

KONVERSI KATALITIK GLYCEROL MENJADI ACETOL (HYDROXI-2 PROPANON)

Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Suprpto, DEA

Presentasi Tesis

1 Pebruari 2010

Oleh :

Abdul Chalim (NRP. 2307 201 008)

**Program Magister
Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
2010**

1. Pendahuluan

Latar Belakang

- Produksi biodiesel dunia mencapai 4 miliar liter, diproyeksikan crude glycerol sebagai produk samping meningkat diatas 400 juta liter per tahun.
- Untuk kapasitas produksi besar, crude glycerol dimurnikan dan produknya dijual. tetapi untuk kapasitas produksi kecil, akan menjadi limbah karena biaya pengolahannya mahal.

1. Pendahuluan

- **Produk acetaldehid, acrolein, formaldehid, acetol dari feed glycerol dapat dihasilkan dari reaksi cracking.**
- **Metode yang digunakan pyrolysis glycerol, steam gasifikasi, catalytic cracking.**
- **Catalytic cracking diterapkan pada temperatur rendah, sehingga memerlukan energy proses relatif sedikit.**

1. Pendahuluan

Perumusan Masalah

◆ Konversi katalitik glycerol menjadi produk, melalui reaksi dehidrasi dapat dilakukan dengan bantuan katalis, secara umum menggunakan tekanan. Alternatif penggunaan katalis heterogen yang dilakukan pada tekanan atmosferik dalam reaktor fixed bed, diharapkan dapat mengembangkan produk glycerol menjadi acetol yang merupakan produk intermediate propylene glikol.

Beberapa permasalahan yang dapat dimunculkan dalam konversi katalitik glycerol menjadi acetol adalah :

◆ Seberapa besar konversi glycerol yang dihasilkan, yield acetol, laju reaksi dan konstanta yang diperoleh menggunakan beberapa katalis pada kondisi operasi.

1. Pendahuluan

Tujuan Penelitian

1. Mengetahui pengaruh beberapa *parameter operasi* seperti : temperatur reaksi, waktu reaksi, laju alir gas feed, jenis katalis terhadap konversi reaksi, yield acetol, konstanta laju reaksi, laju reaksi serta order reaksi pembentukan acetol.
2. Mempelajari reaksi dehidrasi glycerol sesuai *pathway reaction*, seperti yang diusulkan *Buchler et.al 2002* tetapi menggunakan jenis katalis Cu-Zn dan HZSM-5 pada kondisi operasi atmosferik dalam model reaktor fixed bed.

1. Pendahuluan

Manfaat Penelitian :

- ◆ Sumbangan pengembangan energi alternatif dan produk sampingnya di Indonesia yang tidak berdampak terhadap lingkungan dan bermanfaat bagi kepentingan masyarakat
- ◆ Memberi nilai tambah pada glycerol sebagai produk samping biodiesel yang jumlahnya cukup banyak.
- ◆ Diperoleh cara mengkonversi glycerol menjadi acetol yang bermanfaat, menggunakan beberapa kondisi operasi.

2. Kajian Pustaka

- Peneliti terdahulu, yang memperoleh nilai tambah glycerol :

- *Neher, et.al, (1995) :*

dehidrasi glycerol cair pada temperatur 180°C-340°C dan 70 bar menjadi phase gas. katalis yang digunakan HZSM-5 dengan feed campuran glycerol-air. Yield 65%.

- *Kapil Dev Pathak (2005) :*

dengan konversi katalitik glycerol menjadi acetaldehid, acrolein, formaldehid, acetol diperoleh yield acetol 14.7%.

