

Kinetika Reaksi Esterifikasi Gliserol Monoacetin dari Gliserol Hasil Samping Industri Biodiesel dan Asam Asetat dengan Katalisator Lewatit Monoplus s-100

Anita Arsyad¹, Hary Sulisty¹, dan Sarto¹

¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada
JI Grafika No. 2 Kampus UGM, Yogyakarta, 55283

*Email korespondensi: hary@ugm.ac.id

ABSTRACT

Biodiesel is one of the potential candidates for alternative energy to replace fossil fuel. Glycerol is the side product in biodiesel production. To increase the economic value of glycerol, it can be processed through esterification to produce glycerol monoacetine. Monoacetine is very useful for non-food application such as printing ink, plasticizer, and intermediate material for biodegradable polyester.

This research was conducted in batch reactor with variations of reaction temperatures (323 K–343 K), catalyst concentrations (3%, 5%, and 7% w/w of glycerol), and reactant ratios in terms of glycerol and acetate volume ratios (3:1, 5:1, and 7:1). Samples were withdrawn every 15 minutes up to 60 minutes of reaction time and the free fatty acid concentration was measured. Besides, the initial acid concentration and free glycerol in the raw material were also measured.

The highest conversion was obtain as much as 63,86% at 343K, 7:1 reactant volume ratio (glycerol: acetic acid), and catalyst concentration of 3% of glycerol weight. The reaction kinetics of glycerol mono acetin production was modeled. Two kinetics models were used, which were pseudo-homogeneous catalytic model and heterogeneous catalytic model. Based on experimental data fitting on the models, it turned out that pseudo-homogeneous model was better representing the esterification of glycerol with Lewatit Monoplus s-100 catalyst.

Keywords: esterification, acetic acid, glycerol, Lewatit Monoplus s-100, monoacetin

ABSTRAK

Biodiesel merupakan salah satu energi alternatif yang diharapkan dapat menggantikan bahan bakar diesel. Gliserol merupakan produk samping dari produksi biodiesel. Untuk meningkatkan nilai ekonominya, gliserol dapat diesterifikasi untuk membentuk gliserol monoacetin. Kegunaan monoacetin sangat banyak untuk keperluan non-makanan seperti pelarut dalam tinta cetak, plasticizer dan bahan baku poliester yang *biodegradable*.

Penelitian ini dilakukan dalam sistem *batch* dengan variasi suhu reaksi 323 K–343 K, konsentrasi katalis 3%, 5% dan 7% dari massa gliserol, serta perbandingan volum pereaksi (gliserol:asam asetat) 3:1, 5:1 dan 7:1. Pengambilan sampel dilakukan setiap 15 menit sampai waktu 60 menit untuk dianalisis kadar asam bebasnya.

Dalam penelitian ini kinetika reaksi gliserol monoacetin didekati dengan model matematis yang disusun dari persamaan neraca massa. Hasil percobaan menunjukkan konversi tertinggi diperoleh

sebesar 63,86% pada suhu 343 K, perbandingan volum gliserol: asam asetat sebesar 7:1 dan konsentrasi katalis 3% dari massa gliserol yang digunakan. Pada penelitian ini, diuji 2 model kinetika reaksi yaitu model katalitik pseudo-homogen dan model katalitik heterogen. Berdasarkan kesesuaian dengan data eksperimen, model pseudo-homogen lebih sesuai untuk esterifikasi gliserol dengan katalisator Lewatit Monoplus s-100.

Kata kunci: esterifikasi, asam asetat, gliserol, Lewatit monoplus s-100, monoasetin

1. Pendahuluan

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang paling potensial untuk menggantikan bahan bakar diesel berbasis minyak bumi. Meningkatnya proses pembuatan biodiesel diikuti dengan meningkatnya jumlah produk sampingnya berupa gliserol. Untuk meningkatkan nilai ekonomis gliserol hasil samping industri biodiesel, gliserol dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk pembuatan bahan kimia lainnya, antara lain gliserol monoasetat (sering disebut sebagai monoasetin).

