

BAB II TINJAUAN TEORI

2.1 Tinjauan Umum

2.1.1 GTBE

Glycerol Tert-Butyl Ether (GTBE) merupakan produk turunan dari gliserol yang diperoleh dari proses eterifikasi yang dilakukan dengan mereaksikan gliserol dengan Tert-butyl Alkohol (TBA) atau isobuten (IB). GTBE pertama kali disintesis oleh Malinavskii dan Vedenskii pada tahun 1950. Malinavskii dan Vedenskii memanaskan gliserol dengan TBA dengan ditambahkan asam sulfat sebagai katalis dan menghasilkan *mono-tert-butyl eter* gliserol.



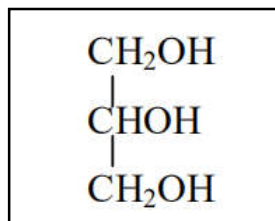
Gambar 2.1 *Gliserol Tert Butil Eter*

GTBE merupakan *Oxygenate additive* yang berpotensi menggantikan *Methyl Tertiary Butyl Ether* (MTBE) yang sangat beracun sebagai *fuel additive* pada biodiesel (Gonzales et al., 2012). Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif ramah lingkungan yang disintesis melalui reaksi transesterifikasi minyak nabati atau hewani pengganti petrodiesel. Disamping memiliki keunggulan, biodiesel memiliki kelemahan yaitu memiliki titik awan dan titik tuang yang lebih tinggi jika dibanding dengan petrodiesel yakni sebesar 18°C dan 15°C. Hal ini menimbulkan masalah bila digunakan di negara yang memiliki iklim dingin. Salah satu cara untuk memperbaiki kualitas biodiesel adalah dengan penambahan zat aditif. Penambahan zat aditif GTBE sebesar 12% pada biodiesel (Noureddini, 2000) dapat menurunkan titik kabut dan titik tuang

biodiesel karena gliserol merupakan salah satu zat krioprotektan (*cryoprotectant*), yaitu pelindung zat dari kebekuan. Penelitian dari Nouredini et al. (1998) menyebutkan penambahan GTBE ke dalam biodiesel dapat menurunkan titik awan biodiesel sebesar 5°C.

2.1.2 Gliserol

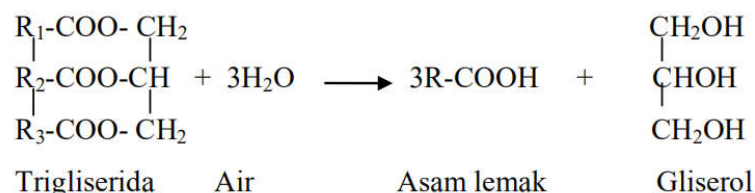
Gliserol merupakan zat cair yang tidak berwarna dan mempunyai rasa yang sedikit manis, larut dalam air dan tidak larut dalam eter (Poedjiadi, 2006). Gliserol pertama kali ditemukan oleh peneliti Swedia, K.W.Scheele pada 1779 dari reaksi panas antara minyak zaitun dengan timbal oksida. Gliserol merupakan *tryhydric alcohol* $C_3H_5(OH)_3$ atau 1,2,3-propanetriol yang tersusun atas tiga atom karbon dimana tiap karbonnya mempunyai gugus $-OH$. Tiap satu molekul gliserol dapat mengikat satu, dua, tiga molekul asam lemak dalam bentuk ester, yang disebut monogliserida, digliserida dan trigliserida. Adapun struktur kimia dari gliserol dapat dilihat pada gambar 2.2.



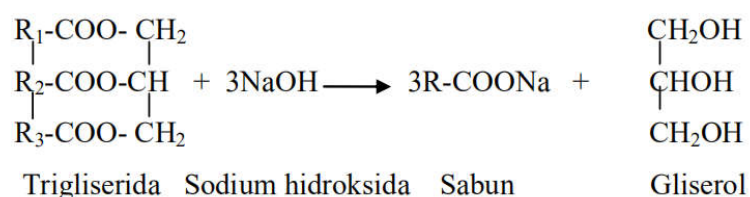
Gambar 2.2 Struktur Kimia Gliserol

Dalam proses oleokimia, gliserol dapat dihasilkan dari berbagai hasil proses, diantaranya ;

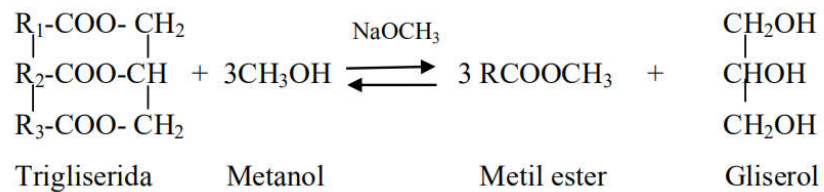
- Fat *splitting*, yaitu reaksi hidrolisa antara air dan minyak menghasilkan gliserol dan asam lemak.



