

SINTESIS ASAM FORMAT DENGAN OKSIDASI KATALITIK GLISEROL OLEH UDARA

Laporan Penelitian

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

Oleh:

Byon Lee (2014620036)

Pembimbing:

Dr. Ir. Tatang Hernas Soerawidjaja

Dr. Tedi Hudaya, S.T., M.Eng.Sc.



**JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN
BANDUNG
2018**



LEMBAR PENGESAHAN

**JUDUL: SINTESIS ASAM FORMAT DENGAN OKSIDASI KATALITIK
GLISEROL OLEH UDARA**

Catatan

Telah diperiksa dan disetujui,

Bandung, 11 Januari 2018

Pembimbing 1

Dr. Ir. Tatang Hernas Soerawidjaja

Pembimbing 2

Dr. Tedi Hudaya, S.T., M.Eng.Sc.



PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN



SURAT PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Byon Lee

NRP : 6214036

Dengan ini menyatakan bahwa laporan penelitian dengan judul:

SINTESIS ASAM FORMAT DENGAN OKSIDASI KATALITIK GLISEROL OLEH UDARA

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

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

Bandung, 2 Januari 2018

Byon Lee

(6214036)

LEMBAR REVISI



**JUDUL: SINTESIS ASAM FORMAT DENGAN OKSIDASI KATALITIK
GLISEROL OLEH UDARA**

Catatan

Telah diperiksa dan disetujui,

Bandung, 16 Januari 2018

Dosen Penguji 1

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

Dosen Penguji 2

Dr. Herry Santoso, S.T.,M.T.M.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya penulis dapat menyelesaikan laporan dengan judul “Sintesis Asam Format Dengan Oksidasi Katalitik Gliserol Oleh Udara” tepat pada waktunya. Laporan ini disusun untuk memenuhi kriteria kelulusan mata kuliah ICE-410 yaitu “Penelitian”. Selain itu, laporan ini digunakan sebagai syarat utama bagi penulis untuk mencapai gelar sarjana di jurusan Teknik Kimia Universitas Katolik Parahyangan.

Seiring proses penulisan laporan ini, penulis mendapatkan berbagai dukungan dan saran dari berbagai pihak. Dukungan yang diberikan dapat berwujud material maupun non-material. Saran yang diberikan juga sangat membantu penulis dalam menyelesaikan laporan penelitian ini. Baik saran dan dukungan keduanya sama-sama memiliki peranan penting bagi penulis dalam penyusunan laporan ini. Oleh karena itu, penulis secara khusus ingin menyampaikan terima kasih kepada:

1. Dr. Ir. Tatang Hernas Soerawidjaja selaku dosen pembimbing utama yang sudah berjasa untuk membimbing dan mengarahkan penulis dalam penyusunan laporan penelitian ini
2. Dr. Tedi Hudaya, S.T., M.Eng.Sc. selaku dosen pembimbing yang sudah berjasa memberikan masukan dan saran agar laporan penelitian ini menjadi lebih baik
3. Orang tua serta keluarga penulis yang telah memberikan dukungan dan kekuatan selama penyusunan laporan penelitian ini berlangsung
4. Teman-teman jurusan Teknik Kimia Universitas Katolik Parahyangan angkatan 2014 yang sudah memberikan semangat dan saran
5. Pihak-pihak lain yang sudah membantu secara langsung dan tidak langsung, yang tidak dapat disebutkan satu persatu

Penulis menyadari bahwa masih banyak kekurangan di dalam penyusunan laporan penelitian ini. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran dari pembaca untuk dapat menyempurnakan laporan penelitian ini.

Akhir kata, penulis berharap laporan penelitian ini dapat diterima dan bermanfaat bagi para pembaca.

Bandung, 2 Januari 2018

Penulis

DAFTAR ISI

COVER	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	ii
SURAT PERNYATAAN.....	iii
LEMBAR REVISI.....	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xii
INTISARI.....	xiii
ABSTRACT	xiv
BAB I	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.....	5
2.1 Asam Format	6
2.1.2 Kegunaan Asam Format	7
2.1.3 Pembuatan Asam Format	9

2.2 Lemak dan Minyak	11
2.3 Oksidasi.....	11
2.3.1 Oksidasi Piol dan Diol.....	12
2.4 Gliserol.....	14
2.4.1 Sintesis Gliserol	15
2.4.2 Oksidasi Gliserol.....	15
2.4.3 Analisis Gliserol.....	17
2.5 Pengaruh Tekanan dan Temperatur pada proses Oksidasi	17
2.6 Pengaruh Konsentrasi Substrat.....	18
2.7 Katalis	18
2.8 Pengaruh Katalis.....	19
BAB III.....	20
3.1 Metodologi Penelitian.....	20
3.2 Rancangan Percobaan.....	21
3.3 Alat dan Bahan	22
3.3.1 Peralatan Proses Oksidasi	22
3.3.2 Peralatan Sintesis Katalis Ferro Pyrophosphate	24
3.3.3 Peralatan Pemisahan dan Analisis Hasil	24
3.3.4 Bahan.....	24
3.4 Tahapan Penelitian	25
3.4.1 Sintesis katalis Ferro Pyrophosphate.....	26
3.4.2 Oksidasi Gliserol.....	26
3.4.3 Analisa Hasil.....	29
3.4.4 Perhitungan Hasil Analisa	29
3.5 Lokasi dan Jadwal Penelitian	30
BAB IV	31

