan adalah acetaldehid, acrolein, acetol dan formaldehyde (Pathak, dkk., 2009). Keuntungan dari proses katalitik adalah dengan adanya reaksi cracking dimana molekul besar gliserol dapat dipecah menjadi molekul yang lebih kecil. Reaksi cracking dikatalisasi dengan proses permukaan

asam dengan menggunakan ion carbonium. Katalis yang biasa digunakan pada reaksi cracking adalah HZSM-5, HY, silica-alumina, dan γ -alumina (Phatak, dkk.,2009).

Gliserol merupakan produk hasil samping pembuatan biodiesel yang terbentuk dari trigliserida / minyak nabati dengan proses transesterifikasi. Gliserol dapat dikonversi menjadi acrolein. Proses konversi gliserol ini dilakukan dengan menggunakan katalis H-Zeolite . Gliserol produk samping dari biodiesel ini masih banyak mengandung impuritas seperti metanol, asam lemak (sebagai sabun) dan garam yang memiliki nilai ekonomis rendah oleh karena itu ingin dilakukan penelitian proses konversi gliserol menjadi senyawa acrolein dengan menggunakan katalis H-zeolite.

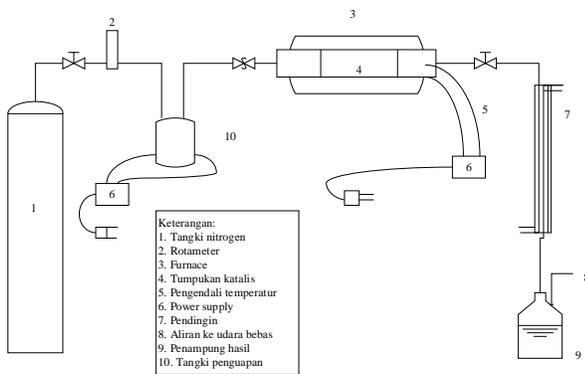
Dari penelitian ini bertujuan untuk mengetahui proses aktifasi H-zeolit yang dapat digunakan pada konversi gliserol, mempelajari pengaruh suhu dan laju nitrogen terhadap konversi gliserol.

Bahan dan Metode Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam dari kab. Gunung Kidul, gliserol, gas nitrogen, HCl 4M, AgNO₃, dan aquadest. Zeolit dihaluskan sehingga berukuran 200 mesh.

Proses penelitian konversi gliserol dilakukan melalui rangkaian proses yang meliputi aktifasi katalis dan konversi gliserol. Aktifasi katalis terdiri dari aktifasi

kimia dan aktivasi fisika. Aktivasi kimia katalis dilakukan dengan menggunakan labu leher tiga yang dilengkapi dengan sebuah pendingin balik dan termometer. Aktivasi fisika katalis (kalsinasi) dilakukan dengan meletakkan zeolit di dalam pipa nuccel dan dipanaskan dengan furnace. Dalam proses ini dialirkan pula gas N₂ untuk mendorong impuritas keluar dari pori-pori katalis. Proses konversi gliserol dilakukan dengan mengalirkan uap gliserol dalam reaktor alir bentuk pipa yang di dalamnya terdapat katalis. Hasil reaksi dialirkan ke dalam pendingin agar terkondensasi. Rangkaian alat yang digunakan untuk konversi gliserol dalam penelitian tersaji dalam gambar di bawah ini.



Gambar 1. Rangkaian alat konversi gliserol

Hasil dan Pembahasan

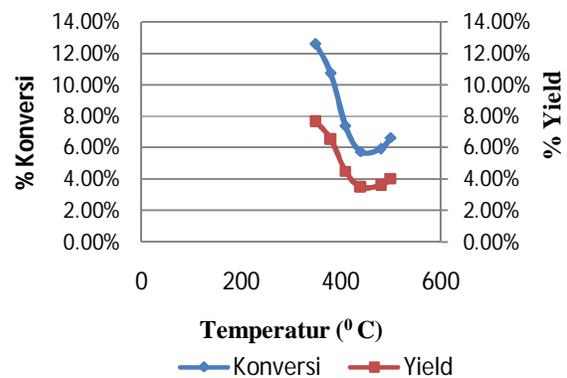
Proses konversi gliserol dengan menggunakan katalis H-Zeolit dengan variabel temperatur dan laju nitrogen berpengaruh terhadap hasil konversi gliserol yang didapat. Hasil cair yang didapat dari percobaan dianalisa kadar gliserol yang masih terkandung dengan menggunakan metode analisa oksidasi dikromat. Hasil dari analisa tersebut digunakan untuk menghitung yield dan konversi.

