



Carbonylation Reaction between Glycerol and Urea using CaO Catalyst

Sukirno^a, Gema Fitriyano^{a,*}

^a Chemical Engineering Department, Universitas Indonesia, Depok, Indonesia

* Corresponding author: gema_fitriyanost@yahoo.com

<https://doi.org/10.14710/jksa.21.4.211-217>

Article Info

Article history:

Received: 5 August 2018
 Revised: 22 October 2018
 Accepted: 22 October 2018
 Online: 31 October 2018

Keywords:

Glycerol; CaO catalyst; carbonylation reaction; urea

Abstract

This study aims to utilize abundant glycerol because the production is more than the consumption. The use of glycerol is carried out through a carbonylation reaction between glycerol and urea to obtain glycerol carbonate. In the carbonylation reaction, variations in the use of CaO catalysts were carried out at 130°C and 160°C and the use of ZnO catalysts at 160°C. The results of product testing using GC-MS showed that the desired glycerol carbonate was not detected, but 1,3-dioxol-2-one was detected as the reaction result in the largest amount. The carbonylation reaction using catalyst CaO 1 mol% with a temperature of 160°C and constant stirring for 3 hours resulted in a conversion of 92.86% and a 1,3-dioxol-2-one yield of 64.80%. The carbonylation reaction using ZnO 1 catalyst mol% at 160°C and constant stirring for 3 hours can produce a conversion of 94.88% and a 1,3-dioxol-2-one yield of 30.06%.

Abstrak

Kata Kunci:

Gliserol; katalis CaO; reaksi karbonilasi; urea

Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan gliserol yang jumlahnya berlimpah karena produksinya lebih banyak daripada konsumsinya. Pemanfaatan gliserol dilakukan melalui reaksi karbonilasi antara gliserol dan urea untuk memperoleh gliserol karbonat. Pada reaksi karbonilasi dilakukan variasi penggunaan katalis CaO yang dilakukan pada suhu 130°C dan 160°C dan penggunaan katalis ZnO pada suhu 160°C. Hasil pengujian produk menggunakan GC-MS memperlihatkan bahwa gliserol karbonat yang diinginkan tidak terdeteksi, namun 1,3-dioxol-2-one yang terdeteksi sebagai hasil reaksi dalam jumlah terbesar. Reaksi karbonilasi yang menggunakan katalis CaO 1% mol dengan suhu 160°C dan pengadukan konstan selama 3 jam menghasilkan konversi sebesar 92,86% dan rendemen 1,3-dioxol-2-one sebesar 64,80%. Reaksi karbonilasi yang menggunakan katalis ZnO 1% mol pada suhu 160°C dan pengadukan konstan selama 3 jam dapat menghasilkan konversi sebesar 94,88% dan rendemen 1,3-dioxol-2-one sebesar 30,06%.

1. Pendahuluan

Produksi biodiesel yang semakin meningkat menghasilkan produk samping berupa gliserol dalam jumlah besar, hal ini merupakan penyebab utama melimpahnya gliserol serta mengakibatkan harganya dipasaran semakin turun. Gliserol yang ada saat ini cenderung belum dimanfaatkan, karena kebutuhan pemakaian jauh lebih kecil dan tidak sebanding dengan jumlah produksinya yang terakumulasi setiap tahunnya [1].

Sebenarnya sudah ada beberapa cara untuk memanfaatkannya yaitu diolah sebagai bahan baku pada industri pangan, kosmetik, farmasi, tekstil dan bahan bakar alternatif. Selain itu ada cara lain di mana diolah menjadi turunannya sebagai bahan baku dalam pembuatan hidrogen dan gas sintetis menggunakan proses reformasi [2].

Walaupun demikian ternyata masih banyak sisanya yang belum terolah, sehingga ada kesempatan untuk meningkatkan potensi dari bahan tersebut dengan memanfaatkannya sebagai bahan baku pada sintesis gliserol karbonat. Gliserol karbonat dapat dikembangkan

menjadi gliserol karbonat ester yang mampu diaplikasikan sebagai pelarut ramah lingkungan maupun sebagai pelumas bio[1].

Saat ini Gliserol karbonat banyak digunakan sebagai pelarut pada industri kosmetik atau farmasi, selain itu juga sedang dikembangkan sebagai bahan baku pada pembuatan poliuretan dan pelumas bio. Gliserol karbonat memiliki karakteristik berfasa cair, toksisitas rendah, reaktifitas lebih rendah dibandingkan gliserol, stabilitas oksidasi lebih baik dari pada gliserol, titik didih tinggi dan biodegradabilitas yang baik.

