

Katalis Asam Padat Berbasis Karbon Tersulfonasi Pada Proses Pembuatan Biodiesel

Muhammad Hiknul Ikhsan, Umar Kalmar Nizar*

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang
Jln. Prof. Dr. Hamka Air Tawar Padang, Indonesia Telp.0751 7057420*

*umarjati77@gmail.com

Abstract— Biodiesel is a promising alternative energy source in the future. The method of making biodiesel is the reaction of fatty acid esterification with methanol assisted by a catalyst. The catalyst that is widely developed in the process of making biodiesel is solid acid catalyst. Especially those based on sulfonated carbon. The purpose of this article is to explain the function and role of sulfonated carbon-based solid acid catalyst in the biodiesel production process. Solid acid catalyst is synthesized by sulfonation process of calcined carbon using sulfuric acid or chlorosulphonic acid. The advantage of using a solid acid catalyst is that the catalyst can be regenerated so that it can be used in several cycles. The use of solid acid catalysts can produce biodiesel with a fairly high conversion percentage.

Keywords— biodiesel, solid acid catalyst, sulfonation, sulfuric acid, chlorosulfonic acid.

I. PENDAHULUAN

Menipisnya cadangan minyak bumi dunia dan meningkatnya masalah lingkungan telah mendorong pencarian bahan bakar alternatif terbarukan. Dalam beberapa dekade terakhir, penelitian dan pengembangan bahan bakar terbarukan dan berkelanjutan menjadi fokus dunia dalam mengatasi keterbatasan dari bahan bakar fosil. Salah satu bahan bakar terbarukan dan keberlanjutan yang sering dikembangkan dan diteliti adalah biodiesel [1].

Biodiesel dihasilkan melalui reaksi transesterifikasi minyak atau lemak yang direaksikan dengan alkohol. Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif pengganti minyak solar yang tidak beracun dan biodegradable yang berasal dari minyak nabati dan minyak hewani. Kelebihan ini mampu mengatasi masalah bahan bakar fosil [2].

Proses pembuatan biodiesel berjalan lambat sehingga dibutuhkan katalis untuk mempercepat laju reaksi untuk meningkatkan konversi minyak menjadi biodiesel. Katalis yang digunakan untuk membuat biodiesel terbagi dua yaitu homogen dan heterogen. Katalis homogen pada proses pembuatan biodiesel memiliki kelemahan yaitu sulitnya pemisahan biodiesel dengan katalis dan katalis ini bersifat korosif sehingga tidak ramah lingkungan [3].

Penggunaan katalis heterogen lebih berkembang daripada katalis homogen karena katalis heterogen relatif sederhana pada saat pemisahan katalis dengan produk. Katalis heterogen terbagi dua kelompok yaitu asam padat dan basa padat. Katalis asam padat adalah katalis yang pada permukaannya terdapat gugus asam. Katalis asam padat memiliki kelebihan yaitu ramah lingkungan karena mengurangi masalah korosif dan katalis ini tidak dipengaruhi

konsentrasi asam lemak bebas didalam minyak. Katalis asam padat berasal dari sulfonasi oksida logam dan sulfonasi karbon dari bahan organik [4].

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Katalis Asam Padat

Katalis adalah suatu materi yang dapat mempercepat laju reaksi reaktan menjadi produk tanpa merubah atau mempengaruhi substansi didalam reaksi. Katalis pada umumnya bereaksi dengan reaktan dalam suatu reaksi namun pada akhir reaksi katalis dapat terbentuk kembali sehingga jumlah katalis tetap dan tidak berubah pada saat sebelum dan sesudah reaksi. Berdasarkan fasenya katalis terbagi dua yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fase yang sama dengan reaktan. Katalis ini memiliki kelemahan yaitu sulit untuk dipisahkan dan membutuhkan biaya yang mahal untuk pemurnian serta tidak dapat digunakan kembali. Sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fase yang berbeda dengan reaktan. Katalis ini mampu mengatasi masalah yang terdapat pada katalis homogen karena mudah dipisahkan dan dapat digunakan kembali [5].

Katalis heterogen memiliki fase padat sedangkan reaktan berfase cair atau gas. Katalis heterogen ini terbagi dua yaitu katalis basa padat dan katalis asam padat. Beberapa katalis yang termasuk katalis basa padat adalah oksida logam, zeolit, material mesoporous, dan oxynitrida. Tetapi katalis yang paling umum digunakan yaitu oksida kalsium dan oksida magnesium karena ketersediaan di alam yang sangat melimpah [6].