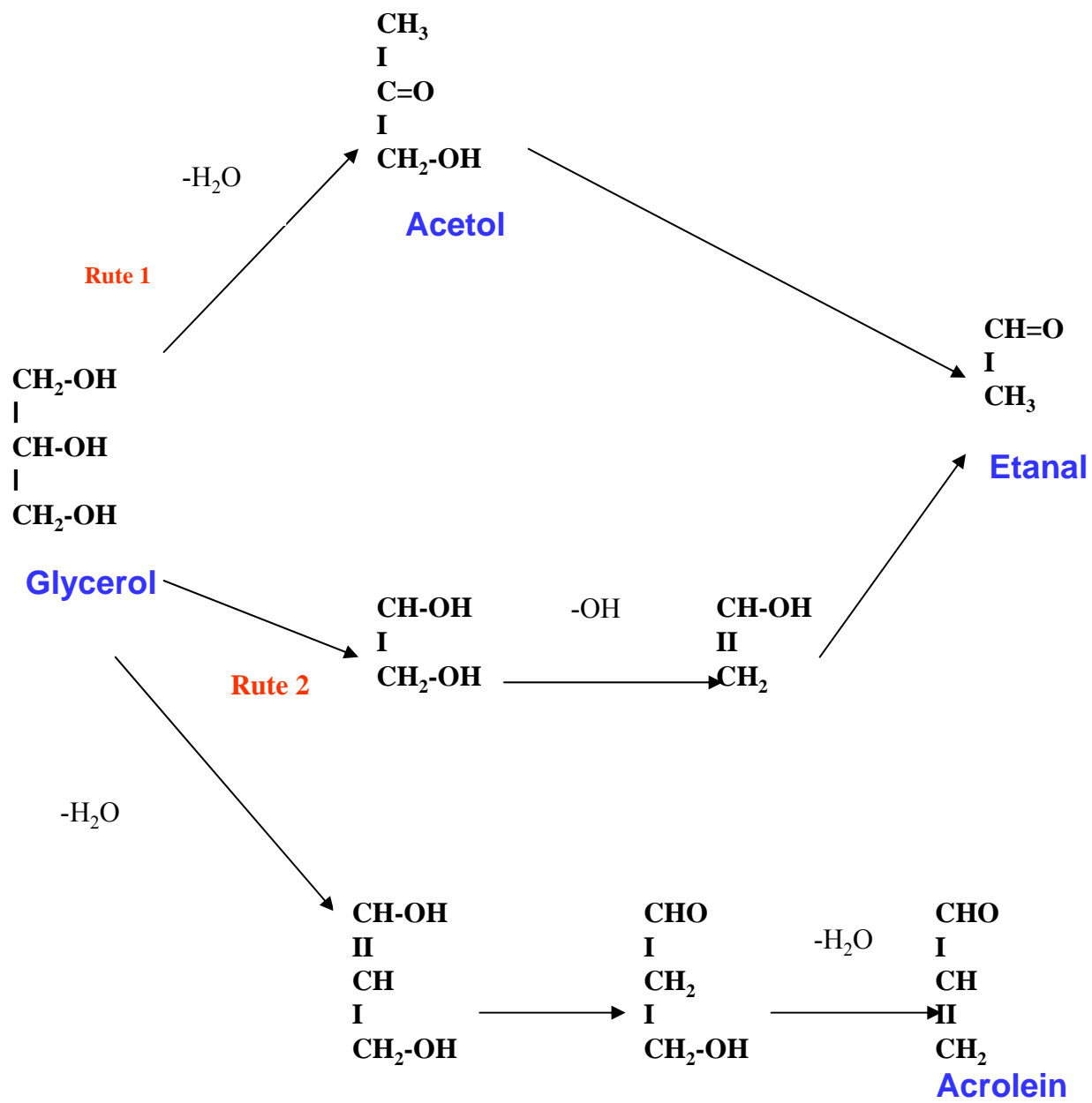
2. Kajian Pustaka

- *Buchler et al, (2002) :*

Produk bahan kimia bernilai tambah seperti : metanol, acetaldehid, acrolein, alyl alcohol, acetol, etanol, CO₂, CO, H₂ dapat diperoleh dari bahan baku glycerol, yang dilakukan dibawah kondisi supercritical. Range temperatur reaksi yang diteliti dari 349°C – 475°C dengan tekanan 25 Mpa dan 45 Mpa. Reaksi dilakukan didalam reaktor tubular dengan waktu reaksi 32 secon dan 165 secon. Dijelaskan pula terjadinya dekomposisi.

- *Chung Wei Chiu (2006) :*

meneliti reaksi katalitik glycerol menjadi propylene glycol, dan acetol sebagai produk intermediate, katalis yang digunakan cooper-chromite dalam reaktor packed bed dengan yield acetol 8.7%.



