

# PENGARUH SUHU KALSINASI PADA SINTESIS KATALIS PADAT TITANIUM DIOKSIDA TERSULFONASI TERHADAP KONVERSI PEMBENTUKAN ESTER PADA REAKSI ESTERIFIKASI DESTILAT ASAM LEMAK MINYAK SAWIT MENGGUNAKAN METANOL

Hb. Slamet Yulistiono<sup>1)</sup>, Swastanti Brotowati<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Dosen Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

## ABSTRACT

Solid catalyst synthesis has been carried out, including sulfonated titanium dioxide catalysts and their derivatives. These catalysts can be used to help the reaction to biodiesel production. However, information about the catalyst synthesis processed related to the calcination temperature and its effect on the conversion to biodiesel formation is very rarely found. This study aims to investigate the effect of calcination temperature on the catalyst synthesis process so that it can be useful in determining the right calcination temperature in the synthesis of sulfonated titanium dioxide catalysts and their derivatives. Catalyst synthesis using impregnation method and testing for catalytic effects were carried out on the chemical reaction of esterification of fatty acids contained in fatty acid distillates from palm oil (PFAD). The results showed that the catalyst synthesized at 500 °C calcinations gave the best catalytic effect, where the conversion to methyl ester formation was 98.1% with physical properties including density and viscosity at 40 °C in accordance with SNI standards for biodiesel.

**Keywords:** *solid catalyst of sulfonated titanium dioxide, palm oil fatty acid distillate (PFAD), esterification, methyl ester, biodiesel*

## 1. PENDAHULUAN

Biodiesel umumnya diproduksi melalui jalur reaksi kimia transesterifikasi trigliserida atau esterifikasi asam lemak menggunakan alkohol dan dengan bantuan katalis tertentu. Sumber trigliserida antara lain adalah minyak nabati dan lemak hewani, sedangkan sumber asam lemak antara lain adalah destilat asam lemak dari minyak sawit (DALMS). Basa kuat seperti NaOH atau asam kuat seperti H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebelumnya sering digunakan sebagai katalis karena memiliki keunggulan dapat mengkonversi minyak / lemak atau asam lemak menjadi metil ester atau etil ester dengan yield yang tinggi, waktu yang singkat dan dengan biaya yang rendah. Kini, penggunaan katalis homogen tidak lagi menjadi pilihan utama karena adanya peraturan yang lebih ketat tentang energi yang bersih dan potensi pencemaran lingkungan yang dapat ditimbulkannya.

Dibalik keunggulan katalis homogen, terdapat kelemahan-kelemahan diantaranya adalah sulitnya melakukan pemungutan kembali katalis dari produk dan proses pemurniannya menghasilkan limbah cair dalam jumlah yang besar. Katalis homogen basa atau asam juga berifat korosif terhadap peralatan sehingga menimbulkan permasalahan tersendiri. Sehubungan dengan hal tersebut, katalis heterogen (padat) sepertinya berpotensi dapat digunakan untuk mengatasi permasalahan-permasalahan diatas, selain karena tidak korosif, tidak beracun, dan mudah dipisahkan dari campuran produk, juga memungkinkan penggunaan yang berulang kali (*reuses*) sehingga proses pembuatan biodiesel nantinya akan menjadi makin ekonomis.

Tahap akhir pada proses sintesis katalis padat (heterogen) umumnya adalah kalsinasi pada suhu tinggi yang bertujuan untuk merubah struktur bahan katalis sehingga memiliki efek katalitik yang tinggi, misalnya pori yang lebar dengan volume yang luas tetapi tetap kuat secara mekanis dan termis. Penelitian ini memastikan adanya pengaruh suhu kalsinasi terhadap efek katalitik, yang mana dapat diamati misalnya melalui konversi pembentukan metil ester pada reaksi kimia esterifikasi destilat asam lemak minyak sawit menggunakan metanol.

Pemilihan destilat asam lemak minyak sawit sebagai sumber asam lemak dalam penelitian ini merupakan upaya atau solusi mengatasi pertentangan "untuk bahan makanan atau untuk bahan bakar". Destilat asam lemak sawit adalah produk samping pada proses pemurnian minyak goreng sawit, mengandung banyak sekali asam-asam lemak jenuh dan tidak jenuh yang tidak baik untuk dimakan (*non edible*), karenanya penggunaannya tidak akan mengganggu ketahanan pangan nasional, bahkan sebaliknya dapat meningkatkan nilai tambah tanaman sawit itu sendiri.

