

KATALIS ASAM PADAT SILIKA TERSULFONASI UNTUK PROSES PEMBUATAN MINYAK PELUMAS

Andrianto Prasetyo¹), Almira Cristy
Sembiring²), Arika Fadhia Rahmi

¹Teknik Kimia, FTI, ITS

email: andrianto_prasetyo92@yahoo.com

email: almiracristy@gmail.com

Abstract

In the process of crude palm oil (CPO) to be lubricant, homogeneous acid catalyst is commonly used. This kind of catalyst has some disadvantages including the difficulty to remove well from the product and corrosion problem. Therefore, it is necessary to develop solid acid catalyst that is easy to be removed from the product. The purpose of this work were to determine the effect of the template removal method and the concentration of polyethylene glycol (PEG). In this work, solid acid catalyst of sulfonated silica from water glass (sodium silicate) was prepared. The silica pores were expanded by templating using PEG. Two methods were used for template removal: calcination at 550°C and solvent extraction using dimethyl sulfoxide (DMSO). The results showed that although calcination provided better performance in removing PEG, the silica produced tended to shrink. On the other hand, solvothermal extraction could avoid the shrinkage to give higher surface area. The higher surface area indicates that there are more active sites available for sulfonate groups to be grafted to exchange silanol groups on the silica surface. The results showed that ionic capacity of the sulfonated-silica obtained by solvothermal extraction was larger than that of calcination. The ionic capacity took the value of approximately 12.603 mmol/g silica. This result approached the ionic capacity of resins that is commonly used as a catalyst in the process of CPO to be lubricant.

Keywords: Crude Palm Oil, Solid Catalyst, Sodium Silicate, Lubricant

1. PENDAHULUAN

Saat ini belum banyak industri yang mengolah CPO menjadi pelumas mesin.

Padahal penggunaan pelumas mesin berbasis minyak nabati telah dikenal jauh sebelum penggunaan pelumas berbasis mineral. Di samping itu, berdasarkan data Kementerian Pertanian Indonesia tahun 2013 untuk minyak kelapa sawit, Indonesia telah menjadi negara produsen CPO terbesar di dunia dengan total produksi sekitar 28 juta ton. Maka dapat disimpulkan bahwa diperlukan pemanfaatan yang maksimal dalam penggunaan minyak kelapa sawit, yang salah satunya adalah dengan pembuatan pelumas mesin.

Proses pembuatan pelumas mesin berbasis minyak nabati ternyata membutuhkan katalis dalam reaksinya. Pada umumnya digunakan katalis homogen, tetapi ternyata katalis ini memiliki beberapa kelemahan. Katalis homogen ternyata kurang menguntungkan karena mengandung toksisitas yang tinggi, menyebabkan korosi, dan sulit memisahkan katalis pada produk akhir reaksi. Oleh karena itu, perlu dikembangkan katalis asam padat yang mudah untuk dipisahkan dari produk.

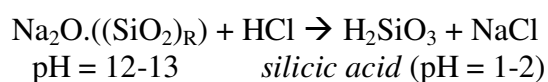
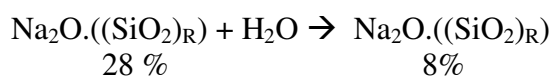
Dari beberapa riset yang telah dilakukan, silika memiliki kestabilan yang baik, luas permukaan yang besar, harga ekonomis, serta kemudahan gugus organik dalam menjangkar ke permukaan untuk menyediakan pusat katalitis (R. Gupta, 2008). K. Nakajima, 2008 dan L. Fang, 2012 mensintesis silika komposit karbon tetapi masih memiliki *yield* yang rendah. Dalam penelitian ini, kami mensintesis silika tersulfonasi dari *water glass* dengan cara mencangkok gugus sulfonat (-SO₃H) pada permukaan silika yang terdapat banyak gugus silanol. Luas permukaan silika menjadi hal yang penting karena semakin besar luas permukaan menunjukkan bahwa terdapat banyak daerah aktif yang tersedia bagi gugus sulfonat yang akan dicangkokkan untuk menggantikan gugus silanol pada permukaan silika. Untuk memperbesar luas permukaan, kami membuat pori-pori silika dengan menggunakan *template*

PEG. Dua metode digunakan untuk menghilangkan *template* tersebut, yaitu kalsinasi pada 550°C dan ekstraksi solvothermal dengan menggunakan DMSO. Sehingga, tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh metode penghilangan *template* dan konsentrasi PEG terhadap efektifitas katalis yang terbentuk. Kami telah berhasil mendekati kapasitas ionik resin. Sehingga ini menjadi potensi besar untuk menggantikan resin, yang umum digunakan sebagai katalis dalam pembuatan pelumas mesin dari CPO.