- Saponifikasi lemak dengan NaOH, menghasilkan gliserol dan sabun.



- Transesterifikasi lemak dengan metanol menggunakan katalis NaOCH₃ (sodium *methoxide*), menghasilkan gliserol dan metil ester.

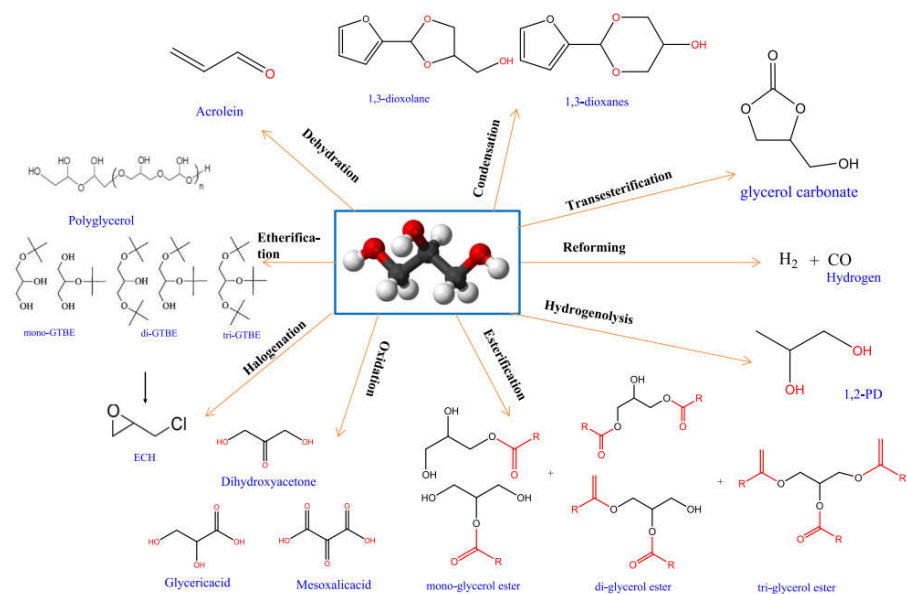


Dari banyaknya reaksi yang menghasilkan gliserol sebagai produk samping, maka dari pada itu perlu pengembangan produk turunan gliserol dengan proses alternatif baru dari gliserol itu sendiri.

Banyak upaya telah dilakukan untuk secara langsung mengubah gliserol produk samping dari hasil reaksi menjadi turunan gliserol yang memiliki nilai tambah. Penggunaan *Pure Glycerol* (PG) dan *crude glycerol* (CG) dalam pakan ternak ataupun dalam pengolahan limbah hanya berpotensi dalam jangka pendek saja. Meskipun demikian, penggunaan CG dan PG saat ini harus diganti dengan turunan yang memiliki nilai tambah melalui proses lebih lanjut dengan dampak lingkungan yang rendah seperti pembuatan produk kimia baru meliputi polimer, aditif bahan bakar, produksi hidrogen, surfaktan, dan zat tambahan kimia lainnya.

2.1.2.1 Produk turunan gliserol

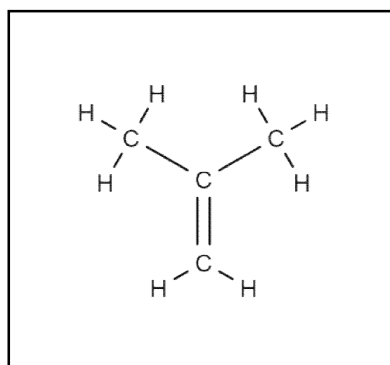
Pemahaman dasar dari proses industri yang seperti hidrogenasi, hidrolisis, oksidasi, klorinasi, eterifikasi, esterifikasi, transesterifikasi, dan reformasi diperlukan untuk menyelidiki transformasi gliserol menjadi turunan yang berbeda Gambar. 2.3 menunjukkan contoh turunan gliserol dengan jalur reaksi yang berbeda-beda. Potensi produk turunan gliserol, seperti propilen glikol, akrolein, dihidroksiaseton, asam gliserat, asam tartronik, epi- klorohidrin, gliserol tersier butil eter, poligliserol, ester gliserol, ester gliserol, gas hidrogen, dan gliserol karbonat, telah dipertimbangkan secara luas di pasar global untuk transformasi biogliserol menjadi bahan kimia yang lebih bernilai tinggi.



