

Biogasoline Production from Methyl Ester with Sulfuric Acid Catalyst

Budiaman, IGS., Subawa, IK., Zulkarnain, F., dan Aida, SN. Program Studi Teknik Kimia, UPN "Veteran" Yogyakarta Jl. SWK. 104 Lingkar Utara (Ring Road), Condongcatur, Yogyakarta 55283 email: igusti sb@upnyk.ac.id, igusti sb@yahoo.com

ABSTRACT

According to the achievement of automotive technology recently, the consumption of fuel oil such as gasoline, kerosene and diesel oil, significantly increase. This phenomenon motivates a study for investigating alternative fuels instead of petroleum oil-based energy. One of these alternative fuels is biogasoline as results of cracking methyl ester as renewable energy sources.

In this study biogasoline produced by cracking of methyl ester. The cracking was performed using sulfuric acid catalyst (H_2SO_4). Reactant on various ratio (by volume) with the catalyst of 150:1, 125:1, 100:1, 75:1, 50:1, and without catalyst, injected into plug flow reactor (PFR) by spraying it. Initial condition of the feed was the liquid phase at the pressure of 1 atm and the temperature of 30 °C. The reactant was conducted using high-pressure pump, therefor passed into a nozzle inside of the reactor, so that the mist conditions was achieved. The reactant in the mist form flowed into the reactor with operating temperature in the reactor varied between 300 °C to 700 °C at atmospheric pressure, causing the cracking process. The products was passed through water coolant then stored in liquid phase. Furthermore, the analysis carried out included ASTM distillation, density, and gas chromatography (GC).

Based on data of experimental results it can be concluded that biogasoline can be produced from methyl ester with relatively good condition at the reaction temperature of 400 °C and methyl ester-catalyst ratio of 150:1. The biogasoline product has density 0.855 g/ml and the yield ranges from 10% to 15%. The further effort is to increase the yield of biogasoline product.

Key words: renewable energy sources, methyl ester, cracking, biogasoline.

Pendahuluan

Konsumsi bahan bakar minyak (BBM) pada saat ini mengalami peningkatan yang signifikan sesuai pencapaian kemajuan teknologi otomotif, seperti halnya produk gasoline (gasoline), minyak tanah (kerosene) dan minyak solar (diesel oil). Hal tersebut mendorong upaya pencarian bahan bakar alternatif sebagai pengganti suplai energi berbasis minyak bumi. Bahan bakar alternatif tersebut salah satunya adalah biogasoline hasil perengkahan metil ester sebagai sumber energi terbarukan.

Minyak nabati saat ini banyak diperkenalkan sebagai bahan bakar alternatif seperti biodisel dalam menyiasati berkurangnya cadangan bahan bakar fosil (minyak bumi). Disamping upaya pengembangan biodisel yang selama ini telah banyak dilakukan, pengembangan biogasoline sebagai alternatif bahan bakar motor gasoline perlu mendapatkan perhatian untuk meningkatkan ketahanan energi nasional. Jika dikaitkan dengan nilai tambah ekonomi secara nasional, pengembangan industri biogasoline diharapkan dapat sebagai unit usaha pencipta lapangan usaha baru. Beberapa minyak nabati yang dapat digunakan sebagai bahan dasar bahan bakar alternatif antara lain minyak jarak, minyak bunga matahari, minyak kelapa sawit dan lain-lain.

Pada masa-masa mendatang diharapkan biogasoline merupakan salah satu alternatif untuk mengatasi masalah energi nasional.

Sehingga pengembangan yang berkaitan dengan energi alternatif sangat mendukung terhadap kebijakan energi yang sedang di lakukan oleh pemerintah.

Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kemungkinan pembuatan bahan bakar setara gasoline (*biogasoline*) dengan bahan baku berbasis minyak nabati yaitu metil ester. Variabel yang dipelajari meliputi temperatur perengkahan dan pemakaian katalisator asam sulfat untuk mempercepat reaksi.