<sup>1</sup> Korespondensi penulis: Hb. Slamet Yulistiono, Telp 081210243464, hbslamet1@gmail.com

Yulistiono, S. Hb. (2008) telah melaporkan bahwa reaksi esterifikasi DALMS menggunakan etanol dan katalis homogen berupa asam sulfat pekat selama waktu reaksi 90 menit hanya mampu menghasilkan etil ester dengan konversi maksimal hanya 92%. Berkaitan dengan sintesis katalis heterogen, maka Refaat (2012) melaporkan bahwa penggunaan oksida logam sebagai penyangga katalis dapat memberikan efek katalitik yang maksimum. Berikutnya, Sheikh, R. (2013) telah membuktikan pula bahwa penggunaan penyangga katalis yang berbasis pada oksida logam seperti  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , dan  $SiO_2$  dapat membuat tahapan proses menjadi lebih efisien dan ada tendensi terjadinya reaksi transesterifikasi dan esterifikasi secara simultan. Katalis dengan dua jenis penyangga  $TiO_2$  dan  $SiO_2$  juga telah berhasil disintesis oleh Embong (2016) dan diaplikasikan untuk mengkonversi DALMS menjadi metil ester.

Secara umum, 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. Proses kalsinasi pada suhu tinggi sangat menentukan bentuk / struktur kristal yang akan mempengaruhi performa katalis. Oksida  $TiO_2$  misalnya, pada suhu  $120\text{ }^{\circ}C$  hingga  $500\text{ }^{\circ}C$  memiliki struktur kristal anatase dengan luas permukaan yang lebih besar, sedangkan pada suhu  $700\text{ }^{\circ}C$  memiliki struktur kristal rutil dengan luas permukaan yang lebih kecil.

Dalam rangka meningkatkan ketahanan energi Indonesia melalui penggunaan energi terbarukan yang bersih dan salah satunya adalah biodiesel (alkil ester), maka penelitian pembuatan biodiesel dari minyak atau asam-asam lemak masih tetap perlu dilakukan dan sehubungan dengan tuntutan lingkungan hidup yang makin ketat, maka proses pembuatan biodiesel haruslah aman dan tidak menghasilkan limbah yang tidak mencemari lingkungan. Pembuatan biodiesel menggunakan bantuan katalis yang lebih ramah lingkungan adalah suatu keharusan sehingga penelitian yang berhubungan dengan teknologi sintesis katalis ini perlu dikembangkan.

## 2. METODE PENELITIAN

Kegiatan penelitian dilaksanakan di Laboratorium Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang dalam waktu 8 bulan penelitian.

Pada proses sintesis katalis dibutuhkan  $TiO_2$  dan  $H_2SO_4$  2 M, dan alat-alat penelitian seperti termometer, neraca analitik, motor dan batang pengaduk, penyaring vakuum, kertas saring, dan tanur dan sejumlah wadah dan gelas-gelas kimia. Pada proses reaksi esterifikasi untuk produksi biodiesel dibutuhkan bahan-bahan seperti metanol, destilat asam lemak minyak sawit, dan alat-alat penelitian seperti reaktor erlenmeyer/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.

### Sintesis Katalis Padat $SO_4^{2-} / TiO_2$

Sintesis katalis sulfat/titanium dioksida dilakukan secara impregnasi, untuk itu mula-mula 70 gram serbuk  $TiO_2$  direndam di dalam larutan  $H_2SO_4$  2M. Campuran diaduk terus selama 6 jam dengan kecepatan 250 rpm dan setelah itu dilakukan penyaringan dengan menggunakan penyaring Buchner. Padatan yang diperoleh kemudian ditiriskan dan dikeringkan pada suhu  $105\text{ }^{\circ}C$  selama 24 jam. Bahan katalis tersebut selanjutnya dikalsinasi selama 4 jam di dalam tanur pada suhu sesuai variasi percobaan (300, 400, 500, dan  $600\text{ }^{\circ}C$ ). Produk kalsinasi yang diperoleh kemudian ditumbuk halus dan akhirnya disimpan dalam botol atau bejana berpenutup rapat untuk digunakan sebagai katalis pada proses reaksi kimia esterifikasi asam lemak.

### Uji Performa Katalis Melalui Reaksi Esterifikasi DALMS

Katalis-katalis padat yang dihasilkan selanjutnya diuji efek katalitiknya melalui reaksi esterifikasi asam-asam lemak yang terkandung dalam destilat asam lemak minyak sawit (DALMS) menggunakan metanol dengan kondisi operasi yang konstan, yakni suhu reaksi  $64\text{ }^{\circ}C$ , kecepatan pengadukan 250 rpm.

