

PENERAPAN SILIKA MCM 48 SEBAGAI PENYANGGA KATALIS SULFAT-TITANIUM DIOKSIDA PADA REAKSI ESTERIFIKASI DESTILAT ASAM LEMAK MINYAK SAWIT

Hb. Slamet Yulistiono¹⁾, Joice Manga¹⁾

¹⁾ Dosen Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

ABSTRACT

This research relates to the synthesis of SO_4^{2-}/TiO_2 -MCM 48 which was applied as a catalyst in the chemical reaction of palm oil fatty acid distillate (PFAD) esterification into biodiesel ethyl ester. The focus of the research includes evaluating the effect of esterification reaction time on the conversion rate of ethyl ester biodiesel formation and its composition. The synthesis of the MCM 48 mesoporous silica material was carried out according to the Ryoo and Taba method [7] while the synthesis of SO_4^{2-}/TiO_2 -MCM 48 catalyst was carried out by impregnation using 2M sulfuric acid and with a ratio between TiO_2 and SiO_2 of 5. Prior to use, this catalyst calcined at $500^\circ C$. The results showed that the esterification reaction of PFAD using ethanol and SO_4^{2-}/TiO_2 -MCM 48 catalyst reached the optimal level of activity as indicated by the conversion of 100% to esters. In addition, the best selectivity of the catalyst was achieved at a reaction time of 2.5 hours, which was indicated by the formation of 46.6% ethyl ester palmitate and 40.88% ethyl ester stearate. These two esters are known to increase the cetane number in biodiesel quality.

Keywords : solid catalyst, palm fatty acid distillate, esterification, ethyl ester, biodiesel

1. PENDAHULUAN

Biodiesel diprediksi akan menggantikan peran minyak solar/diesel dikemudian hari, jika minyak bumi telah menipis atau habis. Biodiesel yang berbasis asam lemak umumnya diproduksi melalui jalur reaksi kimia esterifikasi menggunakan alkohol dengan bantuan katalis kimia berupa larutan asam kuat, misalnya asam sulfat pekat (H_2SO_4). Dalam prakteknya, penggunaan katalis cair ini menyebabkan terbentuknya limbah cair yang asam dan korosif, yang mana memiliki potensi bahaya terhadap lingkungan.

Perkembangan teknologi pembuatan biodiesel kini mengarah pada penggunaan katalis padat yang lebih ramah lingkungan tetapi tetap memiliki efek katalitik yang baik dan dapat digunakan berulang-kali. Pada beberapa penelitian yang berkaitan tentang sintesis katalis padat telah dilaporkan bahwa penggunaan oksida logam sebagai penyangga katalis dapat memberikan efek katalitik yang baik [1]. Dalam hal ini, situs aktif katalis sulfat dapat dimasukkan ke dalam pori-pori penyangga katalis oksida logam melalui beberapa cara, diantaranya adalah metode impregnasi dan diakhiri dengan kalsinasi. Berikutnya, juga telah dibuktikan bahwa penggunaan penyangga katalis yang berbasis pada oksida logam seperti ZrO_2 , Al_2O_3 , dan TiO_2 , dapat membuat tahapan proses menjadi lebih efisien dan ada tendensi terjadinya reaksi transesterifikasi dan esterifikasi secara simultan [2]. Selanjutnya, sintesis katalis SO_4^{2-}/TiO_2 secara impregnasi sebaiknya dilakukan dengan menggunakan larutan H_2SO_4 2M [3] dan lalu dikalsinasi pada suhu $500^\circ C$ [4].