Tinjauan Pustaka

Minyak nabati seperti minyak jarak. minyak kelapa sawit, dan lain-lain merupakan bahan baku pembuatan metil ester atau biasa disebut sebagai metil ester. Metil ester adalah senyawa alkil ester yang diproduksi melalui proses alkoholis (transesterifikasi) antara trigliserida dengan alkohol (metanol atau etanol) dan katalis basa atau asam menghasilkan alkil ester dan gliserol. Proses transesterifikasi bertujuan untuk mengubah asam-asam lemak dari trigliserida dalam bentuk ester dengan bantuan alkohol. Proses transesterifikasi dapat dilakukan dengan menggunakan atau tanpa katalis. Biasanya dalam pembuatan metil ester digunakan katalis homogen, dimana katalis tersebut larut dalam alkohol dan larutan ini kemudian ditambahkan kedalam minyak atau lemak, biasanya tanpa pelarut tambahan. Katalis yang biasa digunakan dapat berupa katalis asam (HCl, H₂SO₄) atau katalis basa (NaOCH₃, KOH, NaOH). Proses transesterifikasi dengan katalis basa memberikan keuntungan tambahan yaitu proses dapat dioperasikan pada kondisi temperatur dan tekanan rendah (Suhartono, 2001).

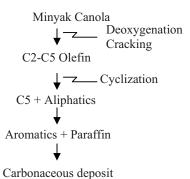
Gasoline adalah suatu campuran yang kompleks yang mempunyai antara 6 sampai 11 atom karbon. Rentang titik didih senyawa gasoline antara 40°C sampai 220°C. Sifat pembakaran yang dinyatakan dalam angka oktan, sifat volatilitas seperti kurva distilasi dan *Read Vapor Pressure* (RVP), dan sifat stabilitas (Nelson, 1958).

Metil ester dari minyak nabati mempunyai rantai karbon antara 12 sampai 20 serta mengandung oksigen. Adanya oksigen pada metil ester membedakannya dengan petroleum diesel (solar) yang komponen utamanya hanya terdiri dari hidrokarbon. Proses perengkahan pada metil ester diharapkan mampu memecahkan rantai hidrokarbon menjadi hidrokarbon rantai pendek setara gasoline yang kemudian disebut sebagai biogasoline. Proses perengkahan dapat dilakukan melalui perengkahan termal, perengkahan katalitik, dan perengkahan dengan hidrogen.

Karena rendahnya konversi dan bilangan oktan yang dihasilkan, secara berangsur-angsur thermal cracking telah digantikan dengan catalytic cracking (Daniel decroocq, 1984).

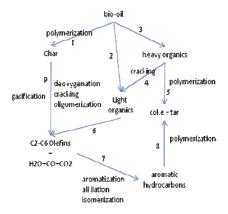
Manurut Gruse dan Stevens, 1942, yang mengacu pada Thorpe dan Young yang melakukan perengkahan pada sebuah parafin berantai panjang. Pada temperatur antara 600–800 °C jumlah parafin akan lebih kecil dibandingkan olefin, tetapi pada temperatur yang lebih rendah jumlah keduanya relatif sama.

Prasad dan bakhshi (1985) mengusulkan mekanisme reaksi yang sederhana berdasarkan penelitian mereka mengkonversi minyak canola. Skema yang paling memungkinkan disimpulkan pada Gambar 1. Pada proses perengkahan metil ester minyak nabati menjadi *biogasoline*, katalis yang biasa digunakan HZSM-5, ãalumina, dan katalis yang bersifat asam (H₂SO₄, HNO₃ dan lain-lain).



Gambar 1. Skema reaksi perengkahan minyak canola (Prasad dan Bakhshi, 1985).

Adjaye dan Bakhshi pada tahun 1995, mengusulkan model yang lebih baik dalam konversi minyak nabati. Sekarang, mereka mempertimbangkan efek perengkahan *thermal* dan efek perengkahan *thermocatalytic*, di tampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Skema reaksi untuk konversi minyak nabati (Adjaye dan Bakhshi, 1995)

Bilangan oktan didefinisikan sebagai persen volume isooktan yang dicampur dengan normal heptan agar memenuhi intensitas ketukan pada saat bahan bakar mengalami pengujian (Nelson, 1942). Gasoline dengan bilangan oktana 0 setara dengan heptana murni. Bilangan oktana 75 diberikan kepada gasoline yang setara dengan campuran 75% isooktana dan 25% heptana (Fessenden,1986)

Pada penelitian sebelumnya, sintesis biogasoline menggunakan bahan baku trigliserida dapat menurunkan berat molekul dari 848.9 menjadi 697. Tetapi berat molekul ini masih terlalu besar bila dibandingkan dengan berat molekul gasoline (BM = \pm 114).