Gambar 2.3 Jalur Reaksi Produk Turunan Gliserol

2.1.3 Isobuten

Isobuten merupakan senyawa organik yang termasuk ke dalam senyawa alkena yang memiliki rumus molekul C_4H_8 . isobuten juga dikenal dengan nama Isobutilen dan 2-methylprop-1-ene (IUPAC). Molekul isobuten mengandung total 11 ikatan. Gambar struktur kimia isobuten diberikan di bawah ini:



Gambar 2.4 Struktur Kimia Isobuten

Isobuten pada bidang elastomer sebagian besar digunakan untuk membuat karet khusus yakni karet *butyl* dengan proses kopolimerisasi dengan isoprena dalam jumlah yang kecil. Isobuten juga digunakan untuk memproduksi detergen (di- and triisobutylenes) dan bahan aditif untuk *fuel* yang pada saat sekarang ini untuk pembuatan MTBE dan GTBE.

Isobuten didapat dari ekstraksi pemotongan C₄ dari pemecahan uap atau pemecahan katalitik. Teknik reaksi dehidrogenasi isobutana serupa dengan propilena atau n-butena di dalam kondisi operasi yang tersubstansi, serta pengembangan produk tertentu oleh *air product* (Proses houdry catofin), *phillips* (*proses star*) dan *UOP* (*proses oleflex*).

Produk-produk yang dihasilkan dari bahan baku isobuten diantaranya :

- *Methyl tert-Butyl Ether*

Methyl tert-Butyl Ether dibuat dari isobuten yang diisolasi bereaksi dengan metanol dengan bantuan katalis asam, biasanya ion asam diganti resin.

- *Glycerol Tert-Butyl Ether*

Glycerol Tert-Butyl Ether dibuat hampir sama dengan MTBE yakni dengan mereaksikan isobuten dengan *Glycerol* dengan bantuan katalis asam.

- *Butyl Rubber*

Butyl Rubber adalah sebuah copolymer dari isobuten dengan 2 - 5% isoprene. Butyl rubber digunakan untuk ban dalam untuk ban *tubeless*

- *tert-Butanol*

tert-Butanol merupakan isobuten yang dihidratkan dengan bantuan sebuah katalis asam seperti 60 % asam sulfur pada temperatur rendah diantara 10-30°C. tert-Butanol dapat digunakan untuk *octane improver* dan menjadi bahan pembuat MTBE.

- *Methallyl chloride*

Methallyl chloride merupakan hasil dari proses klorinasi dari isobuten. Kondisi proses nya pada temperatur antara 400-500°C.

- *Triisobutylaluminum*

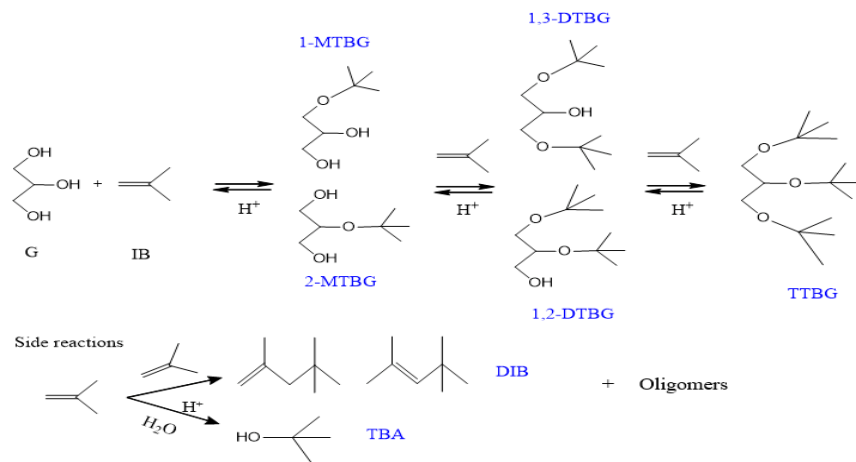
Triisobutylaluminum merupakan hasil dari reaksi isobuten dengan penambahan aluminium dan gas hidrogen.

