



Terakreditasi: SK No.: 60/E/KPT/2016

Website : <http://ejournal.undip.ac.id/index.php/reaktor/>

Reaktor, Vol. 17 No. 1, Maret Tahun 2017, Hal. 9-16

## Peningkatan Unjuk Kerja Katalisator Zeolit Alam Bayah pada Reaksi Ketalisasi Gliserol

Nuryoto<sup>1,2,\*</sup>, Hary Sulisty<sup>2</sup>, Wahyudi Budi Sediawan<sup>2</sup>, dan Indra Perdana<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa  
Jl. Raya Jendral Sudirman Km. 3 Cilegon, Banten, Indonesia

<sup>2</sup>Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada  
Jl. Grafika No.2 Kampus UGM, Yogyakarta, Indonesia 55281 Telp. (+62274) 561176

\*Penulis korespondensi: nuryoto15@gmail.com

### Abstract

**IMPROVED PERFORMANCE OF BAYAH NATURAL ZEOLITE AS CATALYST ON REACTION OF GLYCEROL KETALIZATION.** *The catalyst has an important role for the rates of chemical reactions accelerating in order to achieve the target product of reaction. Reactants mass transfer to the active sites of the catalyst is often be an obstacle to reaching of this purpose, so that the catalyst performance becomes less than the maximum. The objective of this research was to observe how much effected the diameter size catalyst, stirring speed, and catalyst concentration in order to improved performance of Bayah natural zeolite catalyst on glycerol ketalization reaction based on glycerol conversion. The experiments were performed using a batch reactor, reaction temperature of 50°C, reactant ratio of 6:1 mol of acetone/mol of glycerol, reaction time of 90 minutes, diameter size catalyst from -18+25 until -60+70 mesh, catalyst concentration of 0-11% mass of glycerol, and stirring speed of 200-800 rpm. The results showed that the best conditions obtained at the diameter size catalyst of -40+45 mesh, catalyst concentration of 9% mass of glycerol, and stirring speed of 600 rpm by glycerol conversion reached of 60.92%.*

**Keywords:** glycerol; ketalization; performance; natural zeolite

### Abstrak

*Katalisator mempunyai peranan penting dalam mempercepat laju reaksi kimia untuk mencapai target produk reaksi yang diinginkan. Perpindahan massa reaktan ke sisi aktif katalisator seringkali menjadi kendala dalam mencapaimaksud tersebut, sehingga unjuk kerja katalisator menjadi kurang maksimal. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan observasi seberapa besar pengaruh ukuran diameter katalisator, kecepatan pengadukan, dan konsentrasi katalisator dalam rangka meningkatkan unjuk kinerja katalisator zeolit alam Bayah pada reaksi ketalisasi gliserol berbasis konversi gliserol yang dihasilkan. Percobaan dilakukan dengan menggunakan reaktor batch, suhu reaksi 50°C, perbandingan pereaksi 6:1 mol aseton/mol gliserol, waktu reaksi 90 menit, ukuran diameter katalisator -18+25 sampai -60+70 mesh, konsentrasi katalisator 0-11% massa gliserol, dan kecepatan pengadukan 200-800 rpm. Hasil percobaan menunjukkan bahwa kondisi terbaik diperoleh pada ukuran diameter katalisator -40+45 mesh, konsentrasi katalisator 9% massa gliserol, dan kecepatan pengadukan 600 rpm dengan konversi gliserol mencapai 60,92%.*

**Kata kunci:** gliserol; ketalisasi; unjuk kerja; zeolit alam

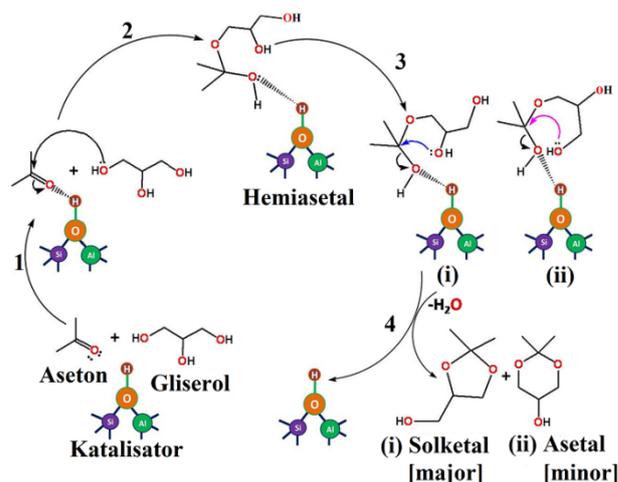
**How to Cite This Article:** Nuryoto, Sulisty, H., Sediawan, W.B., dan Perdana, I., (2017), Peningkatan Unjuk Kerja Katalisator Zeolit Alam Bayah pada Reaksi Katalisasi Gliserol, Reaktor, 17(1), 9-16, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.17.1.9-16>

