

Oleh :
Ir. Djainuddin Semar

S A R I

Pemakaian aditif bahan bakar, selain sifatnya yang antiketuk, juga sebagai anti oksidan pada bahan bakar minyak telah lazim dipakai lebih dari 10 tahun yang lalu.

Beberapa jenis aditif ditambahkan pada kilang-kilang dan sebagian lagi ditambahkan pada tangki penyimpanan bahan bakar itu.

Perkembangan bahan bakar sesuai dengan permintaan mengakibatkan juga berkembangnya pemakaian aditif. Di sini akan dibahas peranan dari berbagai jenis aditif yang dipakai pada bahan bakar minyak.

ABSTRACT

The use of fuel additives, besides anti knock and anti oxidants, has been made more than ten years ago.

Some of additives are added in the refineries and some others can be added in fuel depots.

The growing of motor fuel demand makes additives development of dynamic field. Here's a review of what various additives will do.

I. PENDAHULUAN

Untuk menaikkan kualitas bahan bakar minyak dapat dicapai dengan proses pengolahan dan pemurnian atau dapat juga ditambah sejumlah bahan-bahan kimia tertentu ke dalam bahan bakar minyak tersebut. Bahan-bahan tambahan kimia itu disebut aditif.

Dalam keadaan yang sebenarnya, setiap minyak mineral mempunyai tanggapan yang berlain-lainan terhadap aditif tertentu, oleh sebab itu pula diadakan penelitian di dalam formulasi untuk mendapatkan rumus yang tepat.

Aditif yang ditambahkan ke dalam bensin (*mogas*) bertujuan untuk memperbaiki mutu bensin yang dihasilkan dari proses pengolahan bermutu (khususnya angka oktana) rendah (Tabel 1).

Mutu bensin secara umum ditentukan oleh

besar kecilnya angka oktana, mutu bakar (*ignition quality*), daya penguapan (*volatility*), kestabilan dalam penyimpanan dan korosivitasnya. Atau secara keseluruhan mutu bensin dibuat menurut spesifikasi bensin (bensin premium dan bensin super) (Lampiran 1).

Dengan demikian dapatlah dikatakan bahwa baik buruknya mutu bensin adalah tergantung dari komposisi kimianya.

Bahan-bahan kimia (aditif) yang ditambahkan ke dalam bahan bakar bensin adalah :

- . Antiketuk
- . Anti oksidan
- . Metal deaktivator
- . Pelindung korosi
- . Anti Icing
- . Deterjen Karburator
- . Zat warna

Aditif membantu penguapan

Dengan aditif-aditif tersebut di atas dapat diharapkan bensin yang diformulasikan memenuhi kebutuhan mesin.

II. ADITIF ANTIKETUK

Bensin yang dihasilkan pada proses pengolahan, mempunyai angka oktana yang berlainan tergantung dari metoda pengolahan dan jenis minyak mentahnya (*crude oil*). Angka oktana (ON) dari bensin dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1
Angka Oktan dari Gasolin Tanpa TEL^{*)}

| Gasoline | Riser (**) ON | Motor(**) ON |
|-----------------------|------------------|-----------------|
| Sulingan pertama | 58 | 58 |
| | 62 | 62 |
| | 70 | 68 |
| Perengkahan termal | 64 | 63 |
| | 70 | 65 |
| | 77 | 70 |
| Perengkahan Katalitik | 93 | 80 |
| | 87 | 78 |
| | 75 | 68 |
| Reformasi Termal | 98 | 87 |
| Reformasi Katalitik | 83 | 78 |
| Platformasi | 87 | 78 |
| | 93 | 83 |
| Polimer | 97 | 82 |
| | 95 | 83 |
| Alkilat | 94 | 93 |
| | 93 | 91 |

*) Sumber : Internal Combustion Engine and air pollution by Edward F Obert, 1979.