Pada penggunaan katalis SO_4^{2-}/TiO_2 teramati bahwa proses pemurnian produk terkendala akibat katalis memiliki ukuran yang sangat kecil sehingga mampu menembus kertas saring. Upaya yang dapat dilakukan untuk mengatasi permasalahan ini adalah dengan memperbesar ukuran partikel katalis melalui penggabungan partikel katalis dengan material silika mesopori sebagai penyangga [5]. Teoritis melalui proses penggabungan ini, permukaan partikel silika mesopori yang berukuran lebih kecil akan ditemplei partikel-partikel katalis sehingga memperbesar ukuran partikel secara keseluruhan, Hal ini tentu saja akan membawa akibat partikel katalis akan lebih mudah dipisahkan dari produknya, belum lagi efek positif dari sifat silika yang dapat menyerap air yang terbentuk selama proses reaksi esterifikasi berlangsung [6], yang mana akan menyebabkan pergeseran kesetimbangan kecepatan reaksi kearah produk dan mengakibatkan peningkatan konversi pembentukan biodiesel. Modifikasi katalis SO_4^{2-}/TiO_2 dengan menggunakan material biosilika (SiO_2) telah dilakukan dengan hasil terbaik pada penggunaan rasio antara TiO_2 dan biosilika SiO_2 sebesar 5 [7].

Material silika mesopori MCM-48 adalah salah satu anggota kelompok material M41S yang memiliki struktur kubik dengan keunggulan terutama adanya saluran tiga dimensi yang sangat istimewa, yang mana dapat mencegah terjadinya penyumbatan pada pori sehingga meningkatkan kemampuan difusinya [8]. Diduga

¹ Korespondensi penulis: Hb. Slamet Yulistiono, Telp 081210243464, slamethb@poliupg.ac.id

material silika mesopori MCM-48 ini juga cocok digunakan untuk memodifikasi katalis SO_4^{2-}/TiO_2 sehingga memiliki ukuran yang lebih besar tetapi tetap memiliki efek katalitik yang baik.

Berdasarkan uraian diatas, akan disintesis katalis SO_4^{2-}/TiO_2 -MCM 48 dan menggunakannya pada reaksi esterifikasi DALMS untuk produksi biodiesel. Selanjutnya akan dievaluasi pengaruh waktu reaksi esterifikasi destilat asam lemak sawit terhadap komposisi senyawa-senyawa yang ada pada produk reaksi dan akhirnya dapat ditentukan tingkat konversi pembentukan biodiesel.

2. METODE PENELITIAN

Kegiatan penelitian dilaksanakan di Laboratorium Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang. Pada proses sintesis MCM-48 dibutuhkan bahan-bahan habis pakai seperti larutan LUDOX HS40, CTAB, Triton x100, NaOH, Aquadest, Asam asetat 30%, HCl 0,1 M, Etanol 50%, dan alat-alat penelitian *hot plate*, oven, botol propilen, wadah-wadah secukupnya, pengaduk, penangas air, termometer, neraca analitik, penyaring vakuum, dan sejumlah gelas-gelas kimia.

Pada proses sintesis katalis SO_4^{2-}/TiO_2 -MCM 48 melalui impregnasi dan kalsinasi dibutuhkan bahan TiO_2 dan H_2SO_4 2 M, dan alat-alat penelitian seperti neraca analitik, motor dan batang pengaduk, penyaring vakuum, kertas saring, dan tanur (*furnace*).

Pada proses reaksi kimia esterifikasi untuk produksi biodiesel dibutuhkan bahan-bahan seperti etanol pa, destilat asam lemak minyak sawit (DALMS), katalis SO_4^{2-}/TiO_2 -MCM 48 hasil sintesis, dan alat-alat penelitian seperti reaktor labu leher 3 yang dilengkapi dengan thermometer setting, reflux condensor, heating mantle, motor dan batang pengaduk, neraca analitik, hot plate, pompa akuarium dan gelas-gelas kimia secukupnya.

Secara umum dilaksanakan secara berurut 1) sintesis silika mesopori MCM-48 menurut metode Taba, P [9], 2) sintesis katalis padat SO_4^{2-}/TiO_2 -MCM 48 dan 3) pengujian efek katalitik.

Sintesis Silika Mesopori MCM-48

Mula-mula dilakukan pembuatan larutan silika dengan cara mereaksikan 14,3 gram larutan Ludox HS40 dengan 45,25 gram larutan NaOH 1 M pada suhu 80°C dalam kondisi teraduk ringan selama 2 jam. Larutan silika yang dihasilkan kemudian didinginkan.