## PENDAHULUAN

Kajian penggunaan katalisator padat pada saat ini berkembang cukup pesat (Nanda dkk., 2014; Esteban dkk., 2015), hal ini disebabkan katalisator padat cenderung lebih mudah dipisahkan secara mekanis pada unit separasi dibandingkan katalisator cair. Keuntungan yang lain adalah mampu mereduksi dan mengeliminasi korosi yang muncul pada peralatan proses reaksi (Kolah dkk., 2008). Indonesia mempunyai sumber daya alam berupa zeolit yang belum dimanfaatkan secara maksimal baik untuk proses kimia maupun proses fisika. Indonesia mempunyai cadangan zeolit alam yang sangat besar, di Bayah-Banten saja cadangan zeolit alamnya mencapai 123 juta ton (Murpik, 2010). Zeolit alam Bayah sebagian besar merupakan zeolit alam jenis mordenit, dengan kandungan rerata adalah mordenit sebesar 59,26% dan klinoptilolit sebesar 40,74%. Jenis mordenit lebih cocok digunakan sebagai katalisator dibandingkan jenis klinoptilolit, karena zeolit mordenit mempunyai rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang lebih besar dibandingkan jenis klinoptilolit, sehingga lebih hidrofobik (Suminta dan Las, 2006). Hasil karakterisasi terhadap zeolit alam Bayah, Tasikmalaya, dan Lampung melalui uji *X-Ray Fluorescence* (XRF), mengindikasikan bahwa kandungan Si dan Al pada zeolit alam Bayah lebih tinggi dibandingkan dengan zeolit Lampung dan Tasikmalaya (Ginting dkk., 2007). Hasil analisis XRF berturut-turut adalah 91,55; 76,29; dan 67,28% untuk Si, dan 5,43; 5,48; dan 4,57% untuk kandungan Al. Dari ketiga zeolit tersebut, zeolit alam Bayah mempunyai kandungan Si/Al lebih baik dibandingkan zeolit Lampung maupun Tasikmalaya. Hasil studi awal penggunaan zeolit alam Bayah sebagai katalisator oleh Nuryoto dkk. (2015) pada reaksi katalisasi gliserol dengan aseton mampu mengkonversi gliserol sebesar 57,89%. Hasil tersebut merupakan hasil permulaan yang cukup baik, dan dimungkinkan dapat ditingkatkan lagi dengan melakukan rekayasa proses agar unjuk kerja dari katalisator zeolit alam Bayah lebih maksimal. Secara sederhana mekanisme reaksi katalisasi gliserol dan aseton dengan katalisator zeolit menurut Manjunathan dkk. (2014) dapat dilihat pada Gambar 1.

Mekanisme pembentukan solketal pada Gambar 1 mempunyai 4 step. Pada step 1 aseton terprotonasi oleh  $\text{H}^+$  dari katalisator membentuk karbokation. Hidroksi gliserol pada bagian ujung ikatannya menyerang karbokation yang terbentuk menghasilkan hemiasetal (step 2). Ion  $\text{H}^+$  pada zeolit memprotonasi kembali hemiasetal, sehingga terbentuk karbonil group baru yang akan diserang lagi oleh hidroksi gliserol (step 3). Pada step 4, jika yang menyerang hidroksi gliserol pada ikatan bagian tengah maka terbentuk solketal (2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4-

methanol), namun jika yang menyerang hidroksi gliserol bagian pangkal akan terbentuk asetal (2,2-dimethyl-1,3-dioxane-5-ol). Pelepasan air sebagai produk samping terjadi pada step 4 yaitu bersamaan dengan terbentuknya solketal dan asetal.



Gambar 1. Mekanisme reaksi katalisasi gliserol dengan aseton menggunakan katalisator zeolit

Rekayasa proses dalam rangka meningkatkan unjuk kerja dari zeolit alam Bayah agar mampu menghasilkan konversi gliserol yang lebih tinggi lagi yaitu dengan cara meningkatkan kecepatan pengadukan (Liu dan Tang, 2001; Nanda dkk., 2014), ukuran diameter katalisator (Nuryoto dkk., 2012), dan konsentrasi katalisator (Mallesham dkk., 2014; Reddy dkk., 2011). Hal ini dilakukan agar laju transfer massa reaktan dari badan cairan ke permukaan luar katalisator dan dari permukaan luar katalisator ke sisi aktif katalisator mengalami peningkatan, sehingga akan diikuti dengan peningkatan kontak antar reaktan pada sisi aktif katalisator. Hasil percobaan Liu dan Tang (2001) pada reaksi esterifikasi asam propionat dan n-butanol dan Nanda dkk. (2014) pada pembuatan solketal menunjukkan bahwa peningkatan kecepatan pengadukan berdampak baik pada konversi reaktan yang dihasilkan. Konversi asam propionat pada kecepatan pengadukan 400 rpm adalah 42% dan menjadi 47% pada kecepatan pengadukan 1000 rpm (Liu dan Tang, 2001). Pada penelitian Nanda dkk. (2014) konversi gliserol meningkat dari 58% pada kecepatan pengadukan 400 rpm dan 60% pada kecepatan pengadukan 1100 rpm. Pada investigasi yang lain, Nuryoto dkk. (2012) melakukan uji coba pengaruh ukuran diameter katalisator pada sintesis gliserol karbonat menggunakan katalisator indion 225 Na. Hasil penelitian menunjukkan kecenderungan bahwa semakin kecil ukuran diameter katalisator yang digunakan, diikuti dengan peningkatan konversi gliserol yang dihasilkan. Konversi gliserol untuk

ukuran diameter katalisator 0,100; 0,046; dan 0,065 cm masing-masing adalah 22,16; 23,23; dan 25,20%. Jadi peningkatan kecepatan pengadukan dan memperkecil ukuran katalisator akan mampu meningkatkan kinerja dari katalisator yang digunakan.

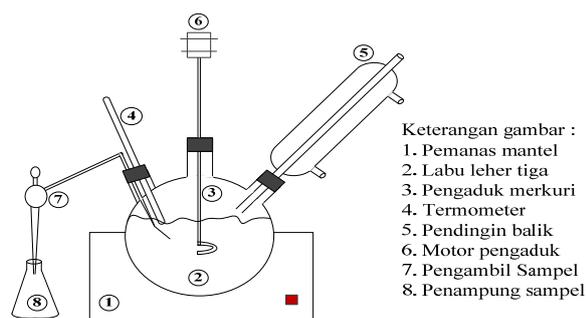
Peningkatan kinerja katalisator selain dengan cara meningkatkan kecepatan pengadukan dan memperkecil ukuran katalisator, dapat juga dilakukan dengan cara meningkatkan konsentrasi katalisator dalam sistem reaksi (Malleshm dkk., 2014; Reddy dkk., 2011). Pada dasarnya sisi aktif suatu katalisator sudah tertentu sesuai karakteristik yang dimiliki katalisator tersebut. Tetapi dengan meningkatkan konsentrasi katalisator ke dalam sistem reaksi, maka secara total akan meningkatkan jumlah sisi aktif dari katalisator yang nantinya ikut berperan aktif dalam memprotonasi reaktan menjadi produk. Hasil uji coba dampak konsentrasi katalisator pada sintesis solketal oleh Malleshm dkk. (2014) yang dilakukan menggunakan katalisator SnO<sub>2</sub> pada rentang konsentrasi katalisator 1-7% massa gliserol, berhasil meningkatkan konversi gliserol dari 44% pada katalisator 1% massa gliserol menjadi 91% pada konsentrasi katalisator 7%. Pada percobaan sejenis, Reddy dkk. (2011) menggunakan katalisator zirkonia, konversi gliserol yang dihasilkan meningkat dari 76% pada konsentrasi katalisator 1% massa gliserol menjadi 98% pada konsentrasi katalisator 5% massa gliserol.

