

Kinetika Reaksi Esterifikasi Gliserol dengan Asam Asetat Menggunakan Katalisator Indion 225 Na

Nuryoto^{1,*}, Hary Sulisty², Suprihastuti Sri Rahayu², dan Sutijan²

¹⁾ Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Jl. Jendral Sudirman KM. 3, Cilegon, Banten

²⁾ Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada
Jl. Grafika No 2, Yogyakarta, 55281

Abstract

Biodiesel is an environmentally friendly alternative fuel. The increase of biodiesel production is followed by the increase of the glycerol as by product. Therefore, conversion of glycerol into other products to increase its economic value should be done such as converting it to triacetin. Triacetin is a product from a reaction between glycerol and acetic acid. The use of solid catalysts such as ion exchange resin 225 Indion Na is an alternative method to ease product separation.

Preparation of triacetin was conducted in a batch reactor with a stirring speed of 1000 rpm, at temperature of 333 K – 373 K, catalyst diameter of 0.085 cm, the reactant ratio of 7 gmol acetic acid / gmol glycerol, and catalyst concentration of 3% to weight of acetic acid. The sample was taken every 15 minutes in a reaction time of 90 minutes then was analyzed for free acid concentration. Total acid, free acid, and total glycerol were also determined by volumetric method at the early stage of reaction.

The results showed that the highest conversion as high as 41.7% was achieved at 373 K. It was found that the reaction rate was the controlling step. The effect of temperature to rate of reaction constants in the temperature range of 333 K – 373 K can be expressed as follows:

$$k_r = 3.344 \times 10^5 \exp\left(-\frac{7,955.56}{T}\right) (1/s)$$

Keywords: esterification, acetic acid, glycerol, Indion 225 Na, triacetin, biodiesel

Abstrak

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan. Dengan semakin meningkatnya proses pembuatan biodiesel, maka akan diikuti dengan meningkatnya produk samping berupa gliserol. Untuk itu, usaha pengolahan gliserol menjadi produk lain harus dilakukan, agar nilai ekonomi gliserol makin meningkat. Salah satunya adalah dengan mengolahnya menjadi *triacetin*. *Triacetin* merupakan hasil reaksi antara gliserol dan asam asetat. Penggunaan katalisator padat berupa resin penukar ion Indion 225 Na dimaksudkan untuk mempermudah pemisahan hasil reaksi.

Pembuatan *triacetin* pada penelitian ini dilakukan dalam reaktor *batch*, dengan kecepatan pengadukan 1000 rpm, suhu reaksi 333 K – 373 K, menggunakan katalisator padat ukuran diameter 0,085 cm, perbandingan pereaksi 7 gmol asam asetat/gmol gliserol, dan konsentrasi katalisator 3% berat asam asetat. Pengambilan sampel dilakukan setiap 15 menit sampai waktu reaksi 90 menit untuk dianalisis kadar asam bebasnya. Disamping itu, asam total, asam bebas, dan gliserol total pada saat awal reaksi ditentukan secara volumetri.

Hasil percobaan menunjukkan konversi tertinggi diperoleh sebesar 41,7% pada suhu 373 K, dan laju reaksi merupakan langkah yang mengontrol. Pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi pada kisaran 333 K – 373 K dapat dinyatakan dengan persamaan berikut:

$$k_r = 3,344 \times 10^5 \exp\left(-\frac{7,955,56}{T}\right) (1/detik)$$

Kata kunci: esterifikasi, asam asetat, gliserol, Indion 225 Na, *triacetin*, biodiesel

Pendahuluan

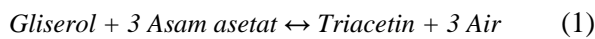
Semakin menipisnya cadangan minyak bumi di Indonesia berimbas kepada ketergantungan terhadap impor bahan bakar minyak semakin besar. Untuk itu pemanfaatan sumber energi baru dan terbarukan (EBT) dengan memperhatikan

kelestarian lingkungan sangat diperlukan. Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan. Pada pembuatan biodiesel dari minyak nabati dengan alkohol diperoleh hasil samping berupa gliserol. Meningkatnya proses pembuatan biodiesel diikuti dengan meningkatnya jumlah produk samping berupa gliserol. Usaha pengolahan gliserol