Mula-mula 10 gram DALMS dicairkan dengan menggunakan *hot plate*, kemudian setelah mencair dimasukkan ke dalam reaktor erlenmeyer yang telah diatur pada kondisi operasinya. Berturut-turut kemudian dimasukkan sejumlah metanol dan katalis padat. Setelah reaktor mencapai kondisi operasi yang diinginkan, ditetapkanlah waktu mulai reaksi selama 4 jam.

Setelah waktu reaksi tercapai, reaktor kemudian dimatikan. Setelah reaktor menjadi dingin, semua material dalam reaktor 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  $115\text{ }^{\circ}C$  untuk menyingkirkan komponen air dan metanol. Produk akhirnya ditampung dalam wadah berpenutup rapat. Analisis kadar asam lemak bebas sisa (yang tidak bereaksi) kemudian dilakukan dengan metoda titrasi asam basa.

Prosedur diatas dilakukan dengan menggunakan produk katalis yang telah dikalsinasi pada suhu 300, 400, 500, dan 600 °C dan dengan jumlah katalis 20% dan 25% terhadap jumlah DALMS. Rasio molar antara metanol dan DALMS ditetapkan sebesar 20. Produk reaksi terbaik adalah produk yang memiliki kadar asam lemak bebas sisa terendah dan digunakan sebagai penentu suhu kalsinasi terbaik pada pembuatan katalis. Sebagai modifikasi, dilakukan pula kalsinasi terhadap serbuk TiO<sub>2</sub> pada suhu kalsinasi terbaik sebelum proses perendaman menggunakan asam sulfat 2 M.

Produk reaksi terbaik kemudian dianalisis lagi tentang sifat-sifat fisisnya meliputi densitas dan viskositas dan tentang komponen-komponen penyusunnya menggunakan instrument GC-MS. Berdasarkan data analisis menggunakan GC-MS terhadap bahan baku DALMS dan produk reaksi terbaik, 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.

Berikut adalah rumus perhitungan konversi reaksi esterifikasi:

$$\text{Konversi} = \frac{\text{Selisih Jumlah Konsentrasi Asam Lemak Antara DALMS Dan Produk Reaksi}}{\text{Konsentrasi Asam Lemak Pada DALMS}}$$

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada prinsipnya, sintesis katalis pada suhu kalsinasi 300, 400, 500 dan 600 °C telah dilakukan, sedangkan uji efek katalitik juga telah dilakukan melalui reaksi kimia esterifikasi terhadap asam-asam lemak yang terkandung dalam destilat asam lemak minyak sawit (DALMS).

Table 1. Data Analisis Kadar Asam Lemak Bebas Pada Bahan Baku DALM Sebagai Sumber Asam Lemak

No	Metode Pengukuran	Komponen	Jumlah
1	Titrasi [ mgrek KOH/gram sampel ]	Campuran asam lemak	285,5
2	Gas Chromatography Dengan Mass Spectrometer ( GC-MS ) [ % ]	Tetradecanoic acid	1,30 %
		N-Hexadecanoic acic	49,79 %
		Octadec-9-onoic acid	35,80 %
		Octadecanoic acid	4,33 %
		Total asam lemak	91,22 %
		Methyl ester ( triglyceride )	2,96 %
		Ethyl ester ( triglyceride )	0,46 %
		Total ester ( minyak )	3,42 %

Tabel 1 diatas dan Gambar 1 dibawah menunjukkan bahwa DALMS mengandung banyak sekali asam-asam lemak bebas dan sedikit minyak, dan oleh karena itu sangat cocok atau sangat berpotensi menjadi bahan baku pada proses pembuatan biodiesel melalui reaksi kimia esterifikasi menggunakan alkohol.

