



SINTESIS ASAM FORMAT SEBAGAI SENYAWA PEMBAWA HIDROGEN DARI GLISEROL

Laporan Penelitian

Disusun untuk memenuhi tugas akhir guna mencapai gelar
sarjana di bidang Ilmu Teknik Kimia

Oleh :

Antonio Reinaldo (2013620024)

Pembimbing :

Dr. Tatang Hernas Soerawidjaja

Dr. Tedi Hudaya, S.T, M.EngSc



**JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN
BANDUNG**

No. Kode	: TK REI 5/17	2017
Tanggal	: 24 Februari	2017
No. Ind.	: 4257-FTI/Gxp	33524
Divisi	:	
Hadiah / Bonus	:	
Dari	: FTI	



LEMBAR PENGESAHAN

**JUDUL: SINTESIS ASAM FORMAT SEBAGAI SENYAWA PEMBAWA HIDROGEN
DARI GLISEROL**

CATATAN

Telah diperiksa dan disetujui,

Bandung, Januari 2017

Pembimbing Utama,

Dr. Tatang Hernas Soerawidjaja

Co-Pembimbing,

Dr. Tedi Hudaya, S.T, M.EngSc



JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN

SURAT PERNYATAAN

Kami, yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Antonio Reinaldo

NRP : 6213024

Dengan ini menyatakan bahwa laporan penelitian dengan judul :

SINTESIS ASAM FORMAT SEBAGAI SENYAWA PEMBAWA HIDROGEN DARI
GLISEROL

Adalah hasil pekerjaan saya, dan seluruh ide, pendapat, dan materi dari sumber lain, telah dikutip dengan cara penulisan referensi yang sesuai.

Pernyataan ini kami buat dengan sebenar-benarnya dan jika pernyataan ini tidak sesuai dengan kenyataan, maka kami bersedia menanggung sanksi sesuai peraturan yang berlaku.

Bandung , 9 Januari 2017

Antonio Reinaldo
(6213024)



LEMBAR REVISI

JUDUL: SINTESIS ASAM FORMAT SEBAGAI SENYAWA PEMBAWA HIDROGEN DARI GLISEROL

CATATAN

Telah diperiksa dan disetujui,

Bandung, 16 Januari 2017

Penguji 1,

Dr. Judy Retti Witono, Ir., M.App.Sc

Penguji 2,

Hans Kristianto, S.T., M.T



KATA PENGANTAR

Segala puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Kuasa karena anugerah-Nya yang luar biasa telah mengizinkan penulis menyelesaikan laporan penelitian ini dengan tepat waktu. Penelitian berjudul “Sintesis Asam Format Sebagai Senyawa Pembawa Hidrogen Dari Gliserol” ini disusun sebagai salah satu bentuk prasyarat kelulusan Jurusan Proses Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan. Penulis menyadari tanpa orang-orang yang berada di samping penulis, laporan penelitian ini tidak dapat terselesaikan dengan baik. Oleh karena itu, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Dr. Tatang Hernas Soerawidjaja, selaku dosen pembimbing utama yang telah membantu penulis dalam proses penyusunan laporan penelitian.
2. Dr. Tedi Hudaya, S.T, M.EngSc, selaku dosen pembimbing kedua yang telah membantu penulis dalam proses penyusunan laporan penelitian.
3. Orang tua yang sangat penulis banggakan dan sayangi, yang telah mendukung penulis untuk menyelesaikan laporan penelitian.
4. Maggie, Farrah, Felita, Ivan, Andrenna, Michelle, Melia dan Aldy yang telah menemani, memberikan semangat, dukungan dan bantuan kepada penulis.
5. Serta semua pihak yang ikut membantu penulis dalam proses penyusunan proposal penelitian.

Penulis menyadari bahwa proposal penelitian ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang bersifat membangun demi kesempurnaan laporan ini.

Akhir kata, penulis mengharapkan melalui laporan penelitian ini dapat membantu memperluas pengetahuan para pembaca.

