



Terakreditasi: SK No.: 60/E/KPT/2017

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

Reaktor, Vol. 17 No. 3, September Tahun 2017, Hal. 139-143

Sintesis Gliserol Karbonat dari Gliserol dan Urea Menggunakan Katalis Resin Indion 225 Na

Alfiana Adhitasari^{*)}, Hary Sulisty, dan Agus Prasetya

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada
Jl. Grafika No. 2, Yogyakarta, 55281
Telp./Fax. (0274) 902170

*)Penulis korespondensi: alfiana.adhita@gmail.com

Abstract

KINETIC STUDY OF GLYCEROL CARBONATE SYNTHESIS FROM GLYCEROL AND UREA USING INDION 225 Na AS CATALYST. *The using of biodiesel as an alternative energy source that is renewable causes the increasing of glycerol as byproduct of biodiesel production. It makes the selling value of glycerol decreases. Glycerol processing is needed to increase the selling value of glycerol in the market. One of the glycerol derivative is glycerol carbonate. Glycerol carbonate is used as adhesives, solvents, inks, surfactants, and lubricants. This research was carried out by reacting glycerol and urea in a batch reactor using Indion 225 Na as catalyst. The purpose of this study was to determine the best conditions of synthesis of glycerol carbonate. The results showed that the obtained optimum conversion of glycerol was 48.43% with ratereaction is 0.1296 hr^{-1} and the ativation energy is 17.0628 kJ/mol.K with frequency factor is 19.4199 hr^{-1} in the glycerol:urea ratio of 1:1, the catalyst concentration of 5% and a temperature of 130°C in 5h of reaction.*

Keywords: glycerol; glycerol carbonate; indion 225 Na; urea

Abstrak

Penggunaan biodiesel sebagai alternatif sumber energi yang bersifat renewable mengakibatkan meningkatnya gliserol sebagai hasil samping produksi biodiesel. Peningkatan produksi gliserol berdampak terhadap nilai jual gliserol yang semakin menurun. Pengolahan gliserol perlu dilakukan untuk meningkatkan nilai jual gliserol di pasaran. Salah satu produk turunan gliserol adalah gliserol karbonat. Gliserol karbonat mempunyai kegunaan sebagai perekat, pelarut, tinta, surfaktan, dan pelumas. Penelitian ini dilakukan dengan mereaksikan gliserol dan urea dalam reaktor batch menggunakan katalis resin Indion 225 Na. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kondisi terbaik sintesis gliserol karbonat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi gliserol terbaik yang didapatkan sebesar 48,43% dengan nilai konstanta kecepatan reaksi sebesar $0,1296 \text{ jam}^{-1}$ dan nilai E_a sebesar $17,0628 \text{ kJ/mol.K}$ dengan nilai faktor frekuensi sebesar $19,4199 \text{ jam}^{-1}$ pada perbandingan gliserol:urea 1:1, konsentrasi katalis 5% dan suhu 130°C selama 5 jam reaksi.

Kata kunci: gliserol; gliserol karbonat; Indion 225 Na; urea

How to Cite This Article: Adhitasari, A., Sulisty, H., dan Prasetya, A., (2017), Sintesis Gliserol Karbonat dari Gliserol dan Urea Menggunakan Katalis Resin Indion 225 Na, Reaktor, 17(3), 139-143, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.17.3.139-143>

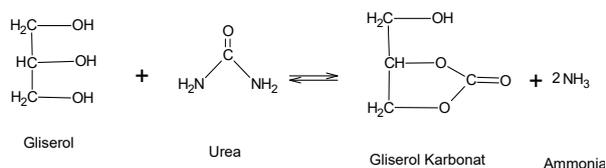
PENDAHULUAN

Semakin menipisnya cadangan minyak bumi di Indonesia berimbas pada ketergantungan terhadap impor bahan bakar minyak semakin besar. Oleh karena itu, diperlukan upaya untuk memenuhi kebutuhan energi. Salah satu alternatif sumber energi terbarukan adalah biodiesel. Adanya peningkatan produksi biodiesel mengakibatkan jumlah gliserol yang dihasilkan juga semakin banyak. Gliserol yang dihasilkan volumenya 10% dari volume trigliserida yang digunakan (Dasari dkk., 2005). Produksi gliserol yang melimpah ternyata akan menurunkan harga gliserol di pasaran, apalagi gliserol kasar (crude) tidak bisa digunakan langsung oleh industri (Yuniati dkk., 2010).