* Alamat korespondensi: email: ynuryoto@gmail.com

menjadi produk lain harus dilakukan agar nilai tambah gliserol mengalami peningkatan. Gliserol bila diesterifikasi dengan asam asetat akan membentuk *triacetin* (gliserol triasetat). Untuk mempercepat reaksi antara gliserol dan asam asetat maka penggunaan katalisator sangat diperlukan. Pada penelitian ini digunakan katalisator padat berupa resin Indion 225 Na dengan maksud untuk mempermudah proses pemisahan hasil reaksi (Choi dkk., 1996). Anindito (2008) telah melakukan pembuatan triacetin dari gliserol dan asam asetat memakai katalisator asam sulfat. Kondisi terbaik diperoleh pada perbandingan pereaksi 6 gmol asam asetat/gmol gliserol, konsentrasi katalisator 0,67% berat gliserol, dan konversi sebesar 85%. Sedangkan Gelosa dkk. (2003) mempelajari reaksi esterifikasi gliserol dengan asam asetat memakai katalisator resin Amberlyst-15 dalam reaktor kromatografi. Kondisi terbaik diperoleh pada suhu 100°C, perbandingan pereaksi 3,9 gmol asam asetat/gmol gliserol, dengan konversi 50%.

Mekanisme reaksi pembentukan *triacetin* pada reaksi esterifikasi antara gliserol dan asam asetat adalah sebagai berikut:



Menurut Smith (1981), reaksi fase cair dengan katalisator padat pejal terdiri atas tahapan sebagai berikut:

- Perpindahan massa zat pereaksi dari cairan ke permukaan butir katalisator

$$r_{Am} = k_a a m (C_A - C_{As}) \quad (2)$$

$$r_{Gm} = k_g a m (C_G - C_{Gs}) \quad (3)$$

- Reaksi di permukaan butir katalisator

$$r_{Ax} = k_1 \left(m C_{AS} C_{GS} - \frac{m C_{TS} C_{WS}}{K_e} \right) \quad (4)$$

$$r_{Gx} = \frac{1}{3} k_1 \left(m C_{AS} C_{GS} - \frac{m C_{TS} C_{WS}}{K_e} \right) \quad (5)$$

Karena asam asetat berlebih sebesar 2,3 kali dari kebutuhan stoikiometrinya, maka reaksi kearah kiri diasumsi sangat kecil dan dapat diabaikan, sehingga persamaan (5) menjadi :

$$r_{Gx} = \frac{1}{3} k_1 m C_{AS} C_{GS} \quad (6)$$

- Perpindahan massa hasil reaksi dari permukaan butir katalisator ke badan cairan

$$r_{Tm} = k_t a m (C_{Ts} - C_T) \quad (7)$$

$$r_{Wm} = k_w a m (C_{Ws} - C_W) \quad (8)$$

Menurut Smith (1981) untuk reaksi searah, konsentrasi hasil tidak mempengaruhi kecepatan reaksi. Jika reaksi searah dan tahap desorpsi sangat cepat persamaan (7) dan (8) dapat diabaikan. Pada kondisi steady state, $r_{Gm} = r_{Gx}$, maka diperoleh:

$$C_{Gs} = \frac{k_g a m C_G}{\left(k_g a m + \frac{1}{3} k_1 m C_{AS} \right)} \quad (9)$$

Substitusi persamaan (9) ke persamaan (3) dengan $C_G = C_{Go} - \frac{1}{3} C_{Ao} X_A$, diperoleh :

$$\frac{\frac{1}{3} C_{Ao} dX_A}{dt} = \left(\frac{\frac{1}{3} k_1 m C_{AS} k_g a m}{\left(k_g a m + \frac{1}{3} k_1 m C_{AS} \right)} \right) \left(C_{Go} - \frac{1}{3} C_{Ao} X_A \right) \quad (10)$$