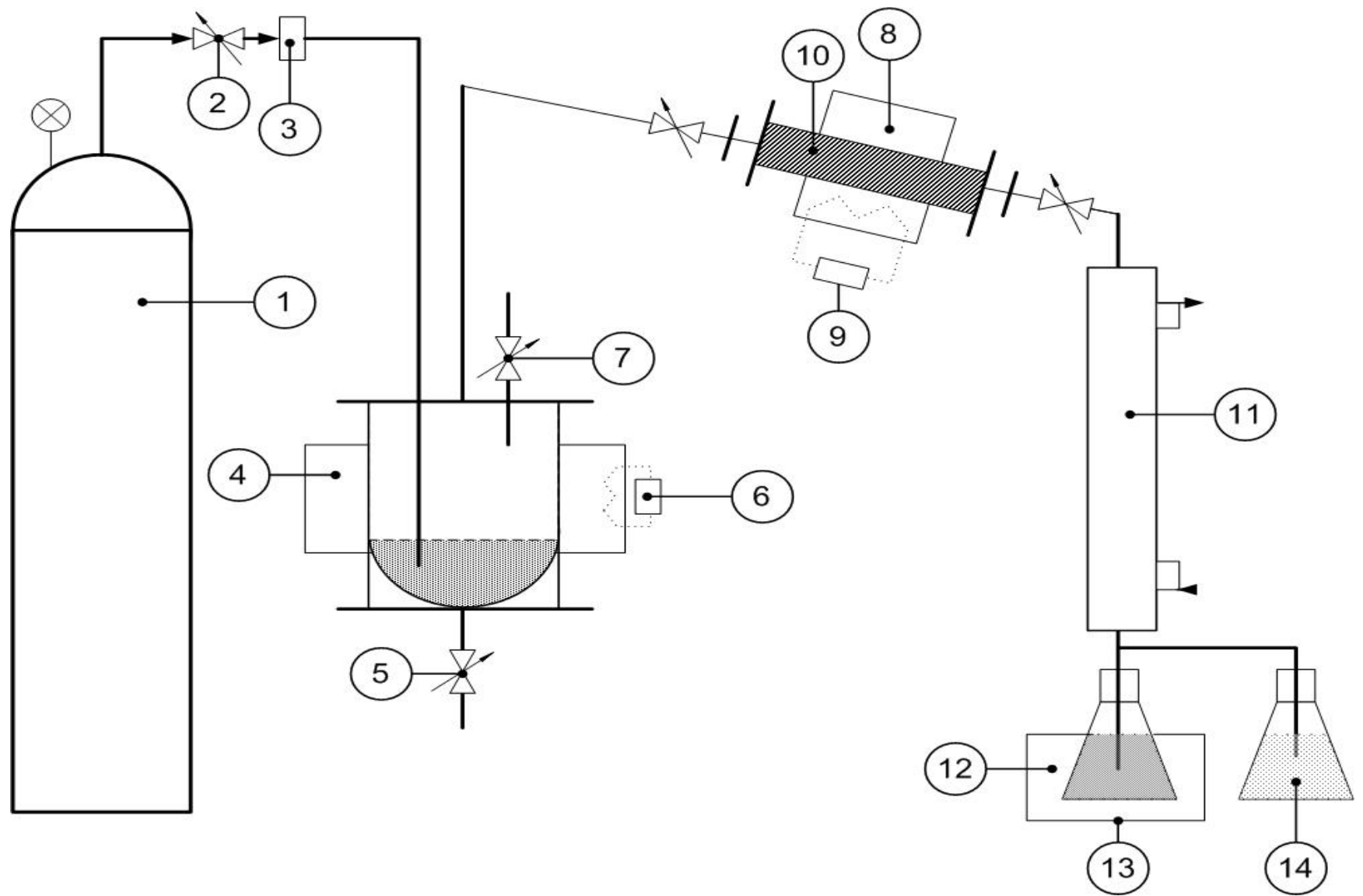
Pathway Reaction

3. METODA PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan dengan percobaan didalam sebuah model reaktor fixed bed pada kondisi atmosferik.

Feed berupa gas yang diatur laju alirnya diumpankan kedalam model reaktor yang berisi katalis. Reaktor diatur temperaturnya mulai 300°C sampai 400°C.

Keluar dari reaktor, produk gas dianalisa menggunakan gas chromatography.



Gambar 2. Rangkaian peralatan untuk proses dehidrasi glycerol

Gambar : Susunan Peralatan



3.1 Bahan :

1. Katalis heterogen, HZSM-5 dan Cu-Zn (dijual komersial)
2. Glycerol (60%wt) dan gas Nitrogen.
3. Bahan kimia untuk analisa dengan gas chromatography (GC) : N₂, Helium, glycerol (pa), acetol (pa)

3.2 Penyiapan Katalis

- Katalis HZSM-5 dan Cu-Zn dalam bentuk padat diperoleh secara komersial. HZSM-5 (Parr Inc.), sedangkan Cu-Zn diperoleh dari MERCK.
- Kedua macam katalis dikalsinasi pada suhu 500°C (773 K) menggunakan N₂ selama 2 jam.

3.3 Set Up Peralatan

- Feed glycerol dengan konsentrasi dan berat tertentu dimasukkan kedalam tangki pemanas (4).
- Aliran gas N_2 dihubungkan dengan tangki pemanas (4) dan dikontrol menggunakan valve (2) serta flowmeter. (3).
- Katalis dengan berat tertentu dimasukkan kedalam reactor (10) diatas saringan stainless steel dan ditutup dengan glass wool yang tidak terlalu rapat.
- Reaktor (10) diletakkan diatas furnace (8) pada posisi miring dan dipasang termokopel (9) yang dihubungkan dengan pengendali on-off.
- Reaktor (10) dihubungkan dengan valve pengambilan sampel gas dan condenser (11) yang didinginkan dengan air. Produk cairan dikumpulkan pada erlenmeyer (13) yang didinginkan dengan es batu. Sedangkan produk gas dikumpulkan dalam wadah (14).

3.4 Kalibrasi Laju Alir

- Tangki pemanas feed (4) dalam keadaan kosong ditimbang, kemudian diisi dengan feed glycerol cair dengan berat 100 g.
- Kedalam tangki pemanas (4) yang sudah terhubung pada rangkaian, dialiri gas N_2 yang dikontakkan glycerol cair dengan laju alir N_2 yang divariasikan (misal : 300, 400, 500 mL/menit).
- Selanjutnya dipanaskan pada suhu 240°C yang dikontrol pada pengendali (6)
- Pemanasan dilakukan dalam waktu steady selama 10 menit (masing masing bervariasi mulai 10 menit hingga 120 menit) kemudian dihentikan dan ditutup.
- Setelah keadaan dingin, tangki pemanas ditimbang untuk mengetahui berat feed glycerol yang menguap.
- Data dan perhitungan feed glycerol yang menguap disajikan pada lampiran.

3.5 Run Percobaan

- Tangki pemanas (4) dibersihkan dan diisi 100 g glycerol dengan konsentrasi 60 %wt untuk operasi 1 jam
- Katalis dengan berat 2 %wt dimasukkan ke reaktor (bervariasi untuk HZSM-5 dan Cu-Zn)
- Gas N₂ dialirkan kedalam tangki pemanas (4) dengan laju alir sesuai laju alir gas feed (hasil kalibrasi : 300, 400, 500 mL/menit)
- Tangki dipanaskan sampai 240°C yang dikendalikan secara on off.
- Terlebih dahulu reaktor berisi katalis dipanaskan pada temperatur bervariasi (300, 350, 400°C)
- Gas feed dengan laju alir bervariasi (300, 400, 500 mL/men) dialirkan ke reaktor yang berisi katalis.
- Gas yang keluar reaktor sebagian disampling dalam waktu steady 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 105, 120 menit.
- Produk gas sampel yang ditampung, dianalisa menggunakan gas chromatography (GC)

Uji proses dehidrasi glycerol menjadi acetol dengan katalis heterogen.