2. METODE

Tahap Sintesis Mesoporous Silika

Proses pembuatan gel silika dari sodium silikat dengan HCl dimulai dengan pembuatan larutan PEG + HCl. PEG dengan massa tertentu sesuai variabel (0-1 gram) dilarutkan dalam 30 ml aquadest disertai dengan pengadukan hingga diperoleh larutan yang homogen, kemudian 45 ml HCl 1M dimasukkan ke dalam larutan PEG sambil terus diaduk. Selanjutnya, pembuatan larutan sodium silikat yaitu dengan memasukkan air ke dalam beaker glass dan dipanaskan. Setelah suhu air mencapai ± 60 °C sodium silikat dicampur ke dalam air disertai dengan pengadukan menggunakan *hot plate stirrer* hingga terbentuk larutan yang homogen dengan komposisi air : sodium silikat tertentu (3 : 1). Setelah larutan sodium silikat (30 ml) didinginkan hingga suhu kamar, selanjutnya dimasukkan dalam larutan PEG + HCl setetes demi setetes sambil terus diaduk. Reaksi yang terjadi sesuai dengan:



Kemudian menambahkan NaOH 1 N ke dalam larutan hingga pH naik menjadi 4. Lalu larutan *diaging* selama 1

jam pada suhu kamar. Proses *aging* dilanjutkan pada suhu 80 °C selama 2 jam. Kemudian dilakukan pengeringan selama 16 jam pada suhu 90 °C. Gel silika yang telah terbentuk dicuci untuk menghilangkan NaCl dengan cara memasukkannya ke dalam aquadest dan diaduk selama ± 30 menit. Kemudian dilakukan penyaringan menggunakan kertas saring *whatman* 41 (pencucian dan penyaringan dilakukan 3x). Silika yang telah disaring lalu dikeringkan di dalam oven selama 24 jam pada suhu 100°C.

Penghilangan Template PEG

Ekstraksi Solvothermal

Silika yang sudah berbentuk serbuk dibungkus dengan menggunakan kertas saring lalu dimasukkan ke dalam soxhlet. Larutan DMSO 5% dimasukkan sebagai solvent ke dalam abu alas datar, kemudian peralatan ekstraksi mulai dirangkai. Solvent dipanaskan dengan menggunakan hot plate, hingga dicapai titik didihnya. Solvent kemudian menguap dan masuk ke kondensor reflux, di dalam kondensor reflux terjadi pendinginan sehingga uap akan mengembun kemudian turun ke soxhlet dan melarutkan PEG yang terkandung di dalam serbuk silika. PEG yang larut ke dalam solvent akan turun bersama solvent ke labu alas datar. (ekstraksi dilakukan selama 24 jam).

Kalsinasi

Metode penghilangan *template* menggunakan metode kalsinasi. Setelah sample dicuci, silika gel disaring dan dikeringkan pada oven selama 24 jam pada suhu 100°C kemudian dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 4 jam untuk menghilangkan PEG.

Tahap Pencangkokan Gugus Sulfonat

Proses *grafting* gugus sulfonat pada serbuk silika dilakukan dengan membuat larutan toluena sulfonic acid sodium salt dengan konsentrasi 0,5 M. Serbuk silika (± 1 gram) dimasukkan ke dalam larutan tersebut kemudian direfluks pada titik didiknya selama 18 jam. Setelah itu dicuci dengan air demineralisasi untuk menghilangkan gugus sulfonat yang tidak

tergrafting (hanya menempel) pada permukaan silika. Silika grafting sulfonat yang telah dicuci dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C hingga kering selama 24 jam. Silika grafting sulfonat didinginkan dan dikeringkan lagi di dalam eksikator selama 12 jam.