Bandung, 9 Januari 2017

Penulis



DAFTAR ISI

COVER DALAM.....	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	ii
SURAT PERNYATAAN.....	iii
LEMBAR REVISI.....	iiiv
KATA PENGANTAR.....	iv
DAFTAR ISI.....	vi
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR TABEL.....	x
INTISARI.....	xi
ABSTRACT.....	xii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Tema Sentral Permasalahan.....	2
1.3 Tujuan Penelitian.....	2
1.4 Premis.....	2
1.5 Hipotesis.....	3
1.6 Manfaat Penelitian.....	3
1.6.1 Bagi Peneliti.....	3
1.6.2 Bagi Industri.....	4
1.6.3 Bagi Negara.....	4
1.7 Ruang Lingkup Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Asam Format.....	6
2.1.2 Kegunaan Asam Format.....	7
2.1.3 Sintesis Asam Format.....	9
2.2 Lipid.....	10
2.2.1 Lemak dan minyak.....	11
2.3 Oksidasi.....	12
2.3.1 Oksidasi Polirol dan diol.....	12
2.4 Gliserol.....	15

2.4.1 Sintesis Gliserol.....	16
2.4.2 Oksidasi Gliserol	16
2.5 Pengaruh Tekanan dan Temperatur pada oksidasi	18
2.6 Pengaruh konsentrasi substrat	18
2.7 Katalis.....	19
2.7.1 Pengaruh katalis.....	19
BAB III METODOLOGI PERCOBAAN	20
3.1 Metodologi Penelitian	20
3.2 Rancangan Percobaan.....	21
3.3 Peralatan dan Bahan	22
3.3.1 Peralatan Proses Oksidasi.....	22
3.3.2 Peralatan Sintesis Katalis $H_6PV_3Mo_9O_{40}$	23
3.3.3 Bahan.....	24
3.4 Tahapan Penelitian	24
3.4.1 Sintesis katalis $H_6PV_3Mo_9O_{40}$	25
3.4.2 Oksidasi Gliserol	26
3.4.3 Analisa Hasil	27
3.4.4 Perhitungan hasil Analisa.....	28
3.5 Lokasi dan Jadwal Penelitian	28
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	29
4.1 Sintesis Katalis $H_6PV_3Mo_9O_{40}$	31
4.2 Reaksi Oksidasi Gliserol Menjadi Asam Format	34
4.3 Percobaan Pendahuluan.....	37
4.4 Percobaan Utama.....	38
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	43
5.1 Kesimpulan.....	43
5.2 Saran	43
DAFTAR PUSTAKA.....	44
LAMPIRAN A PROSEDUR ANALISA:.....	46
A.1 Analisa konsentrasi gliserol dan asam format dengan Metode Titrasi	46
LAMPIRAN B LEMBAR DATA KESELAMATAN BAHAN.....	47
B.1 Gliserol.....	47

B.2 Oksigen	48
B.3 Natrium Metavanadat	48
B.4 Dinatrium Fosfat	49
B.5 Asam Sulfat.....	50
B.6 Natrium Molibdat Dihidrat	51
B.7 Dietil Eter.....	52
B.8 Asam Format.....	52
LAMPIRAN C DATA PENELITIAN DAN HASIL ANTARA	54
C.1 Sintesis katalis $H_6PV_3Mo_9O_{40}$	54
C.2 Sintesis katalis $H_4PV_1Mo_{11}O_{40}$	54
C.3 Percobaan Pendahuluan	55
C.4 Percobaan Utama	55
LAMPIRAN D GRAFIK	57
D.1 Grafik konsentrasi asam format terhadap waktu pada percobaan pendahuluan.....	57
D.2 Grafik pengaruh temperatur terhadap perolehan asam format	57
D.3 Grafik pengaruh tekanan terhadap perolehan asam format	58
D.4 Grafik pengaruh konsentrasi katalis terhadap perolehan asam format.....	58
LAMPIRAN E CONTOH PERHITUNGAN.....	59