Katalis yang disiapkan digunakan pada proses pembuatan acetol dengan bahan baku glycerol 60 %wt.

Kondisi Operasi :

- Berat feed glycerol : 100 g untuk 1 jam
- Konsentrasi glycerol : 60% wt
- Temperatur pemanasan umpan : 240°C
- Berat katalis : 2 %wt
- **Waktu reaksi : 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 75 ; 90 ; 105 ; 120 menit**

Variabel Percobaan :

- Temperatur reaksi : 300 ; 350 ; 400°C
- Jenis katalis : HZSM-5 ; Cu-Zn.
- Laju alir gas feed : 300 ; 400 ; 500 mL/men.

3.6 Analisa Produk

- Produk gas hasil dehidrasi glycerol diidentifikasi menggunakan GC HP 5890 dengan syringe Gastigh 1001.
- Temperatur awal pemanasan 40°C sebelum injeksi sampel.
- Rate pemanasan 5°C/menit.
- Final temperatur 200°C.
- Luas puncak dari GC digunakan untuk menghitung %mol masing masing komponen (terutama glycerol dan acetol) dibandingkan terhadap kondisi standard.
- Kolom yang digunakan Carbowax M-1000 panjang 5 m, diameter dalam 0.25 mm.

3.7 Perhitungan

Besaran yang diukur dari hasil penelitian ini, adalah :

- konversi reaksi
- yield produk acetol
- konstanta laju reaksi dan order reaksi
- laju reaksi

Konversi reaksi

**Data analisa GC, Luas area dalam uV.sec.
(Tabel 1, lampiran 1-B)**

**Plot kurve kalibrasi standar glycerol,
%mol glycerol vs Luas area dalam
uV.sec. (Lampiran 2-B)**

**Didapatkan %mol glycerol yang tidak
bereaksi (Tabel 3-4, lampiran 2-A)**

Dihitung dengan persamaan :

$$Konversi.glycerol.X = 1 - \frac{glycerol.tak.bereaksi(\%mol)}{glycerol.mula.mula(\%mol)}$$

(Lampiran 3-B)

Yield acetol

Data analisa GC, Luas area dalam uV.sec.
(Tabel 7,8 lampiran 6-A)

Plot pada kurve kalibrasi standar acetol,
antara %mol acetol vs Luas area
(lampiran 7-A)

Dihitung dg persamaan ;
$$Yield.acetol, \% = \frac{mol.acetol}{mol.feed.glycerol} \times 100\%$$

Konstanta laju reaksi dan order reaksi

Dianggap reaksi order 1 untuk glycerol, sehingga laju reaksi konstan.

$$r_A = \frac{dC_A}{W \cdot \rho \cdot dt} = k \cdot C_A$$

$$\frac{dC_A}{C_A} = W \cdot k \cdot \rho \cdot dt$$

Bila diintegrasikan dari kondisi awal ke kondisi akhir didapatkan :

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = W \cdot k \cdot \rho \int_0^t dt$$

$$\ln \left[\frac{C_{A0}}{C_A} \right] = W \cdot k \cdot \rho \cdot t$$

$$\ln(1 - X) = -W \cdot k \cdot \rho \cdot t$$

Misal : $Y = \ln(1 - X)$ $A = \text{slope} = -W \cdot k \cdot \rho$

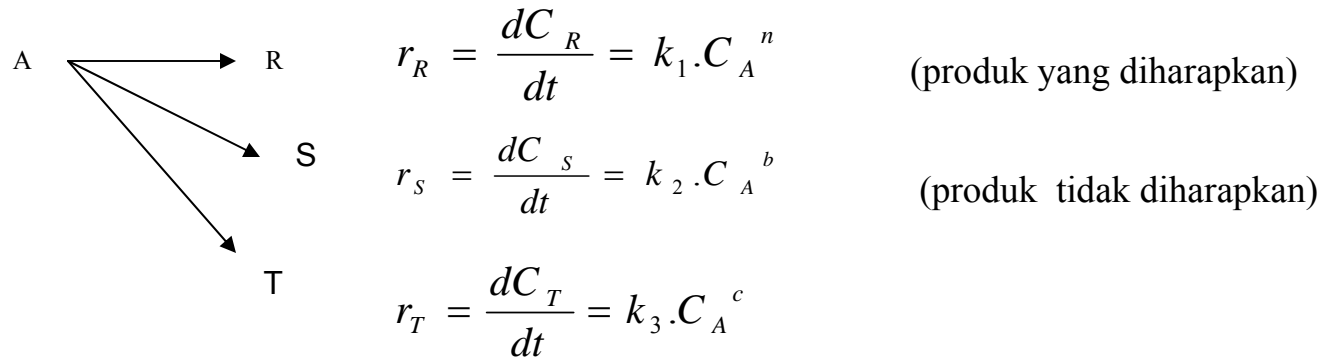
Plot : t vs Y dengan slope A , sehingga didapat k

Dimana : X = konversi reaksi glycerol, % : W = berat katalis, gram

ρ = density katalis, g/mL t = waktu reaksi, jam

Order reaksi (n)

Reaksi yang terjadi pada dehidrasi glycerol merupakan reaksi paralel .



