

**SINTESIS PELUMAS DASAR BIO MELALUI
ESTERIFIKASI ASAM OLEAT
MENGUNAKAN
KATALIS ASAM HETEROPOLI/ZEOLIT**

T E S I S

Oleh :

BAMBANG HERU SUSANTO

0606004054



**PROGRAM PASCASARJANA BIDANG ILMU TEKNIK KIMIA
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA**

Juli 2008

PERNYATAAN KEASLIAN TESIS

Saya menyatakan dengan sesungguhnya bahwa tesis dengan judul :

” SINTESIS PELUMAS DASAR BIO MELALUI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT MENGGUNAKAN KATALIS ASAM HETEROPOLI/ZEOLIT ”

yang dibuat untuk melengkapi sebagian persyaratan menjadi Magister Teknik pada Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia, sejauh yang saya ketahui bukan merupakan tiruan atau duplikasi dari tesis yang telah dipublikasikan dan atau pernah dipakai untuk mendapatkan gelar kesarjanaan di lingkungan Universitas Indonesia maupun di perguruan tinggi atau instansi manapun, kecuali bagian yang sumber informasinya dicantumkan sebagaimana mestinya.

Depok 27 Juni 2008

(Bambang Heru Susanto)

NPM. 0606004054

LEMBAR PERSETUJUAN

Tesis dengan judul :

” SINTESIS PELUMAS DASAR BIO MELALUI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT MENGGUNAKAN KATALIS ASAM HETEROPOLI/ZEOLIT ”

Dibuat untuk melengkapi persyaratan menjadi Magister Teknik pada Program Pasca Sarjana Teknik Kimia, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia dan disetujui untuk diajukan dalam sidang tesis

Depok, 27 Juni 2008

Dosen Pembimbing I

Dosen Pembimbing II

Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M.Eng
NIP. 131 644 936

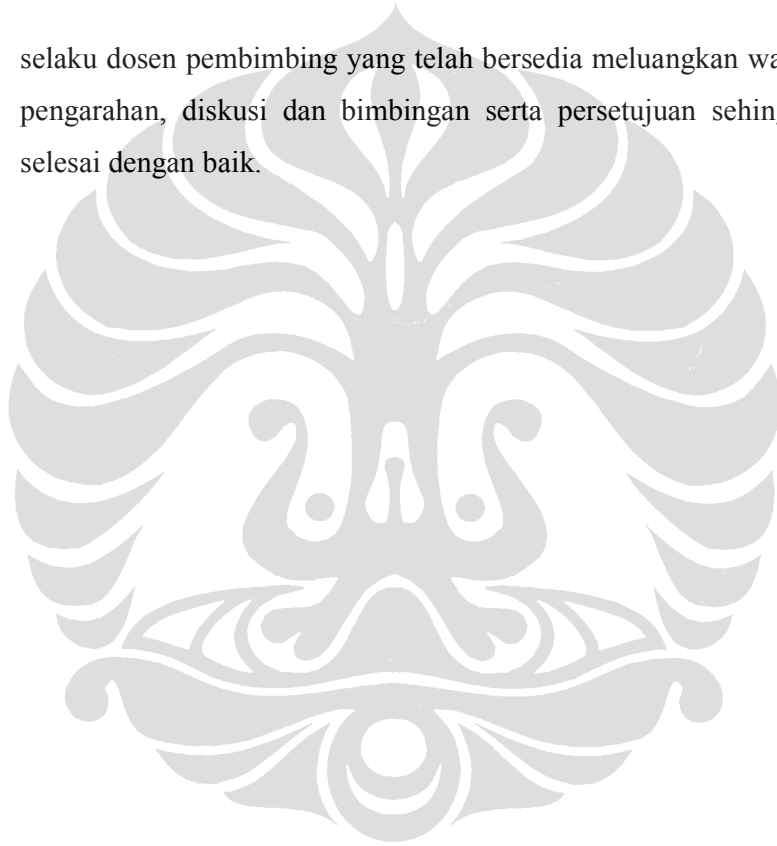
Ir. Sukirno, M.Eng
NIP : 132.091.210

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada :

Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M.Eng
dan
Ir. Sukirno, M.Eng

selaku dosen pembimbing yang telah bersedia meluangkan waktu untuk memberi pengarahan, diskusi dan bimbingan serta persetujuan sehingga tesis ini dapat selesai dengan baik.



