

# **ETERIFIKASI *CRUDE GLYCEROL* DENGAN TERT-BUTIL ALKOHOL (TBA) MENGGUNAKAN KATALIS AMBERLYST-15 SEBAGAI *FUEL ADDITIVE* (TINJAUAN PENGARUH RASIO MOLAR DAN JUMLAH KATALIS TERHADAP KONVERSI PRODUK)**

Septi Qomah <sup>1)</sup>, Heri Rustamaji <sup>2)</sup>, Zulfa Fauziyyah <sup>3)</sup>

<sup>1),2),3)</sup> Teknik Kimia, Universitas Lampung

Jl. Prof. Dr. Soemantri Brojonegoro No. 1 Gedung Meneng Bandar Lampung 35145

Email : [septiqomahsuud@gmail.com](mailto:septiqomahsuud@gmail.com)

**Abstrak.** Proses eterifikasi gliserol dan tert-butil alkohol menggunakan katalis Amberlyst-15 dilakukan dengan menggunakan reaktor batch pada suhu 70°C selama 5 jam dengan kecepatan pengadukan 1000 rpm. Parameter penelitian yang akan divariasikan yaitu jumlah katalis Amberlyst-15 masing-masing 4%, 6%, dan 8% berat gliserol serta rasio molar gliserol dengan tert-butil alkohol masing-masing 1:4, 1:6, dan 1:8. Penelitian ini bertujuan untuk memodifikasi gliserol menjadi Gliserol Tert Butil Eter (GTBE) atau Tri Tetra Butil Eter Gliserol yang sesuai dengan standar fuel additive, mengetahui pengaruh rasio molar gliserol dengan tert-butil alkohol dan jumlah katalis terhadap konversi GTBE yang dihasilkan, dan mengetahui variabel respon pengaruh rasio molar gliserol dengan tert-butil alkohol dan jumlah katalis terhadap konversi GTBE dengan menggunakan uji Response Surface Methodology (RSM) dengan Software Design Expert. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi GTBE terendah diperoleh pada rasio molar reaktan 1:4 dan jumlah katalis 4% yaitu 95,352% serta konversi GTBE tertinggi diperoleh pada rasio molar reaktan 1:6 dan jumlah katalis 8% yaitu 98,500%. Hasil uji Response Surface Methodology (RSM) dengan Software Design Expert 10. variabel respon yang sangat berpengaruh terhadap konversi GTBE adalah jumlah katalis Amberlyst-15.

**Kata kunci :** gliserol, tert-butil alkohol, amberlyst-15, eterifikasi, gliserol tert-butil eter.

## **1. Pendahuluan**

### **1.1. Latar Belakang**

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif terbarukan yang saat ini banyak dikembangkan di berbagai negara karena dapat diperbarui dan aman bagi lingkungan. Biodiesel digunakan untuk mengurangi penggunaan bahan bakar fosil terutama solar. Jika dibandingkan dengan minyak solar, biodiesel memiliki beberapa kelebihan yaitu biodiesel dibuat dari sumber bahan baku terbarukan sehingga dapat diperoleh dan dikembangkan secara terus menerus, memiliki sifat pelumasan yang cukup baik, dan juga secara signifikan berpengaruh dalam mereduksi emisi mesin seperti hidrokarbon yang tidak terbakar, karbon monoksida, dan sulfur oksida [1], sehingga dapat dikatakan ramah lingkungan. Namun biodiesel juga memiliki beberapa kekurangan, antara lain nilai bakar biodiesel lebih rendah dari bahan bakar solar, biodiesel memiliki stabilitas oksidasi penyimpanan yang rendah, emisi NO<sub>x</sub> tinggi, dan cenderung membentuk endapan di dalam bahan bakar dengan sistem injeksi. Selain itu biodiesel masih memiliki kelemahan yaitu tingginya *cloud point* (titik kabut) dan *pour point* (titik tuang) dibandingkan solar. Hal ini dapat menimbulkan masalah pada penggunaan biodiesel terutama di negara-negara yang memiliki musim dingin. Untuk mengatasi hal ini biasanya ditambahkan aditif tertentu pada biodiesel untuk mencegah aglomerasi kristal-kristal yang terbentuk dalam biodiesel pada suhu rendah [2].

