

KAJIAN AWAL ESTERIFIKASI ASAM LEMAK BEBAS YANG DIKANDUNG MINYAK SAWIT MENTAH PADA KATALIS ZEOLIT SINTESIS

Ida Zahrina

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Panam Pekanbaru

Sunarno

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Panam Pekanbaru

Abstrak

Esterifikasi asam lemak bebas dengan metanol merupakan salah satu cara untuk menghilangkan asam lemak bebas yang dikandung minyak sawit mentah. Reaksi esterifikasi dikatalisis oleh asam. Zeolit sintesis merupakan asam lewis sehingga memungkinkan mengkatalisis reaksi ini. Aktivitas katalis mungkin dipengaruhi oleh nisbah molar Si/Al pada analsim, karena kekuatan asam-nya mungkin mempengaruhi tingkat keasaman akhir hasil reaksi esterifikasi. Penelitian ini bertujuan untuk menguji kinerja (aktivitas dan usia kerja) katalis zeolit sintetis (analsim) pada reaksi esterifikasi asam lemak bebas yang dikandung minyak sawit dengan memvariasikan nisbah molar Si/Al pada zeolit. Esterifikasi asam lemak bebas yang dikandung minyak sawit dengan metanol menggunakan katalis zeolit sintesis menghasilkan konversi tertinggi sebesar 97,83% pada nisbah molar Si/Al 6. Aktivitas katalis bekas pada nisbah molar Si/Al 6 diperoleh konversi 80,56%. Konversi ini jauh lebih tinggi bila dibandingkan dengan reaksi esterifikasi tanpa katalis yang hanya menghasilkan konversi sebesar 53,64%.

Kata kunci : esterifikasi asam lemak bebas, zeolit sintesis, nisbah Si/Al

1. Pendahuluan

Konversi minyak nabati (termasuk minyak sawit) menjadi metil ester asam-asam lemak merupakan salah satu dari dua gerbang/jembatan penghubung industri minyak nabati dengan industri oleokimia. Jembatan penghubung lainnya adalah hidrolisis minyak nabati menjadi asam-asam lemak dan gliserol. Sebagai bahan dasar industri oleokimia, metil ester asam lemak memang memiliki beberapa keunggulan dibanding asam lemak; diantaranya adalah: mudah ditangani karena titik lelehnya rendah, lebih stabil pada waktu disimpan dan mudah dipisahkan dengan cara distilasi karena titik didihnya relatif rendah (Farris, R.D., 1979). Oleh karena itu, kebutuhan terhadap metil ester asam lemak diperkirakan akan makin meningkat.

Konversi industrial minyak nabati menjadi metil ester asam lemak dicapai dengan proses transesterifikasi katalitik trigliserida (komponen utama minyak nabati) dengan metanol. Proses ini menggunakan basa sebagai katalis. Pada umumnya, minyak sawit yang terdapat di pasaran mengandung 2-7% berat asam lemak bebas. Asam lemak bebas ini akan memusnahkan keaktifan katalis basa di atas, sehingga terhadap minyak nabati yang akan ditransesterifikasi perlu dilakukan pengolahan awal untuk menghilangkan asam lemak bebas.

Salah satu cara penghilangan asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak sawit yaitu reaksi esterifikasi katalitik dengan metanol. Dengan proses ini, asam lemak bebas akan diesterifikasi menjadi metil ester asam lemak yang juga merupakan produk yang sengaja akan dibuat dalam reaktor metanolisis.

Reaksi esterifikasi asam lemak bebas ini dikatalisis oleh asam. Bradin (1996) menyatakan bahwa asam Lewis seperti aluminium klorida, besi klorida, aluminium bromida, clay, montmorillonit dan zeolit juga dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak bebas.

Analisis adalah zeolit atau senyawa aluminosilikat sintetis dan merupakan asam Lewis, sehingga analisis kemungkinan dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak sawit. Pengujian terhadap kinerja (aktivitas dan usia kerja) katalis tersebut perlu dilakukan untuk informasi penerapannya di industri oleokimia.