4.1 Sintesis Katalis Ferro Pyrophosphate	34
4.2 Reaksi Oksidasi Gliserol Menjadi Asam Format	35
4.3 Hasil Run Pendahuluan.....	37
4.4 Hasil Run Utama	39
BAB V.....	45
5.1 Kesimpulan	45
5.2 Saran.....	45
DAFTAR PUSTAKA	47
LAMPIRAN A	49
A.1 Analisa Konsentrasi Asam Format dengan Metode Titrasi Asam-Basa.....	49
LAMPIRAN B.....	51
B.1 Gliserol (Sciencelab).....	51
B.2 Oksigen (Sciencelab)	52
B.3 Asam Format (Sciencelab)	53
B.4 Asam Periodat (Sciencelab)	54
B.5 NaOH (Sciencelab)	55
B.6 Sodium Pyrophosphate (Sciencelab)	56
B.7 Ferrous Sulfate (Sciencelab).....	57
B.8 Copper Sulfate (Sciencelab)	58
LAMPIRAN C.....	59
C.1 Sintesis Katalis Ferro Pyrophosphate ($\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	59
C.2 Run Pendahuluan	59
C.3 Run Utama.....	60
LAMPIRAN D	62
D.1 Grafik Konversi VS Waktu Reaksi Run Pendahuluan	62
D.2 Grafik Yield VS Waktu Reaksi Run Pendahuluan	62

D.3 Grafik Konversi VS Temperatur Reaksi Run Utama	63
D.4 Grafik Yield VS Temperatur Reaksi Run Utama	63
LAMPIRAN E	64

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Dekomposisi Asam Format (Grasemann & Gabor, 2012).....	8
Gambar 2.2 Reaksi pembentukan gliserol (Fessenden & Fessenden, Lipid dan Produk Alam yang berhubungan, 1982)	11
Gambar 2.3 Mekanisme oksidasi diol dengan asam periodat (Fessenden & Fessenden, Karbohidrat, 1982).....	12
Gambar 2.4 Oksidasi gugus karboksil dan hidroksil (Fessenden & Fessenden, Karbohidrat, 1982)	13
Gambar 2.5 Mekanisme oksidasi eritosa (Fessenden & Fessenden, Karbohidrat, 1982) ...	14
Gambar 2.6 Proses transesterifikasi trigliserida	15
Gambar 2.7 Mekanisme oksidasi gliserol dengan asam periodat.....	16
Gambar 3.1 Rangkaian alat oksidasi gliserol menjadi asam format.....	23
Gambar 3.2 Tahapan penelitian.....	25
Gambar 3.3 Tahapan sintesis katalis Ferro Pyrophosphate.....	26
Gambar 3.4 Tahapan kerja oksidasi gliserol	28
Gambar 4.1 Skema dan Rangkaian Alat	33
Gambar 4. 2 Katalis Ferro Pyrophosphate sebelum teroksidasi	35
Gambar 4. 3 Katalis Ferro Pyrophosphate sesudah teroksidasi	35
Gambar 4. 4 Kurva Perbandingan Konversi vs Waktu Reaksi Run Pendahuluan	38
Gambar 4. 5 Kurva Perbandingan Yield VS Waktu Reaksi Run Pendahuluan	39
Gambar 4. 6 Kurva Perbandingan Konversi VS Temperatur Run Utama	40
Gambar 4. 7 Kurva Perbandingan Yield VS Temperatur Run Utama.....	41

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Data fisik Asam Format (gov, National Center for Biotechnology Information, 2004)	6
Tabel 2.2 Data fisik dan kimia dari gliserol (gov, National Center for Biotechnology Information, 2004)	14
Tabel 3.1 Variasi percobaan pendahuluan	22
Tabel 3.2 Variasi percobaan utama.....	22
Tabel 3.3 Bahan yang diperlukan dalam penelitian.....	24
Tabel 3.4 Jadwal pelaksanaan penelitian	30

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 udara sebagai oksidator dan Ferro Pyrophosphate sebagai katalis. Pada awal penelitian, katalis Ferro Pyrophosphate dibuat karena katalis ini akan digunakan baik dalam percobaan pendahuluan maupun dalam percobaan utama. Percobaan pendahuluan dilakukan untuk mengetahui waktu optimum dan peranan CuSO_4 yang dibutuhkan oleh proses oksidasi untuk menghasilkan yield asam format yang maksimum. Setelah waktu optimum ditentukan, dilakukan percobaan utama dengan memvariasikan temperatur dan konsentrasi katalis yang digunakan dalam proses oksidasi gliserol selama waktu optimum yang telah diperoleh. Hasil yang diperoleh akan dianalisis menggunakan titrasi dengan NaOH . Sedangkan residu yang ada pada reaktor akan dianalisis menggunakan asam periodat.