Peningkatan produksi biodiesel, mengakibatkan peningkatan produk-produk hasil sampingnya seperti gliserol. Sebagai produk samping industri biodiesel, gliserol belum banyak diolah sehingga nilai jualnya masih rendah. Untuk meningkatkan nilai ekonomi dan fungsi gliserol, dapat dilakukan dengan mengkonversi gliserol menjadi produk turunan yang mempunyai nilai ekonomi lebih [3].

Gliserol dihasilkan dalam proses produksi biodiesel sebagai hasil samping (*crude*) dari reaksi transesterifikasi. Gliserol berpotensi sebagai bahan baku untuk dikonversi menjadi produk yang memiliki nilai ekonomi lebih tinggi. Banyak penelitian yang telah dilakukan untuk memperoleh

turunan gliserol. Produk- produk turunan gliserol dapat digunakan sebagai *biochemical* dan *fuel additive*. Produk-produk yang dapat diproduksi meliputi Gliserol Trihepanoat, Gliserol Monostearat, Lesithin, Tri Tetra Butil Eter Gliserol, Mono Gliserida Oleat, Gliserol Triasetat/Triasetin, Gliserol Tri Bensoat/Tribensoit dan Resin Ester Gliserol Maleat. Secara umum produk-produk ini digunakan di industri kosmetik, makanan, kertas, tinta, plastik, dan zat aditif bahan bakar biodiesel dan gasolin [4].

Dari beberapa penggunaan hasil turunan gliserol tersebut, gliserol telah diteliti dan dimodifikasi menjadi Gliserol Tert Butil Eter (GTBE) atau Tri Tetra Butil Eter Gliserol yang berpotensi digunakan sebagai *fuel additive* pada biodiesel dan gasolin. Turunan gliserol ini dapat dijadikan bahan aditif untuk biodiesel sendiri agar *cloud point*, *pour point* biodiesel dapat berkurang, jumlah gas CO dan partikel emisi dapat berkurang dengan terjadinya pembakaran yang lebih sempurna serta berfungsi sebagai *octane booster* untuk gasolin [5].

Penambahan GTBE ke dalam biodiesel dapat menurunkan titik kabut biodiesel sebesar 5°C. Nilai titik tuang dan titik kabut berkorelasi dengan ketidakjenuhan biodiesel. Biodiesel yang memiliki ikatan tidak jenuh semakin tinggi akan memiliki *cold properties* yang lebih baik. Biodiesel *Crude Palm Oil* (CPO) banyak mengandung asam lemak jenuh sehingga memiliki nilai titik kabut dan titik tuang yang cukup tinggi. GTBE dapat menurunkan titik kabut dan titik tuang biodiesel karena gliserol merupakan salah satu zat krioprotektan (*cryoprotectant*), yaitu zat pelindung dari kebekuan [6]. Namun karena gliserol tidak dapat larut dalam biodiesel maka gliserol harus dimodifikasi, salah satunya adalah dengan proses eterifikasi [7].

Gliserol dapat dieterifikasi dengan isobutilen sehingga terbentuk gliserol eter bercabang yang ditambahkan ke dalam biodiesel agar menghasilkan bahan bakar berviskositas rendah dan menurunkan titik kabut. Selain dengan isobutilen, eterifikasi gliserol juga dapat dilakukan dengan Tert-Butil Alkohol (TBA). Proses eterifikasi gliserol dapat dilakukan menggunakan katalis homogen ataupun katalis heterogen. Katalis heterogen, terutama katalis resin asam kuat (*Amberlyst*) cenderung lebih dipilih karena lebih ramah lingkungan daripada katalis homogen [8].

Penelitian tentang eterifikasi gliserol menjadi GTBE telah dilakukan oleh beberapa peneliti terdahulu antara lain, Klepacova [9] yang meneliti tentang proses eterifikasi gliserol dengan tert-butanol menggunakan *Amberlyst-15* sebagai katalis. Konversi maksimum gliserol tert butil eter sebesar 96% dicapai pada suhu 70°C, rasio molar tert-butanol/gliserol = 6:1 setelah 300 menit. aktivitas katalitik *Amberlyst-15* dibandingkan dengan dua zeolit berpori besar (zeolit H-Y dan zeolit H-BEA). Konversi akhir gliserol yang diperoleh tertinggi dengan menggunakan *Amberlyst-15* dibandingkan zeolit H-Y dan zeolit H-BEA. Selain itu, Noureddini [6] telah meneliti tentang reaksi eterifikasi gliserol dengan isobutilen menggunakan katalis *Amberlyst-15*, reaktor yang digunakan adalah reaktor batch dengan kecepatan pengaduk (*impeller*) yaitu 800 rpm serta gliserol yang digunakan adalah gliserol dengan kemurnian 75-85%. Hasilnya menunjukkan bahwa produk yang diperoleh adalah berupa 24% *monoether*, 62% *diethers* dan 14% *triethers*. Serta Karinen dan Krause [7] telah meneliti tentang reaksi eterifikasi gliserol dengan tert-butyl alkohol menggunakan katalis *Amberlyst-15* dan menyimpulkan bahwa gliserol eter yang diperoleh memiliki *octane number* 91-99 (BMON) yang cocok untuk komponen gasolin.