Karakterisasi Produk

Produk yang terbentuk diuji gugus fungsinya dengan analisa FTIR (FTIR (*Fourier Transform Infrared spectroscopy*) dengan alat FTIR Shimadzu FTIR-8400S. Dan juga dilakukan uji luas permukaan, diameter pori dan volume pori dengan alat *NOVA 1200 Quantachrom serie*. Dan untuk mengetahui morfologi partikel katalis dilakukan analisa SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dengan alat JEOL JSM-6390 series. Untuk mengetahui kapasitas ionik dilakukan analisa titrimetri asam basa dengan cara merendam silika grafting sulfonat di dalam 0,01 N NaOH selama 48 jam, kemudian ditritasi dengan 0,01 N HCl.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

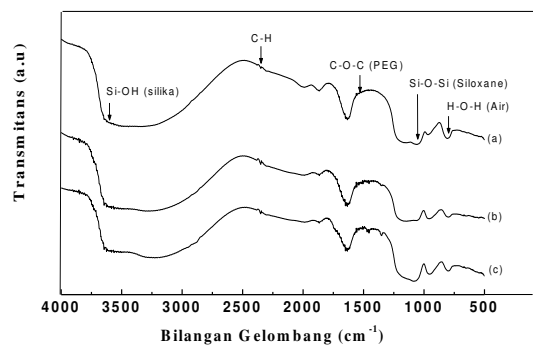
Pengaruh Metode Penghilangan Template Terhadap Karakteristik Partikel Silika

Gambar 1 pada 3 spektrum yang dihasilkan pada uji FTIR, terlihat memiliki beberapa puncak yang khas. Pada panjang gelombang 3648 cm⁻¹ terdapat puncak yang menunjukkan adanya gugus SI-OH (silika) pada ketiga spektrum. Gugus siloxane (Si-O-Si) teridentifikasi pada panjang gelombang 1100 cm⁻¹, gugus fungsi H-O-H (air) ditunjukkan pada panjang gelombang 780 cm⁻¹ dan ikatan C-H pada panjang gelombang 2400 dan 2500 cm⁻¹.

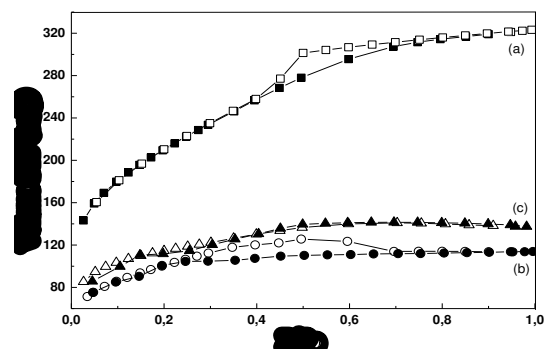
Selanjutnya, terdapat puncak yang khas untuk spektrum silika yang melewati proses penghilangan template dengan solvothermal pada panjang gelombang antara 1300 – 1550 cm⁻¹ yang menunjukkan identifikasi panjang gelombang gugus fungsi C-O-C (PEG). Namun, tidak terdapat puncak yang khas

pada rentang panjang gelombang antara 1300 – 1550 cm⁻¹ untuk silika yang melewati proses penghilangan template dengan proses kalsinasi.

Hal ini mengindikasikan bahwa penghilangan template dengan proses kalsinasi berhasil menghilangkan senyawa PEG lebih baik dibandingkan dengan metode ekstraksi solvothermal. Hal ini dapat dikarenakan tingginya suhu yang digunakan pada metode kalsinasi yaitu 550 °C dan dilakukan selama 4 jam ternyata membuat PEG menguap secara sempurna dibandingkan dengan metode ekstraksi solvothermal.