Berikutnya, larutan surfaktan dibuat dengan cara mencampurkan 6,12 gram CTAB dengan 1,34 gram Triton x-100, dan 83,47 gram aquadest. Campuran kemudian dipanaskan sehingga terbentuk larutan surfaktan yang homogen. Larutan surfaktan kemudian didinginkan.

Selanjutnya, larutan silika dan larutan surfaktan dicampurkan dengan cepat ke dalam botol poli propilen sambil dikocok kuat selama 15 menit. Campuran yang kemudian berubah bentuk menjadi gel ini kemudian dipanaskan pada kondisi statis pada suhu 100°C selama 24 jam sambil sesekali dikocok-kocok. Setelah itu baru didinginkan pada suhu kamar, lalu ditambahkan asam asetat 30% hingga pH-nya mencapai 10. Sampai tahap ini telah diperoleh MCM-48 tetapi masih mengandung surfaktan sehingga masih memerlukan tahap pemurnian. Pemurnian MCM-48 yang mengandung surfaktan ini akan dilakukan dengan cara berikut:

Mula-mula dilakukan pemanasan pada suhu 100°C selama 24 jam, setelah itu didinginkan pada suhu kamar, lalu disaring dengan menggunakan penyaring Buchner, lalu hasilnya dicuci dengan aquadest dan akhirnya dikristalkan di oven pada suhu 120 °C. Serbuk putih yang dihasilkan kemudian dicuci dengan menggunakan larutan campuran HCl dan etanol (1 gram MCM-48 dicuci dengan 25 ml HCl 0,1 M dalam larutan etanol 50%). Saat mencuci lakukan pengadukan selama 30 menit baru kemudian disaring dengan menggunakan penyaring Buchner. Bagian padat yang diperoleh kemudian dicuci sekali lagi dengan menggunakan aquadest dan akhirnya dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C.

Sintesis Katalis Padat SO_4^{2-}/TiO_2 -MCM-48

Mula-mula sejumlah TiO_2 dan MCM-48 dalam rasio berat sebesar 5 direndam di dalam larutan H_2SO_4 2M dengan kondisi operasi berikut : lama perendaman 6 jam, perbandingan volume antara *bulk* TiO_2 /MCM-48 dan asam sulfat sebesar 1:2, laju pengadukan 250 rpm. Setelah perendaman, dilakukan penyaringan dengan menggunakan penyaring *Buchner*. Padatan yang diperoleh kemudian ditiriskan dan dikeringkan pada 105°C selama 24 jam. Selanjutnya, bahan ini dikalsinasi pada 500 °C selama 4 jam di dalam tanur. Produk kalsinasi kemudian disimpan dalam botol atau bejana berpenutup rapat untuk digunakan sebagai katalis pada proses reaksi kimia esterifikasi DALMS.

Uji Performa Katalis Melalui Reaksi Esterifikasi DALMS

Katalis yang disintesis selanjutnya diuji efek katalitiknya melalui reaksi esterifikasi asam-asam lemak yang terkandung dalam destilat asam lemak minyak sawit (DALMS) dengan kondisi operasi yang konstan, yakni rasio molar etanol/DALMS 13, rasio berat katalis/DALMS 5%, suhu reaksi 78 °C, dan kecepatan pengadukan 250 rpm. Mula-mula sejumlah DALMS dicairkan dengan menggunakan *hot plate*, kemudian setelah mencair dimasukkan ke dalam reaktor yang telah diatur pada kondisi operasinya. Berturut-turut kemudian dimasukkan sejumlah etanol dan katalis. Waktu mulai reaksi ditetapkan setelah reaktor mencapai kondisi operasi yang diinginkan, Proses ini akan dilaksanakan sebanyak 5 kali dengan masing-masing waktu reaksi ditetapkan selama 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 dan 2,5 jam.