Dimana : A = reaktan (glycerol) dan R = produk yang diharapkan (acetol)

k_1 = konstanta laju reaksi pembentukan acetol, dalam jam^{-1} (Tabel 13)

n = order reaksi (tidak bersatuan)

r_R = laju pembentukan produk acetol, dalam mol/.jam

C_A = glycerol yang bereaksi, mol/liter

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A^n$$

Untuk mencari harga n, persamaan tersebut dilogaritmakan :

$$\log\left(\frac{\Delta C_R}{\Delta t \cdot k}\right) = n \log(C_A \text{ rerata})$$

Dimisalkan :

$$y = \log\left(\frac{\Delta C_R}{\Delta t \cdot k}\right)$$

n = slope : x = $\log(C_A \text{ rerata})$

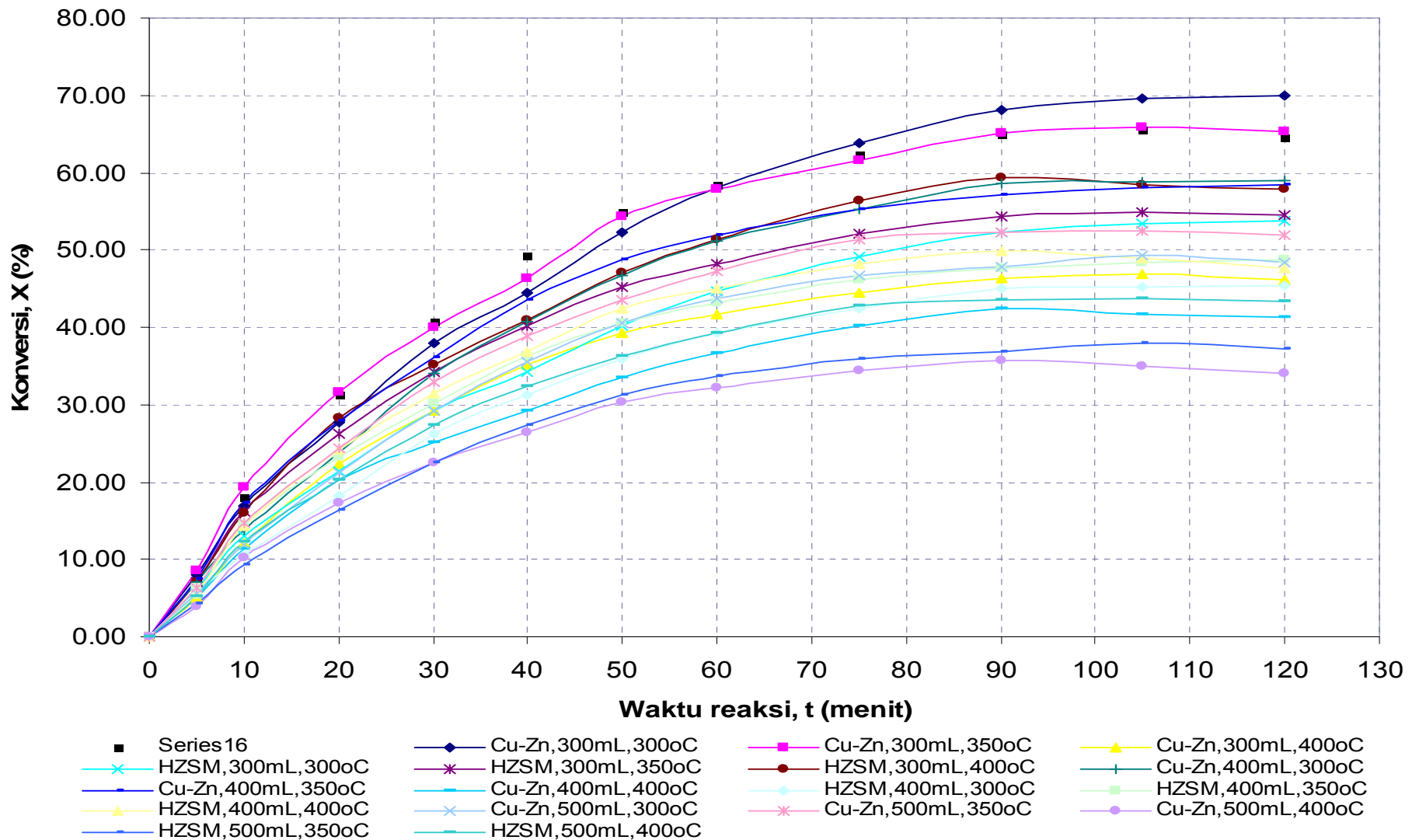
Didapatkan persamaan garis linier : $y = n \cdot x$

Dari grafik didapatkan : n = slope (order reaksi)

Konversi Glycerol

Profil konversi glycerol dengan perlakuan terhadap :
laju alir gas feed : 300, 400, 500 mL/men. :
temperatur reaksi : 300, 350, 400°C : katalis : Cu-
Zn, HZSM-5.

Nilai maksimum konversi : **65.78%** (katalis : Cu-Zn,
laju alir gas : 300 mL/men. Temperatur : 400°C)
dicapai pada titik tertinggi pada grafik berikut.