Gambar 1. FTIR untuk metode penghilangan template (a) Kalsinasi, (b) Ekstraksi Solvothermal, (c) Sebelum penghilangan template



Gambar 2. Isotherm adsorpsi-desorpsi setelah proses penghilangan template pada PEG 0,0089 gr/ml, (a) Ekstraksi Solvothermal, (b) Kalsinasi dan (c) Tanpa penghilangan template

Walaupun template PEG dapat hilang dengan lebih baik dengan metode

kalsinasi, tetapi metode ini ternyata tidak memberikan hasil yang sama untuk diameter pori pada partikel silika. Pada Gambar 2 adalah kurva isothermis adsorpsi-desorpsi hasil dari uji BET (*Brunauer-Emmet-Teller*) untuk mengidentifikasi luas permukaan (A), diameter pori (Dp), dan volume pori (Vp).

Seperi yang terlihat pada Gambar 2, penghilangan template menggunakan ekstraksi solvothermal menunjukkan kurva isothermis tipe IV yang mengindikasikan terbentuknya partikel mesopori (2 - 50 nm), yaitu sebesar 3,847 nm (38,47 Å). Sedangkan untuk metode kalsinasi dan tanpa penghilangan template menunjukkan kurva isothermis tipe I yang mengindikasikan bahwa pori yang terbentuk adalah mikropori, yaitu kurang dari 2 nm.

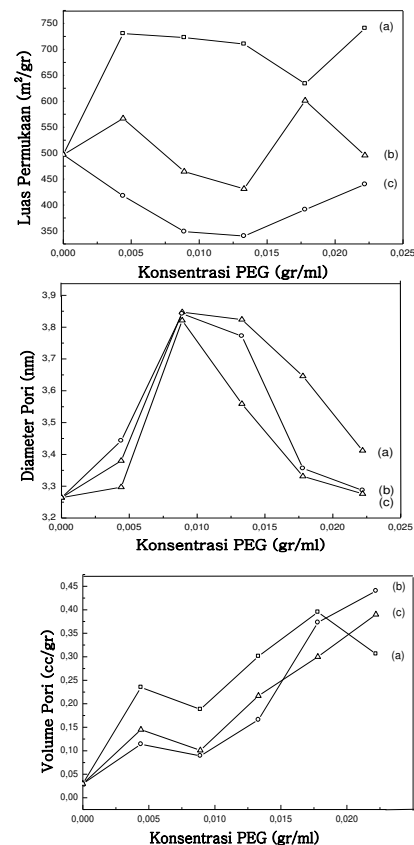
Perubahan diameter pori ini dikarenakan terjadinya pengerutan selama proses kalsinasi yang dilakukan pada suhu 550°C. Pada suhu yang tinggi, partikel silika akan mengerut, struktur pori kemudian akan runtuh dan ruang kosong yang telah terbentuk justru terisi dengan silika yang mengakibatkan ukuran pori yang didapatkan akan semakin kecil.

Sedangkan pada metode ekstraksi solvothermal, pengerutan tersebut tidak terjadi karena dilakukan pada suhu yang mendekati titik didih pelarut DMSO 5% yang digunakan, yaitu ± 100°C. Hal inilah yang menyebabkan struktur pori tetap bertahan sehingga didapatkan ukuran pori yang lebih besar dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dari metode kalsinasi.

Pengaruh Metode Penghilangan Template Terhadap Karakteristik Partikel Silika

Gambar 3 memperlihatkan pengaruh konsentrasi template terhadap karakteristik partikel. Luas permukaan partikel silika cenderung turun dengan penambahan template dan naik kembali pada konsentrasi 0,0178 gr/ ml. Akan tetapi penambahan template yang jauh

lebih besar tidak memberikan penambahan luas permukaan yang signifikan. Luas permukaan terbesar didapatkan pada konsentrasi PEG sebesar 0,0222 gr/ ml yaitu 740,578 m²/g. Penambahan template memberikan pengaruh terhadap penambahan ukuran diameter pori, di mana diameter pori mengalami kenaikan pada konsentrasi 0,0089 gr/ml yaitu 3,847 nm dan cenderung turun seiring penambahan konsentrasi PEG. Hal ini sesuai dengan produk yang diharapkan yaitu silika mesoporous dengan rentang diameter 2 – 50 nm di mana produk silika yang



didapatkan berhasil mencapai diameter 3,847 nm.