**) Harga ON tergantung dari jenis minyak mentahnya.

Oleh karena angka oktana dari bensin dasar (*base stock*) nya rendah, maka ke dalam bensin tersebut harus ditambahkan sejumlah aditif antiketuk yang dibutuhkan untuk menaikkan angka oktana sesuai dengan kebutuhan mesin.

Banyak senyawaan kimia yang ditambahkan ke dalam bensin dapat menimbulkan perubahan terhadap angka oktana. Suatu aditif dikatakan bekerja sebagai antiketuk bila aditif itu dapat menaikkan angka oktana dan sebaliknya.

Angka oktana adalah perbandingan prosentase volume dari iso oktana (2,2,4 trimetil pentana) dan n. heptana yang dalam kondisi pemeriksaan, memberikan kecende-

rungan ketukan yang sama dengan contoh yang sedang diperiksa. Angka oktana 80 artinya ialah test bensin yang memberikan kecenderungan ketukan yang sama dengan campuran heptana (dalam volume) 80 bagian iso oktana dan 20 bagian n.heptana dengan kondisi yang sama (menggunakan metoda test ASTM D 2699 (F₁) dan D 2700 (F₂) dengan mesin Cooperating Fuel Research (CFR).

Iso oktana dan n.heptana dikenal dengan nama bahan bakar referensi, dengan iso oktana diberi nilai angka oktana 100 dan n.heptana adalah 0. Skala angka oktana dapat diperbesar di atas 100 dan ini disebut Performance Number (PN) atau iso oktana + mililiter TEL/USG.

Hubungan antara aditif TEL yang ditambahkan ke dalam bensin dengan angka oktana adalah :

$$ON \text{ (di atas 100)} = 100 + M \cdot \frac{28,28T}{100}$$

$$M = \frac{1,0 + 0,736T + \sqrt{(1,0 + 1,472T - 0,0352161^2)}}{100}$$

$$T = \text{ml TEL/USG}$$

$$\text{atau Performance Number (PN),}$$

$$ON \text{ (di atas 100)} = 100 + \frac{PN - 100}{3}$$

Aditif antiketuk yang telah banyak diperdagangkan saat ini, dapat dilihat dalam Tabel 2.

Aditif antiketuk yang sering digunakan adalah tetra etil lead (TEL) dan tetra metil lead (TML). Kedua jenis aditif ini bukan senyawaan tunggal, tetapi dicampur dengan bahan-bahan kimia seperti anti oksidan, zat warna, etilena bromida, alpha monoklor naftalena dan bau.

Kegunaan bahan-bahan kimia ini adalah:

- (1) Untuk pengentalan, karena warna dan bau TEL/TML baik dalam fase gas maupun dalam fase cair sangat beracun.
- (2) Mencegah pengendapan Pb dengan mengubahnya menjadi timbal bromida (PbBr₂) (fungsi etilena Bromida, alpha

mono kloronaftalena).

- (3) Mencegah penguraian TEL/TML selama penyimpanan dan di dalam gasoline (fungsi anti oksidan).

Tabel 2
Aditif-Aditif Antiketuk

| No. | Nama | Rumus Molekul | Berat Molekul | Titik didih (°F) |
|-----|---------------------|--------------------------|---------------|------------------|
| 1. | Tetra Etil Lead | $(C_2H_5)_4Pb$ | 323 | 396 |
| 2. | Metil Tri-etil lead | $CH_3 (C_2H_5)_3Pb$ | 309 | 355 |
| 3. | Di metil etil lead | $(CH_3)_2 (C_2H_5)_2 Pb$ | 295 | 319 |
| 4. | Trimetil etil lead | $(CH_3)_3 (C_2H_5) Pb$ | 281 | 279 |
| 5. | Tetra metil lead | $(CH_3)_4Pb$ | 267 | 230 |
| 6. | Besi karbonil | $(CO)_4 Fe$ | 168 | |
| 7. | Etanol | $C_2H_5 OH$ | 46 | 172 |
| 8. | Metanol | $CH_3 OH$ | 32 | |
| 9. | MTBE | $CH_3OC_2H_5$ | 88 | 131 |
| 10. | Anilin | $C_6H_5 NH_2$ | 93 | 365 |

Aditif besi karbonil telah dicoba di Eropa tetapi pembakaran bensin (dengan besi karbonil sebagai antiketuk) menghasilkan besi oksida yang cenderung memperpendek umur busi dan menyebabkan terjadinya keausan dari dinding silinder dan ring.