Gliserol merupakan hasil samping biodiesel belum banyak diolah sehingga nilai jualnya masih rendah (Prasetyo dkk., 2012). Gliserol dapat dimanfaatkan kembali untuk menghasilkan produk turunan gliserol lainnya yang bernilai lebih tinggi. Salah satu produk turunan gliserol adalah gliserol karbonat. Salah satu alasan yang mendasari pembuatan gliserol karbonat begitu diminati di industri adalah karena sifat fisik dan reaktivitasnya yang baik (Ocha-Gomez dkk., 2012).

Aresta dkk. (2006) melakukan karboksilasi gliserol dengan karbondioksida pada tekanan 5 Mpa dan suhu 177°C menggunakan alkoksida logam transisi. Akan tetapi, yield gliserol karbonat yang dihasilkan sangat rendah. Metode alternatif yang banyak digunakan untuk sintesis gliserol karbonat adalah gliserolisis urea. Sintesis gliserol karbonat dari gliserol dan urea menggunakan bahan yang mudah diperoleh dan harganya cukup murah (Aresta dkk., 2009). Keunggulan lain adalah ammonia yang terbentuk dapat dikonversi menjadi urea dengan bantuan gas karbondioksida (Kim dkk., 2011).

Reaksi sintesis gliserol dan urea menggunakan katalis Indion 225 Na, dimana katalisator tersebut mempunyai gugus aktif berupa ion Na. Pada penelitian ini dilakukan aktivasi katalis dengan menggunakan HCl. Dalam kondisi asam, ion Na⁺ akan lepas karena ion H⁺ dari asam akan mengikat muatan negatif dari katalis. Sehingga ion Na⁺ dapat digantikan oleh ion H⁺. Katalis berfungsi untuk mengkatalisis reaksi, dengan adanya ion H⁺ maka akan mempermudah reaksi pembentukan gliserol karbonat. Sisi aktif H⁺ pada katalis akan menginisiasi ammonia yang bersifat basa sehingga ammonia mudah bereaksi dengan gliserol membentuk gliserol karbonat ditunjukkan dalam Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi gliserolisis urea

Berbagai katalis telah digunakan untuk sintesis gliserol karbonat dari gliserol dan urea. Claude dkk. (2000) menggunakan katalis asam lewis yang bersifat homogen. Aresta dkk. (2009) menggunakan katalis γ -Zirkonium fosfat. Sintesis gliserol karbonat dengan menggunakan katalis berbasis emas dilakukan oleh Hammond (2011). Diperoleh konversi gliserol 80% dan selektivitas gliserol karbonat hampir 70% selama reaksi 4 jam. Oktarinda dkk. (2012) menggunakan 3 jenis katalis berbasis nikel. Hasil penelitian yang terbaik adalah katalis Ni/ γ -Al₂O₃ dengan konversi gliserol 38,88% dan yield gliserol karbonat 23,56%. Seemann dan Kaszonyi (2011) menggunakan katalis ZnCl₂, MgCl₂, Zn(NO₃)₂·6H₂O, CaCl₂·2H₂O, alumina, dan H-ZSM-5. Turney dkk. (2013) dengan katalis logam monoglycerolat. Zang dan He (2014) menggunakan katalis La₂Cu_{0,5}Fe_{0,5}O₄ dan diperoleh selektivitas gliserol karbonat sebesar 95,7%.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis gliserol karbonat dari gliserol dan urea. Perbedaan dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya adalah pada katalis yang akan digunakan. Penelitian ini menggunakan katalis resin yaitu Indion 225 Na. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari faktor-faktor yang mempengaruhi terbentuknya gliserol karbonat melalui reaksi antara gliserol dan urea menggunakan katalis resin Indion 225 Na.