Landasan Teori

Proses perengkahan senyawa hidrokarbon berat dapat dipicu oleh adanya pemanasan pada temperatur tinggi, katalis, dan hidrogen menjadi fraksi-fraksi yang lebih kecil, termasuk terbentuknya radikalradikal bebas. Radikal-radikal ini dapat bereaksi lebih lanjut menjadi menjadi molekul-molekul senyawa hidrokarbon ringan sampai yang lebih berat.

Pada penelitian ini senyawa hidrokarbon yang diinginkan mempunyai atom C antara 6 sampai 11 dan terutama terbentuk senyawa hidrokarbon setara isooktana (2,2,4-trimetilpentana) dengan rumus bangun molekul seperti gambar 3.

Gambar 3. Rumus molekul isooktana

Asumsi reaksi perengkahan merupakan reaksi elementer order satu terhadap umpan (A) dan merupakan reaksi searah membentuk berbagai komponen (B, C, D, dan lain-lain) dengan mekanisme reaksi sebagai berikut:

A → Produk (B, C, D, dan lain-lain)

Persamaan kecepatan reaksi:

$$-r_{4}=kC_{4}$$

dengan k adalah konstanta kecepatan reaksi, untuk reaksi fasa gas dapat didekati dengan persamaan arhenius:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

dengan k_0 = faktor tumbukan, E = tenaga aktivasi, R = konstanta gas, T = temperatur reaksi.

Usaha-usaha yang dapat dilakukan untuk mengoptimalkan reaksi yang terjadi adalah memperbesar faktor tumbukan, menurunkan tenaga aktivasi, dan memperbesar temperatur operasi,

Hipotesis

Biogasoline dapat dibuat dari perengkahan metil ester dengan bantuan katalis asam sulfat.

Batasan Masalah

Analisis hasil reaksi yang diperoleh meliputi distilasi ASTM, gas chromatography (GC), dan densitas.

Pelaksanaan Penelitian

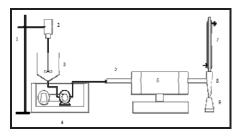
Percobaan ini dilakukan dengan mencampurkan bahan baku yaitu *metil ester* dan katalis asam sulfat ke dalam suatu tangki (*Feed stock*) dan diaduk dengan menggunakan motor pengaduk sehingga campurannya homogen. Campuran tersebut kemudian dimasukkan ke dalam pompa dan masuk ke dalam reaktor dalam bentuk

kabut. Hasil keluaran reaktor kemudian ditampung dan dianalisis. Variabel yang dilakukan pada percobaan ini adalah perbandingan *metil ester* dengan katalis dan temperatur.

Bahan

- a. Metil ester
- o. Asam sulfat pekat

Alat



Gambar 4. Rangkaian Alat

Keterangan gambar:

- 1. Statif
- 6. Furnace
- 2. Motor pengaduk
- 7. Pendingin balik
- 3. Tangki bahan baku
- 8. Siklon separator
- 4. Pompa bertekanan
- 9. Penampung hasil
- 5. Reaktor

Cara Kerja

Umpan berupa metil ester sebanyak 400 cc dimasukkan kedalam penampung (3), tangki kemudian ditambahkan katalis asam sulfat sampai diperoleh rasio tertentu, selanjutnya dilakukan pengadukan sehingga diperoleh campuran homogen. Sementara itu pemanas furnace diaktifkan dan diatur temperaturnya sampai diperoleh temperatur reaksi yang diinginkan. Setelah semua persiapan sesuai direncanakan, reaktan dialirkan yang kedalam reaktor alir pipa menggunakan pompa tekanan tinggi (4) dan dilewatkan pada nozzle yang ditempatkan pada pemasukan reaktor sehingga fasa reaktan berubah berupa kabut. Hasil reaksi didinginkan dan ditampung dalam fasa cair. Percobaan tersebut dilakukan secara berulang pada temperatur tetap 400°C dengan berbagai rasio metil ester-katalis: 150:1, 125:1, 100:1, 75:1, dan 50:1, dan tanpa katalis. Berdasarkan hasil rasio metil ester-katalis terbaik, dilakukan percobaan pada berbagai temperatur reaksi: 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, dan 700°C. Analisis hasil dilakukan dengan distilasi ASTM D-86, selanjutnya hasil distilasi dengan rentang titik didih bensin dipisahkan untuk dianalisis lebih lanjut meliputi densitas (untuk semua percobaan), dan analisis gas chromatography (GC) untuk kumulatif hasil distilasi pada rentang titik didih bensin.

