

Pembuatan Gliserol Karbonat Dari Gliserol (Hasil Samping Industri Biodiesel) dengan Variasi Rasio Reaktan dan Waktu Reaksi

Jimmy, Fadliyah Nilna, M.Istnaeny Huda, Yesualdus Marinus Jehadu

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITN Malang
Jl. Bendungan Sigura-gura No. 2 Malang 65145
e-mail: j_roring@yahoo.com

ABSTRAK

Gliserol merupakan produk samping industri biodiesel. Peningkatan produksi biodiesel sebagai energi alternatif menyebabkan jumlah gliserol sebagai produk samping akan meningkat. Senyawa turunan gliserol ini memiliki kegunaan seperti elastomer, surfaktan, perekat, tinta, cat, pelumas dan elektrolit. Salah satu alternatif dari pemanfaatan gliserol ialah gliserol karbonat yang memiliki banyak manfaat serta memiliki nilai ekonomi yang lebih tinggi dibandingkan dengan gliserol. Sintesis gliserol karbonat dari bahan baku gliserol tergantung dari beberapa hal, yaitu sumber karbonat, jenis proses, temperatur dan waktu reaksi, jenis dan konsentrasi katalis dan sebagainya. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan kajian proses pemurnian gliserol mentah menjadi gliserol murni sebelum dikonversi menjadi gliserol karbonat, mengetahui pengaruh rasio mol gliserol dan urea terhadap hasil gliserol karbonat dari gliserol dan urea pada selang waktu tertentu, untuk mempelajari proses pembuatan gliserol karbonat yang efisien. Penelitian ini dibatasi oleh variabel waktu selama 2, 3, 4, 5 dan 6 jam dengan kondisi operasi yang telah ditentukan, antara lain tekanan vakum 0,4 atm, temperatur 130°C dan rasio mol reaktan sebesar 1:1, 1:2, dan 2:1. Katalis yang digunakan adalah $ZnSO_4$. Pada penelitian ini didapatkan kadar gliserol karbonat sebesar 26,363% dalam waktu reaksi selama 5 jam dengan rasio mol reaktan 1:1. Dengan rasio mol reaktan 1:2 kadar gliserol karbonat yang di hasilkan sebesar 22,134% dalam waktu 5 jam. Sedangkan dengan rasio mol reaktan 2:1 diperoleh hasil berupa kristal.

Kata kunci: Gliserol karbonat, Gliserol, Urea, hasil samping industri biodiesel

Pendahuluan

Bahan bakar berbasis fosil memiliki pengaruh besar terhadap perekonomian dunia pada umumnya, dan juga perekonomian Indonesia pada khususnya. Hingga saat ini Indonesia masih sangat bergantung pada bahan bakar berbasis fosil sebagai sumber energi. Hal ini tampak jelas dari fenomena kenaikan harga bahan bakar minyak (BBM) di Indonesia yang menjadi momok yang menakutkan bagi masyarakat Indonesia karena menyebabkan terjadinya inflasi yang sangat merugikan masyarakat. Oleh karena itu, ketergantungan terhadap minyak bumi harus dikurangi, yaitu dengan pengembangan bahan bakar alternatif ramah lingkungan yang semakin marak dilakukan dan terus diteliti belakangan ini.

Salah satu bahan bakar alternatif pengganti minyak bumi yang semakin giat dikembangkan ialah biodiesel. Produk ini pada umumnya dibuat melalui reaksi transesterifikasi minyak-lemak nabatidengan methanol ditambah katalis, dan menghasilkan produk samping gliserol dengan volume 10% dari volumetrigliserida yang dipakai. 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 (Damayanti, 2012).

Gliserol hasil samping pembuatan biodiesel ini dapat dimanfaatkan kembali karena memiliki nilai ekonomis yang cukup tinggi. Saat ini gliserol banyak digunakan dalam berbagai macam industri, baik sebagai bahan baku maupun bahan samping. Upaya peningkatan nilai jual



gliserol dilakukan dengan pengolahan gliserol menjadi produk turunannya, salah satunya gliserol karbonat. Gliserol karbonat memiliki fungsi sebagai bahan baku polimer, surfaktan, emulsifier untuk kosmetik dan sebagai pelarut berbagai macam tipe bahan organik maupun non organik, dan sebagainya, yang juga bersifat biodegradable (Yuniati, 2010).