Pengaruh Temperatur Operasi Terhadap Konversi dan Yield

Temperatur sangat berpengaruh pada proses konversi gliserol menjadi acrolein, dalam hal ini, temperatur digunakan untuk mengubah fase gliserol menjadi uap agar mudah dikontakkan dengan gas N₂ dan katalis H-zeolit. Oleh karena itu variabel temperatur minimal adalah 290°C yang merupakan titik didih gliserol. Phatak dalam penelitiannya menggunakan variabel antara 350-500°C dan produk acroliein didapatkan pada kondisi temperatur 380°C. Berdasarkan penelitian tersebut variabel temperature yang kita gunakan dalam percobaan adalah 350, 380, 410, 440, 470, dan 500°C dalam penelitian ini dibatasi pada temperature 500°C karena untuk mencegah kerusakan pada katalis.

Dari percobaan dihasilkan nilai konversi dan yield semakin menurun yaitu nilai konversi yang tertinggi dihasilkan pada temperature operasi 350 °C sebesar 12,56 % dan 7,66%. Ini menunjukkan bahwa temperatur operasi yang rendah menghasilkan nilai konversi dan yield yang besar ini sesuai dengan hasil percobaan Phatak, dkk, 2009 konversi tertinggi yang dihasilkan pada temperatur 380 °C. Selain itu Corma A, dkk., 2008 dalam penelitiannya proses konversi gliserol menjadi acrolein dapat dihasilkan dengan baik pada kondisi temperatur rendah biasanya pada 290-350°C dan yield acrolein menurun dengan adanya kenaikan temperatur.

Grafik Pengaruh Temperatur Operasi Terhadap Konversi dan Yield



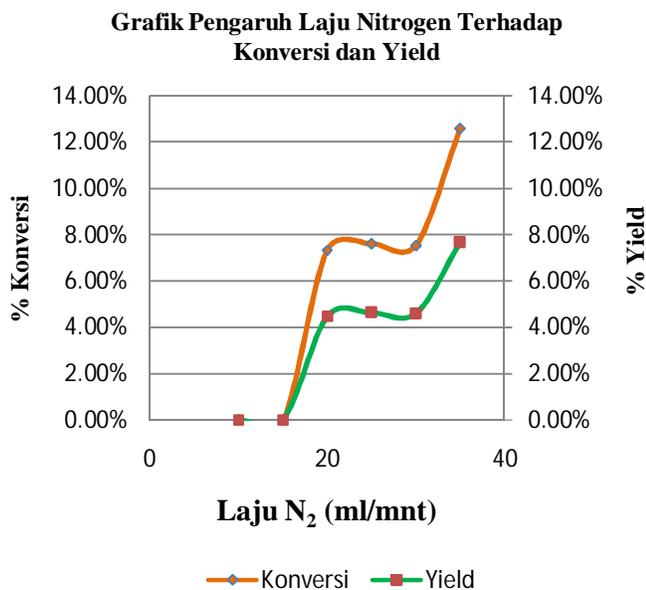
Gambar 2. Grafik pengaruh temperatur operasi terhadap konversi dan yield

Dari grafik (gambar 2) diatas dapat dilihat bahwa semakin tinggi suhu operasi (dari temperatur 350-500°C) maka konversi yang dihasilkan semakin kecil hal ini dikarenakan proses yang digunakan untuk konversi gliserol adalah proses katalitik, pada proses katalitik suhu operasi yang digunakan harus rendah antara 290-350°C sehingga dihasilkan konversi yang tinggi sesuai dengan percobaan Corma A, dkk., 2008. Dari grafik konversi dan yield yang paling besar pada kondisi operasi temperatur 350 °C dengan laju alir nitrogen 35 ml/mnt sebesar 12,57% dan 7,66%.