Hasil dan Pembahasan

Variabel rasio metil ester-katalis pada temperatur tetap 400 °C.

Hasil pengujian untuk variabel rasio metil ester-katalis pada temperatur reaksi tetap 400 °C disajikan dalam Tabel 1 dan Gambar 5.

Tabel 1. Hubungan temperatur distilasi terhadap persen recovery distilasi ASTM pada berbagai rasio metilester-katalis.

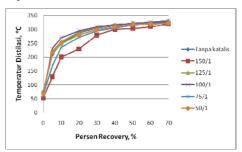
Volume metilester = 400 ml. Temperatur = $400 \, ^{\circ}\text{C}$

Temperatur = 400 °C.								
Dan	Temperatur distilasi (°C) pada berbagai rasio metil ester-katalis							
Rec.	TK	150/ 1	125/	100/	75/ 1	50/		
0	75	53	66	61	64	69		
5	210	128	220	230	16 7	21 5		
10	251	200	255	270	23 5	24 9		
20	288	230	290	295	27 2	28 1		
30	305	280	307	309	29 5	29 9		
40	315	300	317	317	30 5	30 9		
50	322	303	321	322	31 6	31 8		
60	325	310	326	326	32 2	31 9		
70	326	320	332	331	32 3	32 3		

TK= Tanpa katalis

Dari Tabel 1 dan Gambar 5 tampak jelas bahwa semakin besar rasio metil ester-katalis diperoleh persen recovery yang semakin kecil untuk rentang titik didih sekitar *gasoline*. Hasil percobaan terbaik terlihat pada rasio metil ester-katalis 150:1 dengan persen *recovery* sekitar 10%. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh beberapa hal antara lain oleh konsentrasi asam yang

semakin besar dapat terbentuk senyawa polimer dengan rantai lebih panjang juga dapat terbentuk kokas dan tar.



Gambar 5. Hubungan temperatur distilasi terhadap persen recovery distilasi ASTM pada berbagai rasio metilester-katalis.

Diketahu bahwa gasoline memiliki rentang titik didih antara 40°C sampai 220°C, dari Tabel 1 dan Gambar 6 terlihat bahwa pada rasio metil ester-katalis 150:1 pada temperatur distilasi 220°C, persen recovery distilat yang terambil antara 10% sampai 20% jumlah tersebut lebih banyak dibandingkan dengan rasio metil esterkatalis lainnya yang hanya berkisar antara 5% sampai 10%. Demikian pula dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa densitas distilat pada temperatur distilasi sampai 300 °C diperoleh densitas terendah terjadi pada rasio metil ester-katalis 150:1 sebesar 0.855 g/ml. Dilihat dari keseluruhan densitas hasil semuanya mengalami penurunan densitas, hal ini menunjukkan terjadinya perengkahan metil ester menjadi senyawa yang lebih ringan dibanding densitas metil ester sebesar 0,89 g/ml.

Variabel temperatur reaksi pada rasio tetap

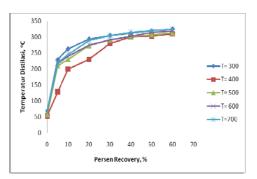
Pada percobaan ini digunakan rasio metil ester-katalis optimal 150:1 selanjutnya temperatur reaksi divariasikan dari 300 °C sampai 700 °C seperti disajikan dalam Tabel 2 dan Gambar 6.

Tabel 2. Hubungan temperatur terhadap persen recovery distilasi ASTM pada berbagai suhu reaksi.

Volume metilester= 400 ml.

Rasio metilester-katalis = 150:1

Rec.	Suhu distilasi pada berbagai temperatur proses						
%	300	400	500	600	700		
0	69	53	57	67	69		
5	230	128	210	217	219		
10	263	200	230	240	246		
20	294	230	273	275	289		
30	305	280	291	291	305		
40	312	300	301	302	315		
50	320	303	307	315	320		
60	325	310	313	319	325		



Gambar 6. Hubungan temperatur terhadap persen recovery distilasi ASTM pada berbagai suhu reaksi.

Hasil pengujian densitas hasil biogasoline didasarkan pada hasil distilat pada suhu distilasi sampai 300 oC disajikan dalam Tabel 3.