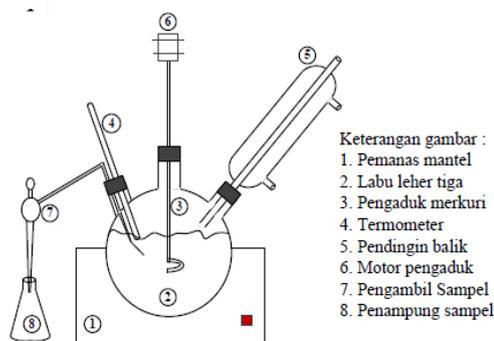
METODE PENELITIAN

Bahan Penelitian

Bahan penelitian : gliserol (C₃H₅(OH)₃) dengan kemurnian 98% diperoleh dari PT. Brataco Chemical Yogyakarta. Urea (NH₂)₂CO dengan kemurnian 98,57%. Resin Indion 225 Na diperoleh dari PT. Brataco Chemical Yogyakarta kemudian diaktivasi dengan HCl 1N.

Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah labu leher tiga, pemanas mantel, motor pengaduk, pendingin balik, pengaduk merkuri, dan termometer. Rangkaian alat penelitian dapat dilihat pada Gambar 2.



Keterangan gambar :
 1. Pemanas mantel
 2. Labu leher tiga
 3. Pengaduk merkuri
 4. Termometer
 5. Pendingin balik
 6. Motor pengaduk
 7. Pengambil Sampel
 8. Penampung sampel

Gambar 2. Rangkaian alat

Prosedur Penelitian

Gliserol, urea, dan katalis yang telah diaktivasi ditimbang dengan jumlah yang disesuaikan dengan

variasi yang akan dilakukan. Kemudian gliserol dan katalis dimasukkan ke dalam labu leher tiga lalu dipanaskan hingga mencapai suhu yang diinginkan (sesuai variabel) dan disertai dengan pengadukan. Setelah mencapai suhu yang diinginkan, urea dimasukkan ke dalam reaktor dan suhu dijaga tetap selama 5 jam. Setiap selang waktu 1 jam sampel diambil dan dianalisis gliserol bebas dengan metode titrasi.

Analisis Hasil

Analisis gliserol bebas dianalisis dengan metode titrasi iodometri menggunakan natrium tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Perhitungan konversi gliserol yaitu dengan persamaan (1)

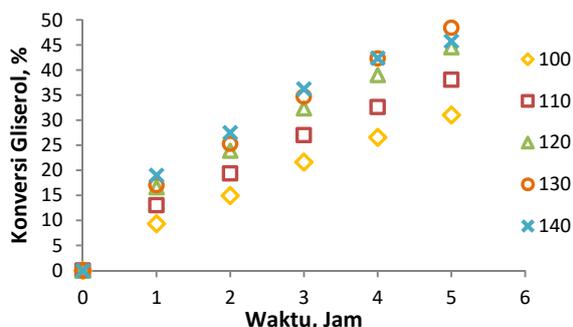
$$X_G = \frac{X_{G0} - X_{Gt}}{X_{G0}} \quad (1)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Parameter yang dipelajari pada penelitian ini adalah pengaruh suhu reaksi, perbandingan mol reaktan, dan konsentrasi katalis terhadap sintesis gliserol karbonat.

Pengaruh Suhu Reaksi

Reaksi sintesis gliserol karbonat merupakan reaksi endotermis. Kenaikan suhu akan mendorong konversi menjadi meningkat dalam waktu yang singkat. Sintesis gliserol karbonat dari gliserol dan urea ini menggunakan variasi suhu reaksi 100-140°C. Studi pengaruh suhu reaksi ini diamati pada perbandingan mol gliserol/urea 1:1 dan konsentrasi katalis 5% selama 5 jam.