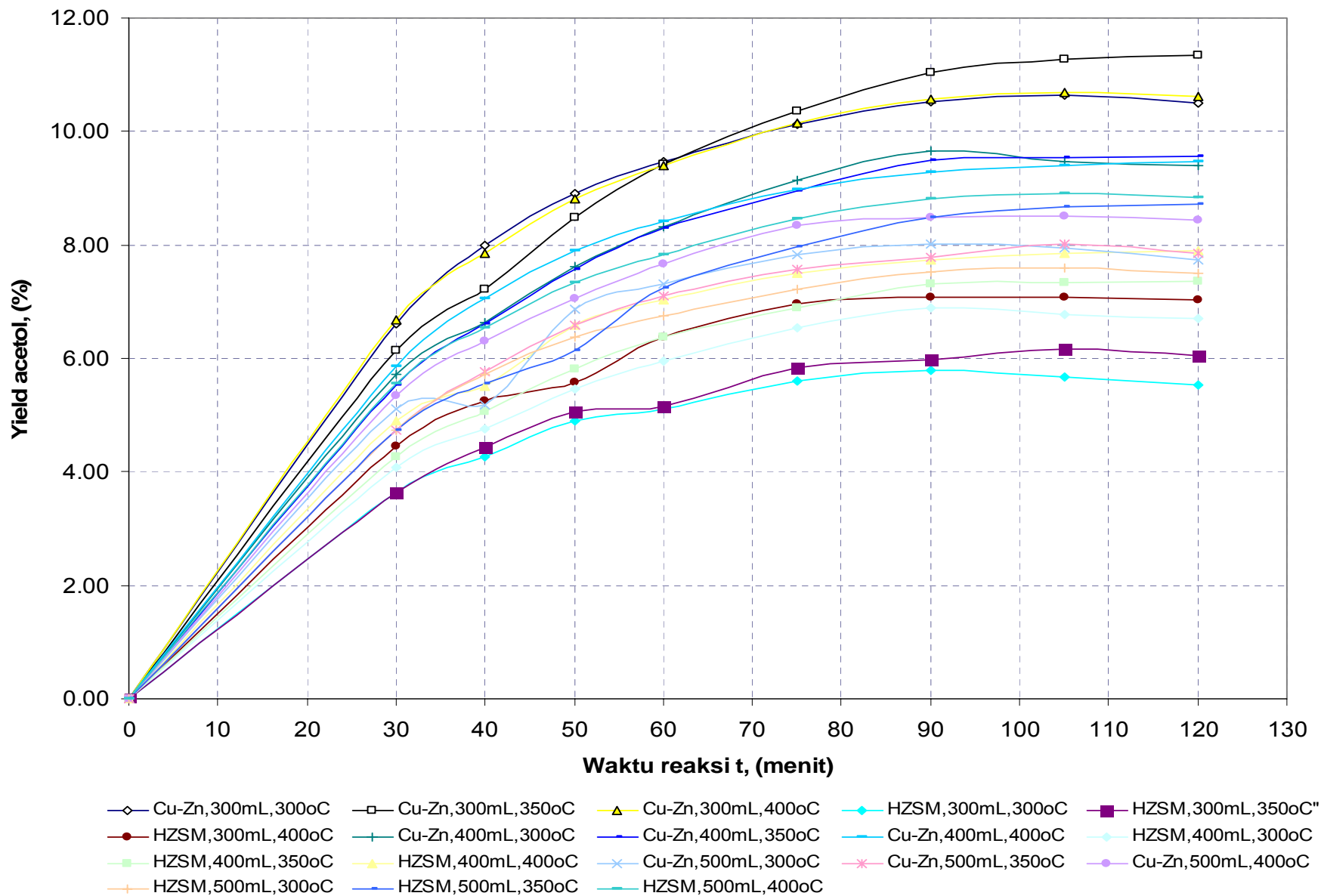


Gambar 4.1 : Grafik hubungan antara waktu reaksi t (menit) terhadap konversi X (%) pada temperatur reaksi T (300, 350, 400°C) dengan laju alir gas feed, m (300, 400, 500 mL/menit) serta katalis HZSM-5 dan Cu-Zn. (Data diperoleh dari Tabel 5, 6 Lampiran 3-A)

Yield Acetol

Profil yield acetol dengan perlakuan terhadap : laju alir gas feed : 300, 400, 500 mL/men. : temperatur reaksi : 300, 350, 400°C : katalis : Cu-Zn, HZSM-5.

Nilai maksimum yield acetol : **11.34%**
(katalis : Cu-Zn, laju alir gas : 300 mL/men.
Temperatur : 350°C) dicapai pada titik tertinggi pada grafik berikut.