Berdasarkan teori, semakin tinggi temperatur reaksi, perengkahan berlangsung semakin cepat. Tetapi, dari Tabel 2 dan Gambar 6 terlihat bahwa semakin tinggi temperatur reaksi hasil yang diperoleh tidak mengarah pada pembentukan *biogasoline*, hal ini diduga dikarenakan semakin tinggi temperatur reaksi, perengkahan yang terjadi akan semakin tidak terkontrol, sehingga rantai molekul yang dihasilkan bukan setara dengan gasoline melainkan menjadi tar dan kokas dan senyawa polimer. Hal tersebut juga tampak pada hasil dari reaksi perengkahan yang berwarna kehitaman.

Pada Uji *Gas chromatography,* puncak-puncak yang dihasilkan pada produk *biogasoline* mempunyai kemiripan dengan puncak-puncak pada gasoline komersial pada rentang waktu retensi antara 2-3

menit. Namun demikian puncak yang dihasilkan tidak begitu mirip dengan puncak-puncak pada kromatogram gasoline. Hal itu disebabkan karena masih banyaknya kandungan fraksi yang lebih berat didalam produk *biogasoline* dibandingkan fraksi gasoline. Berdasarkan hasil pengujian GC yield yang dihasilkan berkisar antara 10% sampai 15 %.

Tabel 3. Pengaruh variabel rasio metil ester-katalis dan temperatur proses terhadap densitas biogasoline hasil pada temperatur distilasi sampai 300 °C.

distriasi sampai 500°C.						
Rasio metilester- katalis	Suhu, °C	Densitas, g/ml				
150 : 1	300	0.858				
150 : 1	400	0.855				
150 : 1	500	0.857				
150:1	600	0.857				
150 : 1	700	0.860				
125 : 1	400	0,862				
100 :1	400	0,863				
75 : 1	400	0,860				
50:1	400	0,862				
tanpa katalis	400	0,857				

Kesimpulan dan Saran

Kesimpulan:

Berdasarkan hasil percobaan dan pembahasan perengkahan metil ester menjadi biogasoline masih perlu dikaji lebih lanjut, karena hasil yang diperoleh masih rendah dengan yield berkisar 10% sampai 15% dan densitas yang masih relatif tinggi sebesar 0,

Saran:

Untuk memperbaiki hasil penelitian perlu dilakukan beberapa usaha antara lain memperbaiki kemampuan tekanan pompa dan spesifikasi nozzle agar diperoleh pengkabutan yang lebih sempurna dan mencari katalis yang lebih sesuai.

Daftar Pustaka

- Decrooq, D., 1984, Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fraction, Editions technip., Paris
- Fessenden, R. J. dan Fessenden, J. S.,1986, KimiaOrganik, Edisi 3, Erlangga., Jakarta
- Gruse, W. A. and Donald, R. S., 1942, *The Chemical Technology of Petroleum*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- Nasikin, M. dan Dewayani, M. M., 2004,

 Pembuatan Biogasoline Dari Palm

 Oil Metil ester Melalui Reaksi

 Perengkahan Dengan Inisiator Metil

 Etil Ketone Peroksida Dan Katalis

 Asam Sulfat, Prosiding Seminar

 Nasional Peningkatan Daya Saing

 Nasional Melalui Pemanfaatan

 Sumber Daya Alam Untuk

 Pengembangan Produk Dan Energi

 Alternatif
- Nelson, W.L., 1958, Petroleum Refinery Engineering, McGraw-Hill Book Company Inc., New York
- Prasad, Y.S., Bakhshi, N.N., Mathews, J.F. and Eager, R.L. 1986, Catalitic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical Feedstocks. Canadian Journal of Chemical Engineering. 64:285-295.
- Satterfield, C.N, 1991, Heterogeneus

 Catalysis in Industrial Practice.2nd
 ed.Mexico: McGraw-Hill.Inc.
- Suhartono, Obelin S, Yudi W, Dindin W., 2001, Minyak Goreng Bekas Sebagai Bio-Diesel Melalui Proses Transesterifikasi, Prosiding Seminar Nasional Kejuangan Teknik Kimia Universitas Pembangunan Nasional., Yogyakarta
- Tilani, H. S, dan Yusuf., R., 2002, Preparasi Karakteristik Metil ester Dari Minyak Kelapa Sawit, Makara Teknologi Volume 6