Table 2. Data Analisis Kadar Asam Lemak Bebas Pada Produk Reaksi

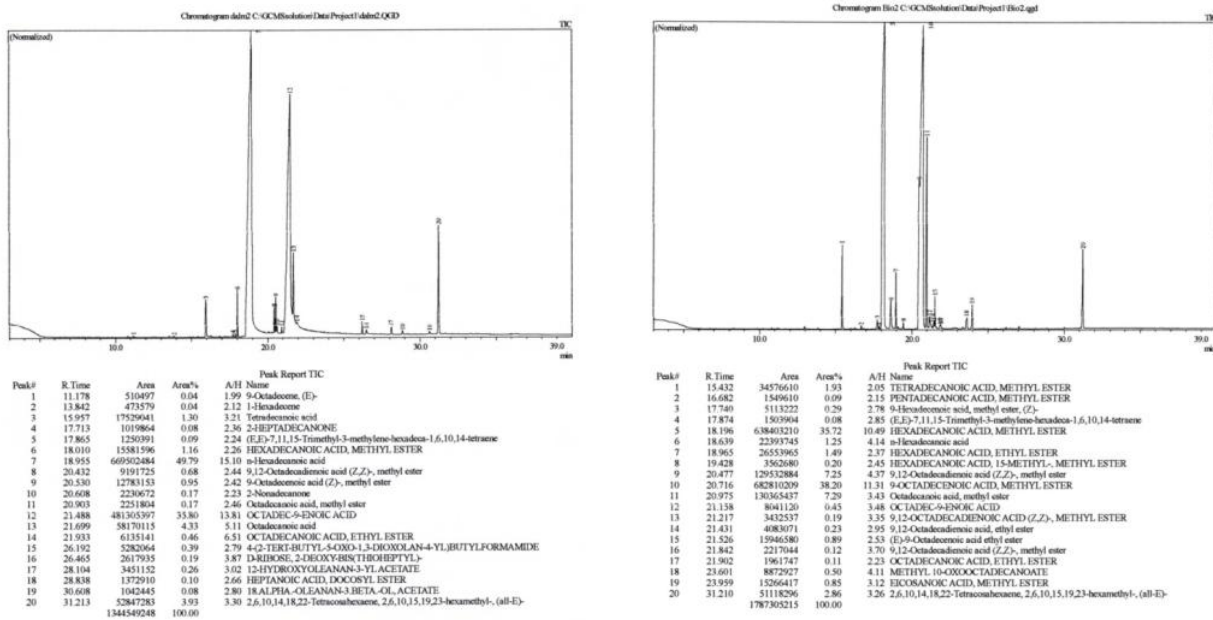
Kode Sampel	Katalis Dgn Suhu Kalsinasi [ °C ]	Kadar Asam Lemak Bebas [ mgrek KOH / gram sampel ]		Konversi [ % ]	
		Katalis 20%	Katalis 25%	Katalis 20%	Katalis 25%
A	300	29,40	16,72	89,7	94,1
B	400	24,13	10,10	91,5	96,5
C	500	9,65	7,74	96,6	97,3
D	600	15,37	36,36	94,6	87,3
E	500*		10,10		96.5

Tabel 2 diatas menunjukkan bahwa diantara kode sampel A, B, C, dan D, ternyata sampel C memiliki konversi tertinggi untuk ke dua konsentrasi katalis yang digunakan. Hal ini berarti bahwa penggunaan katalis yang dikalsinasi pada suhu 500 °C pada reaksi kimia esterifikasi asam lemak menunjukkan efek katalitik terbaik. Berdasarkan Tabel 2 tersebut terlihat bahwa suhu kalsinasi yang meningkat mulai dari 300 °C hingga puncaknya pada suhu 500 °C memberikan efek katalitik yang makin baik sebaliknya pada suhu 600 °C efek katalitiknya menjadi menurun. Oleh sebab itu, perlu dilakukan sekali lagi percobaan sintesis katalis pada suhu disekitar 500 °C, sehingga pada akhirnya diperoleh katalis yang memiliki efek katalitik terbaik yang akan memberikan konversi pembentukan ester yang maksimal.

Sampel E adalah produk reaksi yang menggunakan katalis yang disintesis secara khusus, yakni serbuk TiO<sub>2</sub> terlebih dahulu dikalsinasi pada suhu 500 °C sebelum digunakan pada proses impregnasi menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M, jadi sedikit agak berbeda dengan katalis yang digunakan pada produk reaksi C. Hasil analisis kemudian menunjukkan bahwa sampel E ini ternyata memiliki kadar asam lemak sisa yang lebih sedikit dibandingkan sampel C, atau dengan kata lain katalis termodifikasi ini tidaklah sebaik katalis sebelumnya.

Penggunaan katalis sebesar 20% dan 25% memperlihatkan peningkatan konversi yang hanya sedikit saja. Teoritis, penggunaan katalis yang terlalu banyak diduga akan meningkatkan viskositas reaktan yang dapat menyebabkan hambatan pada reaksi yang akhirnya dapat mengurangi konversi secara keseluruhan. Oleh sebab itu, penggunaan katalis yang lebih sedikit pada reaksi esterifikasi ini perlu dipertimbangkan.

Gambar 1 berikut memperlihatkan data analisis DALMS dan Sampel C menggunakan alat GC-MS.