Aktivitas katalis zeolit sintetis (analisis) tersebut akan dinilai dari konversi reaksi esterifikasi asam lemak bebas. Aktivitas katalis mungkin dipengaruhi oleh nisbah molar Si/Al pada analisis, karena kekuatan asam-nya mungkin mempengaruhi tingkat keasaman akhir hasil reaksi esterifikasi. Penelitian ini bertujuan untuk menguji kinerja (aktivitas dan usia kerja) katalis zeolit sintetis (analisis) pada reaksi esterifikasi asam lemak bebas yang dikandung minyak sawit dengan memvariasikan nisbah molar Si/Al pada katalis zeolit sintesis.

2. Fundamental

Metil ester asam lemak dibuat dengan proses transesterifikasi trigliserida berbagai minyak dan lemak nabati atau hewani dengan metanol (karena itu reaksinya disebut juga metanolisis). Untuk keperluan ini, telah tersedia berbagai proses komersial; pemilihan kondisi prosesnya sangat tergantung pada kadar asam lemak bebas yang dikandung oleh bahan baku (Trisakti, 1996).

Jika lemak atau minyak yang dijadikan bahan baku tidak mengandung air dan asam lemak bebasnya lebih kecil dari 0,5% berat, proses metanolisis dapat diselenggarakan pada tekanan atmosferik, temperatur 25 – 100°C dan kelebihan molar alkohol 50 – 100% (Bradshaw dan Meuly, 1942). Kondisi proses ini akan kian berat dengan makin besarnya kadar asam lemak bebas dari minyak-lemak bahan baku; sekalipun dibantu katalis berbasis logam alkali atau seng, tekanan bisa mencapai 100 bar, temperatur 240°C dan kelebihan molar metanol 700-800% (Farris, R.D., 1979).

Dibandingkan dengan metanolisis tekanan tinggi, proses metanolisis tekanan rendah jauh lebih unggul, karena kebutuhan metanolnya lebih sedikit, temperatur reaksinya lebih rendah, kebutuhan total energinya lebih kecil dan tidak membutuhkan bejana-bejana tekan yang mahal. Akan tetapi, karena minyak dan lemak nabati komersial umumnya mengandung asam lemak bebas yang relatif besar, maka proses tekanan rendah mensyaratkan bahwa bahan baku harus terlebih dahulu dikurangi kadar asam lemak bebasnya. Salah satu cara untuk menghilangkan asam lemak bebas ini adalah mengkonversinya menjadi metil ester via esterifikasi awal dengan metanol (Jeromin dkk., 1987).

Esterifikasi asam lemak bebas dengan metanol dapat dilakukan dengan bantuan katalis homogen (cairan) maupun heterogen (padatan). Katalis yang telah berhasil digunakan seperti asam sulfat, asam klorida, asam bromida dan asam p-toluen sulfonat (Lepper dkk., 1986 ; Stern dkk., 1987). Dalam sebuah paten, Jeromin dkk. (1987) melaporkan bahwa katalis padat yang bersifat asam kuat Lewatit SPC-108 dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak bebas secara sinambung pada tekanan atmosferik dan temperatur 55 – 65°C. Selain itu, katalis padat yang bermerek dagang Amberlit, Permutit, dan Dowex telah berhasil digunakan untuk reaksi tersebut (Basu dan Max E. Norris, 1996). Pada tahun 1996, Bradin menyatakan bahwa asam Lewis seperti aluminium klorida, besi klorida, aluminium bromida, clay, montmorillonit dan zeolit juga dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak bebas.

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal aluminosilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali dan alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya. Berdasarkan asalnya, maka zeolit dapat dikelompokkan menjadi dua, yaitu zeolit alam dan sintetis. Pada proses katalitik, penukar kation dan adsorben, zeolit sintetis lebih banyak digunakan dibanding zeolit alam. Zeolit alam memiliki struktur

satu atau dua dimensi sehingga mudah terdeaktivasi jika digunakan sebagai katalis. Zeolit sintetis memiliki saluran tiga dimensi sehingga sulit terdeaktivasi.

Berbagai macam zeolit sintetis dapat dibuat dengan cara mereaksikan senyawa silika dan alumina. Selain kondisi dan lama reaksi, untuk mengarahkan struktur sehingga dapat dibentuk zeolit tertentu dibutuhkan *templating agent*. Salah satu zeolit sintetis tersebut adalah analsim (Laniwati, 1999).