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan observasi seberapa besar pengaruh ukuran diameter katalisator, kecepatan pengadukan, dan konsentrasi katalisator dalam rangka meningkatkan unjuk kinerja katalisator zeolit alam Bayah pada reaksi katalisasi gliserol berbasis konversi gliserol yang dihasilkan.

## BAHAN DAN METODE

### Bahan dan Alat Penelitian

Bahan utama yang diperlukan pada percobaan ini adalah zeolit alam modernit Bayah (ZAB)-Indonesia yang belum dan telah dilakukan perlakuan awal dengan pengasaman menggunakan asam sulfat 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck) dan pemanasan 200°C (mengacu pada penelitian Nuryoto dkk., 2015 dan Nuryoto dkk., 2016), gliserol (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>) teknis dengan kadar 86,21%, dan aseton (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) dari Mallinckodt Chemical dengan kadar 95,70%.



Gambar 2. Rangkaian peralatan katalisasi gliserol dengan aseton

Reaktor yang digunakan berupa reaktor *batch* yang terdiri dari pemanas mantel, labu leher tiga, pengaduk merkuri, termometer, pendingin balik, motor pengaduk, pengambil sampel, dan penampung sampel seperti yang tersaji pada Gambar 2.

### Prosedur Perlakuan Awal Zeolit Alam Bayah (ZAB)

Prosedur perlakuan awal mengacu pada penelitian sebelumnya (Nuryoto dkk., 2015; Nuryoto dkk., 2016), yaitu ZAB yang berukuran besar dihancurkan menjadi ukuran yang kecil-kecil melalui proses *grinding*, selanjutnya zeolit diayak untuk mendapatkan ukuran diameter katalisator yang diinginkan (-18+25 sampai -60+70 mesh). Zeolit hasil pengayakan dilakukan pengasaman menggunakan asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dengan perbandingan 10 gram zeolit alam Bayah/100 ml larutan asam sulfat dengan konsentrasi 6 N (dibuat dengan melarutkan asam sulfat 95-97% berat Merck dalam air), suhu pengasaman 110°C, dan waktu pengasaman selama 2 jam. Zeolit yang telah dilakukan pengasaman, dibilas dengan akuades 4 kali dan ditiriskan. Untuk menghilangkan air yang terdapat pada alur-alur di dalam zeolit, maka zeolit dikeringkan dalam oven pada suhu 200°C dengan waktu pengeringan selama 2 jam. Zeolit yang telah dikeringkan, kemudian didinginkan sampai suhu kamar untuk dilakukan analisis kekuatan asam.

### Prosedur Reaksi

Gliserol dan aseton dengan volume yang telah ditentukan sesuai dengan perbandingan pereaksi (6:1 mol aseton/mol gliserol), dipanaskan sampai suhu 50°C, kemudian dimasukkan ke dalam reaktor dan dilakukan pengadukan (200-800 rpm). Pada saat larutan telah tercampur homogen, dilakukan pengambilan sampel untuk dilakukan analisis gliserol awal (G<sub>0</sub>) menggunakan titrasi iodometri. Katalisator dengan ukuran diameter katalisator (-18+25 sampai -60+70 mesh) dan konsentrasi katalisator tertentu (0-11% massa gliserol), selanjutnya dimasukkan ke dalam reaktor. Ketika reaksi telah berjalan 90 menit, maka reaksi dihentikan dan bersamaan dengan itu dilakukan pengambilan sampel untuk dianalisis gliserol sisa (G<sub>s</sub>).

### Metode Analisis

#### Analisis kekuatan asam ZAB

Untuk mengetahui kekuatan asam katalisator hasil perlakuan awal dilakukan menggunakan *Temperature Programmed Desorption* (TPD) ammonia jenis ChemiSoft TPx V1.02. Sampel yang diperlukan untuk analisis TPD ammonia ini sebanyak 0,1 gram baik ZAB segar (tanpa perlakuan awal) maupun ZAB dengan perlakuan awal (pengasaman 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan pemanasan 200°C), dengan suhu operasi 118-667°C. Gas ammonia yang keluar dari proses *degassing* pada rentang suhu tersebut di analisis langsung menggunakan *Gas Chromatography* (GC)

dengan detektor jenis *Thermal Conductivity Detector* (TCD).

#### Analisis produk hasil reaksi

Untuk menentukan besarnya konversi gliserol yang dihasilkan, analisis hasil reaksi dilakukan dengan metode titrasi iodometri menggunakan titran 0,01 N sodium thiosulfat baik pada gliserol awal ( $G_0$ ) maupun gliserol sisa ( $G_s$ ). Besarnya konversi gliserol yang dihasilkan dihitung dengan persamaan:

$$X_G = \frac{G_0 - G_s}{G_0} \times 100\% \quad (1)$$

dengan,

$X_G$  = konversi gliserol, %

$G_0$  dan  $G_s$  = gliserol awal dan gliserol sisa, %

Pada kondisi terbaiknya dilakukan analisis menggunakan kromatografi gas (GC) guna mengetahui persentase produk solketal yang terbentuk dari reaksi ketalisasi yang terjadi. GC yang digunakan adalah GC Hewlett Packard 5890 Series II dengan jenis kolom hp-1 dan detektor FID 300°C. Kondisi operasi GC dilakukan pada suhu injektor 290°C dengan injeksi sampel sebanyak 0,5  $\mu$ L, laju *carier* helium sebesar 50 ml/menit, dan suhu oven dioperasikan pada rentang 50-280°C. Suhu oven ditingkatkan secara bertahap dari suhu awal 50°C dan secara perlahan dinaikkan dengan kecepatan 10°C menit sampai suhu akhir 280°C.