Gliserol karbonat dapat dihasilkan melalui reaksi karbonilasi gliserol yang dilakukan menggunakan beberapa jenis bahan baku yang berbeda. Dengan menggunakan bahan baku yang berbeda akan ditemui nama reaksi yang berbeda antara lain reaksi phosgenasi antara gliserol dan phosgen di mana reaksi ini memiliki bahaya karena menggunakan bahan baku yang beracun. Selanjutnya adalah reaksi karbonilasi langsung antara gliserol dengan karbon dioksida yang dioperasikan pada tekanan tinggi menggunakan katalis yang berbasis timah (Sn) tetapi menghasilkan yield yang relatif kecil.

Reaksi lainnya adalah reaksi karbonilasi oksidatif antara gliserol dengan gas karbon monoksida dan oksigen menggunakan katalis logam, memiliki bahaya karena menggunakan bahan baku yang beracun dan mudah terbakar.

Cara berikutnya adalah reaksi karbonilasi menggunakan gliserol dan urea, reaksi ini dapat menghasilkan yield yang relatif tinggi tetapi memiliki bahaya yang berasal dari produk samping berupa gas ammonia [3].

Cara terakhir adalah reaksi transesterifikasi dengan karbonat organik seperti dimetil karbonat atau etilen karbonat. Meskipun reaksi transesterifikasi relatif aman dan dapat menghasilkan yield tinggi, bahan baku yang mahal dan sulit didapatkan juga menjadi pertimbangan tersendiri jika ingin mengaplikasikan reaksi ini [4].

Reaksi gliserolisis urea memiliki keunggulan dibandingkan reaksi lainnya dalam mensintesa gliserol karbonat. Bahan baku yang tidak beracun, murah dan mudah didapatkan serta kondisi operasi yang tidak terlalu ekstrim menghasilkan yield yang reatif tinggi merupakan kelebihan dari reaksi gliserolisis urea. Keberadaan produk samping berupa gas ammonia dapat dikendalikan, yaitu dengan membuangnya dari sistem reaksi menggunakan pompa vakum sehingga resiko bahaya keracunan dapat dihilangkan.

Beberapa katalis yang pernah dipakai untuk reaksi gliserolisis urea adalah jenis katalis logam oksida, garam logam, dan logam transisi. Penelitian yang dilakukan oleh Aresta *dkk.* [5] menggunakan katalis γ -ZrP yang dikalsinasi memberikan yield sebesar 80%. Pada penelitian yang dilakukan oleh Wang *dkk.* [6], katalis La_2O_3 yang dikalsinasi pada suhu 600°C memberikan hasil yield tertinggi sebesar 90,8%. Selanjutnya di tahun 2012 pada penelitian yang terpisah, Fujita *dkk.* [7] dan Park *dkk.* [8] menemukan bahwa katalis ZnCl dapat menghasilkan yield sebesar 80%.

Katalis yang pernah dipakai untuk reaksi gliserolisis urea pada beberapa penelitian sebelumnya yaitu γ -ZrP, La_2O_3 dan ZnCl bukan hanya mahal tetapi ketersediaannya juga masih sulit didapatkan. Penelitian ini akan menggunakan katalis lain yang lebih memungkinkan baik dari segi harga, ketersediaannya maupun kemampuan dalam meningkatkan laju reaksi.

Ada beberapa pilihan lain yang dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi gliserolisis urea yaitu katalis logam, katalis asam atau basa yang disisip ke dalam zeolit, katalis heterogen asam atau basa dan katalis lipase. Untuk memudahkan pemisahan katalis dari produk maka pertimbangan menggunakan katalis heterogen dapat dijadikan pilihan.

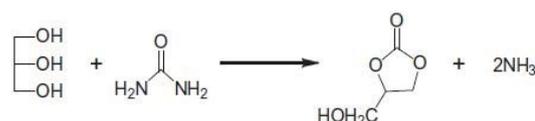
CaO merupakan katalis basa yang sangat memungkinkan untuk digunakan pada reaksi karbonilasi gliserol karena merupakan katalis heterogen yang mudah dipisahkan dari produk sehingga tidak memberikan sifat korosif terhadap produk. Selain itu katalis CaO juga memiliki kelebihan lainnya yaitu mampu beroperasi pada temperatur tinggi, mengandung sedikit pengotor, tidak perlu dipreparasi sebelum pemakaian, sudah diproduksi secara komersil sehingga lebih murah dan lebih mudah didapatkan, densitas lebih rendah sehingga melayang pada fasa cair saat bereaksi menyebabkan bidang kontak yang lebih besar jika dibandingkan dengan katalis zeolit atau katalis logam [9].