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Dekomposisi asam format	7
Gambar 2.2 Senyawa organik yang tergolong dalam lipid	11
Gambar 2.3 Reaksi pembentukan gliserol	12
Gambar 2.4 Mekanisme oksidasi diol dengan asam periodat	13
Gambar 2.5 Oksidasi gugus karboksil dan hidroksil	13
Gambar 2.6 Mekanisme oksidasi eritosa	14
Gambar 2.7 Mekanisme oksidasi glukosa dengan katalis $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	15
Gambar 2.8 Proses transesterifikasi trigliserida	16
Gambar 2.9 Mekanisme oksidasi gliserol dengan asam periodat	17
Gambar 3.1 Rangkaian alat oksidasi gliserol menjadi asam format	22
Gambar 3.2 Tahapan penelitian	25
Gambar 3.3 Sintesis katalis $H_6PV_3Mo_9O_{40}$	25
Gambar 3.4 Oksidasi gliserol	26
Gambar 4.1 Rangkaian reaktor	30
Gambar 4.2 Katalis	32
Gambar 4.3 Pasta katalis	33
Gambar 4.4 Kristal Katalis	33
Gambar 4.5 Produk Oksidasi Gliserol	35
Gambar 4.6 Rangkaian Alat Distilasi Sederhana	36
Gambar 4.7 Grafik Percobaan Pendahuluan	37
Gambar 4.8 Pengaruh Temperatur Terhadap Yield Asam Format	40
Gambar 4.9 Pengaruh Tekanan Terhadap Yield Asam Format	40
Gambar 4.10 Pengaruh Jumlah Katalis Terhadap Yield Asam Format	42



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Data fisik dan kimia asam format.....	6
Tabel 2.2 Data fisik dan kimia gliserol	15
Tabel 3.1 Variasi percobaan pendahuluan.....	21
Tabel 3.2 Variasi percobaan utama	21
Tabel 3.3 Bahan yang diperlukan dalam percobaan.....	24
Tabel 3.4 Jadwal pelaksanaan penelitian.....	28
Tabel 4.1 Hasil Percobaan Pendahuluan dengan Umpan Sebesar Gliserol 10%wt	38
Tabel 4.2 Analisa Kuantitatif Dengan Metode Titrasi	39



INTISARI

Hidrogen merupakan senyawa yang berperan penting dalam industri kimia. Umumnya hidrogen digunakan dalam proses hidrogenisasi seperti dalam industri petrokimia dan batubara. Pada industri pupuk, hidrogen dapat digunakan sebagai bahan dalam pembuatan ammonia. Belakangan ini, hidrogen juga dimanfaatkan sebagai bahan bakar *fuel cell* untuk menghasilkan listrik. Namun, dibalik manfaat hidrogen yang begitu luas, hidrogen memiliki kendala dalam penyimpanannya. Hidrogen merupakan senyawa berfasa gas pada temperatur ruang, tidak berbau dan tidak berwarna sehingga kebocoran pada tangki penyimpanan menjadi sulit untuk dideteksi. Hidrogen juga termasuk dalam senyawa mudah terbakar membuat sehingga kebocoran pada tangki penyimpanan menjadi sangat berbahaya jika tidak segera diatasi. Oleh karena itu, diusulkan suatu cara untuk mengatasi kendala dalam penyimpanan hidrogen yaitu dengan penyimpanan dalam bentuk senyawa pembawa hidrogen yang berfasa cair pada temperatur ruang dan dapat dengan mudah di dekomposisi menjadi hidrogen. Salah satu senyawa yang mampu berperan sebagai pembawa hidrogen adalah asam format. Oleh karena itu, perlu ditinjau pembentukan asam format dari bahan yang terbaharukan, mudah diperoleh, ekonomis dan ramah lingkungan seperti gliserol yang terbentuk dari suatu lemak yaitu trigliserida.