2.2 Tinjauan Proses

2.2.1 Eterifikasi Gliserol dengan Isobuten

Gambar 2.5 menunjukkan jalur reaksi eterifikasi antara gliserol dengan isobuten (IB) dimana proses ini membutuhkan katalisis asam. Pembentukan eter

mono-tert-Butil, di-tert-Butil, dan tri-tert-Butil gliserol terjadi secara berurutan di mana gliserol bereaksi dengan isobuten.



Gambar 2.5 Reaksi Eterifikasi Gliserol dengan Isobuten

Pada awalnya, reaksi ini dikembangkan menggunakan asam *p-toluene sulfonic acid* dan *phosphorustungstic acid* sebagai katalis homogen, masing-masing memperoleh nilai konversi gliserol yang tinggi, yakni 89% dan 79% (Behr, 2002). Namun, katalisis heterogen jauh lebih menguntungkan mengingat aspek operasional, ekonomi, dan lingkungan. Katalis heterogen, terutama katalis resin asam kuat (Amberlyst) cenderung lebih dipilih karena lebih ramah lingkungan dan lebih murah dari pada katalis homogen.

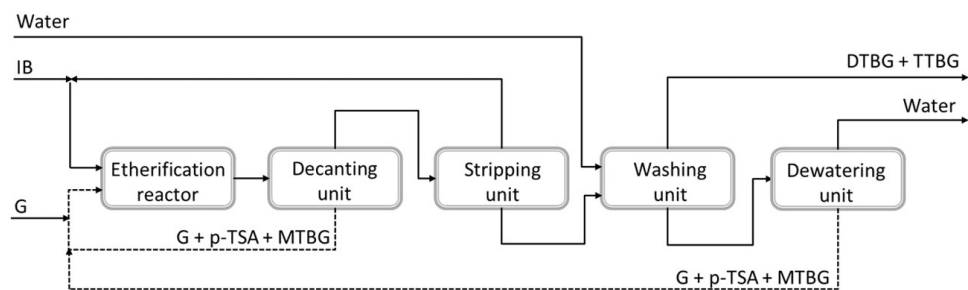
2.2.1.1 Desain Proses untuk Eterifikasi Gliserol dengan Isobuten

Walaupun sampai saat ini informasi mengenai desain proses dan eksperimental produksi GTBE dalam reaktor kontinyu dengan katalis heterogen masih sangat sedikit. Namun ada beberapa proses yang menjelaskan tentang terbentuknya GTBE dari isobuten dan gliserol. Adapun proses yang pernah di publikasikan diantaranya:

1. ARCO Process

Dalam Proses ARCO, eterifikasi dilakukan dalam reaktor CSTR dua fase yakni fase bawah (polar) yang terdiri dari gliserol yang tidak bereaksi, katalis dan MTBG yang didaur ulang kembali ke reaktor. Sedangkan fase atas

yang mengandung IB dan eter. Eter yang lebih tinggi pertama kali dikirim ke flash unit untuk menghilangkan kelebihan IB dan kemudian sisa fase atas dicuci dengan air untuk menghilangkan gliserol, katalis dan sisa MTBG dan akhirnya membentuk fase produk (Vijai P. Gupta and Berwyn,1995). Katalis Homogen berupa *p-toluene sulfonic acid* dengan konversi sekitar 60% digunakan dalam proses ini. Kondisi reaksi yang digunakan untuk reaksi eterifikasi adalah sekitar 50 ° -100 °C, Tekanan sekitar 30 hingga 300 psig. Dan katalis digunakan dalam jumlah sekitar 0,5% sampai 2,5 % berat dari campuran reaksi (Vijai P. Gupta and Berwyn,1995).