Dengan anggapan Gliserol karbonat dapat dihasilkan pada skala lab melalui reaksi karbonilasi gliserol dengan memanfaatkan gliserol. katalis CaO efektif untuk reaksi gliserolisis urea, kondisi operasi reaksi gliserolisis urea yang efektif dalam mensintesa gliserol karbonat adalah pada suhu antara 140°C sampai 160°C selama 2 sampai 4 jam

Maka yang dilakukan pada penelitian ini adalah reaksi karbonilasi antara gliserol dengan urea menggunakan katalis CaO pada suhu 130°C dan 160°C dan menggunakan katalis ZnO pada suhu 160°C dengan variasi waktu 1 jam, 3 jam dan 5 jam. Untuk menentukan karakteristik produk dilakukan beberapa pengujian di antaranya tampilan fisik, densitas, viskositas serta GC-MS.

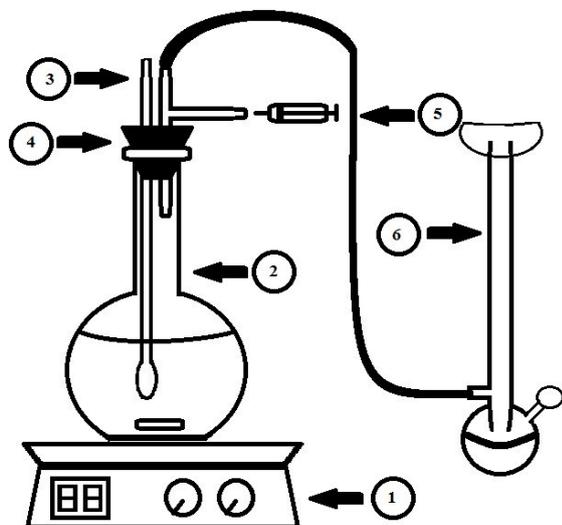
2. Metode penelitian

2.1. Reaksi karbonilasi gliserol



Prosedur kerja untuk reaksi karbonilasi gliserol sebagai berikut menimbang gliserol 92,09 gram (1 mol), urea 60 gram (1 mol) dan katalis CaO 0,56 gram (0,01 mol). Menyusun peralatan sesuai gambar rangkaian alat percobaan di ruang asam (Gambar 1.) Memasukkan gliserol dan urea ke dalam labu kaca sambil dilakukan pengadukan sampai suhu 130°C . Setelah mencapai suhu 130°C masukkan katalis CaO. Menjaga suhu pada 130°C serta kecepatan pengadukan pada level 3 selama waktu

reaksi yang ditentukan. Setelah waktu reaksi selesai hasil reaksi dipisahkan dari katalis menggunakan kertas saring. Melakukan analisis terhadap produk reaksi karbonilasi gliserol



Gambar 1. Skema alat percobaan

Keterangan gambar

1. Hot plate magnetic stirrer
2. Labu kaca
3. Termometer
4. Karet sumbat
5. Alat suntik gas dan tee
6. Bubble soap flow meter

2.2. Tampilan produk

Analisis yang dilakukan terhadap tampilan produk terkait fasa, warna, bau serta perubahannya akibat variasi jenis katalis dan waktu reaksi

2.3. Pengukuran densitas

Pengukuran densitas menggunakan piknometer.

2.4. Pengukuran viskositas

Penentuan viskositas berdasarkan ASTM D-445 menggunakan viskometer Oswald [10]

2.5. Menghitung konversi

Mengukur laju alir gas ammonia menggunakan bubble soap flow meter. Mengukur konsentrasi gas ammonia dengan Gas Chromatography atau menggunakan titrasi asam basa. Menhitung jumlah gas ammonia terbentuk selama reaksi. Dari data gas ammonia terbentuk kemudian dihitung jumlah gliserol terkonversi dengan perhitungan stoikiometri

2.6. Analisis GC-MS

Hasil reaksi karbonilasi gliserol dianalisis menggunakan GC-MS (Gas Chromatograph – Mass Spectrometer). Untuk mendapatkan data gliserol karboat, analisa mulai dilakukan dari suhu 150°C sampai 500°C dengan memvariasikan kenaikan suhu 2, 3 dan 5°C tiap menit.