Gambar 3. Luas permukaan, diameter pori dan volume pori pada proses penghilangan template (a) Ekstraksi Solvothermal, (b) Kalsinasi dan (c) Sebelum penghilang template

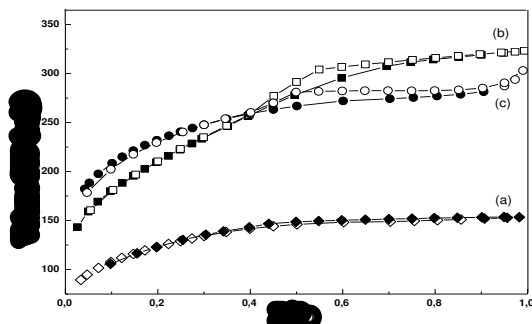
Akan tetapi penambahan template ini sangat mempengaruhi besarnya volume pori partikel silika. Di mana

ukuran pori mengalami penurunan pada konsentrasi 0,0089 gr/ml dan cenderung naik seiring penambahan konsentrasi PEG. Volume pori terbesar didapatkan pada konsentrasi PEG 0,0222 gr/ml (kalsinasi) yaitu sebesar 0,44 cc/g.

Dari Gambar 3 terlihat bahwa luas permukaan terbesar didapat pada konsentrasi 0,0222 gr/ml (ekstraksi solvothermal), diameter pori terbesar didapat pada konsentrasi 0,0089 gr/ml (ekstraksi solvothermal), sedangkan volume pori terbesar didapat pada konsentrasi 0,0222 gr/ml (kalsinasi). Hal ini menunjukkan bahwa luas permukaan dan volume pori berbanding terbalik dengan diameter pori.

Luas permukaan terbesar didapatkan pada konsentrasi 0,0222 gr/ml dimana ukuran diameter cenderung kecil. Sebaliknya, untuk konsentrasi 0,0089 gr/ml luas permukaan yang didapatkan kecil meskipun ukuran pori cenderung lebih besar.

Perubahan karakteristik partikel silika pada variasi konsentrasi penambahan PEG dapat diperjelas dengan kurva isothermis adsorpsi-desorpsi pada Gambar 4. Pada konsentrasi *template* PEG 0,0089 gr/ml dan 0,0222 gr/ml menunjukkan kurva isothermis tipe IV yang mengidentifikasi terbentuknya partikel mesopori, sedangkan untuk kurva tanpa penambahan PEG menunjukkan kurva isothermis tipe I yang mengidentifikasi bahwa pori yang terbentuk termasuk mikropori.



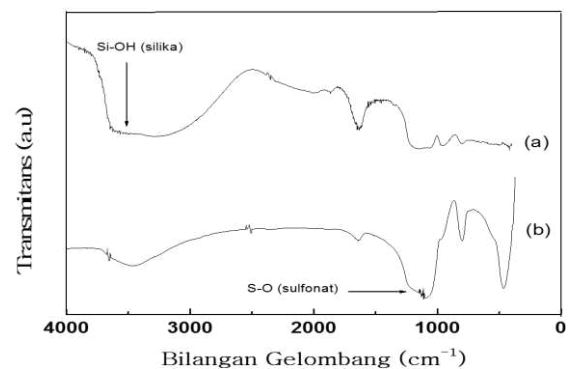
Gambar 4. Isotherm adsorpsi-desorpsi dengan variasi konsentrasi dengan metode

ekstraksi solvothermal, (a) PEG 0 gr/ml, (b) PEG 0,0089 gr/ml, dan (c) PEG 0,0222 gr/ml

Dari penelitian yang telah dilakukan dengan semakin besar luas permukaan menunjukkan bahwa terdapat banyak daerah aktif yang tersedia bagi gugus sulfonat yang akan dicangkokkan untuk menggantikan gugus silanol pada permukaan silika.

Pencangkokan Gugus Sulfonat Ke Dalam Partikel Silika

Pada Gambar 5 terlihat memiliki beberapa puncak yang khas pada 2 spektrum yang dihasilkan. Untuk panjang gelombang 3648 cm^{-1} , terdapat puncak yang menunjukkan adanya gugus Si-OH (silika) pada kedua spektrum tersebut. Selanjutnya, pada panjang gelombang antara $1100 - 1220\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan identifikasi panjang gelombang untuk S-O (sulfonat), terdapat puncak yang khas untuk spektrum silika yang telah melewati proses grafting atau pencangkokan. Hal ini membuktikan bahwa proses grafting telah berhasil dilakukan dan telah terbentuk katalis asam padat silika tersulfonasi untuk proses pembuatan minyak pelumas dari CPO.