Monoasetin dapat diproduksi dari reaksi esterifikasi antara gliserol dan asam asetat dengan menggunakan katalisator. Salah satu proses produksi monoasetin yang menarik untuk dikembangkan pada skala industri adalah proses yang menggunakan resin sebagai katalis heterogen (Fukumura, 2009). Pembuatan monoasetin belum banyak dilakukan, namun sudah ada beberapa hasil penelitian yang dipublikasikan. Gelosa dkk (2003) telah melakukan penelitian esterifikasi gliserol dan asam asetat memakai katalisator berupa resin Amberlyst-15 dalam reaktor kromatografi. Katalisator lain yang sudah dipelajari antara lain Amberlyst (Altiokka dkk, 2003), asam sulfat (Anindito 2008), dan Indion 25Na (Nuryoto dkk, 2010). Dari aspek perancangan reaktor, Fukumura (2009) telah melakukan penelitian sintesis katalitik gliserol monoasetat menggunakan reaktor kolom dengan katalis penukar kation.

Data yang diperoleh dalam penelitian ini berupa konversi asam di setiap waktu. Kemudian data digunakan untuk menguji dua model matematis yang diusulkan, yaitu model kinetika reaksi pseudo-homogen dan model kinetika

reaksi heterogen. Berikut ini diuraikan penjabaran masing-masing model.

1.1 Model kinetika katalitik pseudo-homogen

Model ini menganggap bahwa reaksi terjadi di fase cair, walaupun katalisator yang digunakan adalah padatan. Alasan yang mendasari asumsi ini adalah karena mekanisme katalisis adalah pertukaran kation, sehingga reaksi tetap terjadi di fase cair di mana ion-ion tersebut berada. Pengurangan konsentrasi asam asetat di dalam reaktor disajikan pada Persamaan 1, yang penyelesaiannya pada kondisi awal $C_B=C_{B0}$ pada $t=0$ disajikan pada Persamaan 2.

$$(-r_B) = -\frac{dC_B}{dt} \quad (1)$$

$$\ln \frac{C_B}{C_{B0}} = -k_1 t \quad (2)$$

1.2 Model kinetika katalitik heterogen

Pada model heterogen, reaksi dianggap terjadi pada permukaan katalisator. Oleh karena itu, ada neraca massa disusun untuk kedua fase yang terlibat, yaitu fase cair dan fase padat. Dengan keterlibatan dua fase ini, dalam neraca massa juga disertakan komponen transfer massa selain reaksi kimianya. Neraca massa pada fase cair disajikan pada Persamaan 3 dan disederhanakan menjadi Persamaan 4, sementara untuk fase padat (katalisator) disajikan pada Persamaan 5 yang disederhanakan menjadi Persamaan 6. Penjabaran neraca massa untuk kedua fase tersebut adalah sebagai berikut:

a. Neraca massa asam asetat (B) pada fase cair

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_B a_c m (C_B - C_{Bs}) \quad (3)$$

Jika persamaan dinyatakan dalam konversi, maka Persamaan 3 menjadi Persamaan 4.

$$\frac{dX_B}{dt} = k_B a_c m \left(1 - X_B - \frac{C_{Bs}}{C_{B0}} \right) \quad (4)$$

b. Neraca massa asam asetat (B) pada katalisator

$$\frac{dC_{Bs}}{dt} = k_B a_c m (C_B - C_{Bs}) - k_r \cdot m \cdot C_{As} \cdot C_{Bs} \quad (5)$$

Karena konsentrasi gliserol di permukaan katalisator sama dengan di badan fluida maka dapat dianggap bahwa nilai $k_r \cdot m \cdot C_{As}$ konstan sebesar k' sehingga Persamaan 5 dapat disederhanakan menjadi Persamaan 6.

$$\frac{dC_{Bs}}{dt} = k_B a_c m (C_B - C_{Bs}) - k' \cdot C_{Bs} \quad (6)$$

Dengan membuat plot data konstanta kecepatan reaksi k_r dengan suhu reaksi yang berbeda, maka nilai faktor frekuensi tumbukan (A_r) dan nilai energi aktivasi (E_A) dapat dihitung menggunakan Persamaan Arrhenius.

2. Bahan dan Metodologi Penelitian

2.1. Bahan Penelitian

Penelitian ini menggunakan gliserol ($C_3H_5(OH)_3$) teknis berkadar 96% dengan rapat massa $1,24 \text{ g/cm}^3$. Asam asetat (CH_3COOH) berupa asam asetat p.a. (Merck) yang memiliki kadar 99,8 % dengan rapat massa $1,05 \text{ g/cm}^3$. Katalisator Lewatit Monoplus s-100 yang digunakan memiliki diameter rerata sebesar $0,0058 \text{ cm}$ dengan kapasitas penukar kation sebesar $1,8636 \text{ meq/g}$.