Setelah waktu reaksi tercapai, reaktor kemudian dimatikan dan didinginkan. Semua material dalam reaktor kemudian dikeluarkan dan langsung dilakukan pemisahan katalis dengan menggunakan penyaring Buchner. Bagian filtrat yang diperoleh kemudian ditempatkan di corong pisah untuk menjalani proses *settling* secara grafitasi sehingga dapat dipisahkan sekali lagi bagian-bagian padatan dan cairan. Bagian cairan yang diperoleh kemudian dipanaskan hingga 115°C untuk menyingkirkan komponen air dan etanol. Produk akhirnya ditampung dalam wadah berpenutup rapat. Berdasarkan data analisis menggunakan GC-MS terhadap bahan baku DALMS dan produk reaksi, maka (1) dikumpulkan persentase asam-asam lemak atau ester-ester asam lemak sehingga dapat dihitung persentase keseluruhan asam-asam lemak dan persentase ester-ester yang terkandung pada DALMS, (2) dikumpulkan persentase asam-asam lemak yang tidak bereaksi dan ester-ester yang terbentuk selama reaksi esterifikasi pada produk reaksi terbaik sehingga dapat dihitung konversi pembentukan ester pada reaksi esterifikasi.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Tabel 1 berikut adalah data analisis komponen untuk DALMS dan produk ester yang diperoleh selama waktu reaksi 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 dan 2,5 jam yang disarikan dari kromatogram GC-MS.

Table 1. Data Analisis Komponen Penyusun DALMS dan Produk Reaksi untuk Waktu Reaksi Esterifikasi yang Berbeda

No.	Komponen	Waktu Reaksi					
		Jumlah [%]					
		0 jam	0,5 jam	1 jam	1,5 jam	2 jam	2,5 jam
1	Tetradecanoic acid, ethyl ester		2,12	1,74	1,59	1,19	0,88
2	Hexadecanoic acid, methyl ester					0,90	
3	Hexadecanoic acid, ethyl ester		43,32	42,19	44,46	44,70	46,60
4	Heptadecanoic acid, ethyl ester		0,94	0,92	0,17	0,18	
5	Octadecanoic acid, methyl ester			0,22		0,56	
6	Octadecanoic acid, ethyl ester		7,96	7,99	7,53	7,14	40,88
7	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester					1,15	
8	9-Octadecenoic acid (Z)-, ethyl ester		34,75	34,85	35,72	36,67	11,64
9	Linoleic acid, ethyl ester		9,71	9,81			
10	Ethyl 9-hexadecenoate		0,91	0,16	0,49		
11	Komponen lainnya	1,84	0,29	2,12	10,05	7,51	
12	Tetradecanoic acid (Asam miristat)	1,30					
13	Hexadecanoic acid (Asam palmitat)	49,79					
14	9-Octadecenoic acid (Z)- (Asam oleat)	35,80					
15	Octadecanoic acid (Asam stearate)	4,33					
16	Asam-asam lemak lainnya	3,52					
17	Methyl Ester (Trigliserida)	2,96					
18	Ethyl Ester (Trigliserida)	0,46					
	Total	100	100	100	100	100	100

Tabel 1 diatas memperlihatkan hal-hal sebagai berikut:

Performa katalis dapat diindikasikan oleh data waktu reaksi esterifikasi sebesar 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 dan 2,5 jam dan hubungannya dengan tingkat konversi pembentukan ester (biodiesel). Pada Tabel 1 terlihat bahwa tingkat konversi maksimum sebesar 100% dapat tercapai pada waktu reaksi sebesar 2,5 jam.

