

# Pembuatan Gliserol Karbonat Dari Gliserol Dengan Katalis Berbasis Nikel

Oktarinda Damayanti, Yuanita Gustanti, dan Achmad Roesyadi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111

E-mail: aroesyadi@yahoo.com

**Abstrak**—Semakin berkembangnya penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar yang bersifat *renewable* mendorong bertambahnya jumlah gliserol di pasaran sebagai produk samping reaksi pembuatan biodiesel. 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 dan sebagainya yang juga bersifat *biodegradable*. Gliserol karbonat dapat diperoleh melalui reaksi karboksilasi katalitik antara gliserol dengan urea. Reaksi ini dilakukan dalam reactor batch dilengkapi yang dilengkapi dengan pompa. Gliserol, urea dan katalis dimasukkan dalam reaktor, kemudian dipanaskan. Saat suhu operasi tercapai, pompa vakum dinyalakan vakum untuk mengeliminasi gas ammonia yang terbentuk sebagai produk samping.

Penelitian ini diawali dengan seleksi 3 jenis katalis yakni Ni powder, Ni yang diambil dari  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , jumlah katalis yang digunakan dalam seleksi sebesar 3% dengan suhu proses  $150^\circ\text{C}$  selama 4 jam. Hasil yang terbaik adalah katalis  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan konversi gliserol 38,88% dan yield gliserol karbonat 23,56%. Kemudian dilakukan uji pengaruh jumlah katalis 1%, 3% & 5% dari berat gliserol dengan menggunakan  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hasil terbaik pada berat katalis 5% dengan konversi gliserol 43,93% dan yield gliserol karbonat 27,83%.

Penelitian dilanjutkan dengan seleksi suhu proses antara  $100^\circ\text{C}$ ,  $125^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ ,  $175^\circ\text{C}$  &  $200^\circ\text{C}$ . Pada seleksi ini terpilih suhu  $150^\circ\text{C}$  yang menghasilkan konversi gliserol 43,93% dan yield gliserol karbonat sebesar 27,83%. Berikutnya adalah mengetahui pengaruh waktu terhadap konversi gliserol dan yield gliserol karbonat dengan variable 0 jam, 1 jam, 2 jam, 3 jam dan 4 jam. Hasil terbaik diperoleh pada 4 jam proses dengan konversi gliserol 43,93% dan yield gliserol karbonat sebesar 27,83%.

**Kata Kunci** -Gliserol, Urea,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Gliserol karbonat

## I. PENDAHULUAN

**B**IODIESEL merupakan salah satu jenis bahan bakar cair alternatif yang dipandang berpotensi besar untuk dikembangkan di Indonesia. Produk ini pada umumnya dibuat melalui reaksi transesterifikasi minyak-lemak nabati dengan methanol ditambah katalis, dan menghasilkan produk samping gliserol dengan volume 10% dari volume trigliserida yang dipakai [1].

Saat ini banyak dikembangkan penggunaan senyawa gliserol menjadi senyawa turunannya. Produksi bahan kimia bernilai tambah seperti : acetaldehid, acrolein, formaldehid, acetol dari bahan baku gliserol, dapat dihasilkan melalui reaksi *cracking*. Metode lain yang mungkin dapat digunakan adalah pyrolisis gliserol, steam gasifikasi, *catalytic cracking* [2]. Pyrolisis merupakan proses pemanasan gliserol pada

temperatur tinggi tanpa adanya udara. Pada temperatur tinggi inilah gliserol akan diubah menjadi senyawa lain. Steam gasifikasi ialah teknik mengumpalkan gliserol dengan menggunakan steam. Sedangkan *catalytic cracking* diterapkan pada reaksi yang terjadi pada temperatur rendah, sehingga *catalytic cracking* memerlukan energi proses yang relatif sedikit. Sedangkan gliserol karbonat dapat diperoleh melalui reaksi karboksilasi gliserol dengan urea [3] atau senyawa berkarbonat seperti etilen karbonat atau dimetil karbonat [4]. Selain itu juga diperoleh dari proses superkritikal antara gliserol dengan karbondioksida [5]. Reaksi karboksilasi menggunakan katalis basa baik yang bersifat homogen maupun heterogen. Biasanya dengan alasan kenyamanan proses pemisahan dan pendaurulangan, digunakan katalis heterogen diantaranya  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{KF}$ , jenis logam sulfat anhydrous.