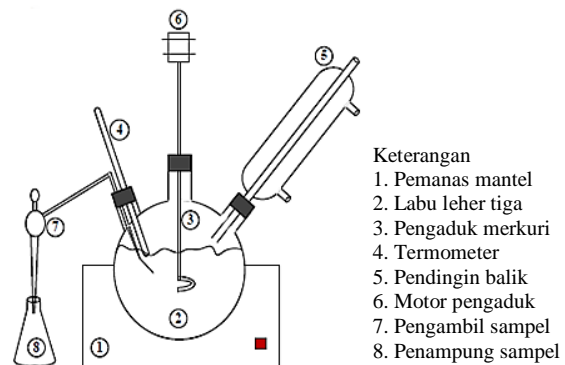
2.2. Peralatan Penelitian

Rangkaian alat yang digunakan dalam penelitian ditunjukkan pada Gambar 1, terdiri dari pemanas mantel, labu leher tiga, pengaduk, termometer, pendingin balik, motor pengaduk, dan pengambil sampel.

2.3. Metode Penelitian

Gliserol dengan volume tertentu dimasukkan ke dalam reaktor, kemudian dipanaskan sampai mendekati suhu yang diinginkan. Selanjutnya asam asetat dengan volume tertentu dipanaskan sampai suhu tertentu dalam gelas piala, dan asam asetat dimasukkan ke dalam reaktor, lalu dipanaskan agar suhu tetap terjaga sambil

pengaduk dijalankan. Sampel larutan diambil untuk dianalisis konsentrasi asam awal (A_0). Selanjutnya katalisator dimasukkan dan waktu dicatat sebagai waktu awal reaksi. Setiap selang waktu 15 menit sampel diambil untuk dianalisis asam bebasnya (A_b). Reaksi dihentikan setelah waktu reaksi 60 menit. Penelitian dilakukan pada kisaran suhu $50-70^\circ\text{C}$, variasi perbandingan pereaksi 3:1, 5:1 dan 7:1 (gliserol: asam asetat), variasi konsentrasi katalisator 3%, 5% dan 7% berat gliserol, kecepatan pengadukan konstan 600 rpm, dan diameter katalisator rerata juga konstan $0,0058 \text{ cm}$.



Gambar 1. Rangkaian Alat

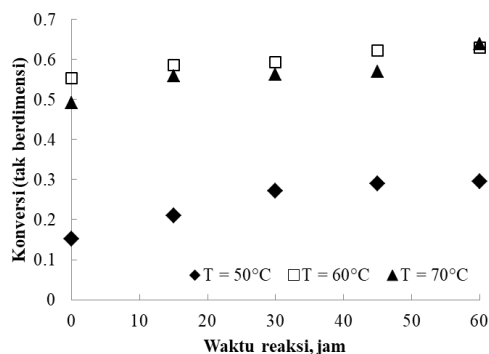
2.4. Analisis Hasil

Analisis awal (A_0) dilakukan dengan cara volumetri menggunakan asam klorida. Asam bebas (A_b) dianalisis menggunakan NaOH, dan gliserol awal dianalisis dengan metode FBI-A02-03. Perhitungan konversi pereaksi berdasarkan asam asetat (asam bebas) adalah hasil pengurangan antara asam awal dikurangi asam bebas dibagi dengan asam awal.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh Suhu Reaksi

Dari hasil penelitian pada variasi suhu 50°C , 60°C dan 70°C , dengan perbandingan pereaksi 7:1 dan konsentrasi katalisator 3%, dihasilkan konversi pada berbagai waktu sebagaimana disajikan pada Gambar 2. Pada Gambar 2 terlihat bahwa semakin tinggi suhu maka konversi yang diperoleh semakin meningkat. Konversi tertinggi tercapai pada suhu 70°C yaitu sebesar 63,86%.



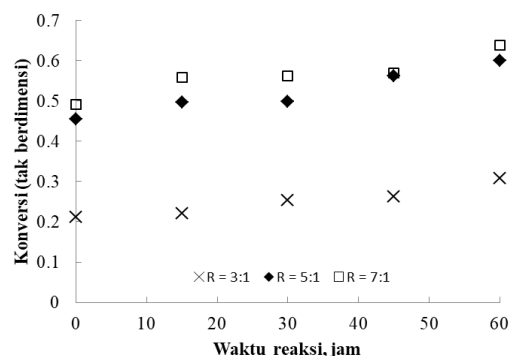
Gambar 2. Hubungan antara konversi asam dengan waktu pada berbagai suhu (pada konsentrasi katalisator 3% dan rasio reaktan 7:1)

Gambar 1 menunjukkan bahwa laju esterifikasi dipengaruhi oleh suhu reaksi. Kecenderungan yang teramati adalah meningkatnya laju reaksi sebanding dengan meningkatnya suhu reaksi. Hal ini terjadi karena dengan dinaikkan suhu reaksi maka energi yang dimiliki oleh molekul-molekul pereaksi bertambah besar. Oleh karena itu, frekuensi tumbukan antar molekul bertambah dan laju reaksi meningkat.

