

PADITIF PENINGKAT ANGKA SETANA BAHAN BAKAR SOLAR YANG DISINTESIS DARI MINYAK KELAPA

M. Nasikin, Rita Arbianti dan Abdul Azis

Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus Baru UI, Depok 16424, Jawa Barat, Indonesia

E-mail : *mnasikin@eng.ui.ac.id*

Abstrak

Untuk mengurangi kandungan NO_x , SO_x , HC, dan partikulat-partikulat yang dihasilkan dari penggunaan solar, dapat dilakukan dengan cara meningkatkan angka setana. Salah satu cara meningkatkan angka setana adalah penambahan aditif pada solar. Aditif yang telah komersial merupakan senyawa organik nitrat, yaitu *2-Ethyl Hexyl Nitrate* (2-EHN). Pada penelitian ini dilakukan pembuatan aditif yang berasal dari minyak kelapa dengan metode nitration menggunakan HNO_3 dan H_2SO_4 . Hasil reaksi adalah metil ester nitrat yang strukturnya mirip 2-EHN. Spektra IR dari hasil reaksi menunjukkan adanya metil ester nitrat yang diindikasikan dengan munculnya spektrum NO_2 pada 1635 cm^{-1} . Hasil ini menunjukkan bahwa metil ester nitrat dapat disintesis dengan metode nitration, dan *yield* yang dihasilkan adalah 74,84% volume. Penambahan 1% metil ester nitrat ke dalam solar menyebabkan peningkatan CN (*Cetane Number*) dari 44,68 menjadi 47,49.

Abstract

To reduce NO_x , SO_x , HC, and particulates that produce because of using diesel fuel, can be done by increasing cetane number. One of methods is adding an additive to diesel fuel. 2-Ethyl Hexyl Nitrate (2-EHN) is a commercial additive that an organic nitrate. Making an additive in this research is used palm oil by nitration reaction that used HNO_3 and H_2SO_4 . Result of this reaction is methyl ester nitrate that has a structure looks like 2-EHN. IR spectra from research show that methyl ester nitrate is indicated by spectrum NO_2 at 1635 cm^{-1} . This result show that methyl ester nitrate can be synthesized by nitration reaction and yield is 74,84% volume. Loading 1% methyl ester nitrate to diesel fuel can increase cetane number from 44,68 to 47,49.

Keywords: Methyl ester nitrate, additive, diesel fuel, palm oil

Pendahuluan

Penggunaan solar sebagai bahan bakar mesin diesel menghasilkan gas buang dengan kandungan NO_x , SO_x , hidrokarbon dan partikulat-partikulat. Gas buang yang dihasilkan oleh kendaraan di Indonesia masih berada di atas baku mutu yang ditetapkan oleh Pemerintah Indonesia. Emisi partikulat yang dikeluarkan oleh mesin diesel ini sangat berbahaya dibandingkan dengan emisi yang dikeluarkan oleh mesin berbahan bakar bensin. Hal ini disebabkan karena partikulat yang dikeluarkan oleh mesin diesel mempunyai kadar toksisitas relatif paling tinggi, yaitu 106,7 dibandingkan dengan emisi CO yang memiliki toksisitas relatif=1[1]. Ukuran partikulat atau jelaga (PM-10) yang lebih kecil dari $10 \mu\text{m}$ yang menyebabkan mudah terhirup ke paru-paru bersama udara.

Untuk mengurangi laju polusi udara ini maka perlu dilakukan perbaikan pada mesin diesel dan bahan bakar solar. Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk mengurangi emisi gas buang seperti NO_x , SO_x , dan partikulat adalah dengan meningkatkan *Cetane Number* (CN) pada solar. CN yang tinggi berarti waktu tunda penyalaan lebih singkat.

Bahan bakar diesel (solar) memiliki 3 jenis kategori, yaitu [2,3]:

1. Solar kategori I: memiliki CN minimum 48 dengan kandungan sulfur maksimum adalah 5000 ppm.
2. Solar kategori II: memiliki CN minimum 52 dengan kandungan sulfur maksimum adalah 300 ppm.
3. Solar kategori III: memiliki CN minimum 54 serta bebas kandungan sulfur.