Jika $K_o = \frac{\frac{1}{3} k_1 m C_{AS} k_g a m}{\left(k_g a m + \frac{1}{3} k_1 m C_{AS} \right)}$, maka menjadi:

$$\frac{1}{K_o} = \frac{1}{\frac{1}{3} k_1 m C_{AS}} + \frac{1}{k_g a m} \quad (11)$$

Karena asam asetat berlebih maka C_{AS} di permukaan butir katalisator diasumsikan konstan, sehingga dapat diasumsikan $\frac{1}{3} k_1 m C_{AS} = k_r$. Jika dimisalkan $k_g a m = k_c$, maka persamaan (11) berubah menjadi:

$$K_o = \frac{1}{\frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_c}} \quad (12)$$

Persamaan (10) menjadi :

$$\frac{dX_A}{dt} = K_o \frac{3}{C_{Ao}} \left(C_{Go} - \frac{1}{3} C_{Ao} X_A \right) \quad (13)$$

Nilai K_o dapat dicari dengan cara minimasi *sum of square of errors (SSE)* menggunakan program Matlab dari konversi asam asetat terhitung dan konversi asam asetat aktual.

$$SSE = \sum (X_{hitung} - X_{data})^2 \quad (14)$$

Sementara untuk harga koefisien transfer massa (k_c) dapat dicari dengan menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$k_c = \frac{Sh D_{GA}}{dp} a m \quad (15)$$

Nilai bilangan Sherwood (Sh) dihitung menggunakan persamaan Frossling berikut:

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (16)$$

Menentukan langkah yang mengontrol

Menurut Fogler (2006) laju keseluruhan reaksi ditentukan oleh laju yang paling lambat di dalam mekanisme prosesnya. Dengan melakukan pendekatan nilai koefisien perpindahan massa k_c dengan menggunakan persamaan (15), dan

menggunakan data K_o hasil simulasi pada model di atas akan diperoleh nilai k_r (konstanta kecepatan reaksi). Jika nilai $k_c \gg k_r$ maka reaksi pada permukaan butir katalisator yang mengendalikan sehingga $K_o \approx k_r$, sebaliknya jika nilai $k_r \gg k_c$ maka perpindahan massa zat pereaksi ke butir katalisator yang mengendalikan sehingga $K_o \approx k_c$.

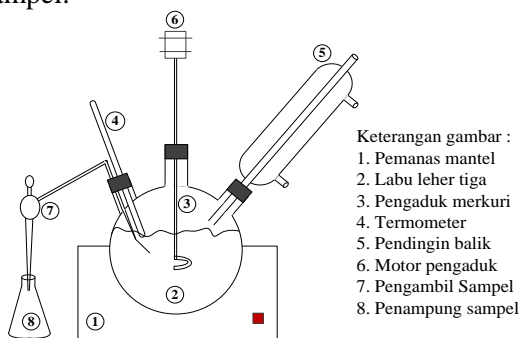
Metode Penelitian

Bahan Penelitian

Gliserol ($C_3H_5(OH)_3$) berupa gliserol teknis yang telah dievaporasi, setelah dianalisis dengan cara volumetri memiliki kadar 83% dengan rapat massa $1,24 \text{ g/cm}^3$. Asam asetat (CH_3COOH) berupa asam asetat p.a. Merck memiliki kadar 99,8 % dengan rapat massa $1,05 \text{ g/cm}^3$, dan katalisator Indion 225 Na yang telah diaktivasi dengan HCl 5% selama 30 menit kemudian dicuci dengan air suling. Selanjutnya resin dikeringkan, diayak dan diperoleh diameter partikel katalisator rerata sebesar 0,085 cm.