Pada penelitian terdahulu, sifat fisik dan sifat kimia (seperti densitas, viskositas, titik nyala, dan lainnya) produk gliserol tert-butyl eter dihasilkan belum disampaikan. Sehingga penelitian-penelitian terdahulu belum memberikan informasi yang penting tentang kesesuaian sifat fisik dan sifat kimia produk gliserol eter sebagai *fuel additive* yang dipersyaratkan (standar *fuel additive*).

Konsentrasi Gliserol Tert Butil Eter (GTBE) yang terbentuk dari reaksi eterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain suhu, waktu, jenis dan jumlah katalis serta rasio molar gliserol dengan TBA atau isobutilen [6].

## 1.2. Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh rasio molar reaktan dan jumlah katalis terhadap konversi GTBE serta mengetahui sifat fisik dan sifat kimia produk gliserol tert-butil eter yang dihasilkan dari reaksi eterifikasi tersebut.

## 1.3. Metode Penelitian

Bahan utama yang digunakan penelitian ini adalah gliserol, tert-butil alkohol, dan katalis *amberlyst-15*. Proses eterifikasi menggunakan reaktor *batch*. Tahap awal yang dilakukan adalah mencampurkan bahan baku yaitu gliserol, tert-butil alkohol, dan katalis *amberlyst-15* sesuai dengan jumlah yang dibutuhkan ke dalam tangki penampungan yang selanjutnya akan diumpungkan ke dalam reaktor. Tahap kedua dilakukan pengontrolan suhu pemanas sehingga suhu campuran bahan baku di dalam reaktor konstan menjadi 70°C. Saat suhu campuran bahan baku telah tercapai yaitu 70°C, maka dimulai pengadukan 1000 rpm dan mereaksikan campuran bahan baku tersebut selama waktu yang telah ditentukan yaitu 5 jam. Tahap terakhir produk diuapkan untuk menghilangkan sisa tert-butil alkohol dan air di dalam produk tersebut.

## 2. Pembahasan

### 2.1. Hasil Analisis

#### 2.1.1 Analisis GC-MS

Dari hasil analisis GCMS yang telah dilakukan, gliserol tert-butil eter yang terbentuk yaitu berupa 2-tert-butoxy-propane-1,3-diol (mono-tert-butil eter gliserol); 3-tert-butoxy-propane-1,2-diol (mono-tert-butil eter gliserol); 1,3-di-tert-butoxy-propan-2-ol (di-tert-butil eter gliserol); 1,2-di-tert-butoxy-propan-3-ol (di-tert-butil eter gliserol); dan 1,2,3-tri-tert-butoxy-propane (tri-tert-butil eter gliserol).

#### 2.1.2. Analisis Sifat Fisik dan Sifat Kimia GTBE

Perbandingan sifat fisik dan sifat kimia hasil analisis dengan standar *fuel additive* dapat dilihat pada Tabel 1. berikut:

Tabel 1. Perbandingan Sifat Fisik dan Sifat Kimia GTBE

No	Parameter	Hasil Analisis GTBE	Standar <i>Fuel Additive</i>
1	Densitas (gr/cm <sup>3</sup> )	0,870805	0,75-0,95
2	Viskositas (mm <sup>2</sup> /s)	2,973	1,9-6,0
3	Titik nyala (°C)	143,5	Min 100
4	Titik awan (°C)	22,08	Min -36
5	Titik tuang (°C)	5,69	Maks 18
6	<i>Octane number</i>	94,76	90-99