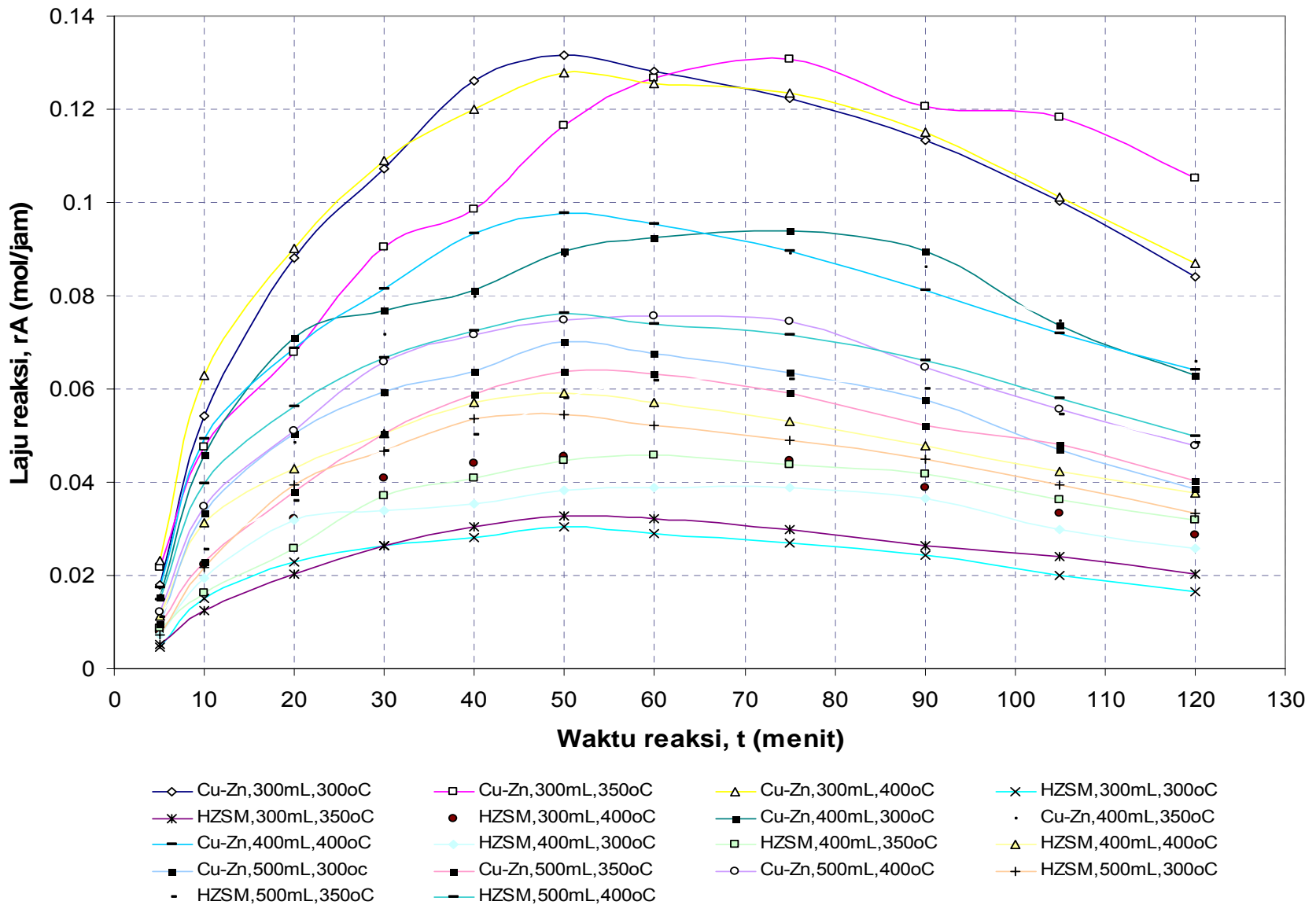


Gambar 4.2 : Grafik hubungan antara waktu reaksi t (menit) terhadap yield acetol (%) pada temperatur reaksi T (300, 350, 400°C) dengan laju alir gas feed, m (300, 400, 500 mL/menit) serta katalis HZSM-5 dan Cu-Zn. (Data diperoleh dari Tabel 5, 6 Lampiran 3-A)

Laju Reaksi

Profil laju reaksi dengan perlakuan terhadap laju alir gas feed : 300, 400, 500 mL/menit : temperatur reaksi : 300, 350, 400°C : katalis Cu-Zn, HZSM-5.

Nilai maksimum laju reaksi : **0.1306 mol/jam** (katalis : Cu-Zn, laju alir gas : 300 mL/men. Temperatur : 350°C) dicapai pada titik tertinggi pada grafik berikut.



Gambar 4.3 : Grafik hubungan antara waktu reaksi t (menit) terhadap laju reaksi (mol/jam) pada temperatur reaksi T (300, 350, 400°C) dengan laju alir gas feed, m (300, 400, 500 mL/menit) serta katalis HZSM-5 dan Cu-Zn. (Data diperoleh dari Tabel 5, 6 Lampiran 3-A)

Tabel 4.4 : Konstanta laju reaksi dan order reaksi produk acetol.

Temperatur, °C	Laju alir gas, mL/menit	Katalis : HZSM-5		Katalis : Cu-Zn	
		k (jam ⁻¹)	Order reaksi	k (jam ⁻¹)	order reaksi
300	300	0.0686	0.1456	0.1962	0.1205
	400	0.0900	0.1647	0.1638	0.1665
	500	0.1050	0.1574	0.1020	0.1126
350	300	0.0900	0.2400	0.1638	0.0948
	400	0.0729	0.2451	0.1708	0.1021
	500	0.1371	0.1164	0.0831	0.0819
400	300	0.1050	0.0457	0.1200	0.0972
	400	0.1093	0.0721	0.1592	0.1328
	500	0.1329	0.0435	0.1362	0.1134
Rata rata		0.1012	0.1367	0.1439	0.1135

Sumber : Data perhitungan dari lampiran 11-B dan 14-A

■ Katalis Cu-Zn

Harga k sebagai fungsi temperatur reaksi :

$$k = 0.733.e^{-(9.36/R.T)}$$

Laju reaksi pembentukan acetol :

$$r_{\text{Acetol}} = \mathbf{0.733.e^{-(9.36/R.T)}.C_A^{0.1135}}$$

■ Katalis HZSM-5

Harga k sebagai fungsi temperatur reaksi :

$$k = 0.5515.e^{-(26.79/R.T)}$$

Laju reaksi pembentukan acetol :