Nisbah Si/Al dalam suatu zeolit sangat mempengaruhi sifat katalitiknya. Semakin tinggi Si/Al maka semakin tinggi stabilitas termal dan kekuatan asam akan semakin tinggi pula (Stanko dan Bojan, 1982).

3. Metodologi

Penelitian ini terdiri dari beberapa tahap, yaitu:

3.1 Pembuatan katalis

Katalis zeolit sintetis (analsim) dibuat dengan mereaksikan natrium silikat sebagai sumber silika, aluminium sulfat sebagai sumber alumina, air, kalium hidroksida dan *template* dietilamin dengan komposisi tertentu sesuai dengan nisbah molar Si/Al yang dikehendaki. Nisbah molar Si/Al divariasikan dari 6 sampai dengan 15. Nisbah molar *template* (dietilamin)/SiO₂ ditetapkan 0,1. Campuran diaduk sampai terbentuk gel. pH larutan harus 11 agar gel bisa terbentuk (dilakukan dengan penambahan NaOH). Selanjutnya, gel diumpangkan ke dalam autoclave pada temperatur 110°C selama 12 jam. Kristal yang dihasilkan disaring, dicuci dengan aquades dan dikeringkan di dalam oven pada temperatur 105°C selama 20 jam. Sebelum digunakan, katalis tersebut dikarakterisasi dengan beberapa metoda, yaitu difraksi sinar X (XRD = *X-Ray Diffraction*) yang bertujuan untuk mengidentifikasi katalis tersebut dan mikroskop optik untuk mengetahui mikrofotografi katalis.

3.2 Reaksi esterifikasi

Esterifikasi asam lemak bebas dilakukan secara partaian (*batch*) dalam sebuah labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk, termometer dan kondenser. Metanol dipanaskan terlebih dahulu sampai temperatur reaksi sebelum diumpangkan ke dalam reaktor. Pada saat yang bersamaan, minyak sawit dan katalis juga dipanaskan sampai temperatur reaksi di dalam reaktor. Reaksi esterifikasi dilakukan pada temperatur 60°C dan nisbah volume minyak-metanol 1:1. Jumlah katalis yang digunakan tetap sebanyak 5% berat (berbasis minyak). Reaksi dilangsungkan selama 3 jam.