Katalis basa padat adalah katalis yang pada permukaannya memiliki pusat aktif basa. Aktivasi katalis basa padat tergantung pada sisi aktif pada permukaannya. Katalis basa padat mempunyai beberapa kelemahan dalam reaksi esterifikasi pada biodiesel karena katalis basa padat tidak dapat diterapkan pada minyak atau lemak yang memiliki asam lemak bebas besar yaitu >1wt%. Hal ini disebabkan reaksi saponifikasi asam lemak bebas dengan alkohol dan basa membentuk sabun sehingga mempengaruhi kemurnian biodiesel. Reaksi saponifikasi dapat menyebabkan menurunnya aktivitas katalis. Untuk menghindari reaksi saponifikasi pada minyak yang memiliki asam lemak yang tinggi membutuhkan biaya ekstra dalam produksi biodiesel [7].

Katalis asam padat adalah katalis yang pada permukaannya memiliki pusat aktif asam. Katalis ini baik digunakan untuk produksi biodiesel yang memiliki kandungan asam lemak bebas yang tinggi. Katalis asam padat reaksi dapat membantu reaksi esterifikasi dan transesterifikasi didalam pembuatan biodiesel secara bersamaan tanpa terjadinya reaksi saponifikasi dan menghasilkan biodiesel yang lebih tinggi. Katalis asam padat dapat terpisah dari produk melalui proses dekantasi atau proses sentrifugasi. Katalis ini memungkinkan proses produksi biodiesel yang ramah lingkungan dan mengurangi korosifitas pada saat pembuatan biodiesel.

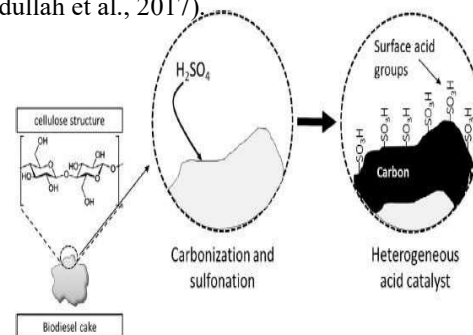
Beberapa katalis asam padat heterogen yang telah digunakan untuk produksi biodiesel yaitu oksida tungsten, zirconia sulfonasi, sulfonasi sakarida, nafionl resin dan organosulphonic. Sulitnya preparasi katalis dan biaya yang mahal sehingga dikembangkan katalis asam padat berbasis karbon yang lebih menguntungkan karena preparasi katalis yang mudah, efektivitas yang tinggi, ramah lingkungan, biaya produksi yang murah, dan dapat membantu reaksi esterifikasi dan transesterifikasi secara bersamaan [8]

B. Sulfonasi Karbon Sebagai Katalis

Sulfonasi adalah salah satu reaksi substitusi aromatik elektrofilik dimana atom hidrogen dalam hidrokarbon aromatik digantikan oleh gugus fungsional asam sulfonat. Materi karbon dalam pembuatan katalis asam padat dapat berasal dari pati dan selulosa terkarbonisasi yang akan membentuk karbon polisiklik dalam struktur tetrahedral. Sulfonasi karbo polisiklik aromatik dapat menghasilkan padatan yang stabil dengan sisi aktif yang besar. Proses karbonisasi dan sulfonasi yang baik akan menghasilkan struktur karbon yang stabil dan jumlah gugus sulfonat yang banyak. Semakin banyak gugus sulfonat yang dapat menempel pada permukaan katalis maka aktivitas katalis akan semakin tinggi [9].

Reaksi asam sulfat atau asam kloro sulfonat dengan karbon polisiklik aromatik akan mendorong reaksi permukaan yang didasarkan pada proses dehidrasi molekul air dari gugus aromatik yang diikuti dengan produksi sulfonasi katalitik asam. Sulfonasi karbon dari karbonisasi bahan organik seperti gula, pati, selulosa, dan lignosellusa akan menghasilkan

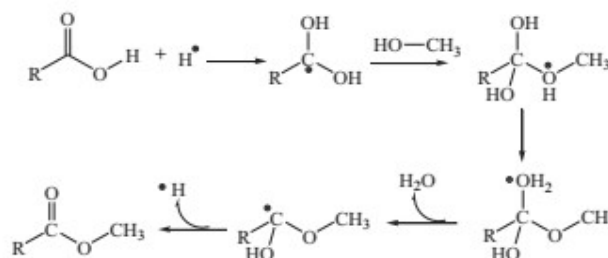
padatan yang stabil. Situs asam dalam katalis karbon tersulfonasi relatif stabil. Reaksi ini berlangsung secara sederhana seperti ditunjukkan pada gambar dibawah ini [10](Abdullah et al., 2017)