Bambang Heru Susanto
NPM 06 06 00 4054
Departemen Teknik Kimia

Dosen Pembimbing
I. Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M.Eng
II. Ir. Sukirno, M.Eng

SINTESIS PELUMAS DASAR BIO MELALUI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT MENGGUNAKAN KATALIS ASAM HETEROPOLI/ZEOLIT

ABSTRAK

Produk ester yang berasal dari minyak nabati sebagai pelumas, saat ini belum banyak menarik perhatian peneliti maupun industri. Padahal disisi lain pemakaian pelumas untuk otomotif dan industri telah mencapai angka lebih dari 2.4 milyar gallon per tahun dimana dari jumlah tersebut pelumas berbasis minyak nabati hanya menempati porsi pemakaian sekitar 0.1%.

Penelitian pelumas dasar bio yang telah dilaksanakan di Departemen Teknik Kimia FTUI (DTK FTUI) menggunakan 3 tahapan proses pada rangkaian reaktor *batch* berpengaduk, memiliki kendala dalam pemurnian produk, pemisahan katalis dan panjangnya tahapan proses. Sedangkan proses esterifikasi menggunakan katalis asam diman yang banyak digunakan adalah katalis homogen asam donor proton dalam pelarut organik, seperti H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 dan RSO_3H , PTSA. Hanya saja, katalis-katalis homogen ini bersifat korosif, beracun dan sulit untuk dipisahkan dari produk. Disisi lain asam heteropoli (HPW) memiliki potensi tingkat keasaman yang tinggi, namun memiliki kelemahan dilihat dari rendahnya luas permukaan, dan kelarutan yang tinggi dalam sistem reaksi polar, sehingga untuk mengatasi hal tersebut HPW harus dijadikan katalis padat dengan cara menyisipkannya pada penyangga yang memiliki luas permukaan lebih besar, seperti zeolit.

Untuk itu pada penelitian ini dilakukan proses esterifikasi asam oleat dengan oktanol menggunakan katalis asam padat, yaitu asam heteropoli yang disanggakan pada zeolit alam Lampung. Reaksi esterifikasi dilakukakan pada reaktor tumpak berpengaduk 100 mL yang dilengkapi dengan kondesor. Variasi kondisi reaksi yang dilakukan adalah pada suhu, putaran pengaduk, rasio mol asam oleat/alkohol dan berat katalis.

Hasil karakterisasi memperlihatkan bahwa HPW terdispersi dengan baik pada zeolit tanpa merubah struktur zeolit. Kemudian dari hasil uji reaksi memperlihatkan bahwa penggunaan katalis HPW20/Z memiliki pengaruh terbesar pada konversi asam oleat (80.73%). Sedangkan konversi asam oleat dipengaruhi oleh jumlah katalis dan rasio mol asam oleat/oktanol. Sedangkan besarnya putaran pengadukkan dan perubahan suhu reaksi tidak meberikan perubahan signifikan terhadap konversi asam oleat. Produk ester yang didapat memiliki viskositas yang lebih encer dari penelitian sebelumnya di DTK-FTUI, sehingga dapat diaplikasikan pada kondisi tribologi yang berkecepatan tinggi dan rentang beban rendah seperti untuk pendingin dan pelumas pada mesin pembuatan logam dan rantai. Dari studi kinetika reaksi mengindikasikan bahwa reaksi esterifikasi yang dilakukan adalah berorde 2.

Kata kunci : Esterifikasi, Asam Heteropoli, Zeolit, Ester, Pelumas Dasar Bio

Bambang Heru Susanto
NPM 06 06 00 4054
Departemen Teknik Kimia

Dosen Pembimbing
I. Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M.Eng
II. Ir. Sukirno, M.Eng

SYNTHESIS OF BIO-BASED LUBRICANT BY ESTERIFICATION OF OLEIC ACID IN THE PRESENCE OF HETEROPOLY ACID/ZEOLITE

ABSTRACT

Ester from vegetable oil as bio-based biolubricants have not yet attracted interest of researchers and industries. Whereas, up to now the utilisation of lubricants for automotives and industrial applications have reached 2.4 billion gallon per year, but bio-lubricants take only smallest portion, i.e. 0.1%.