3.2. Pengaruh Perbandingan Pereaksi

Jika salah satu pereaksi dibuat berlebihan di atas kebutuhan stoikiometri, kesetimbangan reaksi akan bergeser ke kanan sehingga konversi kesetimbangan bisa lebih besar. Selain itu, dan kemungkinan kontak antar pereaksi semakin besar sehingga kecepatan reaksi pun bisa meningkat. Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa semakin tinggi rasio gliserol/asam asetat, maka semakin tinggi konversi asam yang dicapai. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa konversi tertinggi diperoleh pada perbandingan pereaksi 7:1 (suhu 70°C, konsentrasi katalisator 3%) yaitu sebesar 63,86%. Hal ini menunjukkan bahwa dengan naiknya perbandingan pereaksi semakin besar maka baik konversi kesetimbangan maupun kecepatan reaksi akan terpengaruh secara positif. Efek perbandingan pereaksi sangat terlihat pada saat awal reaksi, yaitu kisaran waktu $t=0-15$ menit, seperti yang terlihat pada Gambar 3, di mana konversi yang dihasilkan cukup besar dengan jeda waktu yang sangat pendek yaitu 15 menit. Hal ini sama dengan apa yang dilakukan oleh Nuryoto (2010) dan Masduki (2013) dimana

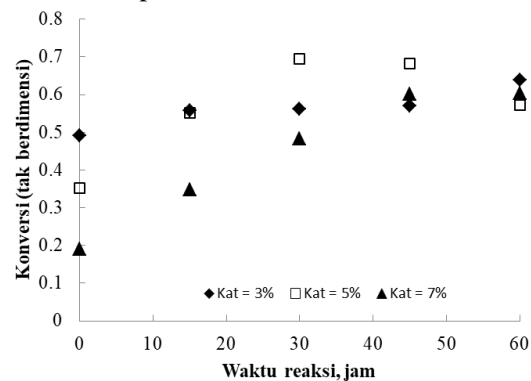
pada saat awal reaksi, reaksi sangat cepat dan kemudian reaksi akan menjadi lambat bahkan laju reaksi cenderung sama. Menurut Gelosa dkk. (2003), hal ini terjadi karena pengaruh air yang merupakan produk samping. Dengan adanya air maka reaksi akan cenderung menggeser ke kiri dan air memiliki daya tarik yang sangat kuat di antara komponen yang ada dalam sistem sehingga akan sangat mempengaruhi laju difusi dan laju reaksi yang terjadi.



Gambar 3. Hubungan antara konversi asam dengan waktu pada berbagai rasio reaktan (suhu 70°C, konsentrasi katalisator 3%)

3.3. Pengaruh persen berat katalis

Pada Gambar 4 terlihat bahwa konversi asam semakin meningkat dengan naiknya konsentrasi katalis. Di Gambar 4 terlihat bahwa kenaikan yang signifikan terjadi pada kenaikan konsentrasi katalisator 3%. Walaupun hasil yang dihasilkan mengalami fluktuasi namun secara umum dapat dikatakan bahwa tidak ada perbedaan yang signifikan antara konsentrasi katalisator 3% dan 5%. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa konsentrasi katalisator 3% merupakan konsentrasi optimum.



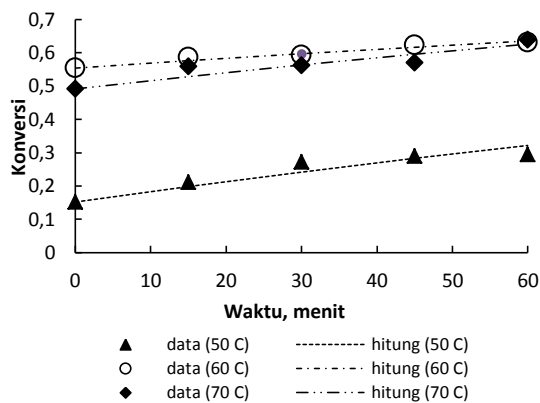
Gambar 4. Hubungan antara konversi asam dengan waktu pada berbagai persen berat katalis (suhu 70°C dan rasio 7:1)

3.4. Model kinetika reaksi

Data hubungan antara konversi sebagai fungsi waktu pada berbagai suhu digunakan sebagai data untuk menentukan nilai tiap parameter pada model kinetika reaksi yang diusulkan. Nilai tiap parameter ditentukan sedemikian rupa sehingga data hasil perhitungan mendekati data hasil percobaan dan memberikan *sum of square of errors* (SSE) minimum.