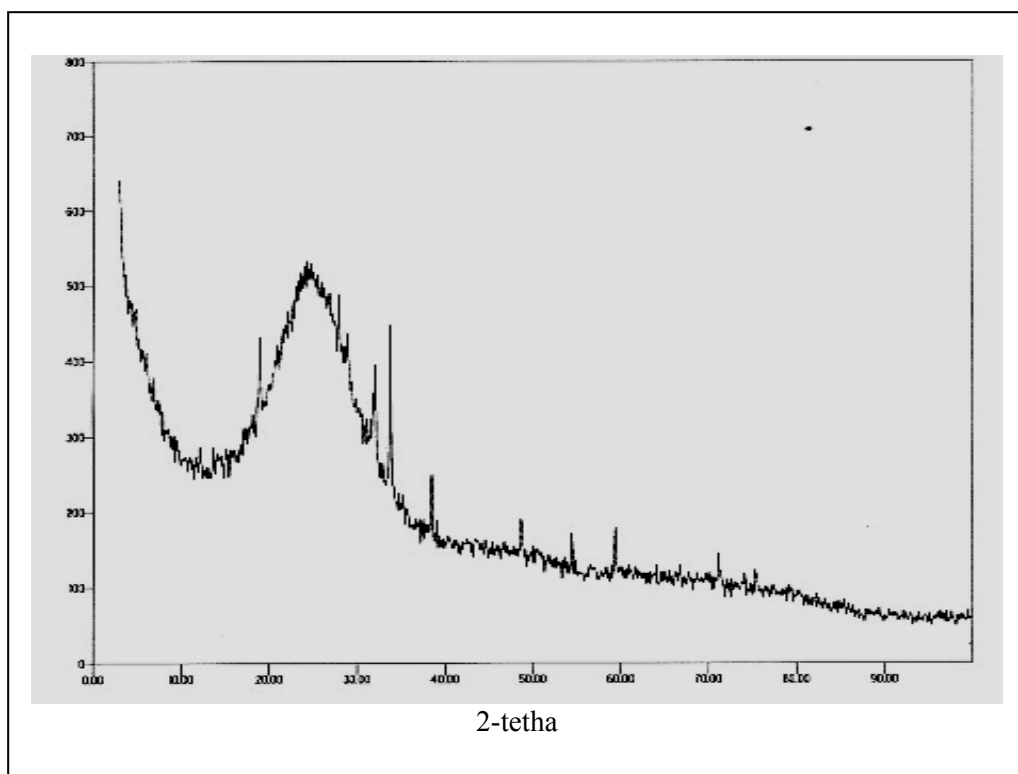
3.3 Analisis reaktan dan produk

Untuk mengetahui tingkat kesempurnaan reaksi, maka pada setiap percobaan akan dilakukan analisis reaktan dan produk yaitu dengan mengukur angka keasamannya dengan metoda titrimetri (Mehlenbacher, 1953).

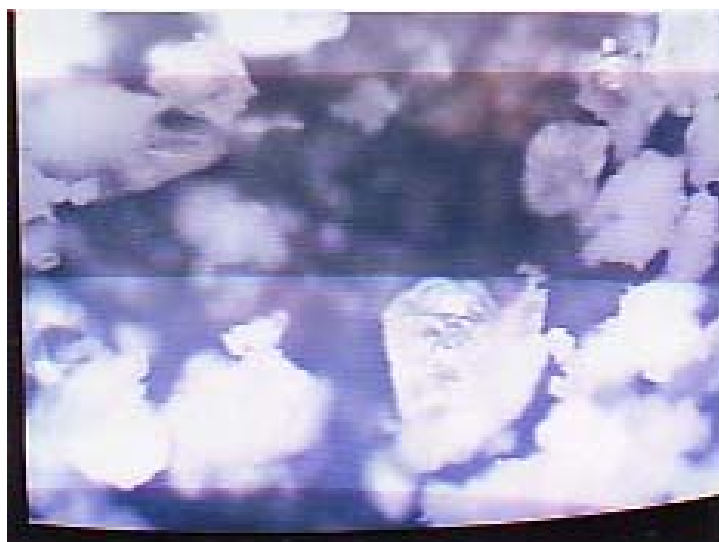
4. Hasil dan Pembahasan

4.1 Pembuatan dan identifikasi Analsim

Berdasarkan hasil data spektrum XRD (difraktogram) dari JCPDS-ICDD dengan nomor kartu 42-1478, zeolit analsim (*sodium aluminum silicate hydrate*) memiliki 3 puncak tertinggi pada nilai d (jarak antar kristal) berturut-turut 3,43, 5,60 dan 2,92. Pada penelitian ini dihasilkan 10 katalis zeolit sintesis dengan nilai nisbah molar SiO₂/Al₂O₃ antara 6 sampai dengan 15. Namun, hanya pada zeolit yang disintesis pada nisbah molar SiO₂/Al₂O₃ 15 teridentifikasi puncak tertinggi zeolit analsim. Sedangkan pada zeolit sintesis lainnya belum dapat diidentifikasi. Difraktogram katalis zeolit hasil sintesis dengan nisbah molar Si/Al 15 dapat dilihat pada Gambar 1. Sedangkan bentuk morfologi katalis zeolit hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 2.