Dari Tabel 1. diatas, terlihat bahwa densitas dan viskositas hasil analisis sifat fisik gliserol tert-butil eter yang dihasilkan sesuai dengan standar *fuel additive* yaitu masing-masing 0,870805 gr/cm<sup>3</sup> dan 2,973 mm<sup>2</sup>/s. Titik nyala dan titik awan hasil analisis sifat fisik gliserol tert-butil eter yang dihasilkan melebihi nilai minimal standar *fuel additive* yaitu masing-masing 143,5°C dan 22,08°C. Sedangkan nilai titik tuang hasil analisis sifat fisik gliserol tert-butil eter yang dihasilkan dibawah nilai maksimal standar *fuel additive* yaitu 5,59°C. Dan untuk angka oktan (*octane number*) hasil analisis sifat fisik gliserol tert-butil eter yang dihasilkan memenuhi standar *fuel additive* yaitu 94,76. Sehingga dapat disimpulkan bahwa sifat fisik gliserol tert-butil eter yang dihasilkan memenuhi standar *fuel additive*.

### 2.2. Konversi GTBE

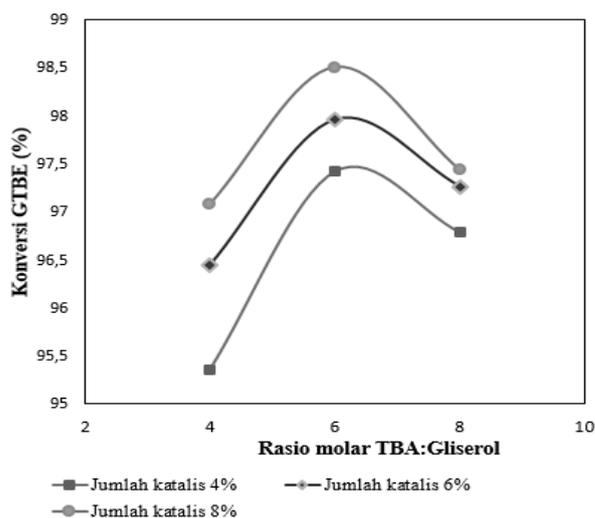
Konversi GTBE yang diperoleh dari hasil penelitian ditunjukkan pada Tabel 2. berikut:

Tabel 2. Konversi GTBE

No	Rasio molar gliserol dan tert-butil alkohol	Jumlah katalis (%berat gliserol)	Konversi GTBE (%)
1	1:4	4%	95,352
2		6%	96,438
3		8%	97,071
4	1:6	4%	97,412
5		6%	97,957
6		8%	98,500
7	1:8	4%	96,777
8		6%	97,258
9		8%	97,426

**2.3. Hubungan Rasio Molar Reaktan dan Jumlah Katalis terhadap Konversi GTBE**

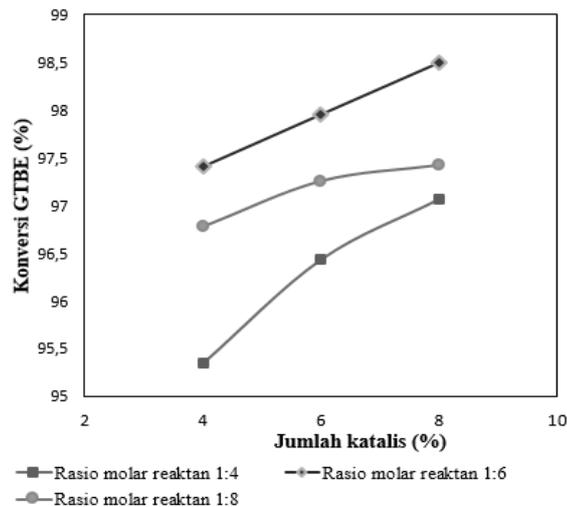
Hubungan rasio molar gliserol dan tert-butil alkohol terhadap konversi gliserol tert-butil eter yang dihasilkan ditunjukkan pada gambar 1. berikut:



Gambar 1. Hubungan Rasio Molar Reaktan terhadap Konversi GTBE

Dari Gambar 1. terlihat bahwa dengan peningkatan rasio molar tert-butil alkohol dan gliserol dari 1:4 menjadi 1:6, konversi gliserol tert-butil eter yang dihasilkan mengalami peningkatan yaitu dari 95,352% menjadi 97,412% pada jumlah katalis 4%, dari 96,438% menjadi 97,957% pada jumlah katalis 6% dan dari 97,071% menjadi 98,500% pada jumlah katalis 8%. Sedangkan dengan peningkatan rasio molar tert-butil alkohol dan gliserol dari 1:6 menjadi 1:8, konversi gliserol tert-butil eter yang dihasilkan mengalami penurunan yaitu dari 97,412% menjadi 96,777% pada jumlah katalis 4%, dari 97,957% menjadi 97,258% pada jumlah katalis 6%, serta dari 98,500% menjadi 97,426% pada jumlah katalis 8%.