Pengaruh Laju Nitrogen Terhadap Konversi dan yield

Selain temperatur operasi laju nitrogen juga sangat berpengaruh terhadap proses konversi gliserol. Laju nitrogen berpengaruh dalam mendorong uap gliserol agar dapat di kontakkan dengan katalis H-Zeolit. Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah 10 ml/mnt, 15 ml/mnt, 20 ml/mnt, 25 ml/mnt, 30 ml/mnt, 35 ml/mnt penentuan variable ini mengacu pada penelitian terdahulu yaitu Kapil Phatak, dkk yang dalam penelitiannya menggunakan kisaran laju 20-50 ml/menit.

Pada intinya penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan hasil cairnya berupa acrolein, tetapi pada kenyataannya hanya didapatkan sedikit hasil cair dibandingkan hasil gasnya. Hasil gas umumnya terdiri dari CO, CO₂, CH₄, dan hidrokarbon. Produk gas yang dihasilkan cukup banyak sehingga menyebabkan konversi dan yield acrolein (produk cair) menjadi kecil. Bahkan untuk beberapa variabel seperti pada laju nitrogen 10 ml/menit dan 15 ml/menit produk cair tidak bisa diperoleh, hal ini dikarenakan laju terlalu kecil sehingga tidak bisa mendorong uap gliserol yang akan kontak dengan katalis H-zeolit.



Gambar 3. Grafik pengaruh laju nitrogen terhadap konversi dan yield

Dari Gambar 3 terlihat bahwa semakin besar laju nitrogen maka akan semakin besar konversi yang dihasilkan. Begitu juga untuk yield semakin besar laju nitrogen semakin besar pula yield yang didapat. Ini dikarenakan semakin besar laju nitrogen maka akan semakin banyak uap gliserol yang dikontakan dengan katalis H-Zeolite.

Dari Gambar 3 pada kondisi laju nitrogen 10 ml/mnt dan 15 ml/mnt konversi yang dihasilkan paling rendah yaitu 0% pada kondisi ini tidak ada produk cair yang dihasilkan dikarenakan penggunaan laju nitrogen yang sangat kecil sehingga tidak dapat mendorong uap gliserol untuk dikontakan dengan katalis H-Zeolit. Pada laju nitrogen 20 ml/ menit konversi yang dihasilkan sebesar 7,34 % dan pada kondisi ini mulai didapat produk cair sebesar 86,32 gr, hal ini sesuai dengan penelitian Phatak, dkk., 2009, bahwa produk cair terbentuk dengan kondisi operasi laju nitrogen minimal

20 ml/mnt dan semakin besar laju nitrogen yang digunakan semakin besar konversi dan yield yang dihasilkan. Dari grafik di atas konversi dan yield yang besar dihasilkan pada laju 35 ml/mnt sebesar 12,57% dan 7,66%. Sedangkan konversi dan yield yang paling kecil dihasilkan pada laju 10 ml/mnt sebesar 0%.

Aktifasi Katalis Zeolit

Zeolit yang akan digunakan dalam proses konversi gliserol menjadi acrolein berasal dari Kabupaten Gunung Kidul. Zeolit sebelumnya diaktivasi terlebih dahulu secara kimia dan fisika. Aktivasi kimia dilakukan dengan larutan asam dalam hal ini HCl 4M, aktivasi kimia ini bertujuan untuk membersihkan permukaan pori dan membuang senyawa pengotor seperti CaO dan MgO. Sedangkan aktivasi fisika dilakukan dengan pemanasan dan kalsinasi ini bertujuan untuk menguapkan air yang tertangkap dalam pori-pori kristal zeolit selain itu untuk menghilangkan garam-garam dan senyawa oksida sehingga luas permukaan pori-pori bertambah.