Gambar 1 Proses reaksi Sulfonasi

C. Biodiesel

Biodiesel merupakan kelompok bahan bakar yang terbarukan yang terdiri dari alkil ester dari asam lemak rantai panjang. Hal ini dapat dibuat dari minyak sayuran, lemak hewan dan limbah minyak industri makanan. Umumnya biodiesel diproduksi oleh katalitik esterifikasi asam lemak bebas atau transesterifikasi trigliserida dengan alkohol dibantu oleh katalis [11](Zhang et al., 2015). Berikut persamaan reaksi dalam pembuatan biodiesel :



Gambar 2. Persamaan Reaksi Pembuatan Biodiesel

Biodiesel memiliki beberapa kelebihan yaitu biodegradable, tidak beracun, memiliki emisi yang rendah, dan ramah lingkungan. Biodiesel sebagai bahan bakar alternatif untuk mengurangi efek negatif dari penggunaan bahan bakar fosil. Bahan bakar fosil menimbulkan masalah terhadap lingkungan yaitu menyebabkan pencemaran dan tidak dapat diperbaharui. Pemanfaatan biodiesel secara efektif dapat mengurangi dan mengatasi masalah menipisnya bahan bakar fosil dan eksploitasi sumber daya energi konvensional karena pesatnya pertumbuhan populasi dan pesatnya perkembangan industri. Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang dapat digunakan dalam bentuk murni atau dicampur dengan minyak solar untuk digunakan pada mesin diesel tanpa memodifikasi mesin. Energi yang dihasilkan oleh biodiesel lebih tinggi dari energi yang dihasilkan minyak solar karena kandungan oksigen yang tinggi (10-11%) yang akan

memberikan efisiensi pembakaran yang besar [12](Chew & Bhatia, 2008). Berikut sifat fisik yang dimiliki biodiesel :

TABEL I.
SIFAT FISIKA DAN KIMIA BIODIESEL

Sifat Bahan Bakar	Biodiesel
Bahan bakar standar	ASTM D6751
Komposisi	C12-C22 FAME ^a
Kecepatan Viskositas mm ² /s (at 40°C)	1.9–6.0
Kecepatan Gravitasi (kg/l)	0.88
Titik Didih (°C)	182–338
Titik Nyala	100–170
Cloud point	-3 to 12
Pour point	-15 to 10
Cetane number	48–65
Stoichiometric Air/Fuel Ratio (AFR)	13.8
Life-cycle energy balance (energy units produced)	

Biodiesel dapat dibuat melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dengan menggunakan katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen terbagi dua yaitu asam dan basa homogen. Pembuatan biodiesel dari katalis asam homogen menimbulkan masalah sulitnya memisahkan katalis dari produk dan katalis bersifat korosif. Memisahkan katalis dengan produk memerlukan aquadest yang banyak dan memerlukan langkah-langkah netralisasi. Penggunaan katalis basam homogen pada pembuatan biodiesel dapat memicu terjadinya reaksi saponifikasi pada minyak yang memiliki asam lemak bebas > 1%wt [13].

Pengaplikasian katalis heterogen didalam pembuatan biodiesel relatif lebih efektif karena mudah dipisahkan dengan biodiesel dan dapat direcycle kembali. Akan tetapi penggunaan katalis basa padat kalsium oksida dan magnesium oksida mudah di pengaruhi oleh penyerapan karbon dioksida dan air pada permukaan katalis sehingga terbentuk kalsium karbonat, magnesium karbonat, kalsium hidroksida dan magnesium hidroksida. Berbeda dengan katalis basa heterogen, katalis asam heterogen atau lebih dikenal dengan katalis asam padat lebih ramah lingkungan dan cocok digunakan pada minyak yang mengandung asam lemak bebas yang tinggi [14].