Hubungan jumlah katalis *Amberlyst-15* terhadap konversi gliserol tert-butil eter yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 2. berikut:



Gambar 2. Hubungan jumlah katalis *Amberlyst-15* terhadap Konversi GTBE

Dari Gambar 2. diatas terlihat bahwa dengan peningkatan jumlah katalis dari 4% menjadi 6% dan 8%, konversi gliserol tert-butil eter yang dihasilkan juga mengalami peningkatan dari 95,352% menjadi 96,438% dan 97,071% pada rasio gliserol dengan tert-butil alkohol 1:4. Lalu dengan peningkatan jumlah katalis dari 4% menjadi 6% dan 8%, konversi gliserol tert-butil eter yang dihasilkan juga mengalami peningkatan dari 97,412% menjadi 97,957% dan 98,500% pada rasio gliserol dengan tert-butil alkohol 1:6. Selanjutnya dengan peningkatan jumlah katalis dari 4% menjadi 6% dan 8%, konversi gliserol tert-butil eter yang dihasilkan juga mengalami peningkatan dari 96,777% menjadi 97,258% dan 97,426% pada rasio gliserol dengan tert-butil alkohol 1:8. Sehingga dapat disimpulkan semakin besar jumlah katalis yang digunakan maka semakin besar pula konversi gliserol tert-butil eter yang dihasilkan.

#### 2.4. Variabel Respon yang Paling Berpengaruh terhadap Konversi GTBE

Variabel respon perlu dicari untuk mengetahui kondisi yang paling optimum dan efisien untuk memproduksi gliserol tert-butil eter dilihat dari konversi gliserol tert-butil eter terhadap variabel jumlah katalis *Amberlyst-15* ( $X_1$ ) dan variabel rasio molar tert-butil alkohol dengan gliserol ( $X_2$ ) menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM) pada *Software Design Expert*.

*Response Surface Methodology* (RSM) merupakan suatu metode gabungan antara teknik matematika dan teknik statistik, digunakan untuk membuat model dan menganalisa suatu respon Y yang dipengaruhi oleh beberapa variabel bebas/faktor X guna mengoptimalkan respon tersebut. Data analisis akan dihubungkan dengan data eksperimen pada *smooth curve*, dimana diplot berdasarkan perhitungan respon yang diprediksi secara spesifik. *Response Surface Methodology* (RSM) membuat hubungan antara variabel dan responnya secara lebih profesional dan terperinci.

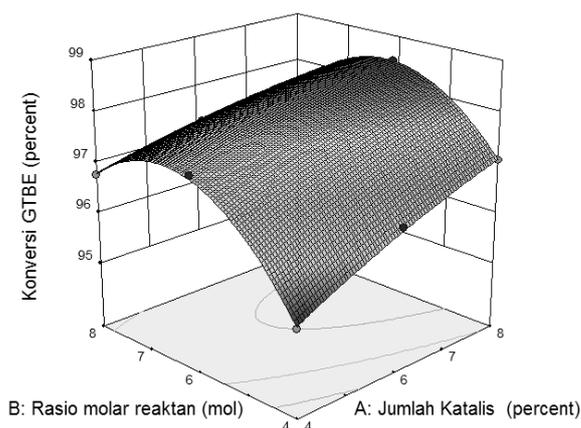
Untuk membandingkan variabel respon yang sangat berpengaruh terhadap konversi GTBE, akan dibandingkan konversi GTBE dari hasil penelitian dengan variabel respon hasil optimasi dengan menggunakan *Design Expert* ditunjukkan pada Tabel 3. berikut:

Tabel 3. Perbandingan Konversi GTBE

No	Rasio molar gliserol dan tert-butil alkohol	Jumlah katalis (%berat gliserol)	Konversi GTBE hasil penelitian (%)	Koversi GTBE hasil optimasi <i>Design Expert 10</i> (%)
1	1:4	4%	95,352	95,40
2		6%	96,438	96,37
3		8%	97,071	97,09
4	1:6	4%	97,412	97,34
5		6%	97,957	98,04
6		8%	98,500	98,49
7	1:8	4%	96,777	96,80
8		6%	97,258	97,24
9		8%	97,426	97,42

Dari Tabel 3. terlihat bahwa konversi GTBE hasil optimasi dengan menggunakan *Design Expert 10*. pada setiap Run, tidak terlalu berbeda dengan konversi GTBE hasil penelitian.