3.4.1 Pengaruh suhu reaksi

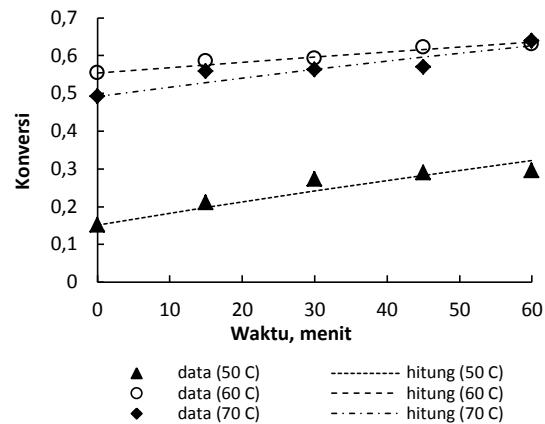
Pengaruh suhu reaksi digunakan untuk menentukan nilai konstanta kinetika reaksi. Konversi sebagai fungsi waktu pada Model 1 dihitung dengan menggunakan Persamaan 2 dan konversi sebagai fungsi waktu pada Model 2 dihitung dengan menggunakan Persamaan 6. Konversi asam data percobaan dan konversi asam hasil hitungan dapat dilihat pada Gambar 5 dan Gambar 6. Pada Gambar 5 dan Gambar 6 dapat dilihat bahwa selisih antara konversi asam dari data percobaan dengan konversi asam hitungan cukup kecil dan memberikan hasil dalam bentuk grafik yang berhimpit dan menunjukkan nilai SSE untuk setiap variasi suhu reaksi cukup kecil. Hasil tersebut menunjukkan bahwa model kinetika reaksi yang diusulkan dapat mendekati data percobaan dengan cukup baik.



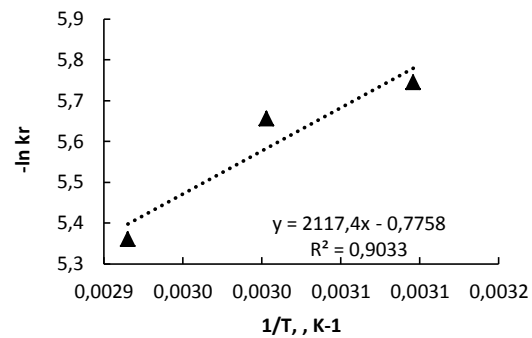
Gambar 5. Hubungan antara konversi asam dengan waktu pada berbagai suhu reaksi menurut model 1

Perhitungan nilai faktor frekuensi tumbukan dan energi aktivasi dengan menggunakan persamaan Arrhenius pada model pseudo-homogen menghasilkan nilai energi aktivasi sebesar 17,5218 kJ/mol dan nilai frekuensi tumbukan sebesar $0,2533 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ sedangkan

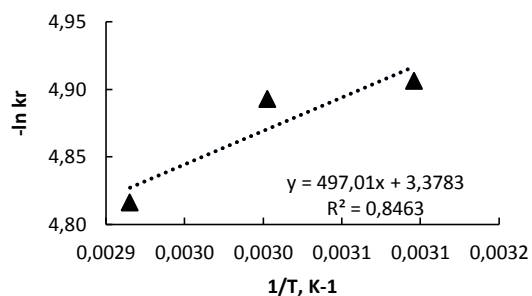
pada model heterogen katalitik diperoleh nilai energi aktivasi sebesar 4,132 kJ/mol dan nilai frekuensi tumbukan sebesar $3,6288 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.