Pada tahun 2000, Claude et al. meneliti tentang pembuatan gliserol karbonat dengan menggunakan bahan baku gliserol dan urea dengan $ZnSO_4$ sebagai katalis, menghasilkan yield berupa gliserol karbonat sebesar 80% selama 2 jam dengan kalsinasi katalis pada suhu $550^\circ C$ selama 3 jam. Penelitian juga dilakukan oleh Okutsu, et al (2002) dengan menggunakan proses nitrogen, hasil konversi yang didapat lumayan tinggi, yaitu sekitar 62-72% dan waktu yang dibutuhkan sekitar 6 jam. Pada tahun 2007 penelitian dilakukan kembali oleh Wardani (2007) dengan menggunakan proses vakum dengan konversi yang rendah, sekitar 36% dalam jangka waktu 6 jam.

Penelitian lain juga pernah dilakukan oleh Fujita et al (2013) tentang pengaruh jenis katalis Zn dalam pembuatan gliserol karbonat melalui reaksi antara gliserol dan urea dilakukan pada suhu $130^\circ C$ pada tekanan 3 kPa. Katalis yang digunakan adalah katalis homogen dan heterogen. Reaksi berlangsung selama 3 jam menghasilkan konversi > 80% dan memiliki selektivitas > 90%.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh rasio mol reaktan terhadap konversi gliserol karbonat dari gliserol dan urea pada selang waktu tertentu untuk mempelajari proses pembuatan gliserol karbonat yang efisien.

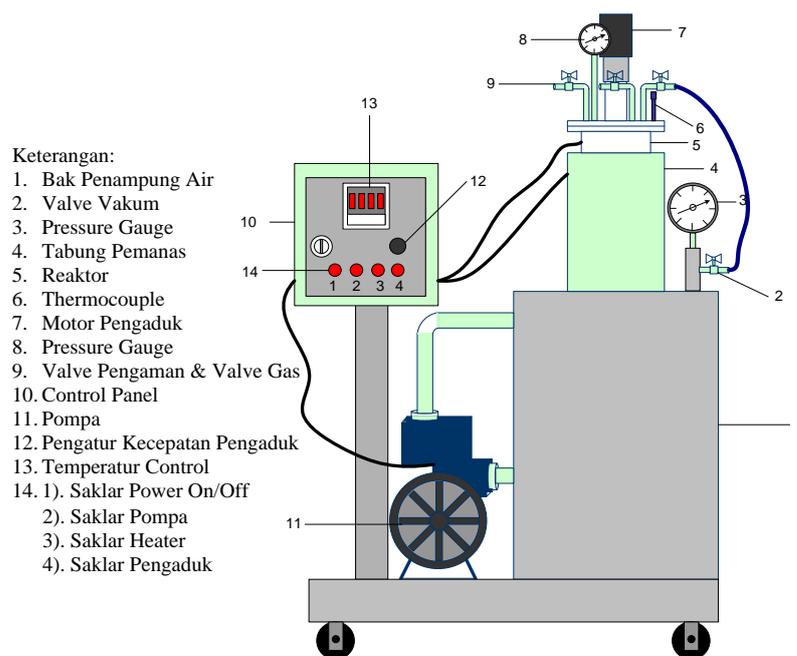
Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan alternatif pengolahan gliserol sebagai hasil samping industri biodiesel menjadi produk yang memiliki nilai jual lebih tinggi, sehingga meningkatkan pendapatan industri biodiesel, dan dapat memenuhi kebutuhan gliserol karbonat dalam negeri.

Metode Penelitian

Reaksi dilakukan pada $130^\circ C$ dan tekanan vakum 0,4 atm dengan pengadukan 100 rpm. Massa katalis $ZnSO_4$ 5,044 gr (0,05 % dari massa gliserol), volume gliserol 100 ml (1,1 mol). Untuk mengetahui efisiensi, digunakan variasi massa urea (43,284 gr, 82,24 gr, dan 164,482 gr) dan waktu reaksi (2, 3, 4, 5 dan 6 jam).