Gliserol karbonat (4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-one) merupakan salah satu senyawa turunan gliserol yang memiliki kegunaan cukup beragam diantaranya, elastomer, surfaktan, perekat, tinta, cat, pelumas, elektrolit, dan merupakan zat antara (intermediet) penting dari polikarbonat, polyester, poliuretan, dan poliamide. Gliserol merupakan senyawa dwifungsi yang didalamnya yang terdapat sebuah gugus karbonat siklik dan sebuah gugus hidroksi nucleophilic, senyawa dwi fungsi inilah yang memungkinkan senyawa tersebut dapat digunakan sebagai pelarut polar protik, disamping itu juga didukung oleh sifat yang dimilikinya seperti titik didih yang sangat tinggi serta aman bagi lingkungan. Pelarut tersebut dapat diaplikasikan pada berbagai senyawa organik maupun inorganik contohnya dalam bidang kosmetika, cat,akumulator, dan lain sebagainya.

Pada penelitian ini, sintesa senyawa gliserol karbonat dilakukan dengan cara mereaksikan gliserol dengan urea dengan menggunakan katalis heterogen berbasis nikel untuk memudahkan proses pemisahan. Pemanfaatan gliserol ini secara nyata dapat memberikan manfaat ekonomis pada industri biodiesel.

## II. METODOLOGI PENELITIAN

### A. Bahan Penelitian

Gliserol teknis, urea teknis,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  powder,  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  powder, Ni powder, gas hidrogen dan nitrogen, aquades.

### B. Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat kalsinator, reaktor karbonasi, XRD (*X'Pert Philips*), BET (*Quantachrome Novawin*), *hot plate magnetic stirrer* (*Cimarec 2 Termolyne*), alat-alat gelas dan

seperangkat komputer dilengkapi dengan perangkat lunak komputasi.

*C. Prosedur Kerja*

*Preparasi Katalis*

Katalis Ni powder disiapkan dengan cara, Ni powder dipanaskan dalam oven pada suhu 110°C selama 24 jam.

Katalis Ni dari NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dibuat dengan cara, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O di oven selama 24 jam pada suhu 110°C, kemudian digerus sampai halus dan dikalsinasi pada suhu 500<sup>0</sup> C didalam *muffle furnace* dengan dialiri nitrogen dilanjutkan dengan hidrogen, masing-masing sebanyak 80% dan 20% volume selama 4 jam pada tekanan operasi 1 atm.

Katalis Ni/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disiapkan dengan cara, -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder ditimbang sebanyak 90% wt dari massa katalis yang akan digunakan dalam hidrogenasi gliserol sesuai variabel yang telah ditentukan. NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 10% wt dari massa katalis (sesuai variabel yang telah ditentukan) dilarutkan dalam aquades sebanyak 70% dari volume -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder., kemudian larutan NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O disemprotkan sedikit demi sedikit ke dalam -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder pada suhu 70°C sambil diaduk. Hasil pengadukan dikeringkan pada oven selama 24 jam pada suhu 110°C. Katalis yang didapat kemudian digerus sampai halus untuk dilakukan metode kalsinasi-reduksi pada suhu 500°C dalam *muffle furnace* dengan dialiri nitrogen dilanjutkan dengan hidrogen, masing-masing sebanyak 80% dan 20% volume selama 4 jam pada tekanan operasi 1 atm (N<sub>2</sub> = 192 menit, H<sub>2</sub> = 48 menit).

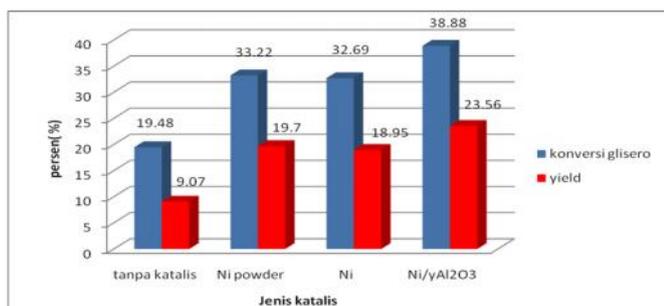
untuk selanjutnya dilakukan uji aktivitas katalis dalam reaktor hidrogenasi batch.