At Department of Chemical Engineering (DTK FTUI), synthesis of bio-based lubricants was carried out by 3 steps processes in batch reactor. The problems arised due to difficulties to separate products and catalysts and the step of processes was too long. On the other hand esterification is manufactured by using liquid mineral acid catalysts donor of proton, e.g H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 and RSO_3H , PTSA. These conventional acid catalysts are not environmentally friendly, corrosive and induce disposal problems. The heteropoly acid (HPW) having strong Bronsted acid sites and high acidity could be used to replace conventional homogeneous catalysts, but HPW usually shows low catalytic activity due to low surface area, high solubility of HPW in water and polar solvent, thus HPW should be disperse on support with higher area, such as zeolit

In this work, the esterification oleic acid with octanol was catalysed by acid solid catalysts, i.e HPW was supported on natural Lampung zeolit. Esterification was carried out in 100mL batch reactor equipped with condenser. Variation of reaction was performed on temperature, agitation, mol ratio of reactans and weight of catalysts.

The result of characterization of catalysts shown that HPW was succesfully loaded on zeolite without change the structure of zeolit. Reaction results shown that HPW20/Z has the biggest influence to oleic acied convection (80.73%). Whereas oleic acid convection was influenced by weight of catalysts and mol ratio of reactants. But effect of agitation and change of temperature did not really give influence on convection. The viscosity of ester in this work was less than the viscosity of biolubricants from the previous research at DTK-FTUI, thus it can be applied at high speed and low load regime of the tribological circumstances, such as a cooling lubricants compound for metalworking processes and chain lubrication. Study of kinetics shown the esterification reaction was second-order reaction.

Kata kunci : Esterification, Heteropoly acid, Zeolite, Ester, Bio-based Lubricants

DAFTAR ISI

| | |
|--|------|
| DAFTAR GAMBAR | viii |
| DAFTAR TABEL | x |
| BAB I PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1. LATAR BELAKANG..... | 1 |
| 1.2. RUMUSAN MASALAH..... | 3 |
| 1.3. TUJUAN PENELITIAN..... | 3 |
| 1.4. BATASAN MASALAH..... | 3 |
| 1.5. SISTEMATIKA PENULISAN..... | 3 |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA | 5 |
| 2.1. PELUMAS..... | 5 |
| 2.1.1. Fungsi Pelumas..... | 5 |
| 2.1.3. Pelumas Dasar..... | 6 |
| 2.1.3.1. Pelumas Dasar Minyak Mineral..... | 7 |
| 2.1.3.2. Pelumas Dasar Sintetis..... | 8 |
| 2.1.3.3. Pelumas Dasar Minyak Hayati..... | 8 |
| 2.2. KOMPOSISI KIMIA DARI MINYAK NABATI..... | 9 |
| 2.3. ASAM OLEAT ²⁸⁾ | 11 |
| 2.3. PROSES PEMBUATAN PELUMAS DASAR BIO..... | 13 |
| 2.3.1. Mekanisme reaksi Esterifikasi..... | 14 |
| 2.4. KATALIS..... | 15 |
| 2.4.1. Karakteristik Katalis Asam Heteropoli Dalam Sistem Heterogen..... | 18 |
| 2.4.1.1. Struktur Senyawa Heteropoli..... | 18 |
| 2.4.1.2. Sifat Asam Heteropoli..... | 19 |
| 2.4.1.3. Penggunaan Asam Heteropoli..... | 21 |
| 2.4.2. Zeolit ^{37,38,40)} | 22 |
| 2.4.2.1. Sifat dan Fungsi Zeolit..... | 24 |
| 2.4.2.2. Jenis Zeolit..... | 28 |
| 2.4.2.3 Modifikasi Zeolit Alam lampung sebagai Penyangga..... | 29 |
| 2.5. PENENTUAN KINETIKA REAKSI SECARA PENELITIAN..... | 33 |
| 2.5.1. Metode Integrasi..... | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5.2. Metode Laju Reaksi Awal (Initial Rates Method) | 33 |
| 2.5.3. Reaksi Orde Dua | 33 |
| 2.5.4. Metode Least Square..... | 34 |
| BAB III METODOLOGI PENELITIAN | 35 |
| 3.1. BAHAN KIMIA | 36 |
| 3.2. PROSEDUR KERJA..... | 37 |
| 3.2.1. Preparasi Zeolit Alam Lampung Sebagai Pengemban | 37 |
| 3.2.2. Penyisipan asam heteropoli, $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW)..... | 38 |
| 3.2.3. Karakterisasi Katalis..... | 38 |
| 3.2.4. Sintesis Pelumas Dasar Bio | 38 |
| BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN..... | 42 |
| 4.1. KARAKTERISASI LUAS PERMUKAAN..... | 42 |
| 4.2. STRUKTUR KRISTAL KATALIS..... | 44 |
| 4.4. UJI REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT DENGAN OKTANOL .. | 46 |
| 4.4.1. Aktivitas Katalis..... | 47 |
| 4.4.2. Pengaruh Suhu Reaksi | 48 |
| 4.4.3. Pengaruh Rasio Mol Reaktan..... | 51 |
| 4.4.4. Pengaruh Jumlah Penggunaan Katalis..... | 52 |
| 4.4.5. Pengaruh Pengadukan..... | 53 |
| 4.5. PENAMPILAN FISIK PRODUK SINTESA..... | 54 |
| 4.6. KARATERISASI PRODUK SINTESA..... | 55 |
| 4.6.1. Viskositas dan Desnsitas Produk sintesa | 55 |
| 4.6.2. SPEKTRUM FTIR PRODUK REAKSI | 56 |
| 4.6.3. ANALISA PRODUK DENGAN GC-MS..... | 59 |
| 4.7. STUDI KINETIKA REAKSI ESTERIFIKASI BERKATALIS ASAM PADAT (HPW/Z) DAN ANALISI DATA..... | 61 |
| 4.7.1. Pengaruh Difusi Antar Partikel..... | 62 |
| 4.7.2. Kinetika Intrinsik | 63 |
| BAB V KESIMPULAN DAN SARAN | 67 |
| 5.1. KESIMPULAN..... | 67 |
| 5.1. SARAN..... | 68 |
| DAFTAR PUSTAKA..... | 70 |