Gliserol dimurnikan terlebih dahulu untuk memisahkan sisa metanol dan katalis basa selama reaksi transesterifikasi. Selanjutnya memanaskan 100,88 gram gliserol sampai suhu $80^\circ C$ di dalam reaktor. Kemudian ditambahkan katalis $ZnSO_4$ dan urea sesuai variasi. Memanaskan larutan hingga suhu $130^\circ C$ dan diaduk dengan kecepatan 100 rpm selama 6 jam dalam kondisi vakum. Pengambilan sampel sebanyak 10 mL pada jam ke 2, 3, 4, 5 dan 6 dan disentrifuse pada suhu ruang selama 1 jam pada 3000 rpm.

Berikut ini adalah gambar dari peralatan yang digunakan dalam mensintesis gliserol karbonat dari urea dan gliserol yang dipakai dalam penelitian.



Gambar 1. Instrument Batch Reactor

Hasil Dan Pembahasan

Dalam penelitian tentang sintesis gliserol karbonat, terdapat beberapa faktor yang dapat menjadi pertimbangan guna mencapai tujuan yang diinginkan. Terlepas dari faktor-faktor yang ada dalam tinjauan sebelumnya, proses sintesis ini mencoba mengkaji lebih dalam terkait dengan variabel yang digunakan dan perlakuan selama proses reaksi hingga analisa dilakukan. Dimana selama penelitian ini berlangsung terdapat beberapa hal yang bersifat mendasar yang justru sangat penting diketahui untuk mencapai tujuan yang diinginkan.

Pengaruh gabungan antara lama waktu reaksi, suhu operasi dan tekanan memiliki keterkaitan satu dengan yang lain. Sehingga perubahan sedikit dari variabel akan berdampak pada hasil reaksi. Kenaikan suhu operasi yang cukup tinggi melebihi suhu operasi yang ditetapkan pada proses reaksi, yang didukung dengan adanya tekanan operasi yang rendah dan waktu reaksi yang lama, menyebabkan terjadinya penguapan bahan dan dekomposisi bahan. Keadaan ini terjadi disebabkan adanya penurunan titik didih yang signifikan, yang dapat menyebabkan penguapan dan dekomposisi pada bahan. Hal ini terjadi ketika kenaikan suhu mencapai 140oC dan 150oC pada tekanan operasi 0,4 atm. Pada kenaikan suhu mencapai 150oC menyebabkan campuran gliserol, urea dan katalis membentuk karamel. Hal ini membuktikan bahwa pada kondisi tekanan tertentu, semakin besarnya suhu operasi dapat meningkatkan dekomposisi bahan. Sedangkan pada kenaikan suhu mencapai 140oC produk yang dihasilkan memiliki warna lebih gelap dan memiliki volume yang lebih sedikit dibandingkan dengan produk yang dihasilkan dengan suhu operasi yang seharusnya. Hal ini menunjukkan adanya massa yang teruapkan, yang terjadi karena penurunan titik didih. Hal yang sama terjadi pada penelitian yang pernah dilakukan oleh Damayanti (2012).

Tekanan operasi yang sesuai menjadi sangat penting, dimana dalam hal ini titik didih dan kemampuan untuk melepaskan molekul amonia dalam jumlah yang banyak sangat diperlukan dalam mendukung penentuan proses reaksi yang efisien. Reaksi pembuatan gliserol karbonat terjadi dalam kondisi endotermis. Sehingga penggunaan tekanan rendah diperlukan untuk menurunkan titik didih reaktan, mengingat gliserol memiliki titik didih yang cukup tinggi. Adanya katalis yang mengandung Zn dan urea dalam proses ini, dapat menimbulkan terjadinya pembentukan kompleks yang selanjutnya akan berinteraksi terhadap salah satu atom oksigen pada gugus hidroksil dalam gliserol dengan melepas satu molekul amonia. Interaksi antara gugus hidroksil pada gliserol menghasilkan karbamat dan interaksi kompleks lebih lanjut

terhadap gugus hidroksil pada gliserol menghasilkan gliserol karbonat, dengan melepas satu molekul amonia (Fujita et al, 2013). Reaksi antara gliserol dan urea dengan perbandingan mol 1:1, akan menimbulkan reaksi reversible. Sehingga untuk menghasilkan reaksi yang irreversible pada reaksi ini diperlukan tekanan vakum untuk melepaskan molekul amonia.