3. Hasil dan diskusi

Penelitian tentang reaksi karbonilasi antara gliserol dengan urea dari beberapa variasi yang dilakukan menghasilkan produk dengan tampilan dan karakteristik yang berbeda. Untuk mengetahui pengaruh variasi jenis katalis dan waktu reaksi maka pada penelitian ini dilakukan karakterisasi tampilan fisik, densitas, viskositas, perhitungan konversi serta analisa GC-MS terhadap produk yang dihasilkan dari reaksi karbonilasi antara gliserol dengan urea. Hasil dari pengujian tersebut dipaparkan sebagai berikut:

3.1. Tampilan produk

Tampilan produk dari reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis CaO pada suhu 130°C dengan waktu reaksi 1 jam, 3 jam dan 5 jam diperlihatkan pada gambar 2:



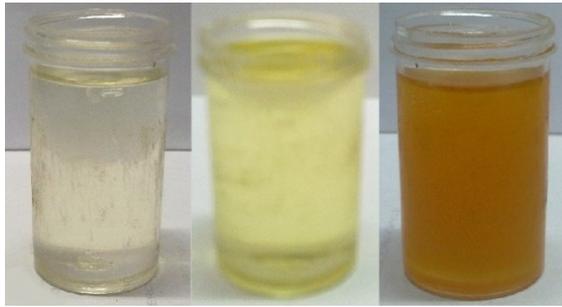
Gambar 2. Tampilan produk reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis CaO suhu 130°C variasi waktu reaksi 1, 3 & 5 jam

Tidak terjadi perubahan warna pada produk yang didapatkan dari reaksi selama satu jam, tampilan produk ini berupa cairan bening yang lebih encer daripada gliserol. Hal ini terjadi karena urea larut pada suhu 80°C reaksi sehingga volumenya bertambah menyebabkan produk menjadi lebih encer jika dibandingkan dengan gliserol. Selain itu gliserol telah bereaksi dengan urea yang larut tersebut sehingga tidak membentuk kristal saat dikembalikan ke suhu ruang.

Pada produk yang direaksikan selama 3 jam terjadi perubahan warna dari bening menjadi kuning tanpa adanya perubahan bau. Produk ini juga lebih encer daripada gliserol menunjukkan semakin banyak jumlah bahan baku yang bereaksi. Jika tidak terjadi reaksi maka urea yang larut di dalam gliserol akan kembali ke bentuk awal menjadi kristal menyebabkan gliserol terperangkap di dalam urea.

Pada reaksi 5 jam tampilan produk berubah menjadi cairan berwarna oranye transparan. Produk ini juga tidak kental seperti gliserol karena hanya sedikit bahan baku yang menguap. Seluruh produk pada kondisi operasi ini berbau seperti gas ammonia karena mengandung ammonia terlarut pada produk.

Selanjutnya, tampilan produk dari reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis CaO pada suhu 160°C dengan waktu reaksi 1 jam, 3 jam dan 5 jam disajikan pada gambar 3:



Gambar 3. Tampilan produk reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis CaO suhu 160°C variasi waktu reaksi 1, 3 & 5 jam

Pada reaksi 1 jam produk berwarna kuning seulas sedangkan pada reaksi 3 jam produk berwarna oranye transparan, keduanya memiliki bau menyengat seperti gas ammonia. Produk ini lebih kental dibandingkan produk dengan katalis CaO pada suhu 130 °C tetapi tidak kental seperti gliserol, alasannya suhu yang tinggi menyebabkan cukup banyak bahan baku yang bereaksi dan sebagian menguap.

Pada reaksi 5 jam produk memiliki tampilan cairan berwarna kuning kecokelatan dan berbau tengik, hal ini sangat mungkin terjadi karena disebabkan oleh bahan yang terpapar panas cukup lama sepanjang reaksi berlangsung.