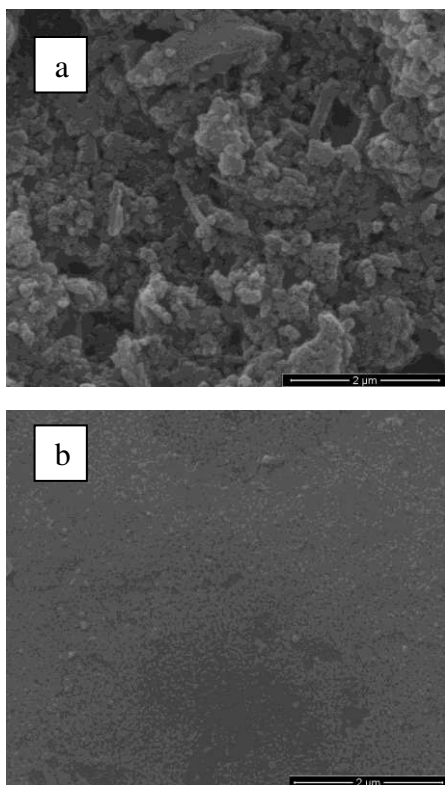


Gambar 5. Analisa FTIR (a) sebelum *grafting* dan (b) sesudah *grafting*

Untuk mengetahui morfologi partikel yang dihasilkan, maka dilakukan analisa dengan menggunakan metode SEM dimana hasilnya ditunjukkan pada Gambar 6. Pada gambar hasil SEM,

menunjukkan bahwa morfologi partikel katalis yang merupakan hasil sintesis dengan metode kalsinasi dan ekstraksi solvothermal.

Pada metode kalsinasi tampak seperti kumpulan partikel tidak beraturan dengan pori-pori tidak seragam. Sedangkan pada metode ekstraksi solvothermal tampak seperti kumpulan partikel yang beraturan dengan pori-pori seragam. Hal ini semakin memperjelas bahwa metode ekstraksi solvothermal lebih cocok diterapkan dari pada metode kalsinasi untuk membuat katalis asam padat silika tersulfonasi.



Gambar 6. Morfologi partikel katalis yang terbentuk dengan metode a) kalsinasi dan b) ekstraksi solvothermal

Kapasitas Ionik dengan Analisis Titrimetri Asam-Basa

Pengaruh konsentrasi *template* terhadap kapasitas ionik silika dapat dilihat pada Tabel 1. Tabel 1 menunjukkan bahwa kapasitas ionik silika pada proses penghilangan PEG dengan ekstraksi solvothermal lebih besar dari

pada kalsinasi hal ini dikarenakan terjadinya pengerutan selama proses kalsinasi yang dilakukan pada suhu 550°C. Pada suhu yang tinggi, partikel silika akan mengerut, struktur pori kemudian akan runtuh dan ruang kosong yang telah terbentuk justru terisi dengan silika yang mengakibatkan luas permukaan dan ukuran pori yang didapatkan akan semakin kecil.

Tabel 1. Hasil Analisa Titrimetri Asam-Basa

Konsentrasi PEG (gr/ml)	Kapasitas Ionik (mili eq/gr sampel)		
	Resin	Solvo thermal	Kalsinasi
0,0044		12,603	9,890
0,0089		12,308	9,397
0,0133	12,864	11,694	10,897
0,0178		12,048	6,203
0,0222		12,395	11,653

Kapasitas ionik terbesar didapatkan pada sample hasil solvothermal dengan konsentrasi PEG 0,0044 gr/ml. Akan tetapi penambahan *template* yang jauh lebih besar tidak memberikan penambahan kapasitas ionik yang signifikan.

Hal ini sesuai dengan hasil uji BET yang menunjukkan silika pada konsentrasi 0,0044 gr/ml memiliki ukuran pori yang lebih besar, sehingga memungkinkan sulfonat yang tergrafting semakin banyak, sehingga kapasitas ioniknya pun semakin besar.