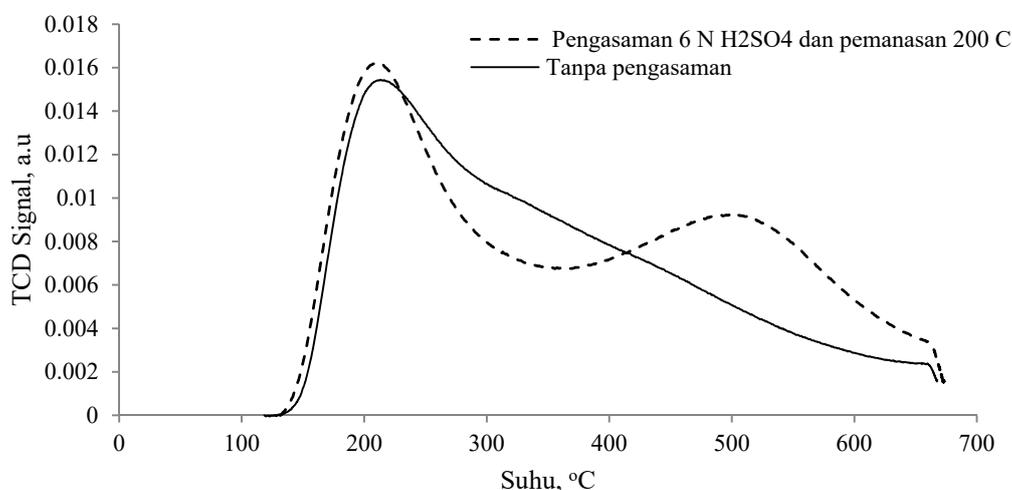
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh Perlakuan awal Terhadap Kekuatan Asam dan Daya Protonasi ZAB

Hasil pengukuran TPD ammonia yang disajikan pada Gambar 3 memperlihatkan bahwa zeolit alam Bayah (ZAB) tanpa pengasaman, menghasilkan satu puncak saja yaitu pada suhu 213,2°C. Pada pengasaman 6 N  $H_2SO_4$  terdapat dua puncak, yaitu puncak pertama muncul pada suhu 209,9°C dan puncak kedua muncul pada suhu

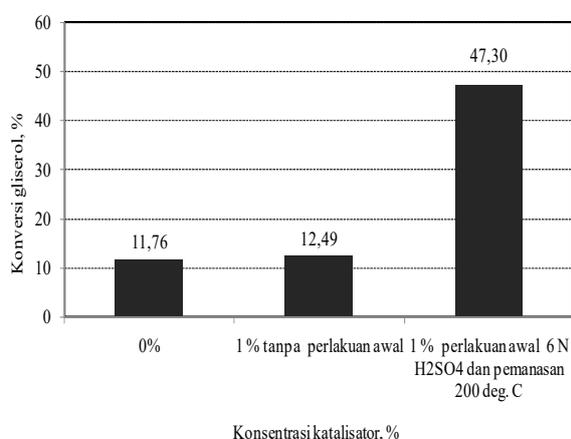
501,5°C. Hasil analisis TCD tersebut mengindikasikan bahwa kekuatan asam pada zeolit alam Bayah dengan pengasaman 6 N  $H_2SO_4$  dan pemanasan 200°C mempunyai kekuatan asam yang lebih besar dibandingkan dengan zeolit alam Bayah tanpa pengasaman, karena zeolit yang mempunyai puncak *high temperature* akan mempunyai kekuatan asam yang lebih besar dibandingkan zeolit yang mempunyai *low temperature* (Sang dkk., 2004). Hal ini terjadi karena ikatan antara situs aktif yang terdapat pada zeolit tanpa pengasaman dan ammonia yang lemah, menyebabkan ammonia mudah terlepas ketika dipanaskan pada suhu operasi yang relatif rendah. Untuk ZAB dengan perlakuan awal (pengasaman 6 N  $H_2SO_4$  dan pemanasan 200°C) puncak kedua yang muncul dari proses pemanasan lanjut pada TPD yang mencapai suhu 501,5°C menjadi bukti bahwa ikatan antara ammonia dan situs aktif ZAB cukup kuat, karena untuk melepaskan ikatan tersebut butuh suhu yang lebih tinggi.

Hasil karakteristik yang dilakukan oleh Nuryoto dkk. (2016) pada percobaan yang berbeda yaitu pada modifikasi zeolit alam mordenit sebagai katalisator ketalisasi dan esterifikasi, ZAB tanpa perlakuan awal (ZAB segar) dan ZAB dengan perlakuan awal melalui pengasaman 6 N  $H_2SO_4$  dan pemanasan 200°C menunjukkan bahwa terjadi peningkatan rasio  $SiO_2/Al_2O_3$  dan luas permukaan yaitu masing-masing 6,78 dan 55,54  $m^2/g$  untuk ZAB tanpa perlakuan awal dan 9,16 dan 149,31  $m^2/g$  untuk ZAB dengan perlakuan awal. Hal ini terjadi karena pengasaman dan pemanasan yang dilakukan akan menyebabkan terjadinya proses dealuminasi yang diikuti tereduksinya pengotor alkali pada zeolit, serta teruapnya air yang terjebak pada alur-alur zeolit akibat pemanasan. Peningkatan rasio  $SiO_2/Al_2O_3$  akan berimbang pada peningkatan *Brønsted acid sites* pada zeolit, dan hal ini yang menyebabkan kekuatan asam dari zeolit mengalami peningkatan (Marschmeyer