Alat Penelitian

Rangkaian alat yang digunakan dalam penelitian ditunjukkan pada Gambar 1. Reaktor yang digunakan berupa labu leher tiga volume 500 mL dan dilengkapi dengan pengaduk mercuri, pemanas mantel, termometer, pendingin balik, pengambil sampel, dan penampung sampel.



Gambar 1. Rangkaian alat esterifikasi gliserol dengan asam asetat

Jalannya 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 dimasukkan ke dalam reaktor, dan reaktor dipanaskan sampai suhu yang diinginkan, sambil pengaduk dijalankan. Sampel larutan diambil untuk dianalisis konsentrasi asam awal/asam total

(Ao), konsentrasi asam bebas (Ab), dan konsentrasi gliserol awal/total (Go). Selanjutnya katalisator dimasukkan dan waktu dicatat sebagai waktu awal reaksi. Setiap selang waktu 15 menit sampel diambil untuk dianalisis asam bebasnya (Ab). Reaksi dihentikan setelah waktu reaksi 90 menit. Percobaan diulangi dengan variasi suhu lainnya.

Variabel Penelitian

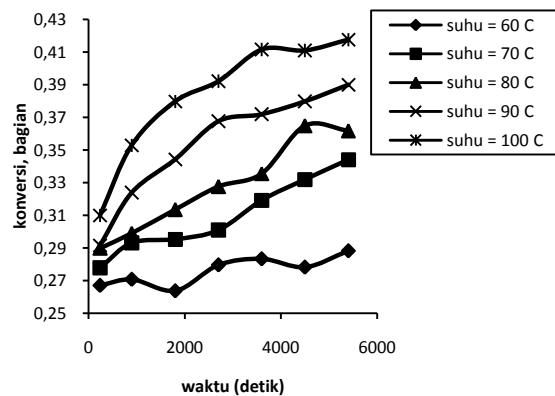
Penelitian dilakukan pada suhu 60 - 100°C, perbandingan pereaksi 7 gmol asam asetat/gmol gliserol, konsentrasi katalisator 3% berat asam asetat, kecepatan pengadukan 1000 rpm, dan diameter katalisator 0,085 cm.

Analisis Hasil

Analisis asam total (Ao) dilakukan dengan cara volumetri menggunakan asam khlorida, sementara asam bebas (Ab) dianalisis menggunakan NaOH, dan gliserol awal dianalisis dengan metode FBI-A02-03. Perhitungan konversi pereaksi berdasarkan asam asetat (asam bebas) yaitu dari hasil pengurangan antara asam total dikurangi asam bebas dibagi dengan asam total.

Hasil dan Pembahasan

Dari percobaan yang dilakukan diperoleh konversi asam asetat seperti tersaji pada Gambar 2.

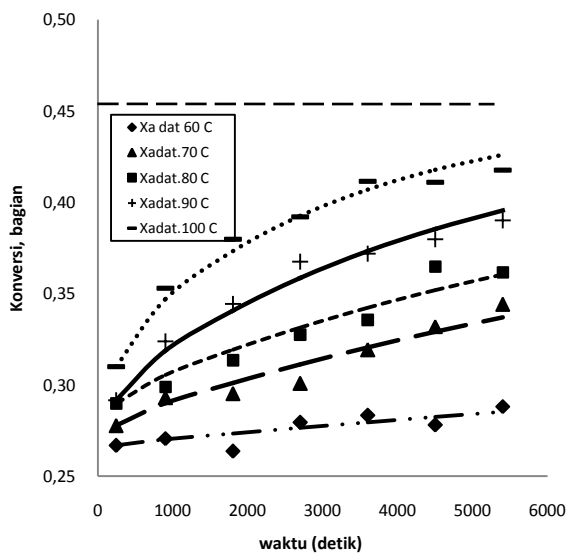


Gambar 2. Hubungan antara konversi dan waktu untuk pelbagai suhu

Terlihat dari Gambar 2 bahwa konversi tertinggi pada kisaran suhu 70°C - 100°C dihasilkan pada suhu 100°C yaitu sebesar 41,77%. Hal ini terjadi karena dengan dinaikkan suhu reaksi maka energi yang dimiliki oleh molekul-molekul pereaksi bertambah besar dalam mengatasi energi aktivasinya. Hal ini menyebabkan tumbukan antar molekul