Tabel 1. Komposisi Zeolit Alam Kab. Gunung Kidul

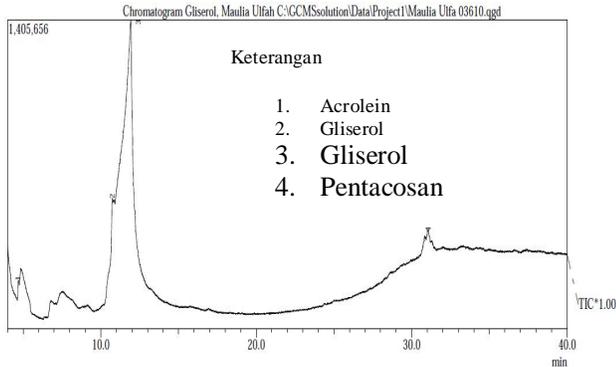
| Parameter | % Kandungan |
|--------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 74,07 |
| Al ₂ O ₃ | 0,21 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,00 |
| CaO | 2,59 |
| MgO | 12,05 |
| Na ₂ O | 0,37 |
| K ₂ O | 0,55 |

Tabel 2. Karakteristik H-Zeolit

| Parameter | H-Zeolit |
|--|-----------|
| Luas permukaan spesifik (m ² /gram) | 111, 2359 |
| Total Volume pori (cm ³ /gram) | 64, 745 |

Analisa Kualitatif Senyawa Hasil Koversi Gliserol

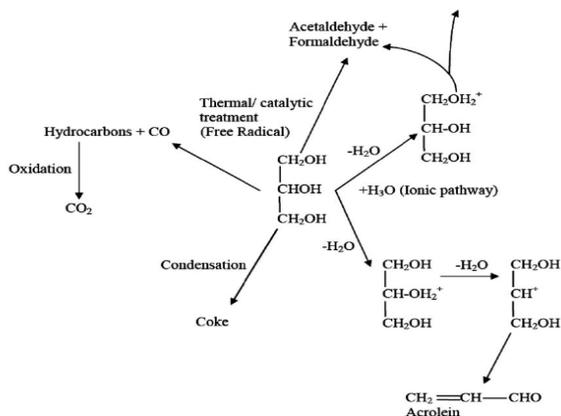
Analisa kualitatif ini digunakan untuk smengetahui senyawa yang terbentuk, produk liquida dari proses konversi gliserol dianalisa dengan menggunakan GC-MS. Hasil analisa GC-MS berupa khromatogram dapat dilihat pada gambar 4. analisa ini digunakan untuk mengetahui komponen-komponen apa saja yang terbentuk dari produk yang dihasilkan.



Gambar 4. Hasil Analisa GC-MS
Tabel 3. Data Produk Analisa GC-MS

| NO | Nama Komponen | Retention Time (menit) |
|----|---------------|------------------------|
| 1 | Acrolein | 4,692 |
| 2 | Gliserol | 10,750 |
| 3 | Gliserol | 11,928 |
| 4 | Pentacosan | 31,060 |

Dari gambar 4. dan tabel 3. dapat dilihat konversi gliserol menghasilkan beberapa komponen, dari percobaan kami produk yang dihasilkan berupa acrolein, gliserol yang belum terkonversi dan pentacosan. Dari komponen-komponen yang dihasilkan tersebut komponen yang paling bermanfaat dan bernilai ekonomi tinggi adalah acrolein. Komponen – komponen yang dihasilkan ini sesuai dengan penelitian terdahulu yaitu konversi gliserol dengan menggunakan proses cracking katalitik menghasilkan acrolein dan beberapa produk lain. Pathak, dkk., 2009 dalam penelitiannya menghasilkan acetaldehid, acroliein, acetol dan formaldehyde dengan menggunakan proses cracking katalitik. Pathak, dkk., 2009 reaksi cracking dapat memecah molekul besar menjadi molekul-molekul yang lebih kecil. Dari gambar 4. dan tabel 3. juga diketahui produk yang tidak teridentifikasi secara keseluruhan karena proses katalitik dapat memungkinkan membentuk beberapa produk, seperti pada gambar 5.



Gambar 5. Kemungkinan-Kemungkinan Terbentuknya Produk (Pathak, dkk., 2009)

Gambar 5. menunjukkan adanya beberapa reaksi untuk konversi katalitik dari gliserol. Produk cair (seperti acetaldehyde, acrolein, formaldehyde, dan acetol) banyak dihasilkan melalui proses dengan temperature rendah (Pathak, dkk,2009). Dari gambar 5. juga menunjukkan proses konversi menggunakan katalitik tidak hanya menghasilkan produk cair tetapi menghasilkan pula produk dalam fasa gas seperti CO, CO₂, CH₄, dan hidrokarbon.