Gambar 3. Hasil analisis TPD ammonia katalisator ZAB

dan Papp, 1997; Zhichun dkk., 2010). Semakin kuat keasaman situs aktif dari suatu katalisator zeolit, maka daya protonasi yang dimiliki katalisator tersebut akan semakin besar, dan mampu memicu terjadinya reaksi menjadi lebih maksimal (Triantafillidis dan Evmiridis, 1999; Greatbanks dkk., 1996). Hasil analisis TPD pada penelitian ini (Gambar 3) selaras dengan hasil uji coba yang dilakukan oleh Aboul dan Geit (1991) pada zeolit Y. Peningkatan rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  pada zeolit Y diikuti dengan peningkatan kekuatan asam dari zeolit tersebut. *Peak* atau puncak kedua muncul pada suhu berturut-turut adalah 341; 390; dan 423°C untuk rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  4,8; 6,6; dan 8,5. Hasil observasi yang dilakukan dalam rangka menguji daya protonasi dan unjuk kerja dari katalisator ZAB tersaji pada Gambar 4.



Gambar 4. Konversi gliserol hasil uji coba dampak dari kekuatan asam pada ukuran katalisator -40+45 mesh

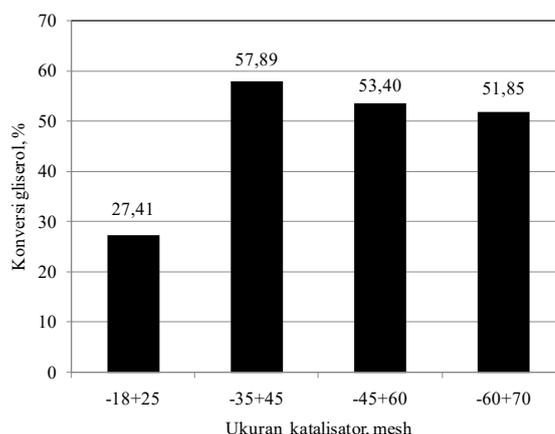
Pada Gambar 4 terlihat bahwa konversi gliserol tertinggi dihasilkan pada katalisator ZAB dengan konsentrasi 1% massa gliserol dengan perlakuan awalmenggunakan 6 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan pemanasan 200°C, yaitu dengan capaian konversi gliserol yang diperoleh sebesar 47,30%. Hasil tersebut memberikan indikasi bahwa katalisator ZAB yang telah dilakukan perlakuan awal mempunyai performa yang lebih baik dibandingkan ZAB tanpa perlakuan awal, dan perlakuan awal tersebut berpengaruh besar dalam meningkatkan daya protonasi katalisator ZAB tersebut ke reaktan yang bereaksi.

### Pengaruh Ukuran Katalisator

Hasil investigasi pengaruh ukuran katalisator ZAB terhadap laju reaksi ketalisasi gliserol dan aseton tersaji pada Gambar 5.

Pada ukuran katalisator -18+25 ke -40+45 mesh, konversi gliserol yang dihasilkan mengalami peningkatan yang cukup berarti yaitu dari 27,41% menjadi 57,89% (lihat Gambar 5). Sebaliknya, ketika ukuran katalisator diperkecil di bawah -40+45 mesh, justru terjadi penurunan konversi gliserol yang dihasilkan yaitu dari 53,40% pada -45+60 mesh

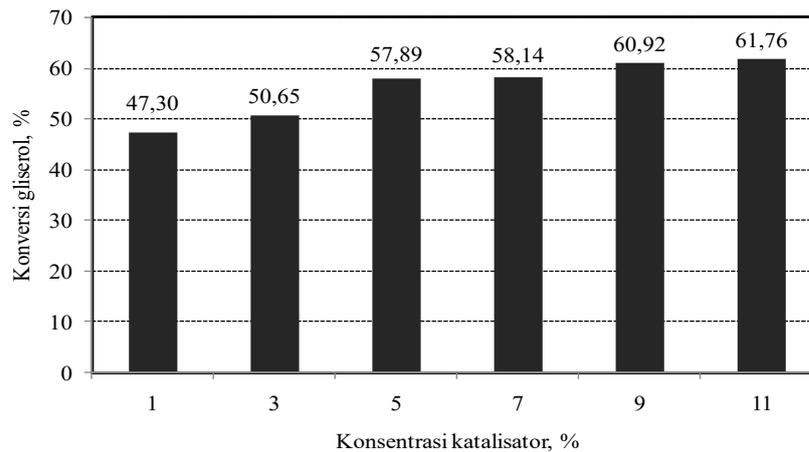
menjadi 51,85% pada -60+70 mesh. Padahal secara teoritis laju perpindahan massa internal berbanding terbalik dengan delta jari-jari dari katalisator, sehingga semakin kecil ukuran diameter katalisator, maka semakin besar laju perpindahan massa internal yang dihasilkan (Bird dkk., 2002), dan memungkinkan kontak antar reaktan pada sisi aktif katalisator semakin besar. Penurunan konversi gliserol yang terjadi, khususnya untuk ukuran katalisator di bawah -40+50 mesh(-45+60 mesh dan -60+70 mesh)kemungkinan besar akibat dari terjadinya stagnansi dari katalisator, yaitu katalisator mengikuti arah gerakan dari fluida akibat dari tingginya kecepatan pengadukan yang dilakukan (Fogler, 2006). Secara visual ketika reaksi berlangsung terlihat gerakan zig-zag dari katalisator ZAB di bawah -40+50 mesh lebih pelan dibandingkan pada ukuran katalisator -40+50 mesh. Kondisi ini memicu turbulensi (bilangan Reynold) dari katalisator akan mengalami penurunan, sehingga pengaruh yang ditimbulkan adalah laju perpindahan massa internal ke sisi aktif katalisator menjadi sangat kecil (Bird dkk., 2002). Fenomena serupa juga dialami pada percobaan pembuatan butil asetat dari asam asetat dan butanol yang dilakukan oleh Gangadwala dkk. (2003). Pembuatan butil asetat yang dilakukan dengan menggunakan katalisator amberyst-15 pada kecepatan pengadukan 1000 rpm dan ukuran mesh 25-100 mesh, konversi asam asetat tertinggi dicapai justru pada ukuran katalisator 25 mesh yaitu sebesar 58%. Konversi asam asetat cenderung mengalami penurunan ketika ukuran katalisator diperkecil menjadi 100 mesh yaitu dengan capaian konversi asam asetat menjadi 52%.