Dari data kapasitas ionik di atas bila dibandingkan dengan kapasitas ionik resin dapat disimpulkan bahwa pencangkakan gugus sulfonat pada mesoporous silika telah berhasil dilakukan dengan kapasitas ionik terbesar yaitu 12,603 mmol eq/gr silika, kapasitas ionik ini sudah mendekati kapasitas ionik dari resin penukar ion dimana kapasitas ionik resin penukar ion sebesar 12,864 mmol eq/gr.

4. KESIMPULAN

Beberapa kesimpulan yang didapat dari penelitian ini antara lain:

- a. Sintesis katalis asam padat silika tersulfonasi berhasil dilakukan.
- b. Metode penghilangan *template* dengan ekstraksi solvothermal menghasilkan luas permukaan dan ukuran pori lebih besar dibandingkan dengan metode kalsinasi.
- c. Dari uji BET didapat harga maksimal pada konsentrasi sebagai berikut:

$$A_{\max}=740,578\text{m}^2/\text{gr} (0,0222 \text{ gr/ml})$$

(Ekstraksi Solvothermal)

$$(D_p)_{\max}=3,847\text{nm} (0,0089 \text{ gr/ml})$$

(Ekstraksi Solvothermal)

$$(V_p)_{\max}=0,440\text{cc}/\text{gr} (0,0222 \text{ gr/ml})$$

(Kalsinasi)

- d. Pencangkakan gugus sulfonat pada mesoporous silika telah berhasil dilakukan dengan menggunakan teknik grafting dengan kapasitas ionik hingga 12,603 mmol/g silika. Kapasitas ionik ini sudah mendekati kapasitas ionik dari resin dimana kapasitas ionik resin penukar ion sebesar 12,864 mmol/gr.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kami ucapkan terima kasih kepada Bapak Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M. Eng. selaku dosen pembimbing selaku kepala Laboratorium Elektrokimia dan Korosi yang telah membimbing kami dari awal penelitian hingga penulisan laporan ini.

Dan juga terima kasih kami sampaikan, terutama pada orangtua kami yang selalu mendoakan dan memberi semangat kepada kami. Untuk teman-teman dari Laboratorium Elektrokimia dan Korosi, terima kasih atas bantuan dan saran yang telah banyak diberikan hingga penelitian ini dapat terselesaikan. Terima kasih juga kepada DIKTI atas sokongan dana yang telah diberikan.

5. REFERENSI

F. Rajabi, M. R. Saidi. 2005. A Cheap, Simple, and Versatile Method for

Acetylation of Alcohols and Phenols and Selective Deprotection of Aromatic Acetates Under Solvent-Free Condition. *Synthetic Communications*. 35:483.

K. Nakajima, et al. 2008. Amorphous Carbon Bearing Sulfonic Acid Groups in Mesoporous Silica as a Selective Catalyst. *Chemical Materials*. 21:186-193.

L. Fang, et al. 2012. Preparation of a Carbon Silica Mesoporous Composites Funtionalized with Sulfonic Acid Groups and Its Application to the Production of Biodiesel. *Chinese Journal of Catalysis*. 33:114-122.

R. B. Mane, et al. 2010. Cu:Al Nano Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol. *Catalyst Letters*. 135:141-147.

R. Gupta, et al. 2008. Silica Supported Zinc Chloride Catalyzed Acetylation of Amines, Alcohols and Phenols. *Indian Journal of Chemistry*. 47:1739-1743.

R. Liu, et al. 2008. Sulfonated Ordered Mesoporous Carbon for Catalytic Preparation of Biodiesel. *Carbon*. 46:1664-1669.

V. Patricia, et al. 2012. Sulfonated Mesoporous Silica-Carbon Composites and Their Use as Solid Acid Catalysts. *Applied Surface Science*. 261:574-589.

X. Wang, et al. Sulfonated Ordered Mesoporous Carbon as a Stable and Highly Active Protonic Acid Catalyst. *Chemical Materials*. 19:2395-2397.

X. Yang, et al. 2011. Gelatin-Assisted Templating Route to Synthesize Sponge-Like Mesoporous Silica with Bimodal Porosity and Lysozyme Adsorption Behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*. 143:263-268.