Reaksi karbonilasi gliserol yang menggunakan katalis ZnO memiliki tampilan produk yang kental seperti gliserol, hal ini sangat berbeda dari tampilan produk yang menggunakan katalis CaO. Tampilan produk gliserolisis urea dengan katalis ZnO pada suhu 160°C dengan waktu reaksi 1 jam, 3 jam dan 5 jam diperlihatkan pada gambar 4:

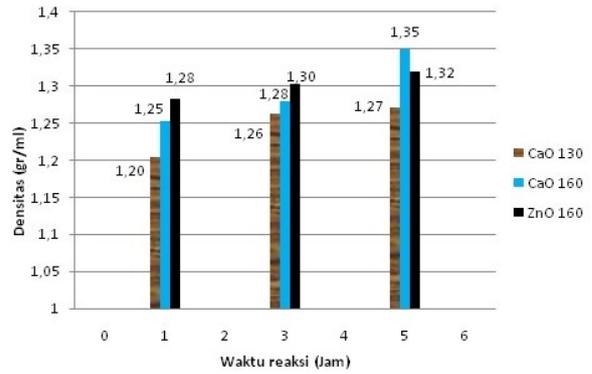


Gambar 4. Tampilan produk reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis ZnO suhu 160°C variasi waktu reaksi 1, 3 & 5 jam

Pada reaksi 1 jam menghasilkan produk berwarna oranye transparan dan berbau menyengat seperti gas ammonia. Pada reaksi 3 jam produk berwarna kuning kecokelatan dan pada reaksi 5 jam berwarna coklat, keduanya berbau tengik.

3.2. Hasil pengukuran densitas

Secara umum, hasil pengukuran menunjukkan terjadinya peningkatan nilai densitas produk yang dipengaruhi oleh bertambahnya waktu reaksi. Dari hasil pengukuran densitas produk pada suhu 40°C ditampilkan pada gambar 5:



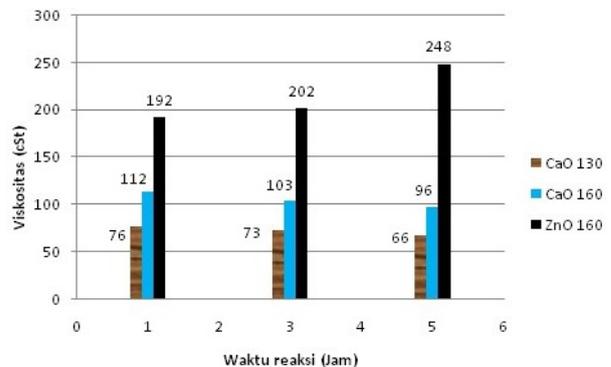
Gambar 5. Pengaruh waktu reaksi terhadap densitas produk

Pada reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis CaO suhu 130°C belum ada perubahan berarti terhadap nilai densitas produk, hal ini menunjukkan belum banyak gliserol yang terkonversi menjadi gliserol karbonat dan produk samping lainnya. Sedangkan pada reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis CaO suhu 160°C menunjukkan perubahan signifikan tetapi hanya mencapai densitas 1,35 g/mL karena sebagian besar gliserol sudah terkonversi sehingga densitas campuran tersebut tidak mencapai 1,4 g/mL.

Produk dari reaksi karbonilasi gliserol yang menggunakan katalis ZnO pada suhu 160°C memiliki densitas yang tinggi dan perubahan nilai densitasnya hanya sedikit dipengaruhi oleh waktu reaksi. Hal tersebut disebabkan karena beberapa alasan di antaranya hanya sedikit gliserol yang terkonversi menjadi gliserol karbonat, gliserol terkonversi menjadi produk lain yang memiliki densitas yang hampir sama nilainya, katalis ZnO tidak dapat dipisahkan dari produk dan katalis ZnO tidak ikut menguap bersama komponen ringan lainnya.

3.3. Hasil pengukuran viskositas

Hasil pengukuran viskositas produk dari reaksi karbonilasi gliserol yang menggunakan katalis CaO menunjukkan terjadinya penurunan nilai viskositas, sedangkan pada penggunaan katalis ZnO viskositasnya cenderung semakin meningkat terhadap penambahan waktu reaksi. Gambar 6 yang menunjukkan data hasil pengukuran viskositas produk pada suhu 40°C:



Gambar 6. Pengaruh waktu reaksi terhadap viskositas produk

Hasil dari pengukuran viskositas menunjukkan bahwa produk dari reaksi karbonilasi gliserol dengan

katalis CaO pada suhu 130°C memiliki nilai paling rendah. Viskositas produk yang rendah terjadi bukan karena gliserol telah terkonversi menjadi gliserol karbonat, tetapi karena volume gliserol menjadi meningkat disebabkan keberadaan urea, suhu reaksi yang rendah, urea yang larut sudah bereaksi sebagian sehingga tidak kembali membentuk kristal.