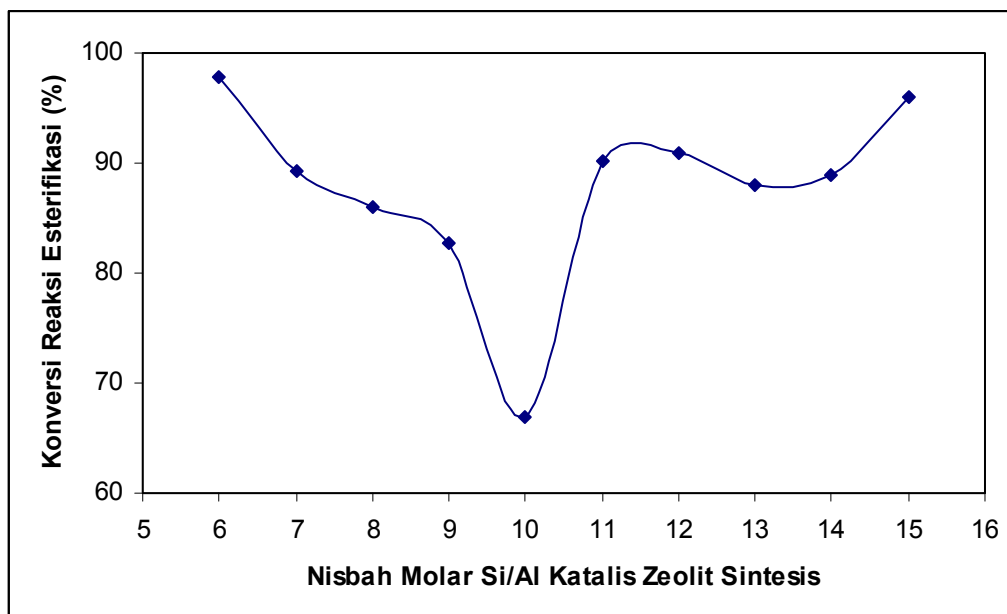
Gambar 1. Spektrum XRD Katalis Zeolit Sintesis pada Nisbah Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 15



Gambar 2. *Optic Microscope Image* dari Katalis Zeolit Hasil Sintesis

4.2 Pengaruh Nisbah Si/Al Katalis terhadap Konversi Reaksi

Katalis zeolit sintesis diuji aktivitasnya pada reaksi esterifikasi asam lemak bebas yang dikandung minyak sawit mentah dengan metanol. Pengaruh nisbah molar Si/Al katalis terhadap konversi reaksi esterifikasi ditayangkan pada Gambar 1.



Gambar 3. Hubungan Nisbah Molar Si/Al terhadap Konversi Reaksi Esterifikasi Asam Lemak Bebas yang dikandung Minyak Sawit Mentah

Dari Gambar 3 dapat dilihat adanya penurunan konversi reaksi dari nisbah molar 6 sampai 10, kemudian dari nisbah molar 10 sampai 15 terjadi peningkatan konversi reaksi. Selain itu, juga dapat dilihat konversi terendah yaitu pada zeolit sintesis dengan nisbah molar Si/Al 10. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh adanya fosfatida yang terkandung di dalam minyak sawit. Adanya fosfatida yang terkandung dalam minyak sawit mungkin akan mempengaruhi keaktifan katalis zeolit sintesis. Dugaan ini didasarkan pada adanya pengaruh fosfatida terhadap aktivitas katalis nikel pada reaksi hidrogenasi minyak nabati (Thomas, 1987).

Menurut Stanko dan Bojan (1982), semakin tinggi nisbah Si/Al, maka semakin tinggi stabilitas termal dan kekuatan asam akan semakin tinggi pula. Berdasarkan data yang diperoleh dari Gambar 3, dengan peningkatan nisbah Si/Al dari 6 sampai 10, maka aktivitas katalis zeolit sintesis terjadi penurunan. Peningkatan perbandingan Si/Al dalam zeolit dapat menaikkan keasamannya, namun jumlah site asam akan berkurang. Hal ini disebabkan oleh karena inti asam yang aktif pada zeolit terdiri dari struktur Si-O-Al. Bila kadar Al dikurangi maka akan mengakibatkan tidak cukupnya Al untuk membentuk site asam ini sehingga jumlahnya berkurang. Akibatnya, aktivitas katalis akan menurun. Dilain pihak, pada peningkatan nisbah Si/Al dari 10 sampai 15 malah terjadi peningkatan aktivitas yang cukup besar.

4.3 Usia Kerja Katalis

Terhadap katalis zeolit sintesis (nisbah molar Si/Al 6) bekas dilakukan pengujian aktivitas pada reaksi esterifikasi asam lemak bebas dengan metanol. Hasil pengujian diperoleh konversi sebesar 80,56%. Berarti terjadi penurunan konversi sebesar 17,27% dari sebelumnya. Namun aktivitas katalis zeolit sintesis tersebut masih jauh lebih tinggi bila dibandingkan dengan reaksi esterifikasi tanpa menggunakan katalis (konversi sebesar 53,64%).