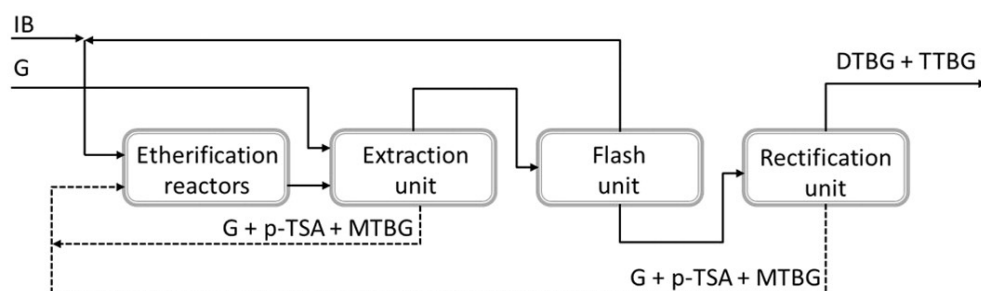
Gambar 2.6 *Flow Chart* untuk Produksi Kontinyu GTBE ARCO
Process

2. BEHR Process

Behr dan Obendorf memperkenalkan diagram liquid-liquid equilibrium (LLE) pertama dalam reaksi eterifikasi gliserol. Dalam sistem kuarterner G melambangkan Gliserol, IB (dilambangkan sebagai I), MTBG (dilambangkan sebagai M) dan eter yang lebih tinggi, DTBG + TTBG (dilambangkan sebagai H-GTBE). Tekanan isobuten dijaga 20 bar untuk memastikan IB dalam fase cair. Dua fase berbeda pada awal reaksi, IB pada fase atas dan gliserol pada fase bawah, ditemukan bergabung setelah konversi gliserol tertentu, karena pelarutan gliserol pada fase atas meningkat dengan meningkatnya konsentrasi MTBG dan DTBG. Fenomena ini juga terlihat dari diagram fase bahwa sistem dua fase dapat masuk ke dalam sistem satu fase jika terjadi penurunan gliserol dan peningkatan MTBG / konsentrasi eter yang lebih tinggi atau penurunan gliserol, penurunan IB dan peningkatan konsentrasi MTBG .

Dalam proses BEHR, reaksi yang dikatalisis oleh asam kontinu dilakukan dalam tiga bejana yang diaduk secara bersambungan. Gliserol murni diumpankan ke ekstraktor, bukan reaktor untuk mengekstraksi katalis dan MTBG dari produk reaksi. Fasa rafinat dari ekstraktor, yang terdiri dari IB yang tidak bereaksi dan eter yang lebih tinggi, dikirim ke flash unit untuk menghilangkan IB yang tidak bereaksi, sedangkan fase bawah dari flash unit diarahkan ke kolom rektifikasi vakum untuk mendapatkan eter yang lebih tinggi murni. Akhirnya, fase atas dari kolom rektifikasi menjadi produk eter yang diinginkan dengan kemurnian tinggi dan katalis yang mengandung fase lebih rendah dikirim kembali ke reaktor. Digunakannya data kinetik dan LLE dari studi Behr dan Obendorf sebagai dasar, maka proses BEHR telah ditingkatkan dalam beberapa desain konseptual termasuk integrasi ke dalam proses produksi metil oleat.

Konversi yang dihasilkan dengan menggunakan katalis homogen berupa *p-toluene sulfonic acid* memperoleh nilai konversi gliserol sekitar 89%.



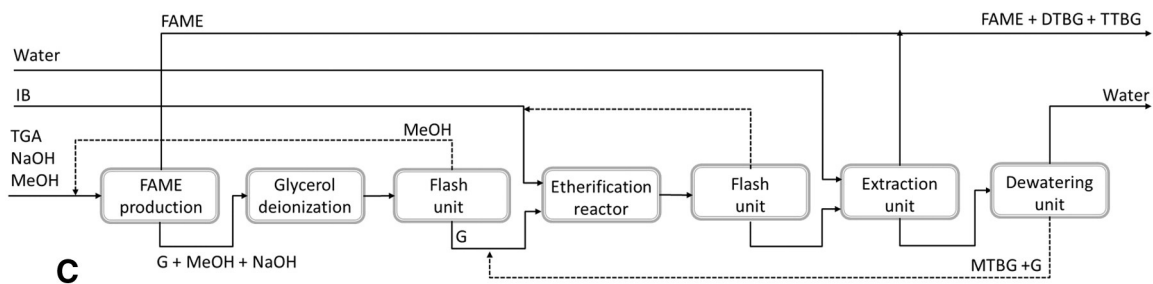
Gambar 2.7 Flow Chart untuk Produksi Kontinyu GTBE Process Behr

Model LLE dari Behr dan Obendorf kemudian diperbaiki oleh Liu et al. dengan mengambil DTBG dan TTBG yang disamakan sebagai senyawa terpisah karena kelarutannya berbeda.