Untuk meningkatkan CN dapat dilakukan dengan cara menambahkan aditif pada bahan bakar solar. Aditif bahan bakar solar yang telah diproduksi secara komersil adalah *2-Ethyl Hexyl Nitrate* (2-EHN) [3]. 2-EHN adalah senyawa organik yang memiliki gugus nitrat pada ujung rantai karbonnya. 2-EHN digunakan karena tidak stabil secara termal dan terdekomposisi dengan cepat pada temperatur yang tinggi pada ruang pembakaran. Produk yang terdekomposisi membantu dimulainya pembakaran bahan bakar, dengan waktu penyalaan yang lebih pendek dibandingkan dengan bahan bakar tanpa aditif. Penambahan 2-EHN pada bahan bakar solar dengan dosis 0,05%-0,4% akan memberikan kenaikan CN sebesar 4-7.

Nasikin dkk. [4] telah melaporkan keberhasilan sintesis metil ester nitrat dari minyak kelapa sawit menggunakan metode nitrasasi. Metil ester nitrat yang dihasilkan apabila ditambahkan ke dalam minyak solar sebanyak 0,5% dapat menghasilkan CN sebanyak 3 angka. Sintesis menggunakan metode ini menghasilkan *yield* yang cukup tinggi, yaitu sebesar 73,33%.

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis senyawa organik dari minyak kelapa dengan metode nitrasasi yang menghasilkan metil ester nitrat. Digunakannya minyak kelapa karena minyak kelapa memiliki sifat yang mirip dengan minyak kelapa sawit. Metil ester yang dihasilkan dari minyak kelapa kemudian ditambahkan gugus nitrat karena gugus nitrat ini diharapkan dapat meningkatkan CN sampai 4-8 dengan dosis pemakaian tidak lebih dari 1%. Metode yang digunakan untuk sintesis senyawa organik ini adalah metode nitrasasi menggunakan HNO_3 dan H_2SO_4 .

Metode Penelitian

Sebelum dilakukan sintesis metil ester, terlebih dahulu dilakukan titrasi untuk menghitung NaOH yang dibutuhkan sebagai katalis dengan mentitrasi campuran isopropil alkohol dan minyak kelapa dengan NaOH sampai pH = 8-9. Setelah itu dilakukan pembuatan sodium metoksida (CH_3ONa) dari NaOH dan CH_3OH 15% volume. Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan mencampurkan minyak kelapa dan CH_3ONa pada suhu 50°C . Hasil yang diperoleh didiamkan dan kemudian dipisahkan antara gliserin dan metil ester. Metil ester yang diperoleh dicuci sampai pH = 7 atau netral lalu dipanaskan untuk menghilangkan kadar air dalam metil ester tersebut.

Sintesis metil ester nitrat dilakukan dengan mereaksikan metil ester dengan HNO_3 dan H_2SO_4 . Reaksi yang terjadi antara HNO_3 dan H_2SO_4 sangat eksotermis, oleh karena itu dilakukan pada suhu $\leq 55^\circ\text{C}$. Kemudian hasil dari reaksi ini dimurnikan dengan cara *refluks*, lalu dicuci dengan air untuk menghilangkan asam dan

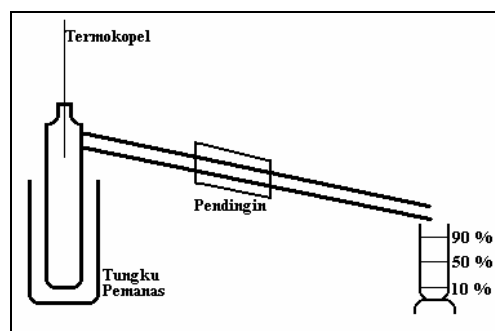
ditambahkan CaCl_2 anhidris untuk mengemulsi air yang ada akibat pencucian.

Untuk mengetahui keberadaan gugus nitrat pada senyawa organik yang dihasilkan dan melihat seberapa besar serapannya, maka dilakukan uji karakterisasi dengan menggunakan Infrared (IR).

Untuk menghitung *Cetane Index* (CI) digunakan persamaan ASTM D-4373 (persamaan 1) dan menggunakan persamaan ASTM D-976 (persamaan 2). Perhitungan CI menggunakan persamaan ASTM D-4373 dan persamaan ASTM D-976 memerlukan nilai densitas dan temperatur distilat. Untuk menghitung CN digunakan korelasi CI yaitu $\text{CN} = \text{CI} - 2$ untuk ASTM D-976 dan ASTM D-4737 [5]. Perhitungan ini berlaku untuk menghitung CN dari minyak solar, metil ester dan campuran metil ester dan minyak solar.