Waktu reaksi yang lama akan memberi kesempatan lebih banyak molekul yang bereaksi (Damayanti, 2012). Namun hal ini menjadi lain ketika faktor tekanan dan suhu operasi pada proses ini tidak saling mendukung. Sebaliknya, waktu reaksi akan meningkatkan jumlah penguapan pada reaktan dan dekomposisi pada reaktan.

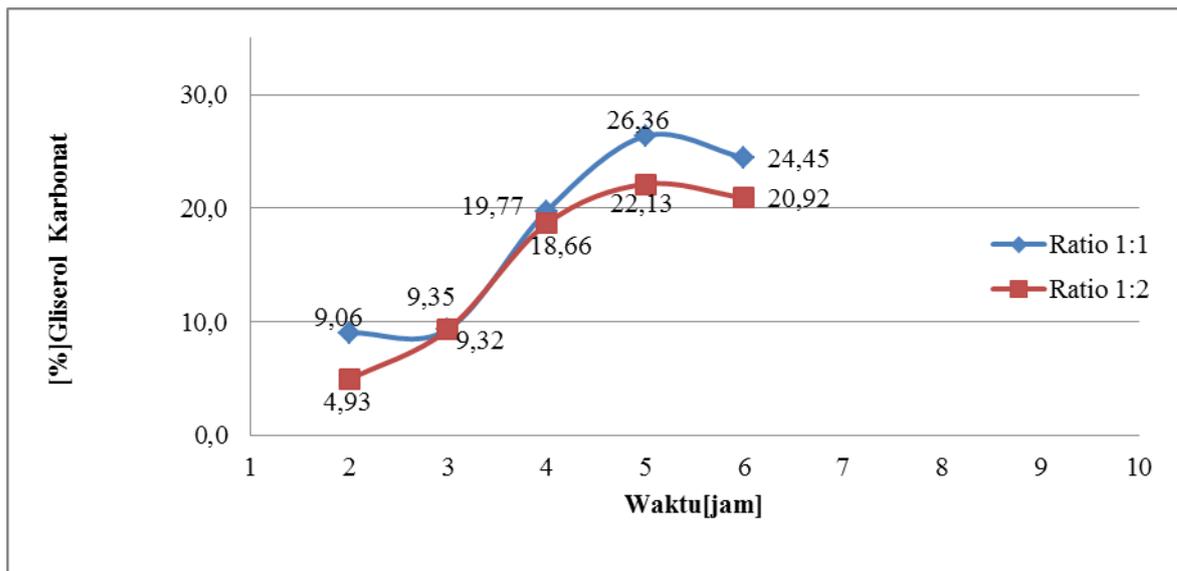
Pada proses pemisahan katalis, sisa gliserol dan produk cukup sulit dilakukan, mengingat katalis ini sangat larut dalam gliserol. Pemisahan katalis $ZnSO_4$ yang dilakukan dengan menggunakan sentrifuge tidak dapat memisahkan keseluruhan katalis. Hal ini menyebabkan reaksi terus berlanjut, sehingga kurang stabil bila disimpan terlalu lama, dan dengan keadaan tersebut, maka dapat menimbulkan perubahan produk menjadi keruh. Pemisahan sisa gliserol dan gliserol karbonat belum bisa dilakukan, dikarenakan keterbatasan informasi mengenai proses pemisahannya. Oleh karena itu sisa gliserol yang ada dalam produk dapat menjadi masalah, mengingat gliserol memiliki sifat yang higroskopis. Sehingga dengan pengemasan yang kurang baik, seperti halnya tutup wadah sampel yang kurang rapat dengan waktu penyimpanan yang terlalu lama, dapat menyebabkan volume bertambah.

Kadar gliserol karbonat ditentukan melalui reaksi oksidasi antara gliserol sisa dengan asam periodat berlebih. Sisa asam periodat yang tidak bereaksi, direduksi menggunakan larutan KI menghasilkan I_2 , yang selanjutnya dititrasi menggunakan $Na_2S_2O_3$. Hasil titrasi untuk penentuan kadar gliserol karbonat diperoleh data sebagai berikut:

Tabel 1. Hasil analisa gliserol sisa berdasarkan Volume $Na_2S_2O_3$

Rasio	Waktu (Jam)	Titration Sampel (mL)	Titration Blangko (mL)	Titration Gliserol (mL)	Kadar gliserol sisa (%)	ρ (gr/mL)	gliserol bereaksi (mol)	Gliserol karbonat hasil (gr)	Yield (%w)	% Gliserol karbonat
1 : 1	2	42,9	60,4	40,8	89,286	1,3088	0,1004	11,852	7,330	9,056
	3	43,5			86,224	1,3484	0,1068	12,612	7,799	9,353
	4	45,2			77,551	1,3564	0,2271	26,813	16,582	19,768
	5	45,4			76,531	1,2988	0,2900	34,241	21,175	26,363
	6	44,9			79,082	1,2848	0,2660	31,412	19,426	24,449
	1 : 2	2			42,5	60,4	40,8	91,327	1,325	0,0553
3		43,2	87,755	1,327	0,1048			12,373	7,652	9,324
4		44,9	79,082	1,3468	0,2128			25,125	15,538	18,655
5		45,2	77,551	1,33	0,2493			29,439	18,206	22,134
6		44,6	80,612	1,301	0,2305			27,216	16,831	20,919
2 : 1		Diperoleh hasil berupa kristal sehingga tidak dapat dilakukan titrasi terhadap gliserol karbonat yang dihasilkan								

Berikut ini adalah grafik hasil gliserol karbonat terhadap waktu reaksi.



Gambar 2. Pengaruh jenis katalis dan waktu terhadap yield gliserol karbonat

Gambar 2. menunjukkan pengaruh waktu reaksi terhadap persen berat gliserol karbonat, yang ditunjukkan dengan adanya perbedaan hasil reaksi tiap waktunya. Pada penggunaan urea sebesar 82,24 gram (rasio 1:1), tampak bahwa semakin lamanya waktu reaksi akan menyebabkan peningkatan gliserol karbonat yang dihasilkan dengan waktu yang paling optimum adalah selama 5 jam yang menghasilkan 26,36 % berat gliserol karbonat. Pengecualian terjadi pada waktu selama 6 jam, dimana mengalami penurunan hasil gliserol karbonat yaitu menjadi sebanyak 24,45 % berat.

Pada penggunaan urea sebesar 43,28 gram (rasio mol 1:2) tampak hal serupa, yaitu terjadinya peningkatan gliserol karbonat yang dihasilkan seiring peningkatan lamanya waktu reaksi dengan hasil paling optimum juga terjadi pada selang waktu 5 jam yang memperoleh gliserol karbonat sebesar 22,134 % berat. Sedangkan pada selang waktu 6 jam terjadi penurunan hasil gliserol karbonat yang diperoleh, yaitu sebanyak 20,919 %.

Gambar 2 menunjukkan peningkatan yield gliserol karbonat tiap waktunya. Sehingga dapat dikatakan lama waktu reaksi dapat meningkatkan yield gliserol karbonat, dengan waktu reaksi yang paling optimum adalah selama 5 jam. Hal ini terjadi karena dengan adanya waktu reaksi yang semakin lama, maka akan lebih banyak kesempatan tiap-tiap molekul reaktan untuk bereaksi (Damayanti, 2012).

Hasil penelitian ini juga menunjukkan adanya penurunan persen berat gliserol karbonat pada waktu 6 jam. Hal ini dapat terjadi karena pada selang waktu yang terlalu lama tersebut, daya serap terhadap ammonia yang dihasilkan mulai berkurang sehingga reaksi dapat bergeser kembali membentuk pereaksinya sebab reaksi pembentukan gliserol karbonat ini merupakan reaksi *reversible*. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa raksi sintesis gliserol karbonat dari gliserol dan urea akan menghasilkan yield yang paling besar pada selang waktu reaksi selama 5 jam.

Sementara itu, hasil berbeda ditunjukkan pada rasio mol urea banding gliserol sebesar 2:1 (peningkatan jumlah urea menjadi 164,48 gram), yaitu menghasilkan kristal yang padat sehingga tidak dimungkinkan untuk dianalisis secara titrasi. Hal ini terjadi karena kelebihan urea yang sangat banyak, mencapai 1 mol, mengalami pelarutan oleh gliserol karbonat yang dihasilkan (gliserol karbonat sebagai pelarut). Pelarutan urea yang banyak ini menyebabkan

turunnya titik pembekuan dari gliserol karbonat sehingga hasil yang diperoleh membentuk kristal pada kondisi suhu ruang.