Selektivitas katalis diindikasikan oleh terbentuknya komponen-komponen yang dapat meningkatkan angka setana biodiesel, sebagai salah satu penentu kualitas biodiesel. Komponen-komponen tersebut adalah ester

stearat dan ester palmitat. Pada Tabel 1 terlihat bahwa pada waktu reaksi 2,5 jam tersebut, ke dua komponen terbentuk dengan konsentrasi masing-masing sebesar 40,88% dan 46,60% atau secara keseluruhan sebesar 87,48%. Adapun ester lain yang terbentuk dan dapat mengurangi kualitas biodiesel adalah 11,64% ester oleat dan 0,88% ester miristat. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa katalis yang digunakan memiliki tingkat selektivitas yang tinggi dalam membentuk komponen-komponen yang menunjang kualitas biodiesel.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian, maka dapat dibuat beberapa kesimpulan sebagai berikut:

- 1) Material silika mesopori MCM-48 sangat cocok digunakan sebagai penyangga katalis SO_4^{2-}/TiO_2 .
- 2) Pada proses reaksi kimia esterifikasi destilat asam lemak minyak sawit menggunakan etanol dan katalis SO_4^{2-}/TiO_2 -MCM 48, performa optimal dari katalis tercapai pada waktu reaksi sebesar 2,5 jam dengan tingkat konversi pembentukan ester sebesar 100% dan dengan selektivitas yang tinggi untuk pembentukan komponen-komponen yang mendukung kualitas biodiesel.

5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] A.A. Refaat, "Biofuels from Waste Materials, in: Sayigh, A. (Ed.), Comprehensive Renewable Energy. Elsevier, pp. 217-261, 2012
- [2] R. Sheikh, M.-S. Choi, J. -S. Im, Y.-H. Park, "Study on the Solid Acid Catalysts in Biodiesel Production from High Acid Value Oil", Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 19, pp. 1413-1419. doi:10.1016/j.jiec.2013.01.005, 2013
- [3] Hb. S. Yulistiono dan S. Brotowati, "Pengaruh Suhu Kalsinasi Pada Sintesis Katalis Padat Titanium Diokasida Tersulfonasi Terhadap Konversi Pembentukan Ester Pada Reaksi Esterifikasi Destilat Asam Minyak Sawit Menggunakan Metanol", Prosiding SNP2M 2018, ISBN 978-602-60766-4-9, Nop. 10-11, 2018
- [4] Hb. S. Yulistiono dan J. Manga, "Evaluasi Pengaruh Konsentrasi Asam Sulfat Pada Proses Impregnasi Terhadap Aktifitas Katalis SO_4^{2-}/TiO_2 Pada Esterifikasi Destilat Asam Lemak Minyak Sawit". Prosiding SNP2M 2019 (pp. 165-169), ISBN 978-602-60766-7-0, Nop. 2-3, 2019
- [5] H. Chen, and J. -F. Wang, "Biodiesel from Transesterification of Cottonseed Oil by Heterogeneous catalysis", in: Hyun-Ku Rhee, I.-S.N. and J.M.P. (Ed.), Studies in Surface Science and Catalysis, New Developments and Application in Chemical Reaction Engineering. Elsevier, 153-156, 2006
- [6] Hb. S. Yulistiono, dan S. Brotowati, "Peningkatan Kualitas Bioetanol Dengan Menggunakan Silika Mesopori", Prosiding SNP2M 2020 (pp. 83-87). ISSN 978-602-60766-9-4, Nop. 7, 2020
- [7] J. Manga dan Hb. S. Yulistiono, "Modifikasi Katalis SO_4^{2-}/TiO_2 Dengan Penambahan Silika (SiO_2) Dan Aplikasinya Pada Esterifikasi Destilat Asam Lemak Minyak Sawit", Prosiding SNP2M 2019 (pp.156-159), ISBN 978-602-60766-7-0, Nop. 2-3, 2019
- [8] M. Bandyopadhyay, N.R. Shiju, D.R. Brown, "MCM-48 as a support for sulfonic acid catalysts", Catal. Commun. 11, pp. 660-664, 2010

6. UCAPAN TERIMA KASIH

Tim peneliti mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada UPPM Politeknik Negeri Ujung Pandang yang telah memberikan pendanaan dan kepada Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang serta seluruh teman sejawat yang telah membantu sehingga penelitian ini dapat terlaksana dengan baik. Semoga penelitian ini dapat bermanfaat.