Gambar 1. Data Analisis GC-MS Untuk (a) Bahan Baku DALMS Dan (b) Produk Reaksi Terbaik

Pada Tabel 3 berikut disajikan data hasil analisis sifat-sifat fisis dan pengelompokan komponen-komponen pada produk reaksi berdasarkan analisis menggunakan GC-MS diatas.

Table 3. Data Analisis Sifat Fisis Dan Kimia Produk Reaksi Terbaik

Parameter uji /Komponen	Satuan	Jumlah	SNI 7182:2015
Viskositas	mm <sup>2</sup> /s	3,362	2,3 – 6,0
Densitas	kg/m <sup>3</sup>	877,25	850 - 890
Metil Ester	%b	92,13	-
Etil Ester	%b	2,72	-
Total Ester	%b	94,85	-
n-Hexadecanoic acid	%b	1,25 %	-
Octadec-9-enoic acid	%b	0,45 %	-
Total asam lemak sisa	%b	1,7 %	-

Pada Tabel 1 atau pada Gambar 1a dapat dilihat, bahwa bahan baku DALMS mengandung asam lemak bebas sebesar 91,22 % dan minyak sebagai ester sebesar 3,42 %, sedangkan pada Tabel 3 atau Gambar 1b dapat dilihat produk reaksi terbaik mengandung ester 94,85 % dan asam lemak bebas sisa sebesar 1,7 %. Meskipun instrument GC-MS memiliki keterbatasan tidak bisa menunjukkan kandungan minyak sebagai trigliserida melainkan sebagai ester, namun data-data ini menunjukkan bahwa katalis yang digunakan selain mengkonversi asam lemak menjadi ester, diduga juga dapat mengkonversi minyak menjadi ester. Seberapa jauh katalis dapat berfungsi secara simultan mengkonversi asam lemak dan minyak, dalam hal ini perlu diteliti lebih lanjut karena akan menyebabkan proses produksi biodiesel menjadi lebih efisien.

Jika perhitungan konversi didasarkan atas persentase keseluruhan asam-asam lemak pada DALMS sebesar 91,22 % dan persentase keseluruhan sisa asam lemak sebesar 1,7 %, maka diperoleh nilai konversi sebesar 98,1 %, sedangkan jika perhitungan konversi didasarkan hanya atas persentase n-hexadecanoic acid pada DALMS sebesar 49,79 % dan pada produk reaksi sebesar 1,25 %, maka didapat konversi sebesar 97,5 %.

Analisis sifat fisis produk reaksi juga memperlihatkan bahwa nilai viskositas dan densitasnya memenuhi persyaratan SNI 7182:2015 untuk biodiesel.

#### 4. KESIMPULAN DAN SARAN

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

- 1) Suhu terbaik kalsinasi pada penelitian ini adalah 500 °C.
- 2) Reaksi kimia esterifikasi DALMS menggunakan metanol dengan rasio molar terhadap DALMS sebesar 20 dan dengan bantuan katalis yang disintesis pada suhu kalsinasi 500 °C pada konsentrasi 25 % menghasilkan metil ester dengan konversi 98,1 % dan memiliki sifat fisis meliputi viskositas dan densitas yang sesuai dengan SNI 7182:2015 tentang biodiesel.
- 3) Disarankan untuk meneliti lebih lanjut proses sintesis katalis dengan suhu kalsinasi di sekitar 500 °C
- 4) Disarankan untuk meneliti kemampuan katalis sulfat / titanium dioksida pada reaksi esterifikasi dan transesterifikasi secara simultan.
- 5) Disarankan pula untuk meneliti reaksi esterifikasi DALMS menggunakan katalis titanium dioksida tersulfonasi ini dengan konsentrasi yang lebih rendah daripada 20 %

#### 5. DAFTAR PUSTAKA

- Embong, N.H., Maniam, G.P., Ab. Rahim, M.H., Lee., K.T., Huisingh, D., 2016, *Utilization of PFAD in Methyl Esters Preparation Using /TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> as a Solid Acid Catalyst*, Journal Clean. Prod. 116, pp. 244-248. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.12.108
- Refaat, A.A, 2012, *Biofuels from Waste Materials*, in: Sayigh, A. (Ed.), *Comprehensive Renewable Energy*. Elsevier, pp. 217-261, Oxford
- Sheikh, R., Choi, M.-S., Im, J.,-S., Park, Y.,-H., 2013, 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
- Yulistiono, S. Hb., 2008, Kinetika Reaksi Esterifikasi Destilat Asam Lemak Minyak Sawit dengan Menggunakan Etanol Dan Katalis Asam Sulfat, INTEK Tahun 14 No. 1. Hlm. 14-24, Makassar

#### 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.