meningkat, sehingga berakibat pada meningkatnya laju reaksi. Hasil ini tidak jauh berbeda dengan percobaan yang dilakukan Gelosa dkk. (2003) dengan menggunakan konsentrasi katalisator Amberlyst-15 sebesar 15 massa resin/massa gliserol. Pada percobaan yang dilakukan tersebut perolehan konversi sebesar 50%. Ini artinya katalisator Indion 225 Na cukup baik untuk digunakan sebagai katalisator pada esterifikasi antara gliserol dan asam asetat.

Pada reaksi heterogen cair-padat terjadi hubungan antara tahanan perpindahan massa dan tahanan kecepatan reaksi yang saling mempengaruhi yang tergabung dalam $K_{overall}$ atau K_o . Hasil perhitungan berdasarkan model matematika yang diajukan tersaji pada Gambar 3.



Gambar 3. Hubungan konversi dan waktu pada pelbagai suhu (garis menunjukkan hasil perhitungan)

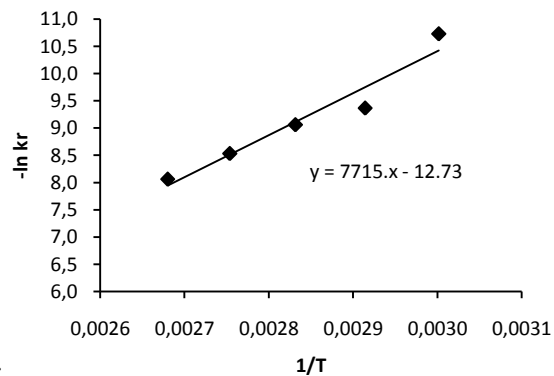
Seperti terlihat pada Gambar 3, model yang digunakan cukup baik untuk menggambarkan proses yang terjadi selama proses reaksi. Untuk mencari langkah yang lebih menentukan antara perpindahan massa dan kecepatan reaksi, maka besarnya nilai koefisien perpindahan massa (k_c) dan nilai k_r harus diketahui. Nilai k_c dihitung dengan persamaan (15), dengan demikian nilai k_r pada pelbagai suhu dapat ditentukan. Hasil perhitungan nilai k_c dan k_r tersaji pada Tabel 1.

Dari Tabel 1 terlihat bahwa nilai K_o 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. Pada esterifikasi asam sitrat dengan etanol memakai katalisator resin penukar ion, kinetika reaksi ditentukan oleh reaksi kimia (Kolah, dkk, 2007). Konstanta kecepatan reaksi k_r merupakan fungsi suhu, dan dianggap mengikuti persamaan Arrhenius seperti terlihat pada Gambar 4.

Tabel 1. Hasil perhitungan nilai k_c dan nilai k_r pada pelbagai suhu

Suhu	Konst. Overall (K_o)	Koef. perp. massa (k_c)x10 ²	Konst. kecep. Reaksi x10 ⁵
C	K	(1/detik)	(1/detik)
60	333,15	2,1E-5	1,90
70	343,15	8,52E-5	2,03
80	353,15	1,16 E-4	2,17
90	363,15	1,95E-4	2,35
100	373,15	3,11E-4	2,55



Gambar 4. Hubungan $-\ln k_r$ data dan $1/T$

Dari hasil linierisasi persamaan Arrhenius pada Gambar 4 diperoleh persamaan (16).

$$k_r = 3,344 \times 10^5 \exp\left(-\frac{66142,51}{RT}\right) \tag{16}$$

dengan kesalahan relatif rerata sebesar 17,41%.

Kesimpulan

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

1. Resin penukar ion Indion 225 Na dapat digunakan sebagai katalisator pada esterifikasi gliserol dengan asam asetat dengan konversi tertinggi diperoleh pada suhu 100°C sebesar 41,7%.
2. Perhitungan model matematik menunjukkan laju reaksi merupakan langkah yang menentukan.