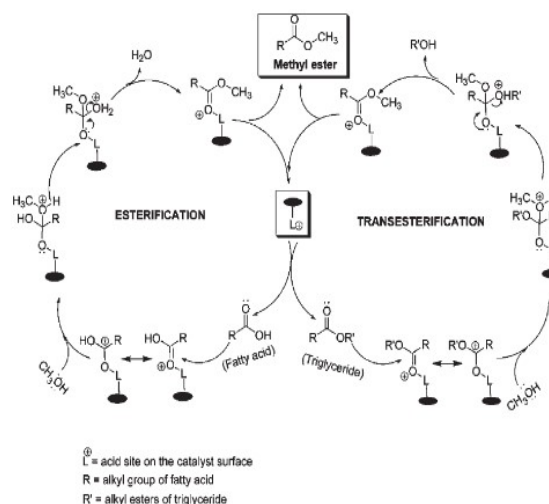
III. PEMBAHASAN

Biodiesel merupakan suatu bahan bakar yang tidak beracun, terbaharukan, biodegradable, dan ramah lingkungan yang dapat dijadikan bahan bakar alternatif untuk petro-diesel. Biodiesel semakin menarik untuk dikembangkan karena bersifat terbaharukan. Saat ini metode yang umum digunakan untuk mensintesis biodiesel adalah esterifikasi dan transesterifikasi. Biodiesel dibuat dari minyak goreng, minyak yang tidak dapat dikonsumsi dan lemak hewan melalui proses transesterifikasi untuk bereaksi dengan alkohol dengan

adanya katalis. Namun, harga minyak yang tinggi yang membuat biaya produksi keseluruhan yang meningkat sehingga dilakukan penelitian untuk mengembangkan katalis biaya yang rendah untuk mengurangi biaya produksi. Beberapa katalis seperti katalis asam-basa homogen dan heterogen telah diterapkan didalam pembuatan biodiesel.

Katalis homogen konvensional untuk transesterifikasi minyak nabati dikaitkan dengan banyak masalah yang menimbulkan biaya produksi tinggi. Katalis heterogen dapat meringankan masalah ini dan mengubah sistem produksi biodiesel saat ini menjadi produk komersial berbiaya rendah. Banyak jenis katalis anorganik basa padat dan asam dipelajari pada skala laboratorium untuk produksi biodiesel dari berbagai minyak nabati. Kondisi suhu dan tekanan tinggi mendukung aktivitas katalis heterogen dibandingkan dengan katalis homogen.

Katalis asam padat adalah salah satu katalis yang paling banyak diterapkan untuk produksi biodiesel. Namun, katalis ini memang memiliki aplikasi terbatas untuk produksi biodiesel dari minyak vegetable. Katalis asam padat dapat mengkatalisasi esterifikasi dan transesterifikasi secara bersamaan dan toleran terhadap asam lemak bebas dan air. Morfologi katalis yang tidak menguntungkan dan pencucian situs aktif adalah masalah utama yang membatasi kinerja stabilitas katalis ini untuk produksi biodiesel. Katalis asam padat berbasis karbon tersulfonasi umumnya digunakan pada reaksi esterifikasi dan transesterifikasi didalam produksi komersial karena menghasilkan %yield asam lemak metil ester yang tinggi tanpa menurunkan kemurnian biodiesel yang dibuat akibat reaksi saponifikasi yang biasanya terbentuk akibat penggunaan katalis basa padat. Esterifikasi didalam penggunaan katalis asam padat lebih efektif, stabilitas yang tinggi, ketersediaan yang melimpah, mudah dipisahkan dari produk, dan dapat digunakan kembali. Berikut mekanisme reaksi transesterifikasi dan esterifikasi pada pembuatan biodiesel.



Gambar 3. Mekanisme Reaksi Esterifikasi dan Transesterifikasi

Mekanisme reaksi esterifikasi dan transesterifikasi menggunakan asam Lewis seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2. Esterifikasi yang terjadi antara asam lemak bebas (RCOOH) dan metanol (CH₃OH) sedangkan transesterifikasi berlangsung antara monogliserida (RCOOR) dan metanol terserap di situs asam (L⁺). Dari permukaan katalis interaksi gugus karbonil dari asam lemak bebas atau monogliserida dengan situs asam karbocation katalis. Selama esterifikasi molekul air dieliminasi untuk membentuk satu mol ester (RCOOCH₃). Mekanisme transesterifikasi dapat diperpanjang untuk trigliserida dan digliserida. Hal ini juga diketahui bahwa transesterifikasi merupakan reaksi bertahap. Dalam urutan reaksi trigliserida adalah dikonversi bertahap untuk digliserida dan monogliserida menjadi gliserol.