Pada penelitian ini, asam format akan disintesis dengan cara mengoksidasi gliserol dengan O_2 sebagai oksidator dan $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ sebagai katalis. Pada awal penelitian, katalis $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ dibuat karena katalis ini akan digunakan baik dalam percobaan pendahuluan maupun dalam percobaan utama. Percobaan pendahuluan dilakukan untuk mengetahui waktu optimum yang dibutuhkan oleh proses oksidasi untuk menghasilkan yield asam format yang maksimum. Setelah waktu optimum ditentukan, dilakukan percobaan utama dengan memvariasikan tekanan, temperatur dan konsentrasi katalis yang digunakan dalam proses oksidasi gliserol selama waktu optimum yang telah diperoleh. Hasil yang diperoleh akan melalui proses distilasi untuk memisahkan antara asam format dan gliserol yang belum terkonversi. Distilat yang diperoleh akan dianalisa dengan menggunakan metode titrasi untuk mengetahui jumlah asam format yang terbentuk sehingga *yield* asam format dapat terbentuk.

Dari analisa produk dengan menggunakan metode titrasi asam basa, diketahui bahwa perolehan asam format terbesar yaitu 17,55% yang terjadi pada kondisi temperatur $150^\circ C$, tekanan 15 bar dan konsentrasi katalis 0,6%. Temperatur mempengaruhi hasil perolehan asam format. Dari hasil yang diperoleh, $150^\circ C$ merupakan temperatur yang optimum. Tekanan 15 bar akan memberikan hasil perolehan asam format yang lebih tinggi dibandingkan dengan hasil yang diperoleh pada 5 bar. Variasi konsentrasi katalis kurang berpengaruh pada temperatur operasi $130^\circ C$ dan $150^\circ C$. Pengaruh konsentrasi katalis terlihat jelas pada kondisi temperatur operasi $115^\circ C$. Sehingga, pada temperature optimum $150^\circ C$ katalis yang digunakan cukup 0,3%-wt.



ABSTRACT

Hydrogen is a compound that plays an important role in the chemical industry. Hydrogen is generally used in hydrogenation processes such as in petrochemical and coal industry. In the fertilizer industry, hydrogen can be used as a raw material in the manufacture of ammonia. Lately, hydrogen is also used as fuel for fuel cell to generate electricity. However, behind the vast benefits of hydrogen, hydrogen has constraints in storage handling. Hydrogen is a gaseous phase compound at room temperature, is odorless and colorless so that leaks in storage tank has difficult to detect. Hydrogen is also included in flammable compound so leaks in the storage tank become very dangerous if not addressed immediately. Therefore, proposed a way to overcome the obstacles in hydrogen storage handling that is the storage of hydrogen carrier in the form of compounds which has liquid phase at room temperature and can be easily decomposed into hydrogen. One compound that can act as a carrier for hydrogen is formic acid. Therefore, it is necessary to review the formation of formic acid from renewable materials, available, economical and environmentally friendly like glycerol formed from a fat which is triglycerides.

In this research, the formic acid will be synthesized by oxidizing glycerol with O_2 as an oxidant and $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ as a catalyst. At the beginning of this research, the catalyst $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ made because this catalyst will be used either in a preliminary experiment or in the main experiment. Preliminary experiments is to determine the optimum time required by the oxidation process of formic acid to produce the maximum yield. After determined the optimum time, performed the main experiments by varying the pressure, temperature and concentration of the catalyst used in the oxidation process of glycerol during the optimum time have been obtained. The results will be through a distillation process to separate the formic acid and glycerol which have not been converted. Distillate obtained will be analyzed using titration method to determine the amount of formic acid that is formed so the yield of formic acid can be formed.

The result shows that the maximum formic acid yield is 17,55% which occur when the operation temperature is $150^\circ C$, pressure at 15 bar and catalyst concentration is 0,6%. Temperature will affect the formic acid yield. From the result, $150^\circ C$ is the optimum temperature because it will give the maximum formic acid yield in every condition. The higher the pressure condition, the greater formic acid yield. So, 15 bar is the optimum pressure in this research. The effect of adding more catalyst to the feed, will increase the formic acid yield. But, the addition of catalyst does not significantly affect the formic acid yield when the temperature is $130^\circ C$ and $150^\circ C$. Because of $150^\circ C$ is the optimum temperature, it can be concluded that addition of catalyst is not necessary.