Gambar 6. Hubungan antara konversi asam dengan waktu pada berbagai suhu reaksi menurut model 2



Gambar 7. Hubungan konstanta laju reaksi dengan suhu model 1



Gambar 7. Hubungan konstanta laju reaksi dengan suhu model 2

Untuk mengevaluasi langkah yang lebih menentukan antara perpindahan massa dan kecepatan reaksi pada Model 2, maka besarnya nilai koefisien perpindahan massa (k_b) dan nilai (k_r) harus diketahui. Nilai k_b dihitung dengan persamaan (6), dengan demikian nilai k_r pada berbagai suhu dapat ditentukan. Hasil perhitungan nilai k_b dan k_r tersaji pada Tabel 1. Dari Tabel 1 terlihat bahwa nilai k_0 hampir sama dengan k_r . Ini menunjukkan bahwa laju reaksi

merupakan langkah yang menentukan/mengontrol. Hal ini sesuai dengan penelitian-penelitian sebelumnya dengan katalisator resin penukar ion seperti Pireira dkk. (2008) yang mengevaluasi kinetika dan kesetimbangan termodinamika pada esterifikasi asam laktat dengan etanol memakai Amberlyst-15 dan esterifikasi asam sitrat dengan etanol memakai katalisator resin penukar ion, kinetika reaksi ditentukan oleh reaksi kimia (Kolah, dkk, 2007).

Tabel 1. Hasil Perhitungan nilai k_r dan k_b pada berbagai suhu

Suhu (K)	konst overall (k_o) (1/detik)	Konstanta Kecepatan Reaksi (k_r) (1/detik)	Koefisien perpindahan massa (k_b) (1/detik)
323	0,0034	135,1351	159,6424
333	0,0041	153,8462	88,9515
343	0,0055	123,4568	57,5729

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan maka dapat disimpulkan bahwa :

1. Konversi tertinggi senilai 63,86% diperoleh pada waktu 60 menit dengan perbandingan reaktan 7:1, konsentrasi katalis 3% dan suhu 70°C.
2. Kinetika reaksi yang dipelajari dapat didekati dengan persamaan kecepatan order 1 semu menggunakan pendekatan pseudo-homogen dan diperoleh nilai-nilai konstanta dalam persamaan Arrhenius, yaitu faktor frekuensi tumbukan sebesar 0,2533 s⁻¹ gr⁻¹ dan energi aktivasi sebesar 17,5218 kJ/mol.
3. Kinetika reaksi yang dipelajari dapat juga bisa didekati dengan persamaan kecepatan reaksi heterogen katalitik dan diperoleh nilai konstanta dalam persamaan Arrhenius, yaitu faktor frekuensi tumbukan sebesar 3,6288 s⁻¹ gr⁻¹ dan energi aktivasi sebesar 4,1320 kJ/mol. Tetapi dengan kecenderungan bahwa reaksi kimia yang mengontrol sehingga tahanan transfer massa dapat diabaikan, maka direkomendasikan untuk menggunakan Model 1.

Daftar Lambang

- (-r_B) : kecepatan reaksi asam asetat (gmol/L/detik)
- C_B : konsentrasi asam asetat setiap saat (gmol/L)
- C_{B0} : konsentrasi asam asetat mula-mula (gmol/L)
- C_{AS} : konsentrasi jenuh gliserol di fasa cair (gmol/L)
- C_{BS} : konsentrasi jenuh asam asetat di fasa cair (gmol/L)
- k₁ : konstanta kecepatan reaksi order 1 pada Model 1 (1/detik)
- t : waktu reaksi (detik)
- k_B : konstanta kecepatan transfer massa pada Model 2 (1/luas permukaan transfer)
- a_c : luas permukaan katalisator per satuan berat katalisator (m²/g katalis)
- m : massa katalisator (gram)
- X_B : konversi asam asetat (tidak bersatuan)
- k_r : konstanta kecepatan reaksi pada Model 2 (L/(detik.gmol))

Daftar Pustaka

- Altiokka, M.R. and Citak, A., (2003) "Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst", *Applied Catalyst A: General* 239, 141-148.
- Gelosa, D., Ramaioli, M., Valente, G., and Morbidelli, M., 2003, "Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6536-6544.
- Nuryoto, S. H., Suprihastuti, S.R., dan Sutijan, 2010, "Esterifikasi Gliserol dan Asam asetat Dengan Katalisator Indion 225 Na", Seminar Nasional Perkembangan Riset dan Teknologi di Bidang Industri ke-16, PSIT UGM Yogyakarta.
- Pereira, C. S. M., Pinho, S. P., Silva, V. M. T. M., and Rodrigues, A.E., 2008, "Thermodynamics Equilibrium and Reaction Kinetics for the Esterification of Lactic acid with Ethanol Catalyzed by Acid Ion-Exchange Resin", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1453-1463.