Gambar 5. Konversi gliserol pada pelbagai ukuran diameter katalisator pada kecepatan pengadukan 600 rpm dan konsentrasi katalisator 5% massa gliserol

### Pengaruh Konsentrasi Katalisator

Investigasi pengaruh dari variabel konsentrasi katalisator terhadap peningkatan konversi gliserol tersaji pada Gambar 6.



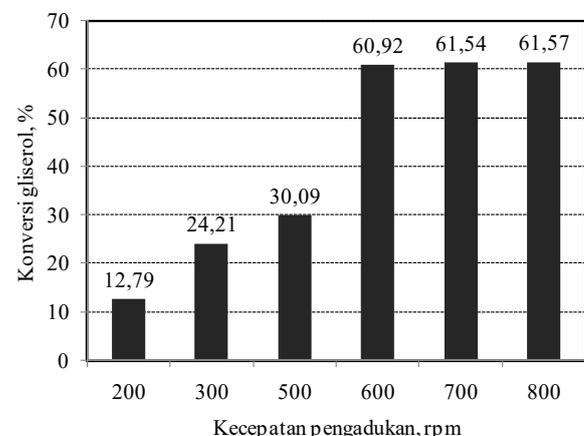
Gambar 6. Konversi gliserol pada pelbagai konsentrasi katalisator pada kecepatan pengadukan 600 rpm dan ukuran katalisator -40+45 mesh

Seiring meningkatnya konsentrasi katalisator, diikuti dengan meningkatnya konversi gliserol yang dihasilkan (lihat Gambar 6). Konversi gliserol pada konsentrasi katalisator 1; 3; 5; 7; 9; dan 11% berturut-turut adalah 47,30; 50,65; 57,89; 58,14; 60,92; dan 61,76%. Jika diamati lebih lanjut, pada rentang konsentrasi katalisator 1-5% massa gliserol, konversi gliserol yang dihasilkan menunjukkan peningkatan yang cukup baik. Peningkatan konsentrasi katalisator dari 1 ke 3% massa gliserol mampu meningkatkan konversi gliserol sebesar 3,35% (meningkat dari 47,30 menjadi 50,65%), dan konsentrasi katalisator dari 3 ke 5% massa gliserol konversi gliserol meningkat sebesar 7,24% (meningkat dari 50,65 menjadi 57,89%). Sebaliknya, pada saat konsentrasi katalisator dinaikkan di atas 5% massa gliserol konversi gliserol yang dihasilkan hanya meningkat rerata di bawah 2%. Hasil pengamatan secara visual pada saat reaksi berlangsung memperlihatkan bahwa pada rentang konsentrasi katalisator 7-11% massa gliserol terjadi *dead zone*, yang mana ada sebagian katalisator yang tidak bergerak dan diam pada tepi dan bagian bawah reaktor. *Dead zone* menyebabkan turbulensi katalisator menjadi terganggu, sehingga penambahan katalisator pada sistem reaksi tidak memberikan pengaruh besar terhadap proses reaksi kimia yang terjadi. Hasil serupa juga dialami oleh Ali dan Merchant (2009) pada studi kinetika esterifikasi menggunakan katalisator Dowex 50 dan hidrolisis benzil asetat dengan rentang konsentrasi katalisator 10-60 gram/liter, dan kecepatan pengadukan 900 rpm. Pada konsentrasi katalisator dari 10 ke 30 gram/liter, konversi asetat asetat mengalami peningkatan yang cukup signifikan yaitu sebesar 15,6% (meningkat dari 37,9 menjadi 53,5%). Ketika konsentrasi katalisator ditingkatkan kembali dari 30 ke 50 gram/liter, peningkatan konversi asam asetat yang dihasilkan hanya meningkat sebesar 4,2% (meningkat dari 53,5 menjadi 57,7%), dan kemudian konversi yang dihasilkan cenderung sama pada saat konsentrasi katalisator dinaikkan lagi dari 50 ke 60 gram/liter. Jadi

peningkatan konsentrasi katalisator pada sistem reaksi akan efektif terhadap peningkatan konversi reaktan yang dihasilkan ketika fenomena *dead zone* belum terjadi.

#### Pengaruh Kecepatan Pengadukan

Hasil observasi pengaruh kecepatan pengadukan yang dilakukan pada rentang 200-800 rpm tersaji pada Gambar 7.