Daftar Lambang

a	= luas permukaan luar katalisator per massa katalisator , cm^2/g
Ab	= konsentrasi asam bebas, mgek/g
Ao	= konsentrasi asam total/asam awal, mgek/g
C_A, C_G	= konsentrasi asam asetat, dan gliserol, mgmol/cm^3
C_{Ao}, C_{Go}	= konsentrasi mula mula asam asetat, gliserol, mgmol/cm^3
$C_{As}, C_{Gs}, C_{Ts}, C_{ws}$	= konsentrasi pada permukaan katalisator untuk asam asetat, gliserol, <i>triacetin</i> , dan air, mgmol/cm^3
C_T, C_w	= konsentrasi <i>triacetin</i> dan air, mgmol/cm^3
D_{GA}	= difusivitas G dalam A, cm^2/detik
G_0	= konsentrasi gliserol awal, mgmol/cm^3
dp	= diameter katalisator, cm
k_1, k_2	= konstanta kecepatan reaksi kearah kanan dan kearah kiri, $(\text{cm}^3)^2/\text{g mgmol detik}$
k_c	= koefisien perpindahan massa, $1/\text{detik}$
K_c	= konstanta kesetimbangan reaksi
k_g, k_a, k_t, k_w	= koefisien perpindahan massa gliserol, asam asetat,
Ko	= konstanta <i>overall</i> , $1/\text{detik}$
k_r	= konstanta kecepatan reaksi, $1/\text{detik}$
m	= massa katalisator per volume larutan, g/cm^3
R	= konstanta gas (8,314 joule/mol K)
r_{Ax}	= kecepatan reaksi asam asetat, $\text{mgmol}/\text{cm}^3\text{detik}$
Re	= Reynolds number
$r_{Gm}, r_{Am}, r_{Tm}, r_{wm}$	= kecepatan perpindahan massa gliserol, asam asetat, <i>triacetin</i> , dan air , $\text{mgmol}/\text{cm}^3\text{detik}$
r_{Gx}	= kecepatan reaksi gliserol, $\text{mgmol}/\text{cm}^3\text{detik}$
S_C	= <i>Schmidt number</i>

Sh	= <i>Sherwood number</i>
t	= waktu, detik
T	= suhu, K
X_A	= konversi asam asetat
X data, X hitung	= konversi asam asetat hasil pengamatan, hasil perhitungan

Daftar Pustaka

.
 Analisa Glycerol. pdf, Cara Uji Kadar Gliserol Total, Bebas dan Terikat dengan Menggunakan Metode Iodometri: FBI –A02-03, diunduh tanggal 18 April 2009.
 Anindito, B., 2008. Peningkatan Nilai Produk Gliserol Hasil Pembuatan Biodiesel, Skripsi, Universitas Gadjah Mada Yogyakarta
 Bird, Steward and Lightfood, 2002. Transport Phenomena, McGraw Hill International Book Co., Singapore.
 Choi, J. I., Hong, W. H., dan Cham, H. N., 1996. Reaction Kinetics of Lactic Acid with Methanol Catalyzed by Acid Resins, Int. J. Chem. Kinet., 28, 37-41.
 Fogler, S.H., 2006. Elements Of Chemical Reaction Engineering, 4th Edition Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences.
 Gelosa, D., Ramaioli, M., Valente, G., dan Morbidelli, M., 2003, Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 6536-6544.
 Kolah, A. K., Astana , N. S., Vu, D. T, Lira, C. T., dan Miller, D. J., 2007. Reaction Kinetics of the Catalytic Esterification of Citric Acid with Ethanol, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 3180-3187.
 Pereira, C. S. M., Pinho, S. P., Silva, V. M. T. M., dan 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.
 Smith, J. M., 1981. Chemical Engineering Kinetics, McGraw Hill International Book Co., Singapore.