*Sintesis Gliserol Karbonat*

Sintesa Gliserol Karbonat dilakukan dalam rangkaian reaktor karbonasi dilengkapi pengaduk, thermometer, pompa vakum. Bahan baku berupa gliserol 217,17 gram dimasukkan dalam reaktor, kemudian ditambahkan urea 169,94 gram dan katalis sebanyak %wt variabel yang ditentukan. Reaktor dipanaskan pada suhu sesuai variabel dan selama waktu yang ditentukan. Produk hasil reaksi didinginkan pada suhu ruangan, kemudian memisahkan produk dari katalis dengan menggunakan *centrifuge*. Sampel dianalisa dengan metode titrasi untuk mengetahui kadar gliserol sisa dan kadar karbonat. Langkah percobaan di atas diulangi sesuai dengan variabel yang telah ditentukan.

III. HASIL DAN DISKUSI

*A. Uji Kereaktifan Katalis*



Gambar 1. Pengaruh jenis katalis terhadap konversi dan yield

Gambar 1 menunjukkan bahwa penambahan katalis memberikan pengaruh yang signifikan terhadap konversi gliserol dan yield gliserol karbonat yakni kenaikan konversi > 13% dan kenaikan yield > 9%.

Katalis yang memberikan konversi dan yield terbesar Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yakni sebesar 38,88% dan 23,56%. Penambahan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebagai support memberikan luas permukaan yang lebih besar dari katalis Ni lainnya, sehingga memperbesar kemungkinan terjadinya tumbukan efektif antara molekul reaktan, karena molekul-molekul reaktan akan teradsorpsi pada permukaan aktif katalis sehingga kemungkinan terjadinya tumbukan antar molekul-molekul reaktan akan semakin besar [6]. Sementara untuk katalis Ni powder dan Ni dari NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, konversi gliserol dan yield gliserol karbonatnya tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan karena kedua katalis ini memiliki unsur yang sama yakni Nikel, walaupun disintesis dari sumber yang berbeda. Namun demikian katalis Ni dari NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O menunjukkan konversi dan yield yang sedikit lebih kecil daripada Ni powder, kemungkinan karena masih adanya pengotor didalamnya bisa disebabkan karena proses kalsinasi yang kurang optimal.

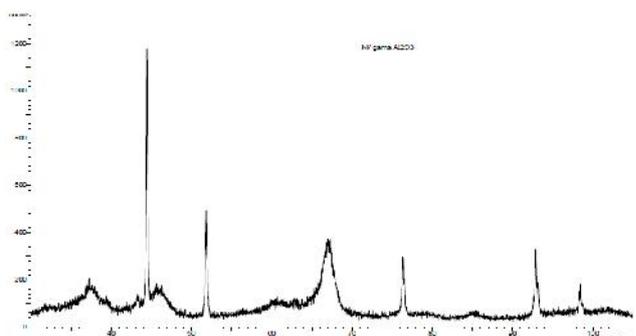
Dari keseluruhan data yield gliserol karbonat selalu lebih kecil daripada konversi gliserol. Selisih yang cukup jauh tersebut menunjukkan bahwa laju pengurangan gliserol lebih besar daripada pembentukan gliserol karbonat. Hal ini dapat disebabkan karena gliserol juga terkonversi membentuk produk lain. Reaksi pembentukan gliserol diawali dengan pembentukan karbamat, dengan demikian sebagian gliserol dapat berubah menjadi karbamat dan belum membentuk gliserol karbonat.

Hasil uji katalitik katalis menunjukkan katalis Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paling efektif digunakan pada sintesa gliserol karbonat, sehingga dilakukan uji karakteristik terhadap Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan analisa XRD dan BET.

*B. Uji Karakterisasi Katalis*

Analisa XRD digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel. Difraktometersinar-x merupakan instrumen yang digunakan untuk mengidentifikasi cuplikan berupa kristal dengan memanfaatkan radiasi gelombang elektromagnetik sinar-x. Hasil

Pola XRD diperoleh menggunakan X'Pert Philips dengan K-alpha radiasi pada panjang gelombang 1.54056 Angstrom, diantara sudut 30<sup>0</sup> dan 110<sup>0</sup> dalam 2θ. Puncak-puncak peak pada gambar 2 menunjukkan relative intensity dari kristal yang terdapat dalam katalis dan tabel 1 data sudut saat munculnya puncak peak.