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Hidrogen merupakan komoditas yang penting dalam dunia industri kimia karena perannya dalam reaksi hidrogenasi dan kemampuannya dalam mereduksi. Hidrogenasi merupakan suatu reaksi yang berguna untuk menambahkan unsur hidrogen. Salah satu industri yang memanfaatkan hidrogen dalam hidrogenasi adalah petrokimia. Pada industri petrokimia, hidrogenasi dimanfaatkan untuk menambahkan kadar hidrogen dalam minyak bumi, sehingga diperoleh minyak dengan rantai karbon yang lebih pendek. Hidrogenasi juga bermanfaat untuk menghilangkan kontaminan pada minyak bumi seperti sulfur, nitrogen, dan logam. Selain itu, hidrogen biasa digunakan dalam proses pembakaran dalam *fuel cell*, sintesis ammonia, hidrogenasi batubara, produksi metanol dan gas metana (Haussinger, Lohmuller, & Watson, 2007).

Pemanfaatan Hidrogen yang sangat luas ini mendapat kendala dalam penyimpanannya. Hidrogen merupakan senyawa mudah terbakar (*highly flammable*) berfasa gas yang tidak berwarna dan tidak berbau pada temperatur ruang, sehingga penyimpanan hidrogen dalam fasa gas memiliki risiko tinggi jika terjadi kebocoran. Namun, penyimpanan hidrogen dalam fasa cair tidak dapat dilakukan karena titik beku hidrogen yang terlampau rendah (-259°C) (gov, National Center for Biotechnology Information, 2004). Oleh karena itu, penyimpanan hidrogen dalam senyawa lain, seperti asam format, menjadi solusi bagi permasalahan tersebut.

Asam format diketahui dapat menjadi senyawa pembawa hidrogen karena kemudahannya di dekomposisi menjadi hidrogen pada temperatur yang tergolong rendah. Selain itu, asam format merupakan senyawa berfasa cair ketika berada pada temperatur ruang sehingga penyimpanannya pun menjadi lebih mudah. Namun, produksi utama asam format saat ini berasal dari metil format dan hidrokarbon yang merupakan bahan tak terbarukan. Sesuai dengan adanya *Paris Agreement*, maka perlu dilakukan peninjauan dalam penggunaan

hidrokarbon dan penggunaan proses yang ramah lingkungan. Oleh karena itu, sintesis asam format dari bahan terbarukan, ekonomis dan ramah lingkungan perlu ditinjau.

Dalam penelitian ini, akan disintesis asam format sebagai hasil oksidasi dari gliserol. Penentuan kondisi optimum (Tekanan, temperatur dan konsentrasi katalis) perlu diketahui agar diperoleh *yield* asam format yang maksimal. Selain itu, oksidasi gliserol menjadi asam format dapat menjadi salah satu rute alternatif untuk mendapat hidrogen dari bahan yang terbarukan.

1.2 Tema Sentral Permasalahan

Tema sentral penelitian ini adalah menyelidiki kondisi optimum (tekanan, temperatur, dan konsentrasi katalis) untuk menghasilkan *yield* asam format yang maksimum dengan bantuan katalis

1.3 Tujuan Penelitian

1. Mengetahui kondisi yang layak (temperatur dan tekanan) untuk mengoksidasi gliserol menjadi asam format sehingga menghasilkan *yield* maksimum
2. Mengetahui lama rekasi untuk mengoksidasi gliserol menjadi asam format sehingga menghasilkan *yield* maksimum
3. Mengetahui pengaruh konsentrasi katalis dalam mengoksidasi gliserol menjadi asam format sehingga menghasilkan *yield* maksimum