Produk dari reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis CaO pada suhu 160°C menampilkan kecenderungan menurunnya nilai viskositas, hal ini menandakan bahwa waktu reaksi mempengaruhi jumlah gliserol yang terkonversi menjadi gliserol karbonat.

Viskositas produk ini cukup rendah akan tetapi tidak serendah viskositas gliserol karbonat murni, di mana hal tersebut disebabkan karena produk ini merupakan campuran dari gliserol sisa, gliserol karbonat dan komponen lainnya yang terbentuk selama reaksi.

Pada produk dari reaksi karbonilasi gliserol yang menggunakan katalis ZnO pada suhu 160°C memiliki viskositas yang sangat tinggi dan viskositasnya cenderung meningkat seiring bertambahnya waktu reaksi. Hal ini disebabkan oleh gliserol yang terkonversi menjadi *glycidol* dan katalis ZnO tidak dapat dipisahkan dari produk.

Dari hasil pengukuran densitas dan viskositas, didapatkan produk yang paling mendekati karakteristik gliserol karbonat. produk tersebut berasal dari reaksi gliserolisis urea yang menggunakan katalis CaO pada suhu 160°C dengan waktu reaksi 5 jam, di mana nilai densitasnya sebesar 1,35 g/mL dan viskositas sebesar 96 cSt.

Tetapi tampilan dari produk ini berwarna oranye dan berbau tengik tidak sesuai dengan kriteria tampilan dari gliserol karbonat yang merupakan cairan bening yang tidak kental dan tidak berbau. dari informasi di atas maka produk yang diprediksi mendekati karakteristik gliserol karbonat adalah hasil dari reaksi karbonilasi gliserol yang menggunakan katalis CaO pada suhu 160°C selama 3 jam. Produk ini memiliki nilai densitas 1,28 g/mL dan viskositas 103 cSt dengan tampilan cair berwarna oranye transparan dan tidak berbau.

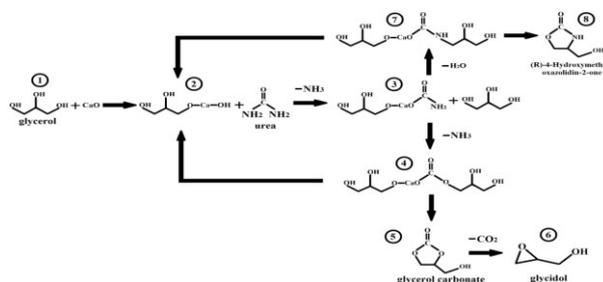
3.4. Hasil analisis GC-MS

Hasil analisis GC-MS terhadap produk reaksi karbonilasi gliserol yang ditampilkan pada tabel berikut ini:

Tabel 1. Komposisi produk dari reaksi karbonilasi gliserol pada kondisi operasi yang berbeda

Nama Komponen	Katalis CaO 130°C 3 jam (%)	Katalis CaO 160°C 3 jam (%)	Katalis ZnO 160°C 3 jam (%)
Carbamic acid	63,27	-	16,61
Glycerol	22,15	-	-
Urea	4,67	-	7,86
Glycidol	4,44	-	39,11
1,3-Dioxol-2-one	5,48	69,79	29,20
(R)-4-Hydroxymethyl oxazolidin-2-one	-	30,21	7,22

Pembentukan komponen yang terdeteksi pada produk dari reaksi karbonilasi gliserol dijelaskan melalui mekanisme reaksi pada gambar 7 di bawah.



Gambar 7 Skema reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis CaO

Mekanisme reaksi karbonilasi gliserol diawali dari gliserol yang kontak dengan katalis CaO (tahap 1), di mana salah satu gugus hidroksil primer pada gliserol diserang oleh atom kalsium sehingga melepaskan satu atom hidrogen. Atom hidrogen pada gliserol terikat pada oksigen milik katalis CaO yang melepaskan satu tangannya dari atom kalsium [11].

Selanjutnya katalis CaO yang terikat dengan senyawa yang terbentuk pada tahap satu mengaktifkan gugus karbonil pada urea menyebabkannya menjadi nukleofilik, atom oksigen pada gugus hidroksil primer gliserol menyerang atom karbon pada senyawa urea sehingga melepas satu atom hidrogen dan satu tangan amina. Selanjutnya membentuk senyawa antara gliserol-CaO-karbamida dengan melepas gas ammonia (tahap 2).