Gambar 2. hasil analisa XRD katalis Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabel 1. Data sudut munculnya relative intensity

Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni (database JCPDS No. 04-0850)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (database JCPDS No. 47-1308)
37,28		37,31
43,29		43,29
44,49	44,50	
45,63		45,82
51,84	51,84	
67,36		67,36
76,36	76,36	
85,02		85,09
92,90	92,93	
98,43	98,44	

Dari data sudut munculnya relative intensity tersebut dapat dilihat bahwa sudut-sudut pada katalis Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memiliki kemiripan dengan sudut Ni dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa Nikel telah terimpregnasi pada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

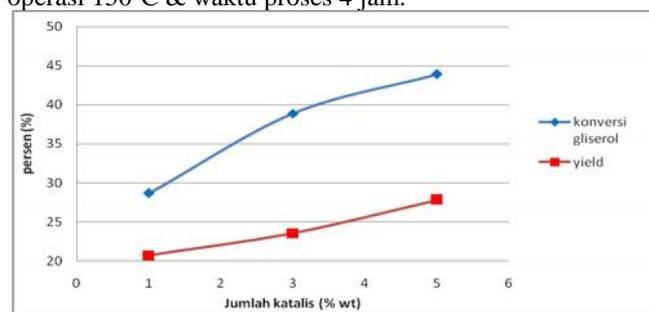
Uji sifat fisik katalis yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi karakterisasi volume pori katalis dan luas permukaan katalis yang diidentifikasi menggunakan analisa BET. Sifat fisik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang kami gunakan memiliki range area 120 – 190 m<sup>2</sup>/g. Sedangkan nikel memiliki area luas permukaan yang besarnya ± 100 m<sup>2</sup>/g [7]. Hasil analisa BET menunjukkan katalis Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memiliki surface area sebesar 121,007 m<sup>2</sup>/g. Dengan demikian penambahan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada katalis memperbesar luas permukaan sehingga menambah keaktifan katalis.

C. Parameter yang Dipelajari

Pengaruh jumlah katalis Ni/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, , suhu reaksi, dan waktu reaksi terhadap sintesa gliserol karbonat dan hasilnya didiskusikan pada bagian berikut.

D. Pengaruh Jumlah Katalis

Pada penelitian sintesa gliserol karbonat dari gliserol dan urea ini digunakan variasi berat katalis 1%, 3% dan 5%. Studi pengaruh jumlah katalis ini diamati pada kondisi operasi 150°C & waktu proses 4 jam.



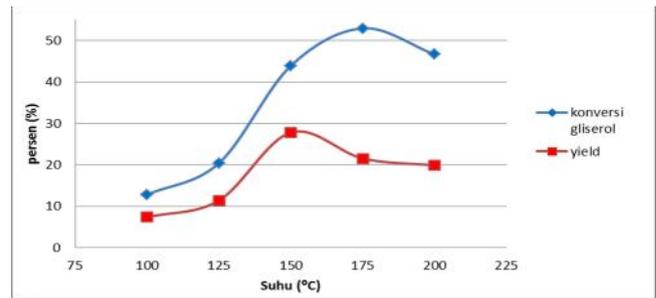
Gambar 3. Pengaruh jumlah katalis terhadap konversi dan yield

Gambar 3 menunjukkan semakin banyak jumlah katalis maka % konversi gliserol dan yield gliserol karbonat semakin tinggi. Hasil ini telah sesuai dengan pernyataan Asri, dkk., 2010 yang menyebutkan bahwa penambahan jumlah katalis akan meningkatkan kecepatan reaksi.

Bila dibandingkan dengan penelitian-penelitian sebelumnya tentang pembentukan gliserol karbonat dari gliserol dengan urea, maka % konversi dan yield yang dihasilkan dari penelitian ini masih jauh lebih kecil. Misalnya penggunaan katalis TS1 dengan suhu 145°C, tekanan 20 Pa selama 3 jam dapat menghasilkan konversi

58% dan yield 60% [8], sedangkan penggunaan MgSO<sub>4</sub> pada suhu 130°C, tekanan 13,3-101 kPa selama 6 jam diperoleh konversi 36,6% [9].