1.4 Premis

1. Konversi glukosa mencapai 98% dan *yield* asam format sebanyak 49% saat kondisi temperatur 343 K, tekanan 30 bar, oksidator O₂ selama 7 jam dengan bantuan katalis H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ (Wolfel, et al., 2011)
2. Konversi gliserol mencapai 100% dan *yield* asam format sebanyak 61% saat kondisi temperatur 333 K, oksidator H₂O₂ selama 3 jam dengan bantuan katalis Pd (II) (Pullanikat, et al., 2013)

3. Konversi gliserol mencapai 95,6% dan *yield* asam format sebanyak 53,3% saat kondisi temperatur 433 K, tekanan 5 bar, oksidator O₂ selama 1 jam dengan bantuan katalis Ru(OH)₄/r-GO dan senyawa FeCl₃ (Xu, et al., 2014)
4. Konversi gliserol mencapai 94,8% dan *yield* asam format sebanyak 36,4%-wt saat kondisi temperatur 423 K, tekanan 40 bar, oksidator O₂ selama 3 jam dengan bantuan katalis H₆PV₃Mo₉O₄₀ (Zhang, et al., 2014)
5. Konversi selulosa mencapai 100% dan *yield* asam format sebanyak 64,9% saat kondisi temperatur 433 K, tekanan 30 bar, oksidator O₂ selama 2 jam dengan bantuan katalis NaVO₃ dan senyawa H₂SO₄ 0,7%-wt (Wang, et al., 2014)
6. Konversi selulosa mencapai 100% dan *yield* asam format sebanyak 67,8% saat kondisi temperatur 453 K, tekanan 6 bar, oksidator O₂ selama 3 jam dengan bantuan katalis H₄PV₁Mo₁₁O₄₀ (Zhang, et al., 2013)

1.5 Hipotesis

1. Waktu reaksi yang lebih singkat akan mencegah oksidasi lebih lanjut dari asam format yang telah terbentuk
2. Tekanan yang tidak terlalu tinggi juga mencegah terjadinya oksidasi lebih lanjut karena O₂ yang tersedia tidak terlalu berlebih
3. Penggunaan katalis H₆PV₃Mo₉O₄₀ akan membuat *yield* asam format meningkat karena jumlah vanadium pada katalis yang lebih banyak sehingga katalis akan lebih selektif terhadap asam format

1.6 Manfaat Penelitian

1.6.1 Bagi Peneliti

Dapat dijadikan sebagai referensi untuk studi lebih lanjut mengenai mekanisme dan kondisi optimum proses sintesis asam format dari gliserol

1.6.2 Bagi Industri

Penelitian ini dapat memberikan alternatif dalam proses pembuatan asam format yang memiliki banyak kegunaan dengan cara yang lebih efektif, efisien dan ekonomis dari bahan yang terbaharukan

1.6.3 Bagi Negara

Membantu dalam mencapai *Paris Agreement* dalam menurunkan penggunaan hidrokarbon dan meningkatkan penggunaan gliserol, yang merupakan hasil samping proses produksi biodiesel, menjadi produk dengan nilai jual yang lebih tinggi dan lebih bermanfaat seperti asam format, sehingga dapat meningkatkan devisa negara.

1.7 Ruang Lingkup Penelitian

1. Substrat yang digunakan adalah gliserol (liquid, 50% w/w)
2. Pelarut yang digunakan adalah aquadest, dan katalis yang digunakan adalah $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$.
3. Dilakukan variasi durasi reaksi berlangsung untuk percobaan pendahuluan, yaitu sebesar 15 menit, 20 menit, 25 menit, 30 menit, 60 menit, 120 menit, dan 180 menit.
4. Dilakukan variasi tekanan (5 dan 15 bar), temperatur (115 °C, 130 °C, dan 150°C), dan konsentrasi katalis (0,3% w/w dan 0,6% w/w).
5. Respon yang diperiksa adalah konsentrasi asam format dalam sampel menggunakan analisa dengan metode titrasi asam basa