Data hasil optimasi dengan menggunakan *Design Expert* seperti pada tabel 3. diatas jika diplotkan ke dalam grafik 3D akan terlihat seperti pada Gambar 3. berikut:



Gambar 3. Grafik Variabel Respon Konversi GTBE (Plot 3D)

Dari hasil optimasi dengan menggunakan *Design Expert* yang diperoleh, variabel respon yang sangat berpengaruh terhadap konversi GTBE adalah variabel respon jumlah katalis ( $X_1$ ). Sehingga dapat disimpulkan bahwa variabel respon yang sangat berpengaruh untuk optimasi konversi GTBE adalah dengan meningkatkan jumlah katalis *Amberlyst-15* pada proses eterifikasi.

### 3. Simpulan

Berisi berbagai simpulan yang di ambil berdasarkan penelitian yang telah dilakukan. Merupakan pernyataan singkat tentang hasil yang disarikan dari pembahasan. Simpulan dapat berbentuk paragraf namun sebaiknya berbentuk point-point dengan menggunakan *numbering*.

- 1) Konversi GTBE terendah diperoleh pada Run 1 dengan rasio molar reaktan 1:4 dan jumlah katalis 4% yaitu 95,352% serta konversi GTBE tertinggi diperoleh pada Run 6 dengan rasio molar reaktan 1:6 dan jumlah katalis 8% yaitu 98,500%.
- 2) Reaksi eterifikasi gliserol optimal dilakukan pada rasio molar reaktan 1:6 dan jumlah katalis 8%.

- 3) Variabel respon yang sangat berpengaruh terhadap konversi GTBE adalah jumlah katalis sehingga cara untuk optimasi konversi GTBE adalah dengan meningkatkan jumlah katalis *Amberlyst-15* pada proses eterifikasi.

#### **Ucapan Terima Kasih**

Pelaksanaan penelitian ini dapat diselesaikan karena tidak lepas dari dukungan, bimbingan, dan bantuan dari banyak pihak yang sangat berarti bagi penulis. Oleh karena itu, dalam kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu penulis dalam menyelesaikan penelitian ini.

#### **Daftar Pustaka**

- [1]. Leduc S. et al. 2009. *Optimizing Biodiesel Production in India. Apply Energy* 86.S1: S125-31.
- [2]. Fukuda H, Kondo A, Noda H. 2001. *Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. Journal of Bioscience and Engineering.* 5:405-416.
- [3]. Kiatkittipong W, et al. 2011. *Glycerol Ethers Synthesis From Glycerol Etherification with Tert-Butyl Alcohol in Reactive Distillation. Journal Computers and Chemical Engineering,* vol. 35, no. 10, pp. 2034-2043.
- [4]. Setyaningsih D, dkk. 2008. Peningkatan Kualitas Biodiesel Jarak Pagar Melalui Sintesis Gliserol Eter Sebagai Aditif Penurun Titik Awan dan Titik Tuang. Laporan Penelitian. Surfactant and Bioenergy Research Center, IPB, Bogor.
- [5]. Rahmat N, et al. 2010. *Recent Progress on Innovative and Potential Technologies for Glycerol Transformation into Fuel Additives: a Critical Review, Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 14, no. 3, pp. 987-1000.
- [6]. Nouredini HS, Bailey WR, Hunt BA. 1988. *Production of Glycerol Ether From Crude Glycerol – The by-Product of Biodiesel Production.* Papers in Biomaterial 1988. Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publication.
- [7]. Karinen RS dan Krause AOI. 2006. *New Biocomponent from Glycerol. Journal of Applied Catalyst A: General* 306: 128-133.
- [8]. Onal MUS, Srikaya YU, Alemdaroglu TU. 2002. *The effect of Acid Activation on Some Physicochemical Properties of A bentonite.* Turk J Chem 26:409-416.
- [9]. Klepáková K, Mravec D, Hájeková E, Bajus M. 2003. *Etherification of Glycerol. Journal of Petroleum and Coal* 45 (1-2): 54-57.