Gambar 2. Hubungan antara konversi gliserol dengan waktu reaksi pada berbagai suhu

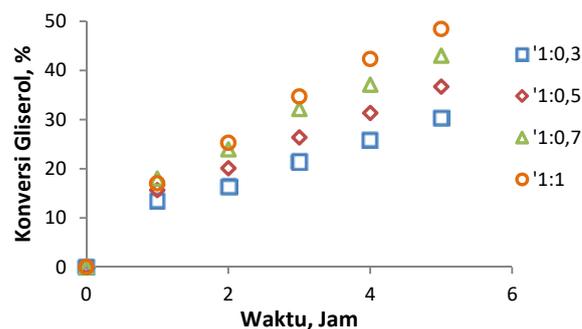
Gambar 2 menunjukkan bahwa konversi yang paling tinggi dicapai pada suhu reaksi 130°C yaitu sebesar 48,43%. Konversi paling rendah dicapai pada kondisi 100°C yaitu sebesar 31,04%. Dapat dilihat dengan pengamatan bahwa sampel pada suhu 100°C setelah didinginkan akan membentuk kristal berwarna merah muda. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu 100°C reaksi yang terjadi belum maksimum sehingga konversi yang dihasilkan masih rendah.

Akan tetapi pada suhu 140°C konversi gliserol mengalami penurunan yaitu sebesar 45,77%. Hal ini terjadi dikarenakan katalis yang digunakan sudah mulai mengalami kerusakan. Dapat dilihat dari

pengamatan bahwa katalis berubah warna menjadi kecoklatan. Katalis indion 225 Na memiliki karakteristik yang dapat digunakan pada suhu maksimum 140°C. Hal ini terbukti dengan menurunnya konversi gliserol pada suhu 140°C pada reaksi sintesis gliserol karbonat. Seperti pada penelitian yang telah dilakukan oleh Hu dkk. (2010) dengan variasi suhu 110-160°C, hasil penelitian menunjukkan bahwa pada suhu dibawah 120°C, gliserol karbonat yang didapatkan sedikit. Pada suhu 120°C sampai 140°C, yield dan konversi gliserol karbonat semakin meningkat dan hasil maksimum pada suhu 140°C. Sedangkan suhu diatas 140°C, konversi gliserol karbonat yang semakin menurun.

Pengaruh Perbandingan Reaktan

Perbandingan reaktan merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi jalannya suatu reaksi. Berlebihnya salah satu reaksi akan mengakibatkan kesetimbangan bergeser ke kanan (produk) yang akan memungkinkan terjadinya kontak antar reaktan semakin besar. Dengan berbekal suhu optimum dari variabel suhu, maka dilakukan eksperimen dengan variasi perbandingan mol pada suhu 130°C dan konsentrasi katalis 5% dari berat gliserol.

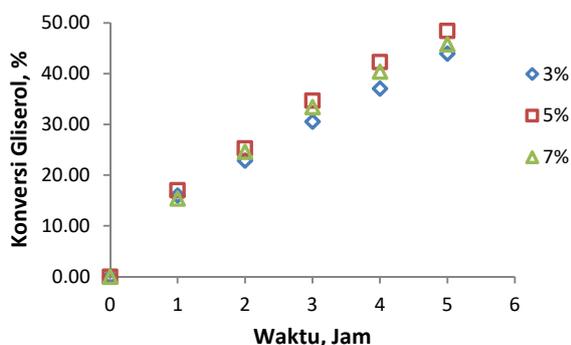


Gambar 3. Hubungan antara konversi gliserol dengan waktu reaksi pada berbagai perbandingan mol reaktan