3. Nouredдини Process

Pengembangan konfigurasi proses untuk produksi gliserol eter terus menerus dikembangkan, termasuk dalam penggunaan katalis heterogen juga telah diperkenalkan dalam paten oleh Nouredдини. Ide proses oleh Nouredдини ini dengan jalur memasang produksi metil oleat dengan eter gliserol sehingga

produk akhirnya adalah campuran biodiesel dengan eter butil tersier dari gliserol dengan titik awan di bawah 0°C . Gliserol mentah diproses melalui penghilangan anion (mis. Na^+ , K^+) dan metanol sebelum diumpankan ke reaktor eterifikasi, di mana resin penukar ion Amberlyst 15 digunakan sebagai katalis. Campuran biodiesel akhir terdiri dari 88% berat metil oleat dan 12% berat eter (misalnya N 80%, berat eter adalah DTBG dan sisanya terutama TTBG), sedangkan produksi oligator IB diabaikan dengan menyatakan bahwa pemilihan katalis dan kondisi reaksi yang cermat dapat meminimalkan produksi oligomer. Nouredдини et al. melakukan salah satu studi pertama tentang gliserol dengan menggunakan resin penukar ion Amberlyst 15 sebagai katalisator. Rasio IB / G 3: 1, waktu reaksi selama 4 jam dan jumlah katalis $> 5\%$ wt sehubungan dengan dihasilkan dalam konversi sebesar 89%. Temperatur reaksi 80°C dengan tekanan sebesar 17 bar.



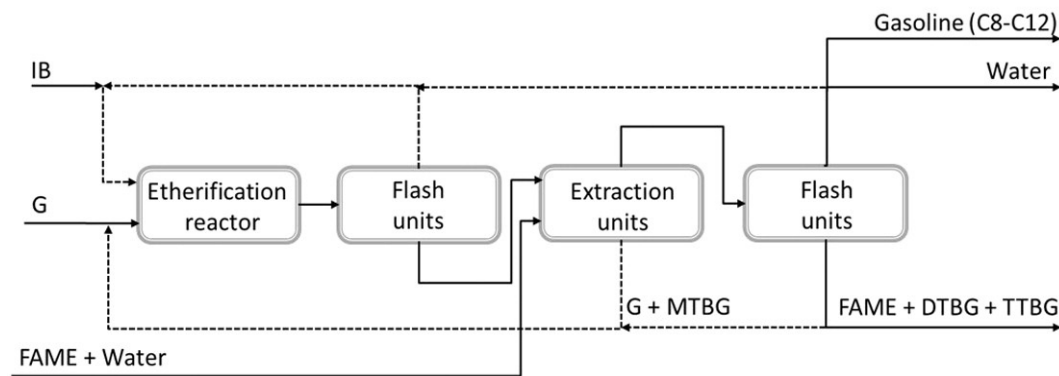
Gambar 2.8 *Flow Chart untuk Produksi Kontinyu GTBE Nouredдини Process*

4. Di Serio et al.

Di Serio et al. telah melaporkan suatu proses untuk produksi h-GTBE menggunakan Amberlist-15 sebagai katalis, di mana produk-produk yang diinginkan diekstraksi dengan menggunakan metil oleat. Campuran metil oleat / h-GTBE ini dapat digunakan secara langsung sebagai aditif diesel.

Desain konseptual oleh Di Serio et al disimulasikan dalam Chemcad TM, menggantikan gliserol murni pengganti gliserol mentah. metil oleat digunakan sebagai zat pengekstraksi gliserol tersier butil eter dari campuran reaksi dan campuran ini dicuci dengan air untuk menghilangkan kelebihan gliserol, diikuti dengan penghilangan hidrokarbon $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ dengan menggunakan flash unit. Produk

akhir adalah campuran biodiesel dengan 92,5% berat metil oleat, 2,2% berat MTBG, 4,7% berat DTBG, 0,5% berat TTBG, dan jumlah jejak G dan DIB, yang diklaim cocok sebagai bahan bakar dengan aditif sesuai dengan standar biodiesel EN 14214.