Jika pada tahap 3 tidak terjadi kontak antara senyawa gabungan gliserol-CaO-karbamida dengan senyawa gliserol lainnya atau reaksi terhenti maka katalis CaO akan terlepas dari senyawa gabungan gliserol-CaO-karbamida dan membentuk senyawa gliserol karbamat atau asam karbamat.

Pada tahap 3, jika terjadi kontak antara senyawa gabungan gliserol-CaO-karbamida dengan senyawa gliserol lainnya. Maka dari kontak tersebut karbamida melepaskan satu tangan amina dan gliserol melepaskan gas hidrogen dari gugus hidroksil primer.

Selanjutnya gugus hidroksil sekunder menyerang atom karbon pada senyawa karbamat sehingga membentuk senyawa siklik yaitu gliserol karbonat. (tahap 4).

Laju reaksi pada tahap 2 lebih cepat dibandingkan laju reaksi pada tahap 3, hal ini terjadi karena perubahan struktur urea menjadi gliserol karbamat yang menyebabkan urea tidak lagi membentuk padatan kristal saat dikembalikan pada suhu ruangan.

Pada tahap ke 5 gliserol karbonat yang sudah didapatkan memiliki kemungkinan untuk bereaksi membentuk glikidol dengan melepaskan karbon dioksida, reaksi ini disebut dekarbonilasi.

Jika pada tahap ke 3 senyawa gabungan gliserol-CaO-karbamida kontak dengan senyawa gliserol lainnya dengan melepaskan air dan tidak melepaskan gugus

amida. Maka produk yang akan terbentuk adalah (R)-4-Hydroxymethylloxazolidin-2-one [12].

3.5. Hasil perhitungan konversi, selektivitas dan yield produk

Data hasil perhitungan konversi, selektivitas dan yield ditampilkan pada tabel berikut:

Tabel 2. Nilai konversi, selektivitas dan yield dari reaksi karbonilasi gliserol selama 3 jam dengan penggunaan katalis berbeda

No	Katalis	Konversi (%)	Selektivitas (%)	Yield (%)
1	CaO ^a	19,13	7,48	1,43
2	CaO ^b	92,86	69,79	64,80
3	ZnO	94,88	31,69	30,06

Keterangan: CaO^a adalah katalis CaO yang digunakan pada reaksi dengan suhu 130°C, CaO^b adalah katalis CaO yang digunakan pada reaksi dengan suhu 160°C, katalis ZnO digunakan pada reaksi dengan suhu 160°C

Nilai selektivitas didapatkan dari jumlah 1,3-dioxol-2-one yang terdapat pada produk cair dari masing-masing sampel yang telah diuji menggunakan GC-MS. Sampel yang digunakan adalah produk reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis CaO pada suhu 160°C selama 3 jam, produk reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis CaO pada suhu 130°C selama 3 jam dan produk reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis ZnO pada suhu 160°C selama 3 jam.

Katalis CaO yang dioperasikan pada reaksi gliserolisis urea dengan suhu 160°C selama 3 jam merupakan kondisi operasi terbaik pada penelitian ini karena mampu menghasilkan yield sebesar 64,8%. Jumlah 1,3-dioxol-2-one yang terbentuk dipengaruhi oleh suhu reaksi, waktu reaksi dan jenis katalis.

Katalis ZnO yang dioperasikan pada reaksi karbonilasi gliserol dengan suhu 160°C selama 3 jam sebenarnya dapat menghasilkan produk gliserol karbonat, tetapi reaksi yang berlangsung sudah melewati produk gliserol karbonat dan menyebabkan terjadinya reaksi dekarbonilasi terhadap 1,3-dioxol-2-one yang sudah terbentuk. Sehingga jumlah 1,3-dioxol-2-one berkurang dan terkonversi sebagian menjadi glikidol, hal ini dikuatkan oleh meningkatnya viskositas pada produk seperti dijelaskan sebelumnya pada hasil pengujian viskositas [13].

Katalis CaO pada suhu 130 °C memberikan hasil yang tidak signifikan karena sebagian besar gliserol terkonversi menjadi asam karbamat dan hanya memberikan yield sebesar 1%.