Dari hasil penelitian ini yang telah dianalisis menggunakan metode titrasi asam basa, diketahui bahwa perolehan asam format tertinggi yaitu sebesar 49.69% dengan konversi sebesar 81.26% yang didapat dengan kondisi operasi yaitu temperatur sebesar 150°C , konsentrasi katalis Ferro Pyrophosphate sebesar 0.06% w/w, konsentrasi katalis CuSO_4 sebesar 0.1% w/w, dan waktu reaksi selama 120 menit.

Kata kunci: asam format, ferro pyrophosphate, oksidasi, gliserol, CuSO_4

ABSTRACT

Hydrogen is one of many compounds that holds an important role in chemical industry. Generally hydrogen is used in hydrogenation process as used in petrochemical and coal industry. In a fertilizer industry, hydrogen is also used as a raw material in process which produce ammonia. These days, hydrogen is also used for fuel cell to generate electricity. However, behind all those greatness that hydrogen offer, hydrogen having such big problem in its storing. Hydrogen is a compound which is a gas phase at room temperature, hydrogen is odorless, and hydrogen also colourless therefore a leak in a hydrogen storing tank is very hard to detect. Hydrogen is also an easily flammable material therefore a leak in a hydrogen storage tank can cause disaster if not quickly fixed. Therefore, an alternative route is suggested to overcome the problem of hydrogen storing which is to do a hydrogen storing in a form of other compound which is liquid phase at room temperature and can be easily decomposed into hydrogen when needed. One good example of this compound is formic acid. Therefore a research is needed to discover formic acid producing from a renewable raw material, easily obtained, economic and environment friendly such as glycerol which is produced from a lipid which is triglyceride.

In this research, formic acid will be synthesized by oxidating glycerol with air as the oxidator and Ferro Pyrophosphate as catalyst. In the beginning of the research, Ferro Pyrophosphate catalyst will be synthesized first because this catalyst will be used in both preliminary run and main run. Preliminary run will be used to determine the optimal reaction time needed for oxidation process to gain maximum amount of formic acid yield. After the optimum reaction time is determined the main run is started by varitaing the reaction temperature and catalyst concentration which is used in glycerol oxidation process for the determined optimum reaction time. The product will be analysed using titration by NaOH. While the residual will be analysed by periodic acid.

Based on the research result which is analysed by using titration method, it is known that the highest yield of formic acid is 49.69% while the conversion is 81.26% which is obtained in the following operating condition, reaction temperature is 150°C, concentration of Ferro Pyrophosphate catalyst is 0.06%w/w, concentration of CuSO₄ catalyst is 0.1%w/w, and the reaction time is 120 minutes.

Keywords: formic acid, ferro pyrophosphate, oxidation, glycerol, CuSO₄

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 didekomposisi menjadi hidrogen pada temperatur yang tergolong rendah. Selain itu, asam format merupakan senyawa berfasa cair ketika berada pada temperatur ruang sehingga penyimpanannya 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 (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 penggunaan bahan baku terbarukan untuk dijadikan asam format belum menghasilkan konversi dan *yield* yang memadai, sehingga perlu diteliti kondisi operasi optimum untuk menghasilkan *yield* asam format yang maksimum dengan bantuan katalis.

1.3 Tujuan Penelitian

1. Mengetahui kondisi operasi yang optimum untuk mengoksidasi gliserol menjadi asam format sehingga menghasilkan *yield* maksimum.
2. Mengetahui lama reaksi 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 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)
3. 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)
4. 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)
5. 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 Ferro Pyrophosphate dapat meningkatkan *yield* asam format karena dengan adanya ion Fe dalam reaksi akan membuat proses oksidasi menjadi lebih efektif

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.
2. Pelarut yang digunakan adalah aquadest, dan katalis yang digunakan adalah Ferro Pyrophosphate dan CuSO_4 .
3. Dilakukan variasi durasi reaksi berlangsung untuk percobaan pendahuluan, yaitu sebesar 30 menit, 60 menit, dan 120 menit.
4. Dilakukan variasi temperatur (115 °C, 130 °C, dan 150°C), dan konsentrasi larutan 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.