Untuk melakukan uji densitas seharusnya dilakukan dengan metode ASTM D-1298. Namun pada penelitian ini akan dilakukan uji skala laboratorium menggunakan piknometer pada suhu 15°C .

Pengukuran temperatur destilat pada saat destilat menguap sebanyak 10%, 50% dan 90% volume, seharusnya dilakukan dengan uji ASTM D-86. Pada penelitian ini temperatur distilat diukur dengan kolom distilasi sederhana yang dirancang sendiri. Gambar 1 memperlihatkan skema peralatan untuk pengukuran temperatur distilasi secara sederhana.



Gambar 1. Skema peralatan kolom distilasi

Perhitungan CI menggunakan ASTM D-976

$$CCI = 454,74 - 1641,416 D + 774,74 D^2 - 0,554 T_{50} + 97,803 (\log T_{50})^2 \quad (1)$$

dimana: CCI = Calculate Cetane Index
 M = mid-boiling temperature, $^\circ\text{F}$
 D = densitas pada 15°C , g/ml
 T_{50} = mid-boiling temperature, $^\circ\text{C}$.

Perhitungan CI menggunakan ASTM D-4737

$$CCI = 45,2 + (0,0892) (T_{10N}) + [0,131 + (0,901) (B)] (T_{50N}) + [0,0523 - (0,420) (B)] (T_{90N}) + (0,00049) [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107) (B) + (60) (B^2) \quad (2)$$

dimana: *CCI* = Calculate Cetane Index
D = densitas pada 15 °C
DN = *D* - 0,85
B = $[e^{(-3,5)(DN)}] - 1$
*T*₁₀ = temperatur distilasi 10%, °C
*T*_{10N} = *T*₁₀ - 215
*T*₅₀ = temperatur distilasi 50%, °C
*T*_{50N} = *T*₅₀ - 260
*T*₉₀ = temperatur distilasi 90%, °C
*T*_{90N} = *T*₉₀ - 310

Perhitungan *yield* reaksi dilakukan untuk menentukan berapa banyak nitrat yang bereaksi dengan metil ester. Perhitungannya dilakukan dengan menggunakan hasil FTIR dari HNO₃ dan metil ester nitrat yang telah ditambahkan asam asetat (CH₃COOH). Perhitungannya dilakukan dengan membandingkan puncak spektra dari HNO₃ dan metil ester nitrat dengan memanfaatkan puncak spektra asam asetat sebagai referensi. Masing-masing puncak asetat dalam HNO₃ dan metil ester nitrat diukur tingginya terhadap *baseline* masing-masing. Kemudian tinggi puncak dari spektra nitrat yang ada di HNO₃ dan metil ester nitrat juga diukur dengan menggunakan *baseline* masing-masing dan kemudian dihitung konsentrasi aktualnya menggunakan tinggi puncak asam asetat.

Hasil yang diperoleh dari perbandingan tersebut digunakan untuk menentukan konsentrasi dari metil ester nitrat. Konsentrasi metil ester nitrat ditentukan dengan cara:

$$[MEN] = \frac{b}{a} \times \frac{N_2}{N_1} \times [HNO_3] \quad (3)$$

dimana :

a = puncak asam asetat di HNO₃ = *t*₁ cm
b = puncak asam asetat di metil ester nitrat = *t*₂ cm
*N*₁ = puncak nitrat di HNO₃, cm
*N*₂ = puncak nitrat di metil ester nitrat, cm
[HNO₃] = konsentrasi HNO₃ = 15 M
[MEN] = konsentrasi Metil Ester Nitrat

Yield reaksi diperoleh dengan mengasumsikan banyaknya larutan campuran adalah 1 liter. Dari 1 liter campuran tersebut dapat ditentukan berat dari campuran tersebut dengan cara:

$$G = V \times \rho \quad (4)$$

dimana: *G* = berat campuran
V = volume campuran
ρ = densitas campuran.

Densitas yang digunakan dalam perhitungan ini adalah densitas metil ester.

Untuk berat metil ester nitrat dapat ditentukan dari konsentrasi yang telah diperoleh dari hasil perhitungan. Konsentrasi yang didapatkan dapat diubah kedalam bentuk berat (gram) karena berat molekul metil ester nitrat diketahui.