Dari Gambar 3. dapat dilihat bahwa semakin tinggi perbandingan mol gliserol:urea, maka semakin tinggi juga konversi gliserol yang dicapai. Pada perbandingan mol gliserol:urea 1:1 menghasilkan konversi tertinggi yaitu sebesar 48,43%. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi perbandingan mol pereaktan maka berpengaruh pada kecepatan reaksi dan konversi yang dicapai semakin besar. Hal ini juga dijelaskan oleh Zhang dan He (2014) yang telah melakukan sintesis gliserol karbonat dari gliserol dan urea dengan katalis $\text{La}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ dengan ratio mol gliserol/urea divariasikan. Pada saat rasio molar urea/gliserol adalah 0,5, selektivitas gliserol karbonat yang dihasilkan 95,7%. Saat rasio urea/gliserol naik menjadi 2,0, konversi gliserol meningkat menjadi 68,5% dan selektivitas gliserol karbonat menurun menjadi sekitar 58,4%. Selektivitas rendah gliserol karbonat terjadi karena adanya reaksi antara gliserol karbonat dan urea.

Pengaruh Konsentrasi Katalis

Reaksi heterogen menggunakan katalis padat mengindikasikan peranan yang sangat penting dari katalis sebagai tempat reaksi. Katalis berfungsi untuk menurunkan energi aktivasi dan mempercepat jalannya reaksi. Variasi konsentrasi katalis pada eksperimen ini pada 3, 5, dan 7% pada suhu 130°C dan perbandingan mol gliserol/urea 1:1.



Gambar 4. Hubungan antara konversi gliserol dengan waktu reaksi pada berbagai konsentrasi katalis

Dari Gambar 4 terlihat bahwa konversi gliserol semakin meningkat seiring dengan naiknya konsentrasi katalis yang digunakan. Dapat dilihat bahwa konversi gliserol tertinggi dicapai pada konsentrasi katalis 5% yaitu sebesar 48,43%. Konversi gliserol paling rendah dicapai pada konsentrasi katalis 3% yaitu sebesar 46,85%. Semakin tinggi konsentrasi katalis yang digunakan, maka semakin meningkat juga konversi gliserol yang dicapai. Akan tetapi pada konsentrasi katalis 7% mengalami penurunan konversi gliserol. Hal ini kemungkinan disebabkan karena pada konsentrasi katalis 7% mixing yang terjadi dalam campuran tidak baik, selain itu dengan tingginya konsentrasi padatan dalam larutan memungkinkan terjadinya dead zone dalam reaktor.

Energi Aktivasi

Konstanta kecepatan reaksi (k) merupakan fungsi suhu dan dapat mengikuti persamaan Arrhenius yaitu : $k = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$. Nilai k diperoleh dari slope grafik hubungan antara $-\ln(1-X_G)$ dengan waktu (t) pada setiap suhu percobaan. Nilai konstanta reaksi untuk perbandingan mol 1:1 dan konsentrasi katalis 5% pada suhu 100-140°C dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai konstanta kecepatan reaksi

Suhu (T), K	Konstanta kecepatan reaksi (k), 1/jam
100	0,0735
110	0,0932
120	0,1144
130	0,1296
140	0,1203

Tabel 1 dapat digunakan untuk menentukan nilai energi aktivasi (Ea) dan faktor frekuensi (A)

dengan menggunakan persamaan Arrhenius sebagai berikut :

$$k = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \tag{2}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \tag{3}$$

Tabel 2. Tabulasi data ln k dan 1/T

T (K)	1/T	k	ln k
373	0,002681	0,0735	-2,6105
383	0,002611	0,0932	-2,3730
393	0,002545	0,1144	-2,1681
403	0,002481	0,1296	-2,0433
413	0,002421	0,1203	-2,1178

Nilai faktor frekuensi (A) dan $-(Ea/R)$ diperoleh dari regresi linear data 1/T dan ln k pada Tabel 2. Hasil regresi linear diperoleh nilai A sebesar 19,4199 jam⁻¹ dan nilai $-(Ea/R)$ sebesar -2052,3 K/jam. Nilai energi aktivasi (Ea) diperoleh dengan mengalikan nilai $-(Ea/R)$ dengan nilai R=8,314 j/mol.K sehingga diperoleh nilai Ea sebesar 17,0628 kJ/mol.K.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa semakin meningkatnya suhu reaksi, perbandingan mol reaktan, dan konsentrasi katalis akan meningkatkan konversi gliserol yang dihasilkan. Konversi gliserol tertinggi diperoleh sebesar 48,43% pada suhu 130°C dengan perbandingan mol gliserol dan mol urea sebesar 1:1 dan konsentrasi katalisator 5%. Nilai konstanta reaksi pada kondisi terbaik yaitu sebesar 0,1296 jam⁻¹ dan nilai Ea sebesar 17,0628 kJ/mol.K dengan nilai A sebesar 19,4199 jam⁻¹.