Kesimpulan

Dari penelitian diperoleh bahwa pada proses konversi gliserol temperatur sangat berpengaruh, untuk konversi yang menggunakan proses katalitik, temperatur yang digunakan harus rendah agar konversi yang dihasilkan besar. Pada percobaan yang dilakukan konversi dan yield yang paling besar dihasilkan pada temperature 350°C. Selain temperature laju nitrogen juga sangat berpengaruh dalam proses konversi gliserol dimana semakin besar laju nitrogen maka semakin besar pula uap gliserol yang terkonversi yang berakibat pada semakin tinggi konversi dan yield yang dihasilkan. Pada percobaan yang dilakukan konversi dan yield yang paling besar dihasilkan pada laju 35 ml/mnt. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum (kondisi relatif baik) diperoleh pada temperature 350°C dan laju alir 35 ml/menit dengan perolehan konversi sebesar 12,57% dan yield sebesar 7,66%.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih pada Dr. Ir. Abdullah, M.S. selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro, Ir. Hantoro, M.T. dan Widayat, ST, MT selaku dosen pembimbing penelitian, dan semua pihak yang telah membantu penyelesaian laporan penelitian.

Daftar Pustaka

- A.Neher, T. Haas, US Patent 5 387 720 (1993),to Degussa Aktiengesellschaft.
Anggoro,D.D., dan Istadi, 2008. *Buku Ajar Teknologi Katalis*. Fakultas Teknik Universitas Diponegoro, Semarang.
Atia, H., Armbruster, U., Martin, A., 2008. *Dehydration of Glycerol in Gas Phase Using Heteropolyacid Catalysts as Active Compounds*. Elsevier Journal of Catalysis 258 (2008) 71-82.
Corma, A., Huber,G.W., Sauvanaud,L., O'Connor,P., 2008. *Biomass to Chemicals: Catalytic Conversion of Glycerol/Water Mixtures into Acrolein, Reaction Network*. Elsevier Journal of Catalysis 257, 163-171.
Destianna,M., Zandy,A., Nazef, Puspasari,S., 2007. *Intensifikasi Proses Produksi Biodiesel*. ITB, Bandung.

- Dou, Binlin, Dupont, V., Williams, P.T., Chen, H., Ding, Y., 2009. *Thermogravimetric Kinetics of Crude Glycerol*. Elsevier Bioresource Technology 100, 2613-2620.
- IARC. 1985. International Agency for Research on Cancer. *IARC monograph on the evaluate of the carcinogenic risk of chemicals to humans: allyl compounds, aldehydes, epoxides and peroxides*. Vol 36. Lyon: IARC, pp. 133-161.
- Karinen, R.S., dan Krause, A.O.I., 2006. *New Biocomponent from Glycerol*. Elsevier Applied Catalysis A: General 306, 128-133.
- McKetta, J., 1981. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. Chapter 13: Cracking, Catalytic to Crystallization, Marcel Dekker Inc., New York, 546.
- Pagliaro, Mario, Rossi, Michele, 2008. *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*. RSC Green Chemistry Book Series.
- Pathak, K.K., Reddy, M.N.N., Dalai, B.A.K., 2010. *Catalytic Conversion of Glycerol to Value Added Liquid Products*. Elsevier Applied Catalysis A: General 372, 224-238.
- Rahmat, N., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R., 2009. *Recent Progress on Innovative and Potential Technologies for Glycerol Transformation into Fuel Additives : A Critical Review*. Elsevier Renewable and Sustainable Energy Reviews, Article in Press.
- Richardson, J.T., 1989. *Principles of Catalyst Development*. New York, Plenum Press.
- Sutarti, Mursi, dan Rachmawati, Minta, 1994. *Zeolit Tinjauan Literatur*. Pusat Dokumentasi dan Informasi Ilmiah LIPI.
- Valter, L.C.G., Bianca, P.P., Jaoa, C.S., Claudio, J.A.M., 2008. *Acetylation of Glycerol Catalyzed by Different Solid Acids*. Elsevier Catalysis Today 133-135, 673-677.
- www.wikipedia.com, Akrolein (24 mei 2011 jam 07.30)