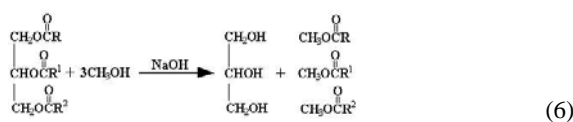
Yield reaksi dihitung dengan cara membandingkan berat metil ester nitrat dengan berat larutan campuran.

$$Yield = \frac{x}{y} \times 100\% \quad (5)$$

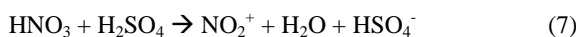
di mana: *x* = berat metil ester nitrat
y = berat larutan campuran

Hasil dan Pembahasan

Metode pembuatan metil ester menggunakan reaksi transesterifikasi sederhana. Dalam pembuatan metil ester ini digunakan minyak kelapa (minyak goreng "Barco") sebanyak 1 liter. Metil ester yang dihasilkan berwarna kuning muda hampir mendekati putih dan lebih jernih dibandingkan sebelumnya. Metil ester yang dihasilkan dari reaksi ini sebanyak 900 ml. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Sintesis organik nitrat ini dilakukan dengan mereaksikan metil ester yang telah dibuat dari minyak kelapa dengan HNO₃ pekat dan H₂SO₄ pekat. Metil ester nitrat yang terbentuk sebanyak 850 ml dan berwarna kuning seperti warna minyak kelapa awal. Warna yang ditimbulkan lebih gelap dibandingkan warna metil esternya disebabkan karena penambahan senyawa nitrat. Reaksi yang terjadi pada reaksi nitrasi adalah sebagai berikut:



dimana *R* adalah rantai karbon dari minyak kelapa.

Pengukuran densitas dilakukan pada solar, metil ester, campuran 80% solar dan 20% metil ester, campuran solar dan organik nitrat untuk variasi komposisi nitrat 0,5%, 1% dan 1,5%. Untuk masing-masing sampel

dilakukan 3 kali pengukuran. Sedangkan pengukuran temperatur distilat menggunakan kolom distilasi sederhana yang dirancang sendiri. Sampel dimasukkan sebanyak 20 ml ke dalam tabung reaksi (Gambar 1) dan dipanaskan sampai suhu 500 °C. Pengukuran suhu distilat dilakukan pada saat sampel menguap 10%, 50% dan 90%. Untuk setiap sampel dilakukan pengukuran sebanyak 3 kali. Hasil pengukuran densitas dapat dilihat pada Tabel 1 dan hasil pengukuran temperatur distilat dapat dilihat pada Tabel 2 – 4.

Tabel 1. Hasil pengukuran densitas

Densitas (kg/l)	I	II	III	rerata
Solar	0.83	0.82	0.83	0.83
Metil Ester (ME)	0.86	0.86	0.86	0.86
Solar (80%) + ME (20%)	0.84	0.84	0.84	0.84
Solar (99,5%) + MEN (0,5%)	0.83	0.83	0.83	0.83
Solar (99%) + MEN (1%)	0.83	0.83	0.83	0.83
Solar (98,5%) + MEN (1.5%)	0.83	0.83	0.83	0.83

Tabel 2. Temperatur distilat 10% volume

T ₁₀ Distilasi (°C)	I	II	III	rerata
Solar	184.00	190.00	193.00	189.00
Metil Ester (ME)	247.00	246.00	245.00	246.00
Solar (80%) + ME (20%)	204.00	212.00	209.00	208.33
Solar (99,5%) + MEN (0,5%)	198.00	196.00	198.00	197.33
Solar (99%) + MEN (1%)	199.00	197.00	192.00	196.00
Solar (98,5%) + MEN (1.5%)	201.00	200.00	199.00	200.00

Tabel 3. Temperatur distilat 50% volume

T ₅₀ Distilasi (°C)	I	II	III	rerata
Solar	230.00	235.00	233.00	232.67
Metil Ester (ME)	310.00	319.00	318.00	315.67
Solar (80%) + ME (20%)	258.00	263.00	265.00	262.00
Solar (99,5%) + MEN (0,5%)	238.00	243.00	239.00	240.00
Solar (99%) + MEN (1%)	245.00	241.00	242.00	242.67
Solar (98,5%) + MEN (1.5%)	245.00	247.00	245.00	245.67