Gambar 2.9 Flow Chart untuk Produksi Kontinyu GTBE DiSerio Process

Dari serangkaian proses yang menggunakan bahan baku isobuten (IB), Maka untuk melihat perbandingan semua proses dapat dilihat pada Tabel 2.1

Tabel 2.1 Perbandingan proses pembuatan GTBE

Kriteria	Proses pembuatan GTBE dari IB dan Gliserol			
	ARCO process	Behr Process	Noureddini Process	Di serio process
Konversi	60%	89%	89%	93%
Katalis	Homogen	Homogen	Heterogen	Heterogen
Rasio Molar Bahan Baku	1:2	1:2	1:3	1:2
Waktu reaksi	2,5 jam	3 jam	4 jam	4 jam
Produk akhir	h-GTBE	h-GTBE	Campuran h-GTBE+Biodiesel	Campuran h-GTBE+ metil oleat

Proses pembuatan *glycerol tert butyl ether* dari isobuten di atas telah memberikan penjelasan, sehingga dapat dipilih proses pembuatan GTBE dengan menggunakan *Di Serio Process*. Adapun hal yang melatarbelakangi dipilihnya proses Di Serio antara lain sebagai berikut :

- Konversi reaksi lebih besar dibandingkan dengan proses yang lain

- Waktu reaksi yang cukup singkat ketimbang reaksi lain
- Penggunaan katalis heterogen dengan konversi yang dihasilkan tinggi 93%.
- Dihasilkan produk langsung yang mengandung h-GTBE+biodiesel dengan komposisi yang sesuai dengan aturan terkait.
- Proses yang lebih sederhana dan terbarukan

2.3 Sifat Fisik dan Kimia

Zat kimia memiliki karakteristik masing-masing yang membedakan suatu zat dengan zat lain, akan tetapi tidak sedikit pula zat yang mempunyai persamaan sifat dengan zat lain sehingga dapat dimasukkan dalam satu golongan. Karakteristik zat ini akan menentukan bagaimana zat tersebut dapat dimanfaatkan. Dalam hal ini sifat-sifat suatu zat dapat dibagi menjadi sifat-sifat fisika dan kimia.

2.3.1 Bahan Baku

1. Gliserol

- Sifat Fisika

a. Rumus Molekul	:	
		$C_3H_5(OH)_3$
b. Berat Molekul	:	92,094 g/mol
c. Fase	:	Cair
d. Densitas	:	1,257 g/mL
e. Titik didih	:	289 °C
f. Suhu kritis	:	450 °C
g. Tekanan kritis	:	40 bar
h. Kapasitas panas	:	260,94 J/mol K
i. Viskositas	:	1499 cP
j. Panas pembentukan (25°C)gas	:	-582,8 kJ/mol K
k. Kelarutan	:	Larut dalam air, alkohol, etil asetat, dan eter. Tidak larut dalam benzen, kloroform, karbon tetraklorida, dan minyak.
- Sifat Kimia

- Reaksi dengan isobuten menghasilkan GTBE
- Tidak berifat karsinogenik
- Reaktifitas bersifat stabil pada tekanan dan suhu normal

2. Isobuten

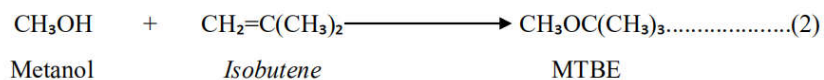
• Sifat Fisika

- Berat molekul : 56,107 gram/mol
- Fase : gas pada tekanan 1 atm
- Boiling point* : -6,30 °C
- Suhu kritis : 417,9 K
- Tekanan kritis : 39,5 atm
- Densitas : 0,594 Kg/liter pada 20°C
- Panas pembentukan : -0.130 kJ/mol

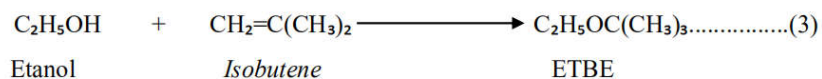
• Sifat Kimia

- Hazard* : mudah terbakar serta menyebabkan iritasi. Pada konsentrasi tinggi fase gas dapat menyebabkan kekurangan oksigen. Menyebabkan sakit kepala jika terhirup. Flammable Limit atau batasadanya diudara dalam % volume Lower Explosin Limit (batas minimum) : 1,8%, Upper (batas maksimum) : 9,6%

b. Reaksi dengan beberapa komponen lain:



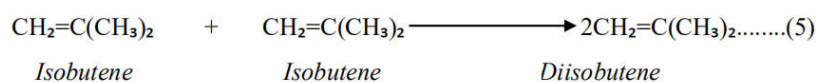
Bereaksi dengan etanol menghasilkan ETBE



Bereaksi dengan air menghasilkan TBA



Reaksi diisomerisasi



(Norbert Adolph Lange, 1934)