Dari penelitian yang telah dilakukan, juga diketahui pengaruh rasio mol reaktan terhadap yield gliserol karbonat yang dihasilkan. Berdasarkan gambar, diketahui bahwa rasio mol urea berbanding gliserol sebesar 1:1 merupakan rasio yang paling baik untuk mensintesis gliserol karbonat. Hal ini disebabkan karena secara stoikiometri reaksi pembentukan gliserol karbonat dari urea dan gliserol membutuhkan gliserol dan urea dengan perbandingan setara, dalam penelitian ini sebesar 1 mol. Dengan demikian penurunan jumlah mol urea yang direaksikan menjadi 43,28 gram tentunya akan mengurangi persen gliserol karbonat yang dihasilkan. Hal ini terjadi karena penurunan tersebut akan menyebabkan jumlah mol gliserol yang dapat bereaksi hanya sebesar jumlah mol ureanya. Sementara itu, peningkatan reaktan, yaitu dengan ekse urea sebesar 100 %, mengakibatkan terbentuknya kristal sebab gliserol karbonat, yang adalah pelarut, melarutkan sisa urea sehingga larutan tersebut mengalami penurunan titik beku dan membentuk kristal pada kondisi suhu ruang.

Kesimpulan

Sintesis gliserol karbonat dilakukan dengan kondisi operasi pada suhu 130°C dan tekanan vakum 0,4 atm dengan rasio mol reaktan sebesar 1:1, 1:2, dan 2:1. Reaksi berlangsung selama selang waktu tertentu dengan $ZnSO_4$ sebagai katalis. Dari penelitian yang telah dilakukan tersebut, dapat diambil beberapa kesimpulan, antara lain:

1. Waktu reaksi memiliki pengaruh yang besar terhadap gliserol karbonat yang dihasilkan, di mana lama waktu reaksi meningkatkan gliserol karbonat yang diperoleh dengan waktu paling optimum selama 5 jam, yaitu sebesar 26,363 % berat gliserol karbonat.
2. Reaksi sintesis gliserol karbonat mendapatkan hasil yang besar pada penggunaan urea sebesar 82,24 gram (rasio mol urea berbanding gliserol sebesar 1:1) dengan hasil terbaik pada waktu selama 5 jam, yaitu sebesar 26,363 % berat gliserol karbonat.
3. Penurunan penggunaan urea menjadi 43,28 gram (rasio mol urea terhadap gliserol menjadi 1:2) menyebabkan penurunan persen gliserol karbonat yang dihasilkan, yaitu sebesar 22,134 % berat gliserol karbonat pada waktu optimum selama 5 jam.
4. Peningkatan jumlah urea yang digunakan menjadi 164,48 gram (rasio mol urea terhadap gliserol menjadi 2:1) menyebabkan gliserol karbonat yang dihasilkan membentuk kristal padat.
5. Pada selang waktu 6 jam kadar gliserol karbonat akan mengalami penurunan disebabkan oleh karena penurunan daya pengambilan ammonia sehingga reaksi kesetimbangan bergeser ke kanan.

Daftar Pustaka

1. Claude, S., Mouloungui, Z., Yoo, J., Gaset, A. 2000. *Method For Preparing Glycerol Carbonate*. J Patent, 6025504. Prancis.
2. Damayanti, O. 2012. *Pembuatan Gliserol Karbonat Dari Gliserol Dengan Katalis Berbasis Nikel*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
3. Fujita, S., Yamanishi, Y., Arai, M. 2013. *Synthesis Of Glycerol Carbonate And Urea Using Zinc-Containing Solid Catalysts: A Homogeneous Reaction*. Hokaido University, Sapporo 060-8628, Japan.
4. Okutsu, M., Kitsuki, T. 2002. *Process For Preparasion Of Glycerol Carbonate*. J Patent, 6495703 B1. Wakayanna, Japan.
5. Wardani, C.K. 2007. *Pemanfaatan Gliserol Sebagai Bahan Baku sintesis Gliserol Karbonat*. Institut Pertanian Bogor, Bogor.
6. Yuniati, Y. 2010. *Pemanfaatan Gliserol Sebagai Hasil Samping Biodiesel Menjadi Produk kimia Lain Dalam Media Air Subkritis Hingga Superkritis*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.