DAFTAR PUSTAKA

Aresta, M., Dibenetto, A., Nocito, F., and Pastore, C., (2006), A Study on the Carboxylation of Glycerol to Glycerol Carbonate with Carbon Dioxide : the Role of Catalyst, Solvent and Reaction Condition, *Journal of Molecular Catalysis*, 257, pp. 149-153.

Aresta, M., Dibenedetto, A., Nocito, F., and Ferragina, C., (2009), Valorization of Bio-glycerol : New Catalytic Materials for the Synthesis of Glycerol Carbonate via Glycerolysis of Urea, *Journal of Catalysis*, 268, pp. 106-114.

Claude, S., Mouloungui, Z., Yoo, J.W., and Gaset, A., (2000), Method for Preparing Glycerol Carbonate, *US Patent No : 6025504*.

Dasari, M.A., Kiatsimkul, P.P., Sutterlin, W.R., and Suppes, G.J. (2005), Low-Pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol, *Journal Applied Catalysis A : General*, 281(1-2), pp. 225-231.

Hammond, C., (2011), Synthesis Glycerol Carbonate from Glycerol and Urea with Gold-based Catalyst, *Dalton Transactions*, 40, p. 3927

- Hu, J., Li, J., Gu, Y., Guan, Z., Mo, W., Ni, Y., Li, T., and Li, G., (2010), Oxidative Carbonylation of Glycerol to Glycerol Carbonate Catalyzed by PdCl₂(phen)/KI, *Applied Catalysis A : General*, 386, pp. 188-193
- Kim, D.W., Park, M.S., Selvaraj, M., Park, G.A., Lee, S.D., and Park, D.W., (2011), Catalytic Performance of Polymer-Supported Ionic Liquids in The Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Urea, *Res. Chem. Intermed.*, 37, pp. 1305-1312
- Ocha-Gomez, J.R., Gomez-Jimenez-Aberasturi, O., Ramirez-Lopez, C., and Belsue, M., (2012), A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical, *Org. Process Res. Dev.*, 16, pp. 389-399
- Oktarinda, D., Gustanti, Y., dan Roesyadi, A., (2012), Pembuatan Gliserol Karbonat dari Gliserol dengan Katalis Berbasis Nikel, *Jurnal Teknik ITS* Vol. 1, No. 1 (Sept. 2012) ISSN: 2301-9271
- Prasetyo, A.E., Widhi, A., dan Widayat, (2012), Potensi Gliserol dalam Pembuatan Turunan Gliserol melalui Proses Esterifikasi, *Jurnal Ilmu Lingkungan*, 10 (1), hal. 26-31
- Seemann, L. and Kaszonyi, A., (2011), *Study of Preparation of Glycerol Carbonate from Glycerol*, 45th International Petroleum Conference, Bratislava.
- Turney, T.W., Patti, A., Gates, W., Shaheen, U., and Kulasegaram, S., (2013), *Formation of Glycerol Carbonate from Glycerol and Urea Catalysed by Metal Monoglycerolates*, Green Chemistry
- Yuniati, Y., Sumarno, dan Mahfud, (2010), Pemanfaatan Gliserol Sebagai Hasil Samping Biodiesel Menjadi Produk Kimia Lain dalam Media Air Subkritis Hingga Superkritis, *Seminar Rekayasa Kimia dan Proses*, ISSN: 1411-4216
- Zhang, J. and He, D., (2014), Lanthanum-Based Mixed Oxides for The Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Urea, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 113, pp. 375-392.