5. Kesimpulan dan Saran

Berdasarkan hasil yang telah diperoleh dari penelitian ini, maka dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Esterifikasi asam lemak bebas yang dikandung minyak sawit dengan metanol menggunakan katalis zeolit sintesis menghasilkan konversi tertinggi sebesar 97,83% pada nisbah molar Si/Al 6.

2. Pada kondisi yang sama (temperatur reaksi 65°C, nisbah molar minyak-metanol 1:3 selama 3 jam), aktivitas katalis zeolit hasil sintesis pada nisbah molar Si/Al 6 menyamai penelitian Marchall, dkk dalam Trisakti (1996) yang menggunakan katalis Lewatit SPC-108.
3. Aktivitas katalis bekas pada nisbah molar Si/Al 6 (telah digunakan pada reaksi esterifikasi sebelumnya) diperoleh konversi 80,56%. Jadi, hanya terjadi penurunan sebesar 17,27%. Konversi ini jauh lebih tinggi bila dibandingkan dengan reaksi esterifikasi tanpa katalis yang hanya menghasilkan konversi sebesar 53,64%.

Mengingat reaksi esterifikasi asam lemak bebas dengan metanol merupakan reaksi reversibel, maka sebaiknya dilakukan pemisahan air selama reaksi esterifikasi agar konversi reaksi dapat meningkat lagi.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Uly Artha dan Jaliaman Purba yang telah melaksanakan penelitian ini di laboratorium. Terima kasih juga disampaikan kepada Dirjen DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui Proyek Peningkatan Penelitian Pendidikan Tinggi dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian No. 004/SP3/PP/DP2M/II/2006.

Daftar Pustaka

- [1] Basu, H.N dan Norris, M.E., 1996, "Process for Production of Ester for Use as Diesel Fuel Substitute Using a Non-alkalin Catalyst", *US. 5.525.126*
- [2] Bradin, D.S., 1996, "Biodiesel Fuel", *US. 5.578.090*
- [3] Farris, R.D., 1979, "Methyl Ester in the Fatty Acid Industry", *Journal American Oil Chemists Society*, 57, 770A – 773A
- [4] Jeromin, L., Peukert, E dan Wollmann, G., 1987, "Process for the Pre-esterification of Free Fatty Acids in Fats and Oils", *US. 4.698.186*
- [5] Laniwati, M., 1999, "Kajian Awal Dehidrasi n-Butanol menjadi Senyawa Buten pada Katalis Analsim", *Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia*, ITS Surabaya
- [6] Lepper, H., Friesenhagen, L., 1986, "Process for the Production of Fatty Acid Esters of Short-Chain Aliphatic Alcohols from Fats and/or Oils Containing Free Fatty Acids", *US. 4.608.202*
- [7] Mehlenbacher, V.C., 1953, *Organic Analysis*, Volume I, Interscience Publisher Inc.
- [8] Stanko, H., Bojan, D., 1982, "Electronegativity and Catalytic Properties Zeolit", *Journal of Catalytic*, 73, 205 – 215
- [9] Stern, R., Hillion, G., Guteau, P., Claude, J., 1987, "Process for Manufacturing a Composition of Fatty Acid Esters Useful as Gas Oil Substitute Motor Fuel with Hidrated Ethyl Alcohol and the Resultant Esters Composition", *US. 4.695.411*
- [10] Thomas, A., 1987, "Fat & Fatty Oil", *Ulmans Encyc. Ind. Chem*, 5 ed, (volume – A10)
- [11] Trisakti, B., 1996, "Esterifikasi Asam Lemak Bebas yang dikandung Minyak Inti Sawit dengan Metanol", *Tesis Magister ITB*, Bandung

Filename: art-ida-topi
Directory: C:\Documents and Settings\bundo\My Documents\My Documents
Template: C:\Documents and Settings\bundo\Application Data\Microsoft\Templates\Normal.dot
Title: KINETIKA REAKSI METANOLISIS MINYAK SAWIT
Subject:
Author: pc_jur
Keywords:
Comments:
Creation Date: 16/11/2006 22:06:00
Change Number: 15
Last Saved On: 02/12/2006 09:18:00
Last Saved By: bundo
Total Editing Time: 122 Minutes
Last Printed On: 02/12/2006 09:19:00
As of Last Complete Printing
Number of Pages: 6
Number of Words: 2.376 (approx.)
Number of Characters: 13.549 (approx.)