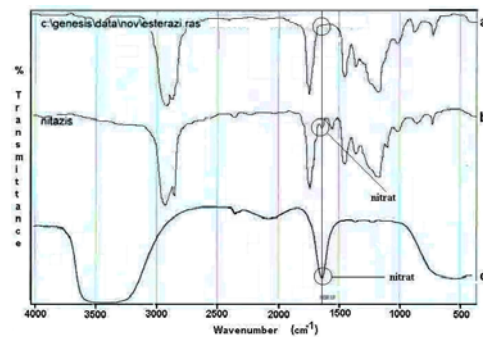
Tabel 4. Temperatur distilat 90% volume

T ₉₀ Distilasi (°C)	I	II	III	rerata
Solar	280.00	290.00	291.00	287.00
Metil Ester (ME)	355.00	358.00	353.00	355.33
Solar (80%) + ME (20%)	325.00	333.00	329.00	329.00
Solar (99,5%)+MEN(0,5%)	284.00	280.00	286.00	283.33
Solar (99%) + MEN (1%)	295.00	294.00	298.00	295.67
Solar (98,5%)+MEN(1.5%)	299.00	300.00	298.00	299.00

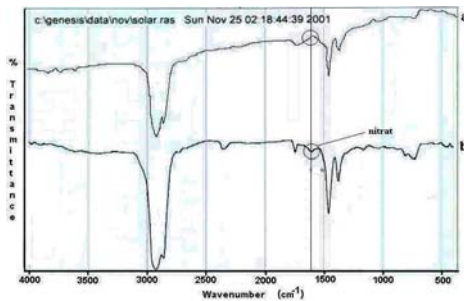
Dapat dilihat dari Tabel 1 bahwa densitas yang dimiliki oleh metil ester lebih tinggi dibandingkan densitas solar, hal ini menunjukkan bahwa metil ester memiliki rantai karbon yang lebih panjang dibandingkan solar. Dari hasil pengukuran densitas terhadap masing-masing sampel dengan variasi penambahan jumlah ester nitrat terlihat bahwa penambahan jumlah ester nitrat pada solar akan mempengaruhi densitas dari solar tersebut.

Dari Tabel 2–4 terlihat bahwa suhu distilat metil ester lebih tinggi dibandingkan dengan suhu distilat solar, hal ini akan mempengaruhi perhitungan CI. Data suhu distilat tersebut mengindikasikan bahwa metil ester memiliki CI yang lebih tinggi dibandingkan dengan solar karena harga CI sebanding dengan suhu distilat.

Karakterisasi IR dilakukan untuk mengetahui secara kualitatif keberadaan gugus nitrat dalam metil ester nitrat yang telah dihasilkan. Keberadaan senyawa ester akan terlihat pada daerah serapan 1735-1750 cm⁻¹. Nitrat akan terserap pada daerah 1500-1650 cm⁻¹. [6,7] Pada Gambar 2 dapat dilihat perbandingan antara asam nitrat (1%), metil ester dan metil ester nitrat. Dari gambar tersebut terlihat bahwa gugus nitrat dari asam nitrat terlihat pada daerah serapan 1635 cm⁻¹. Peak baru muncul di daerah serapan sekitar 1635 cm⁻¹ pada spektra metil ester nitrat yang merupakan daerah serapan nitrat, karena pada daerah serapan tersebut adalah daerah serapan gugus nitrat. Setelah dilakukan penambahan metil ester nitrat pada solar ternyata terdapat perbedaan pada peak yang dihasilkan, pada solar yang telah ditambahkan dengan metil ester nitrat terdapat peak pada daerah serapan 1612 cm⁻¹ sedangkan pada solar peak tersebut tidak tampak. Hal ini menunjukkan adanya nitrat pada campuran tersebut. Perbandingan antara solar murni dan solar yang sudah ditambahkan metil ester nitrat dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 2. Spektra IR untuk (a) metil ester, (b) MEN dan (c) HNO₃



Gambar 3. Spektra IR untuk (a) solar dan (b) campuran solar + MEN

Data-data yang diperoleh dari hasil percobaan pada Tabel 1; 2; 3 dan 4, kemudian dimasukkan ke persamaan 1 dan 2 untuk mengetahui CI dari setiap campuran. Dari Tabel 5 dapat dilihat bahwa penambahan metil ester nitrat mempengaruhi densitas dan temperatur distilat dari campuran. Semakin besar densitas dan semakin tinggi temperatur distilat maka semakin besar nilai CI yang diperoleh. Sementara itu, pada Tabel 6 dapat dilihat hasil perhitungan CN (menurut *Marsden Point*) dengan perhitungan $CN = CI - 2$. [6]