DAFTAR GAMBAR

| | |
|--|----|
| Gambar 2.1. Evolusi Penggunaan Pelumas..... | 5 |
| Gambar 2.3. Contoh Trigliserida Minyak Nabati..... | 11 |
| Gambar 2.4. Produk Turunan dari Asam Oleat..... | 12 |
| Gambar 2.5. Struktur Senyawa Asam Heteropoli pada tingkat molekuler | 18 |
| Gambar. 2.6. Jenis Katalis untuk Senyawa Heteropoli..... | 21 |
| Gambar 2.7. Perubahan Keasaman Zeolit..... | 27 |
| Gambar 2.8. Rangka zeolit yang terbentuk dari ikatan 4 atom O - 1 atom Si | 28 |
| Gambar 2.9. Struktur Klinoptilolit | 29 |
| Gambar 3.1. Diagram Alir Tahapan Penelitian..... | 35 |
| Gambar 3.1. Reaktor tunak | 39 |
| Gambar 4.1. Pola XRD untuk: (a) HPW20/Z, (b) H-Z, dan (c) ZAL | 45 |
| Gambar 4.2. Perbandingan Aktivitas Katalis Esterifikasi Asam Oleat dengan Oktanol..... | 47 |
| Gambar 4.3. Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Konversi Asam Oleat untuk Berbagai Jenis Katalis pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dan Oktanol. [Kondisi Operasi $T=150^{\circ}\text{C}$, $n=480$ rpm, Oleat : Oktanol = 1:6, $W_{\text{kat}} = 2\%$] | 48 |
| Gambar 4.4. Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Konversi Asam Oleat untuk Berbagai Jenis Katalis pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dan Oktanol [Kondisi Operasi $T=180^{\circ}\text{C}$, $n=480$ rpm, Oleat : Oktanol = 1:6, $W_{\text{kat}} = 2\%$] | 49 |
| Gambar 4.5. Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Konversi Asam Oleat untuk Berbagai Jenis Katalis pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat pada $T = 150^{\circ}\text{C}$ dan 180°C (")[Kondisi Operasi $n=480$ rpm, Oleat : Oktanol = 1:6, $W_{\text{kat}} =$ 2%] | 49 |
| Gambar 4.6. Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Konversi Asam Oleat pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dengan Rasio Mol Oleat:Oktanol = 1:2 dan 1:6 [Kondisi Operasi $T=180^{\circ}\text{C}$, $n=480$ rpm, $W_{\text{kat}} = 2\%$] | 52 |
| Gambar 4.7. Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Konversi Asam Oleat pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dengan $W_{\text{kat}} = 1\%$ dan $W_{\text{kat}} = 2\%$ [Kondisi Operasi $T=180^{\circ}\text{C}$, $n=480$ rpm, Asam Oleat : Oktanol = 1:6] | 53 |