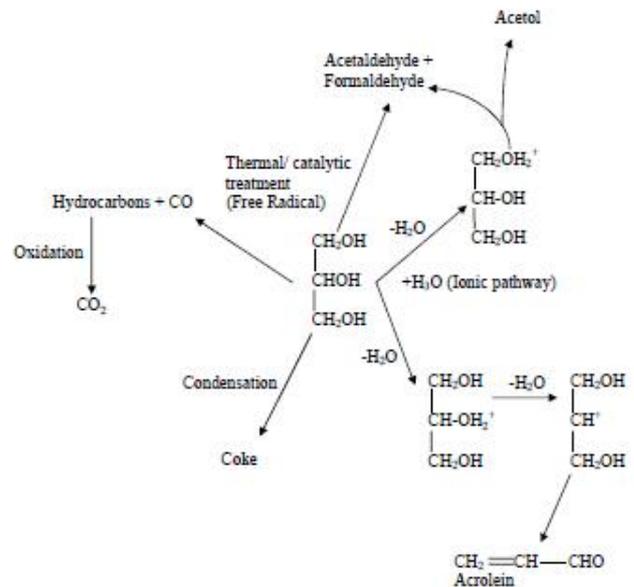
E. Pengaruh suhu operasi



Gambar 4. Pengaruh suhu operasi terhadap konversi dan yield

Gambar 4 menunjukkan pengaruh suhu terhadap konversi gliserol dan yield produk setelah waktu operasi 4 jam. Kenaikan suhu diiringi dengan kenaikan konversi gliserol dengan demikian semakin besar suhu gliserol yang terpakai semakin banyak. Titik tertinggi konversi gliserol berada pada saat suhu operasi 175°C yakni sebesar 52,96%. Sedangkan pada suhu 200 °C, konversi turun. Kenaikan konversi gliserol juga diiringi dengan kenaikan yield gliserol karbonat. Puncak tertinggi berada pada saat suhu 150°C yakni sebesar 27,83%. Pada suhu 175 °C dan 200 °C, walaupun konversi gliserolnya lebih besar daripada saat suhu 150 °C namun yield gliserol karbonat yang dihasilkan lebih sedikit. Pada penimbangan massa akhir sampel setelah 4 jam, diperoleh bahwa pengurangan sampel pada saat suhu 175 °C dan 200 °C lebih tinggi daripada suhu lainnya. Ini menunjukkan bahwa massa yang teruapkan lebih banyak.

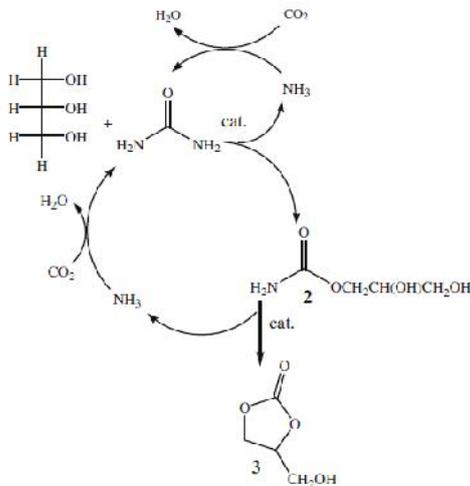
Berikut ini adalah reaksi-reaksi yang mungkin terjadi akibat pemanasan gliserol.



Gambar 5. Reaksi Degradasi Gliserol [10]

Pemanasan gliserol disertai proses katalitik dapat menghasilkan beberapa produk seperti yang terdapat pada gambar contohnya CO<sub>2</sub>, acetaldehyde, acetol dan acrolein. Semakin besar suhu operasi, maka reaksi degradasi gliserol menjadi produk-produk lain juga semakin banyak, dengan demikian gliserol yang terkonversi semakin banyak. Selain

itu reaksi karboksilasi antara gliserol dan urea tidak berjalan sekali namun melewati tahap pembentukan gliserol karbamat dengan melepas 1 mol NH<sub>3</sub> kemudian baru membentuk gliserol karbonat dengan melepas 1 mol NH<sub>3</sub> lagi.

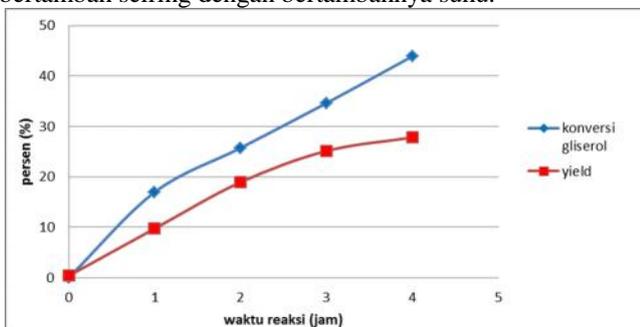


Gambar 6. Reaksi gliserol dengan gliserol karbonat [8]

Pada suhu 100 °C reaksi belum berjalan dengan optimal, ini ditandai dengan konversi gliserol dan yield gliserol karbonat yang kecil. Sampel akhir pada suhu ini memiliki bentuk fisik memadat dan membentuk kristal. Kristal ini mungkin adalah urea yang belum terurai dengan optimal dan bereaksi dengan gliserol. Dari pembahasan di atas dipilih suhu terbaik sebesar 150 °C.