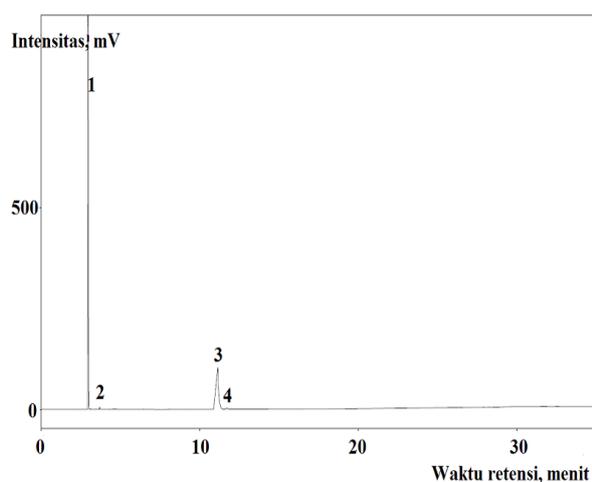
Gambar 7. Konversi gliserol pada pelbagai kecepatan pengadukan pada ukuran katalisator-40+45 mesh, dan konsentrasi katalisator 9% massa gliserol

Pada rentang 200 sampai 600 rpm, peningkatan kecepatan pengadukan yang dilakukan berdampak signifikan terhadap peningkatan konversi gliserol yang dihasilkan yaitu berturut-turut 12,79; 24,2; 30,09 dan 60,09% untuk 200; 300; 500; dan 600 rpm (lihat Gambar 7). Peningkatan konversi gliserol terbesar terjadi pada kecepatan pengadukan dari 500 ke 600 rpm yaitu meningkat dari 30,09 menjadi 60,92% (naik lebih dari 100%). Hasil tersebut mengindikasikan bahwa peningkatan kecepatan pengadukan 500 ke 600 rpm mampu mereduksi tahanan perpindahan massa eksternal yang cukup

besar, sehingga proses perpindahan massa reaktan ke permukaan aktif katalisator dan proses reaksi dapat berjalan dengan baik. Hasil yang berbeda diperoleh ketika kecepatan pengadukan dinaikkan di atas 600 rpm konversi gliserol yang dihasilkan cenderung sama, yaitu hanya meningkat kurang dari 1% tiap peningkatan 100 rpm (60,92% untuk 600 rpm, 61,54% untuk 700 rpm, dan 61,57% untuk 800 rpm). Ini artinya bahwa tahanan perpindahan massa eksternal pada 600 rpm sebenarnya sudah sangat kecil, sehingga peningkatan pengadukan di atas 600 rpm tidak lagi berpengaruh besar terhadap konversi gliserol yang dihasilkan. Pada percobaan esterifikasi dan hidrolisis benzil asetat oleh Ali dan Merchant (2009) mempunyai kecenderungan yang serupa dengan hasil percobaan pada Gambar 7. Percobaan yang dilakukan pada rentang pengadukan 100-700 rpm, konversi asam asetat yang dihasilkan menunjukkan perbedaan yang cukup signifikan yaitu 9; 15; 40; dan 50% untuk kecepatan pengadukan masing-masing 100; 300; 500; dan 700 rpm. Pada saat kecepatan pengadukan dinaikkan di atas 700 rpm, tidak memberikan dampak yang berarti terhadap perubahan konversi asam asetat yang dihasilkan, yaitu hanya meningkat masing-masing sebesar 1%.

### Pengujian Solketal

Pada reaksi katalisasi gliserol dengan aseton, solketal merupakan produk utama reaksi. Guna mengetahui ada tidaknya produk solketal hasil reaksi pada penelitian ini, maka dipandang perlu untuk melakukan analisis sampel hasil reaksi menggunakan *gas chromatography* (GC). Gambar 8 merupakan hasil analisis GC yang dilakukan pada kondisi terbaiknya yaitu pada konsentrasi katalisator 9% massa gliserol, kecepatan pengadukan 600 rpm, dan ukuran katalisator -40+45 mesh.



Gambar 8. Hasil analisis GC hasil reaksi pada konsentrasi katalisator 9% massa gliserol, kecepatan pengadukan 600 rpm, dan ukuran katalisator - 40+45 mesh

Identifikasi produk solketal pada Gambar 8 dilakukan dengan membandingkan kromatogram hasil analisis GC pada sampel dan kromatogram pada sampel yang diinjeksikan standar solketal seperti yang dilakukan pada penelitian Nuryoto dkk. (2016) mengenai sintesis bioaditif menggunakan katalisator indion 225 Na. *Peak* atau puncak yang mempunyai kemiripan dengan penelitian sebelumnya (Nuryoto dkk., 2016) adalah *peak* no 3, sehingga dapat dipastikan bahwa *peak* no 3 adalah solketal. Hasil *peak report* pada *peak* no 3 menunjukkan bahwa secara relatif kadar solketal sebesar 29,99%, sehingga yield solketal yang dihasilkan sebesar 49,23%. Mengacu pada konversi gliserol dan yield solketal yang dihasilkan tersebut, katalisator ZAB layak untuk dikembangkan lebih lanjut dan dapat dijadikan sebagai katalisator alternatif pada katalisasi gliserol.

### KESIMPULAN

Rekayasa proses dalam rangka peningkatan unjuk kerja katalisator zeolit alam Bayah (ZAB) pada reaksi katalisasi gliserol sebagai tindak lanjut dari penelitian sebelumnya (Nuryoto dkk., 2015) dengan meningkatkan parameter berpengaruh pada rentang tertentu, yaitu ukuran katalisator -18+25 sampai -60+70 mesh, kecepatan pengadukan 200-800 rpm, dan konsentrasi katalisator 0-11% menunjukkan hasil yang positif. Konversi gliserol yang dihasilkan mengalami peningkatan 3,87% (yaitu meningkat dari 57,89% menjadi 61,76%), yang diperoleh pada kecepatan pengadukan 600 rpm, konsentrasi katalisator 11% massa gliserol, dan ukuran katalisator -40+45 mesh. Jika dilihat dari segi efisiensi penggunaan katalisator, kondisi terbaik sebenarnya diperoleh pada ukuran katalisator -40+45 mesh, dan konsentrasi katalisator 9% massa gliserol, dan kecepatan 600 rpm yaitu dengan konversi gliserol yang diperoleh sebesar 60,92%.