4. Kesimpulan

Dari variasi kondisi operasi yang dilakukan pada reaksi karbonilasi gliserol, belum mampu menkonversi gliserol menjadi gliserol karbonat. Produk yang dihasilkan dari reaksi karbonilasi gliserol terdiri dari beberapa komponen, 1,3-dioxol-2-one terdeteksi sebagai komponen yang paling banyak jumlahnya. Komponen

lainnya adalah carbamic acid, glycidol dan (R)-4-Hydroxymethylloxazolidin-2-one.

Jumlah gliserol yang terkonversi pada reaksi karbonilasi gliserol dipengaruhi oleh waktu reaksi. Pada penelitian ini jumlah gliserol terkonversi sangat signifikan diperlihatkan pada reaksi karbonilasi gliserol yang dijalankan selama 3 jam, sedangkan pada reaksi selama 5 jam hanya memberikan sedikit penambahan jumlah gliserol terkonversi dibandingkan pada reaksi selama 3 jam.

Waktu reaksi menyebabkan produk reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis CaO mengalami peningkatan densitas dan penurunan viskositas karena gliserol sudah terkonversi menjadi 1,3-dioxol-2-one, tetapi pada produk reaksi karbonilasi gliserol dengan katalis ZnO mengalami peningkatan densitas dan viskositas juga ikut meningkat karena pembentukan glycidol menyebabkan produk menjadi kental.

5. Referensi

- [1] Alexandre Bevilacqua Leoneti, Valquiria Aragão-Leoneti, Sonia Valle Walter Borges de Oliveira, Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol, *Renewable Energy*, 45, (2012) 138-145 <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.02.032>
- [2] Muhammad Ayoub, Ahmad Zuhairi Abdullah, Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5, (2012) 2671-2686 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>
- [3] Peter D. Godfrey, Ronald D. Brown, Andrew N. Hunter, The shape of urea, *Journal of Molecular Structure*, 413-414, (1997) 405-414 [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(97\)00176-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00176-2)
- [4] Pan Saiyong, Liping Zheng, Nie Renfeng, Xia Shuixin, Chen Ping, Hou Zhaoyin, Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate to glycerol carbonate over Na-based zeolites, *Chinese Journal of Catalysis*, 33, 11-12, (2012) 1772-1777 [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60450-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60450-6)
- [5] Michele Aresta, Angela Dibenedetto, Francesco Nocito, Carla Ferragina, Valorization of bio-glycerol: new catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea, *Journal of Catalysis*, 268, 1, (2009) 106-114 <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.008>
- [6] Ligu Wang, Yubo Ma, Ying Wang, Shimin Liu, Youquan Deng, Efficient synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with lanthanum oxide as a solid base catalyst, *Catalysis Communications*, 12, 15, (2011) 1458-1462 <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.05.027>
- [7] Shin-ichiro Fujita, Yuki Yamanishi, Masahiko Arai, Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using zinc-containing solid catalysts: A homogeneous reaction, *Journal of catalysis*, 297, (2013) 137-141 <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.001>

- [8] Jong-Ho Park, Ji Sik Choi, Soo Kyoung Woo, Sang Deuk Lee, Minserk Cheong, Hoon Sik Kim, Hyunjoo Lee, Isolation and characterization of intermediate catalytic species in the Zn-catalyzed glycerolysis of urea, *Applied Catalysis A: General*, 433, (2012) 35-40 <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.031>
- [9] Lu Chen, Shoujie Ren, X. Philip Ye, Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalyst, *Fuel Processing Technology*, 120, (2014) 40-47 <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.019>
- [10] ASTM D445-06, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), in, ASTM International, West Conshohocken, 2006.
- [11] Fidelis Stefanus Hubertson Simanjuntak, Tae Kyung Kim, Sang Deuk Lee, Byoung Sung Ahn, Hoon Sik Kim, Hyunjoo Lee, CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species, *Applied Catalysis A: General*, 401, 1-2, (2011) 220-225 <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.024>
- [12] Maria J Climent, Avelino Corma, Pilar De Frutos, Sara Iborra, Maria Noy, Alexandra Velty, Patricia Concepción, Chemicals from biomass: synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs, *Journal of catalysis*, 269, 1, (2010) 140-149 <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.001>
- [13] Swapna M. Gade, Mudassir K. Munshi, Batul M. Chherawalla, Vilas H. Rane, Ashutosh A. Kelkar, Synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate using ionic liquid as a catalyst, *Catalysis Communications*, 27, (2012) 184-188 <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.07.003>