Tabel 5. Hasil perhitungan *Cetane Index*

<i>Cetane Index</i>	ASTM D-976	ASTM D-4737
Solar	46.68	46.77
Metil Ester (ME)	51.79	51.66
Solar (80%) + ME (20%)	50.84	50.79
Solar (99,5%) + MEN (0,5%)	48.86	48.72
Solar (99%) + MEN (1%)	49.49	49.48
Solar (98,5%) + MEN (1,5%)	50.21	50.36

Tabel 6. Hasil perhitungan *Cetane Number*

<i>Cetane Number</i>	ASTM D-976	ASTM D-4737
Solar	44.68	44.77
Metil Ester (ME)	49.79	49.66
Solar (80%) + ME (20%)	48.84	48.79
Solar (99,5%) + MEN (0,5%)	46.86	46.72
Solar (99%) + MEN (1%)	47.49	47.48
Solar (98,5%) + MEN (1,5%)	48.21	48.36

Perhitungan *yield* dapat dilakukan dengan membandingkan hasil spektra IR dari HNO_3 1% dan metil ester nitrat. Dalam perhitungan ini digunakan spektra IR untuk asam asetat pada daerah 3394 cm^{-1} .

Konsentrasi metil ester nitrat ditentukan dengan Persamaan 3:

$$[MEN] = \frac{1}{1} \times \frac{2}{10,7} \times 15M = 2,80M$$

$$\text{mol MEN} = 2,8\text{ M} \times 1\text{ L} = 2,8\text{ mol}$$

$$\text{massa MEN} = 2,8\text{ mol} \times 230\text{ gram/mol} = 644,86\text{ gram}$$

Yield reaksi diperoleh dengan mengasumsikan banyaknya larutan campuran adalah 1 liter. Dari 1 liter campuran tersebut dapat ditentukan berat dari campuran tersebut dengan Persamaan 4.

$$G = 0,8617 \times 1000 = 861,7\text{ gram}$$

Yield reaksi dihitung dengan cara membandingkan berat metil ester nitrat dengan berat larutan campuran menggunakan Persamaan 5, maka

$$\text{yield} = 77,84\%$$

Dari perhitungan didapatkan *yield* metil ester nitrat sebesar 77,84 %. Ini berarti gugus nitrat yang bereaksi dengan metil ester sebanyak 74,84 %. Hasil ini menandakan bahwa reaksi cukup efektif karena *yield* yang dihasilkan lebih dari 50 %.

Kesimpulan

1. Perhitungan *Cetane Index* (CI) dapat dilakukan dengan ASTM D-976 dan ASTM D-4737 menghasilkan CI yang tidak jauh berbeda.
2. Solar Indonesia yang digunakan pada penelitian ini memiliki nilai CN = 44,68 dengan perhitungan menggunakan ASTM D-976 dan CN = 44,77 dengan perhitungan menggunakan metode ASTM D-4737, ini berarti minyak solar Indonesia masih berada di bawah kategori I standar Internasional.
3. Penambahan metil ester nitrat pada minyak solar berpengaruh pada variabel-variabel yang mempengaruhi CI yaitu densitas dan temperatur distilasi.
4. Metil ester nitrat dapat disintesis dari minyak kelapa dengan metode nitrasasi menggunakan HNO_3 dan H_2SO_4 .
5. Penambahan metil ester nitrat 1 % ke dalam minyak solar meningkatkan CN dari 44,68 menjadi 47,49.
6. *Yield* reaksi yang dihasilkan sebesar 74,84 %.

Daftar Acuan

- [1] I.E. Xue, Appl. Catalyst: B. Environmental 2 (1993) 183.
- [2] Japan Cooperation Center Petroleum, Standart of Diesel Oil, Japan, 2001.

- [3] Anon., Diesel Fuel Additives, <http://www.chevron.com>, 2002.
- [4] M. Nasikin, R. Adnan, Prosiding Seminar Nasional SNTPK, 2002, p.7.
- [5] M. Nasikin, E.K. Rani, Seminar Jurusan Gas dan Petrokimia FT, Universitas Indonesia, Depok, 2002.
- [6] R.A. Day, Jr., A.L. Underwood, Analisis Kimia Kuantitatif, (R. Soendoro, terjemahan) 5th. Ed., Erlangga, Jakarta, 1999.
- [7] S. Ulf, R. Sercheli, R.M. Vargas, Transesterifikasi of Vegetable Oil: A Review, <http://www.sbg.org.bir>, 1997.