### DAFTAR PUSTAKA

- Aboul, A.K. and Geit, (1991), Effect of Decationation and Dealumination of Zeolite Yon Its Acidity as Assessed by Ammonia Desorption Measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC), *Thermochemical Acta Journal*, (191), pp. 233-240.
- Ali, H.S. and Merchant, S.Q., (2009), Kinetic Study of Dowex 50 Wx8-Catalyzed Esterification and Hydrolysis of Benzyl Acetate, *Industrial & Engineering Chemistry Research Journal*, 48, pp. 2519–2532
- Bird, B.B., Stewart, E.W., and Lightfoot, E.N., (2002), *Transport Phenomena*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc, 605 Third avenue, New York, pp. 677-681.
- Esteban, J., Ladero, M., and Ochoa, F.G., (2015), Kinetic Modelling of the Solventless Synthesis of

- Solketal with a Sulphonic Ion Exchange Resin, *Chemical Engineering Journal*, 269, pp. 194-202.
- Fogler, S.H., (2006), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4<sup>th</sup> Edition Prentice Hall International Series, Upper Sadle River, New Jersey.
- Gangadwala, J., Mankar, S., and Mahajani, S., (2003), Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research Journal*, 42, pp. 2146-2155.
- Ginting, A.B., Anggraini, D., Indaryati, S., dan Kriswarini, R., (2007), Karakterisasi Komposisi Kimia, Luas Permukaan Pori, dan Sifat Termal dari Zeolit Bayah, Tasikmalaya, dan Lampung, *Jurnal Teknologi Bahan Nuklir*, 3(1), hal. 38-48
- Greatbanks, S., Hillier, I.H., and Sherwood, P., (1996), Comparison of Embedded Cluster Models to Study Zeolite Catalysis: Proton Transfer Reactions in Acidic Chabazite, *Journal of Computational Chemistry*, 18(4), pp. 562-568.
- Kolah, A., Asthana, N.S., Vu, D.T., Lira, C.T., and Miller, J., (2008), Reaction Kinetics for the Heterogeneously Catalyzed Esterification of Succinic Acid with Ethanol, *Industrial and Engineering Chemistry Research Journal*, 47, pp. 5313-5317.
- Liu, T.W. and Tan, C.S., (2001), Liquid – Phase Esterification of Propionic Acid with n-Butanol, *Industrial and Engineering Chemistry Research Journal*, 40, pp. 3281-3286.
- Malleshham, B., Sudarsanam, P., and Reddy, B.M., (2014), Eco-friendly Synthesis of Bio-Additive Fuels from Renewable Glycerol Using Nanocrystalline SnO<sub>2</sub>-based Solid Acid, *Catalysis Science & Technology Journal*, 4, pp. 803–813.
- Manjunathan, P., Sanjeev, P. Maradur, A.B. Halgeri, Shanbhag G.V., (2014), Room Temperature Synthesis of Solketal from Acetalization of Glycerol with Acetone: Effect of Crystallite Size and the Role of Acidity of Betazeolite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 36, pp.47-54.
- Marschmeyer, S. and Papp, H., (1997), Surface Analysis of a Hydrithermally Treated H-ZSM-5 Zeolite, *Surface and Interface Analysis*, 25, pp. 660-666.
- Murpik, (2010), Zeolit Lebak, [www.pelita.or.id](http://www.pelita.or.id)
- Nanda, M.R., Yuan, Z., Qin, W., Ghaziaskar, H.S., Poirier, M.A., and Xu, C.C., (2014), Thermodynamic and Kinetic Studies of a Catalytic Process to Convert Glycerol into Solketal as Anoxygenated Fuel Additive, *Journal of Fuel*, 117, pp. 470-477.
- Nuryoto, Jayanudin, Fahlawan, H., Sulisty, S., Sulisty, H., dan Sediawan, W.B., (2012), Optimalisasi Kinerja Katalisator Padat Indion 225 Na pada Proses Pembuatan Gliserol Karbonat, *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Sains dan Teknologi*, FT. Universitas Bung Hatta Padang.
- Nuryoto, Sulisty, H., Sediawan, W.B., and Perdana, I., (2015), Preliminary Study of Bayah Natural Zeolite as Catalyst at the Ketalization of Glycerol with Acetone, *Proceeding 10<sup>th</sup> International Forum on Strategic Technologi (IFOST)*, Fakultas Teknik UGM.
- Nuryoto, Sulisty, H., Sediawan, W.B., dan Perdana, I., (2016), Modifikasi Zeolit Alam Mordeinit sebagai Katalisator Ketalisasi dan Esterifikasi, *Reaktor*, 16 (2), hal. 72-80
- Nuryoto, Sulisty, H., Sediawan, W.B., dan Perdana, I., (2016), Sintesis Bioaditif Gasoline Melalui Ketalisasi Gliserol Menggunakan Katalisator Padat, *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*, 5(2), hal. 74-83.
- Reddy, P.S., Sudarsanam, P., Malleshham, B., Raju, G., and Reddy, B.M., (2011), Acetalisation of Glycerol with Acetone over Zirconia and Promoted Zirconia Catalysts under Mild Reaction Conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Research Journal*, 17, pp. 377–381.
- Sang, S., Chang, F., Liu, Z., He, C., He, Y., and Xu, L., (2004), Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various template, *Catalysis Today*, 93-95, pp. 729-734.
- Suminta, S. dan Las, T., (2006), Penghalusan Struktur Sangkar Kristal Modernit dan Klinoptilolit Alam dengan Metode Rietveld, *Jurnal Sains Material Indonesia*, (7)2, hal.73-78.
- Triantafillidis, C.S. and Evmiridis, N.P., (1999), Performance of ZSM-5 as A Fluid Catalytic Cracking Catalyst Additive: Effect of the Total Number of Acid Sites and Particle Size, *Industrial and Engineering Chemistry Research Journal*, 38, pp. 916-927.
- Zhichun, S., Duan, W., Xiaodong, W., and Yang, J., (2010), Roles of Lewis and Brønsted Acid Sites in NO Reduction with Ammonia on CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Catalyst, *Journal of Rare Earths*, (28) 5, pp. 727-731