2.3.2 Bahan Penunjang

1. *Amberlyst-15*

a. Bentuk	: Butiran /Padatan
b. Bentuk ion	: Hydrogen
c. Konsentrasi dari asam	: $\geq 4,7$ eq/L
d. Luas permukaan	: $53 \text{ m}^2/\text{g}$
e. Ukuran	: 0,7-0,95mm
f. Diameter pori	: $5 \times 10^{-3} \text{ m}$
g. Total volume pori	: 0,40 ml/g
h. Temperatur maksimum	: 120°C
i. <i>Bulk density</i>	: 0,742 g/cm ³
j. Partikel density	: 1,505 g/cm ³
k. Umur katalis	: 3 tahun
l. <i>Partikel density</i>	: 1,505 g/cm ³

(Rhomand HaasCompany, 2006)

2. Metil Oleat

• Sifat Fisika

Rumus Molekul	: $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$
Berat Molekul	: 284 g/mol
Densitas	: 805 kg/m ³
Titik Didih	: 219°C
Viskositas	: 5,55 mm ² /s
Kelarutan	: Larut terhadap h-GTBE

Sumber : Reklaitis, 1942 dan Yaws, 1999

• Sifat Kimia

- Metil oleat dapat diperoleh sebagai salah satu produk transesterifikasi triolein dengan metanol dengan adanya kalium karbonat yang dimuat ke alumina sebagai katalis.

2.3.3 Produk

1. GTBE

- **Sifat Fisika**

Bentuk	: cairan tidak berwarna
Komponen penyusun	: MTBG-DTBG-TTBG
Oktane Number	: 94,76
Titik nyala	: 143 °C
Titik awan	: 22,08 °C
Densitas Campuran	: 0,870805 g/cm ³
Titik tuang	: 5,69 °C

- **Sifat Kimia**

- a. GTBE dibuat dengan reaksi eterifikasi isobuten dan gliserol

2.4 Spesifikasi Bahan Baku, Bahan Penunjang, dan Produk

Spesifikasi bahan baku, bahan penunjang, dan produk dapat dilihat pada tabel berikut :

2.4.1 Spesifikasi Bahan Baku

Adapun spesifikasi bahan baku dalam pembuatan GTBE diantaranya :

1. Gliserol

Spesifikasi Gliserol dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2.Spesifikasi Gliserol

No	Spesifikasi	Nilai
1	Jenis	<i>Purified Glycerol</i>
2	Wujud	Cair
3	Warna	Tidak berwarna
4	Bau	Tidak berbau
5	PH	6,7
6	Kemurnian (%) :	99,5 %
	Kandungan gliserol	99,5 %
	Air	0.5 %

Sumber: Din et al (2013)

2. Isobuten

Spesifikasi isobuten dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3.Spesifikasi Isobuten

No	Spesifikasi	Nilai
1	Wujud	Gas
2	Warna	Tidak bewarna
3	Kemurnian (%) :	99 %

Sumber: ScienceLab.com (2005)

2.4.2 Spesifikasi Bahan Penunjang

1. Metil Oleat

Spesifikasi Metil oleat dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4.Spesifikasi metil oleat

No	Spesifikasi	Nilai
1	Wujud	cair
2	Warna	bening
3	Kemurnian (%) :	99.99 %
	Metil oleat	99,00%
	Metil stearat	0,54%
	Metil palmitat	0,13 %
	H ₂ O	0,03%

Sumber: ScienceLab.com (2005)

2. Amberlyst-15

Spesifikasi amberlys dapat dilihat pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5. Spesifikasi Amberlyst-15

No	Spesifikasi	Nilai
1	Wujud	Padatan
2	Bentuk	<i>Porous sperical beads</i>
3	Diameter	0,6 cm
4	<i>Bulk Density</i>	0,875 g/cm ³

Sumber: rohm&haas.com (2009)

2.4.3 Spesifikasi Produk

1. GTBE

Spesifikasi GTBE dapat dilihat pada Tabel 2.6.

Tabel 2.6 Spesifikasi GTBE

No	Spesifikasi	Nilai
1	Wujud	Cair
2	Warna	Tidak bewarna
3	Kemurnian (%)	93%
4	Komposisi (%)	
	$C_{11}H_{24}O_3$	60-65 %
	$C_{11}H_{24}O_3$	30 %
	<i>Impurities</i>	3 %

Sumber: ScienceLab.com (2015)