Berdasarkan penelitian, penggunaan katalis asam padat diaplikasikan untuk memperoleh biodiesel dari destilat asam lemak sawit dihasilkan %yield biodiesel sebanyak 90% dengan rasio molar metanol dengan destilat asam lemak sawit sebanyak 15:1 pada suhu 65°C selama 1 jam. Sementara itu uji stabilitas katalis dengan esterifikasi destilat asam lemak sawit setidaknya 4 siklus dengan %yield biodiesel sebanyak 70% [15].

IV. KESIMPULAN

Katalis asam padat berbasis karbon tersulfonasi pada aplikasi pembuatan biodiesel sangat banyak digunakan karena katalis ini dapat didaur ulang dan ramah lingkungan. Disamping itu katalis asam padat sangat baik digunakan pada minyak yang mengandung asam lemak bebas yang tinggi karena tidak menimbulkan reaksi saponifikasi yang dapat menurunkan kemurnian biodiesel. Katalis asam padat dapat mempercepat reaksi esterifikasi pada asam lemak bebas maupun trigliserida pada sampel minyak hal ini sangat menguntungkan untuk meningkatkan konversi minyak menjadi biodiesel.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada bapak Umar Kalmar Nizar sebagai dosen pembimbing dalam pembuatan artikel ini. Penulis juga mengucapkan terima kasih pada seluruh civitas akademika Universitas Negeri Padang yang membantu penulis dalam membuat artikel ini.

REFERENSI

- Setiadji, S., B. N. T., Sudiartati, T., Prabowo, E., & N. B. W. (2017). Alternatif Pembuatan Biodiesel Melalui Transesterifikasi Minyak Castor (*Ricinus communis*) Menggunakan Katalis Campuran Cangkang Telur Ayam dan Kaolin. *Jurnal Kimia VALENSI*, 3(1), 1–10. <https://doi.org/10.15408/jkv.v3i1.4778>
- Talha, N. S., & Sulaiman, S. (2016). Overview of catalysts in biodiesel production. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(1), 439–442.
- Buchori, L., Istadi, I., & Purwanto, P. (2015). Perkembangan Proses Produksi Biodiesel Sebagai Bahan Bakar Alternatif. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia*, 1–9.
- Sootchiewcharn, N., Attanatho, L., & Reubroycharoen, P. (2015). Biodiesel Production from Refined Palm Oil using Supercritical Ethyl Acetate in A Microreactor. In *Energy Procedia* (Vol. 79). <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.560>
- Thanh, L. T., Okitsu, K., Boi, L. Van, & Maeda, Y. (2012). Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: A review. *Catalysts*, 2(1), 191–222. <https://doi.org/10.3390/catal2010191>
- Sani, Y. M., Daud, W. M. A. W., & Abdul Aziz, A. R. (2014). Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. *Applied Catalysis A: General*, 470, 140–161. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.052>
- Gupta, J., Agarwal, M., & Dalai, A. K. (2016). Optimization of biodiesel production from mixture of edible and nonedible vegetable oils. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 8, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2016.08.014>
- Bahan, J., April, B., Narasimharao, K., Lee, A., & Wilson, K. (2007). *Katalis dalam Produksi Biodiesel : A Review Katalis dalam Produksi Biodiesel : A Review*. (April).
- Tamborini, L. H., Militello, M. P., Balach, J., Moyano, J. M., Barbero, C. A., & Acevedo, D. F. (2015). Application of sulfonated nanoporous carbons as acid catalysts for Fischer esterification reactions. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.08.018>
- Abdullah, S. H. Y. S., Hanapi, N. H. M., Azid, A., Umar, R., Juahir, H., Khatoon, H., & Endut, A. (2017). A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70(December), 1040–1051. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008>
- Zhang, M., Sun, A., Meng, Y., Wang, L., Jiang, H., & Li, G. (2015). High activity ordered mesoporous carbon-based solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 204(C), 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.11.027>
- Chew, T. L., & Bhatia, S. (2008). Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery. *Bioresource Technology*, 99(17), 7911–7922. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.009>
- Tan, Y. H., Abdullah, M. O., Kasedo, J., Mubarak, N. M., Chan, Y. S., & Nolasco-Hipolito, C. (2019). Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones. *Renewable Energy*, 696–706. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.110>
- Garg, B., Bisht, T., & Ling, Y. C. (2014). Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: A comprehensive perspective. *Molecules*, 19(9), 14582–14614. <https://doi.org/10.3390/molecules190914582>
- Ahmad, A. L., Yasin, N. H. M., Derek, C. J. C., & Lim, J. K. (2011). Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 584–593. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.09.018>