$$r_{\text{Acetol}} = \mathbf{0.5515.e^{-(26.79/R.T)}.C_A^{0.1367}}$$

Pengaruh jenis katalis

Katalis, Pengaruhnya terhadap	HZSM-5	Cu-Zn	Pembahasan
Konversi reaksi	Maks. 54.82% (T-5, L-3A)	Maks. 69.88% (T-6, L-3A)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Ditinjau terhadap konversi reaksi, HZSM-5 kurang efektif dibanding Cu-Zn. ◆ Cu-Zn menunjukkan konversi 15% lebih tinggi dibanding HZSM-5 ◆ Katalis berbasis Cu cocok digunakan .
Yield acetol	Maks. 8.90% (T-11, L-7B)	Maks. 11.34% (T-12, L-7B)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Dehidrasi glycerol terhadap yield acetol, katalis HZSM-5 kurang efektif. ◆ Cu-Zn memperoleh yield acetol lebih besar dibanding HZSM-5 ◆ Ditinjau terhadap jalur reaksi Buchler, 88.66% merupakan komponen selain acetol ◆ Pemilihan jenis katalis kurang efektif terhadap yield acetol dan perlu telaah terhadap komponen selain acetol, misal : acrolein, etanal, formaldehid, H₂, CH₄, CO dan laninnya.

<p>Laju reaksi</p>	<p>Maks. 0.0761 mol/jam (T-17, L-12A)</p>	<p>Maks. 0.1306 mol/jam (T-18, L-12A)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Laju reaksi yang diperoleh menunjukkan, HZSM-5 kurang efektif dibanding Cu-Zn ◆ Cu-Zn memiliki laju reaksi lebih besar dibanding HZSM-5 ◆ Pemilihan jenis katalis kurang efektif terhadap laju reaksi yang diperoleh.
<p>Konstanta laju dan order reaksi.</p>	<p>Maks. 0.5515 jam⁻¹ order reaksi 0.1135 (T-22, L-16B)</p>	<p>Maks. 0.733 jam⁻¹ order reaksi 0.1367 (T-22, L-16B)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Ditinjau terhadap konstanta laju reaksi, katalis Cu-Zn memiliki harga konstanta lebih tinggi dibanding HZSM-5 ◆ Order reaksi relative kecil, sehingga laju reaksi pembentukan acetol sebanding terhadap konstanta laju reaksi.

Pengaruh laju alir gas

Laju alir, Pengaruhnya terhadap	300 mL/men.	400 mL/men.	500 ml/men.	Pembahasan
Konversi reaksi	Maks. 43.65% (T-5, L-3A)	Maks. 48.67% (T-5, L-3A)	Maks. 54.48% (T-5, L-3A)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Dehidrasi glycerol terhadap konversi reaksi menunjukkan, peningkatan laju alir gas feed akan memperbesar konversi reaksi. ◆ Beban katalis perlu dicoba untuk yang lebih besar, guna mengetahui perilaku laju alir feed.
Yield acetol	Maks. 11.34% (T-12, L-7B)	Maks. 9.65% (T-12, L-7B)	Maks. 8.48% (T-12, L-7B)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Kenaikan laju alir gas feed akan menurunkan yield acetol. Hal ini dimungkinkan pembentukan komponen lain. ◆ Perlu telaah untuk pengambilan level laju alir gas feed yang lebih rendah.
Laju reaksi	Maks. 0.1317 mol/jam (T-17, L-12A)	Maks. 0.0977 mol/jam (T-17, L-12A)	Maks. 0.0756 mol/j. (T-17, L-12A)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Peningkatan laju alir gas feed berakibat penurunan laju reaksi yang terjadi. Mungkin terjadinya turbulensi aliran, akan menurunkan daya adsorpsi katalis.
Konstanta laju dan order reaksi.	Maks. 0.1962 jam ⁻¹ order 0.018 (T-22, L-16B)	Maks. 0.1638 jam ⁻¹ order 0.039 (T-22, L-16B)	Maks. 0.1371 jam ⁻¹ order 0.081 (T-22, L-16B)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Konstanta laju tidak dipengaruhi oleh peningkatan atau penurunan laju alir gas feed.

Pengaruh temperatur reaksi

Temperatur, Pengaruhnya terhadap	300°C	350°C	400°C	Pembahasan
Konversi reaksi	Maks. 64.76% (T-6, L-3A)	Maks. 69.88% (T-6, L-3A)	Maks. 65.78% (T-6, L-3A)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Temperatur reaksi 350°C menunjukkan konversi tertinggi . ◆ Peningkatan temperatur reaksi tidak menjamin adanya peningkatan konversi reaksi.
Yield acetol	Maks. 10.49% (T-12 L-7B)	Maks. 11.34% (T-12, L-7B)	Maks. 10.68% (T-12, L-7B)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Temperatur reaksi 350°C memperoleh yield acetol tertinggi. ◆ Peningkatan temperatur reaksi kemungkinan menaikkan yield komponen selain acetol
Laju reaksi	Maks. 0.1317 mol/j (T-17, L-12A)	Maks. 0.1306 mol/j (T-17, L-12A)	Maks. 0.1279 mol/j (T-17, L-12A)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Reaksi tercepat biasa terjadi pada temperatur dan tekanan tinggi. Dalam percobaan ini diwakili temperature terendah. Hal ini dimungkinkan oleh penggunaan katalis.
Konstanta laju .	Maks. 0.1592 jam ⁻¹ (T-22, L-16B)	Maks. 0.1638 jam ⁻¹ (T-22, L-16B)	Maks. 0.1962 jam ⁻¹ (T-22, L-16B)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Peningkatan temperatur reaksi akan meningkatkan konstanta laju reaksi. Peningkatan tersebut dapat didorong oleh komponen lain selain acetol.

Terima kasih

Semoga Bermanfaat.