F. Pengaruh waktu reaksi

Konversi gliserol dan yield gliserol karbonat semakin bertambah seiring dengan bertambahnya suhu.



Gambar 7. Pengaruh waktu reaksi terhadap konversi dan yield

Hal ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi, maka kesempatan reaktan untuk bereaksi semakin besar pula. Pada selang waktu antara 3 jam dan 4 jam, kenaikan yield tidak setajam kenaikan konversi gliserol. Berarti ada kemungkinan gliserol terkonversi menjadi produk lain sehingga konversinya masih meningkat tajam. Setelah 4 jam konversi gliserol sebesar 43,93% dan yield gliserol karbonat sebesar 27,83%.

IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Hasil analisa XRD menunjukkan pada sudut 2θ munculnya *relative intensity* Ni/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> telah sesuai dengan sudut munculnya *relative intensity* Ni dan -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sehingga dapat dikatakan bahwa Ni telah terimpregnasi pada -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dari ketiga jenis katalis berbasis nikel yang digunakan, katalis yang paling baik untuk sintesa gliserol karbonat dari gliserol adalah Ni/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan konversi gliserol sebesar 38,88% dan yield gliserol karbonat sebesar 23,56% pada saat suhu

proses 150°C dan waktu proses 4 jam. Jumlah katalis, suhu operasi dan waktu reaksi mempengaruhi sintesa gliserol karbonat. Semakin besar jumlah katalis, konversi dan yield yang diperoleh juga semakin besar. Pada penelitian ini konversi gliserol dan yield gliserol karbonat terbesar diperoleh dengan penambahan katalis 5% wt yakni 43,93% dan 27,83%. Pada range suhu 100°C – 200°C, suhu optimum untuk sintesa gliserol karbonat adalah 150°C. Semakin lama waktu reaksi, konversi gliserol dan yield gliserol karbonat semakin besar. Pada sintesa gliserol karbonat menggunakan katalis Ni/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan suhu 150°C, konversi gliserol dan yield gliserol karbonat paling besar diperoleh setelah waktu reaksi 4 jam.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Laboratorium, Dosen Pembimbing dan Anggota Laboratorium Teknik Reaksi Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya yang telah memberikan dukungan dan bantuan dana dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Dasari, M.A., P.P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, and G.J. Suppes. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General* 281(1-2): 225-231 (2005).
- [2] Perez, M.O., Rosas, J.M., Bedia, Jorge, *Recent Inventions in Glycerol Transformations and Processing*, Recent patent on Chemical Engineering, 2009, 2, 11-21 (2008).
- [3] Claude, S., Zephirin M., Jeong W.Y. dan A. Gaset, Method for Preparing Glycerol carbonate. U.S. Patent No. 6025504, 15 Februari 2000, United State Patent Office, Washington D.C. (1996).
- [4] Schmitt, B., knebel, J., Caspari, M., Process for preparing Glyceril Carbonate, U.S. Patent No: 7,790,908 B2, 7 September 2010, United State Patent Office, Washington D.C (2006).
- [5] Vieville, C., Jeong Y.S. Pelet dan Zephirin M., Synthesis of Glycerol Carbonate by Direct Carbonatation of Glycerol in Supercritical CO<sub>2</sub> in The Presence of Zeolites and Ion Exchange Resins, *Catalyst Letters* 56: 245-247 (1998).
- [6] Ulyani, Visti, Reaksi katalisis oksidasi vanili menjadi asam vanilat menggunakan katalis TiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1) yang dibuat dengan PEG 6000, Universitas Indonesia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (2008).
- [7] [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)
- [8] Dibenedito, angela dkk, Converting wastes into added value products: from glycerol to glycerol carbonate, glycidol and apichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes, university of bari, Italia (2010).
- [9] Wardani, chris kusuma, pemanfaatan gliserol sebagai bahan baku sintesa gliserol karbonat, Institut Pertanian Bogor, Bogor (2007).
- [10] Pathak, Kapil Dev, Catalytic Conversion of Glycerol to Value Added Liquid Chemicals, University of Saskatchewan, Canada 2005.