| | |
|---|----|
| Gambar 4.8. Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Konversi Asam Oleat pada Reaksi Esterifikasi pada Putaran Pengaduk Mekanis $n_1 = 180$ rpm dan $n_2 = 480$ rpm [Kondisi Operasi $T=180^\circ\text{C}$, $W_{\text{kat}} = 2\%$, Asam Oleat : Oktanol = 1:6] | 54 |
| Gambar 4.9. Penampilan Visual dari a) Oktanol, b) Alkohol Hasil Destilasi, c) Produk Ester d) Asam Oleat | 54 |
| Gambar 4.10. Hasil Analisis FTIR untuk : a) oktanol, b) asam oleat, c) produk ester pada $T = 150^\circ\text{C}$, d) dan e) produk ester pada $T = 180^\circ\text{C}$ | 58 |
| Gambar 4.11. Grafik Kinetika untuk Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dengan Oktanol pada Perbandingan mol (M), $M_1 = 1 : 2$ (◆) dan $M_2 = 1 : 6$ (●) [Kondisi Operasi $T=180^\circ\text{C}$, $n=480$ rpm, $W_{\text{kat}} = 2\%$] | 64 |
| Gambar 4.12. Grafik Kinetika Reaksi Esterifikasi Asam Oleat-Oktanol untuk berbagai Macam Penggunaan Katalis : HPW20/Z (◆), HPW10/Z (♠), HPW5/Z (●) dan H-Z (x) [Kondisi Operasi $T=150^\circ\text{C}$, $n=480$ rpm, $W_{\text{kat}} = 2\%$, $M = 1 : 6$] | 66 |
| Gambar 4.13. Grafik Kinetika Reaksi Esterifikasi Asam Oleat-Oktanol untuk berbagai Macam Penggunaan Katalis : HPW20/Z (◆), HPW10/Z (♠), HPW5/Z (●) dan H-Z (x) [Kondisi Operasi $T=180^\circ\text{C}$, $n=480$ rpm, $W_{\text{kat}} = 2\%$, $M = 1 : 6$] | 66 |

DAFTAR TABEL

| | |
|--|----|
| Tabel. 2.1. Jenis Aditif dan Fungsinya | 7 |
| Tabel 2.2. Struktur Asam Lemak yang Terdapat dalam Minyak Nabati | 10 |
| Tabel 2.4. Sumber Asam Oleat dan Komposisi Asam Lemak berbagai Minyak Nabati | 11 |
| Tabel.2.5. Pasar Potensial Penggunaan Produk Turunan Asam Oleat di Jerman | 12 |
| Tabel 2.6. Perbandingan Karakteristik Katalis Heterogen dengan Homogen | 17 |
| Tabel.2.7. Konstanta Disosiasi Asam Heteropoli dan Mineral pada 25°C | 20 |
| Tabel 2.8. Jenis Reaksi yang Menggunakan Asam Heteropoli | 22 |
| Tabel 2.10. Pengelompokan Zeolit Berdasarkan Rasio Si/Al | 28 |
| Tabel 2.11. Klasifikasi Zeolit Berdasarkan Keasamaan Elemen Struktural | 29 |
| Tabel. 2.12. Komposisi kimia penyusun zeolit alam Lampung | 29 |
| Tabel 2.14. Urutan Selektivitas Pertukaran Ion pada Berbagai Zeolit | 31 |
| Tabel 4.1. Kode Katalis yang Digunakan dalam Penelitian | 42 |
| Tabel 4.2. Luas Permukaan Katalis | 42 |
| Tabel 4.3. Konsentrasi Kation Pada Zeolit | 44 |
| Tabel 4.4. berikut ini menunjukkan variable penelitian yang telah dilakukan. | 46 |
| Tabel 4.4. Variabel Percobaan Uji Reaksi beserta Kondisi yang Berkaitan | 46 |
| Tabel 4.5. Pengaruh perubahan suhu reaksi ($T_1 = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan $T_2 = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) terhadap konversi asam oleat | 50 |
| Tabel. 4.6 Viskositas Produk Sintesa | 56 |
| Tabel 4.7. Persentase Senyawa Hidrokarbon Pada Produk Berdasarkan Jenisnya | 59 |
| Tabel 4.8. Nilai Konstanta Laju Reaksi k_{R2} untuk Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dengan Oktanol pada Rasio Mol yang Berbeda | 65 |
| Tabel 4.9. Nilai Konstanta Laju Reaksi k_{R2} untuk Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dan Oktanol pada Penggunaan Katalis yang Berbeda (Kondisi Operasi $T=150^{\circ}\text{C}$ dan $T=180^{\circ}\text{C}$, $n=480\text{ rpm}$, $W_{\text{kat}}=2\%$, $M = 1:6$) | 65 |