Penelitian yang intensif diarahkan untuk mendapatkan senyawa organik yang dapat menaikkan angka okтана dan tidak mengandung logam (*ashless* antiketuk) misalnya anilin, tetapi biaya per-unit okтана bertambah melebihi dari pada TEL.

III. ADITIF ANTI OKSIDAN

Dengan diperkenalkannya proses perengkahan termal tahun 1910 oleh Dr. Willam M. Burton dan secara komersial pada tahun 1913-an oleh Standard Oil Co. Refinery di Whiting Indiana, serta dikembangkannya proses perengkahan katalitik pada tahun 1927, maka produksi bahan bakar gasolin meningkat baik dalam jumlah maupun mutunya.

Motor gasolin yang dihasilkan dari proses perengkahan mengandung senyawa olefin dan aromatik. Senyawa olefin mudah dioksidasi, oleh sebab itu untuk menstabilkannya, ke dalam bensin perlu ditambahkan bahan kimia yang dapat mencegah/menghalangi terjadinya reaksi oksidasi. Bahan kimia yang dapat mencegah terjadinya reaksi oksidasi dari hidrokarbon disebut anti oksidan.

Aditif anti oksidan pertama yang berhasil dikembangkan untuk mengatasi kerusakan (*deteriorate*) bensin akibat oksidasi olefin diperkenalkan tahun 1930. Anti oksidasi itu yaitu fenilena diamin dan hindered fenol. Efek kedua jenis aditif ini terhadap bensin mampu memperpanjang periode induksi (*Induction Period*).

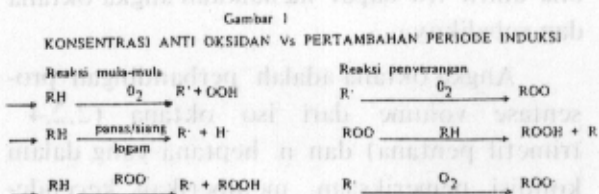
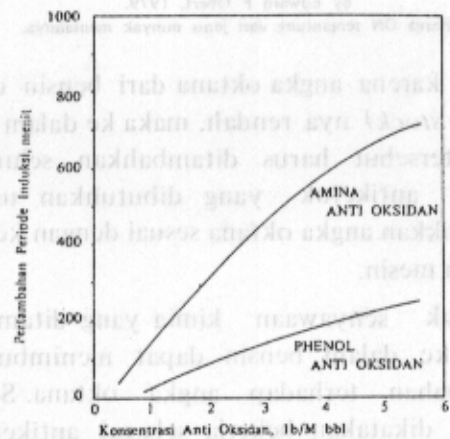
Periode induksi dari bahan bakar adalah waktu yang dengan pengaruh temperatur dan tekanan tertentu dari oksigen, bahan bakar masih stabil. Hubungan antara konsentrasi anti oksidan dengan pertambahan periode induksi dapat dilihat pada Gambar 1.

A. Mekanisme reaksi anti oksidan

Aditif anti oksidan berfungsi untuk mencegah terjadinya reaksi oksidasi. Pencegahan menurut mekanisme sebagai berikut :

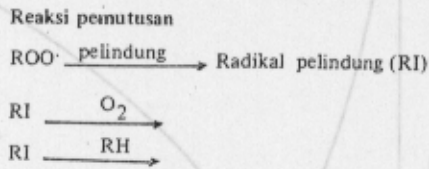
1 Mekanisme pengurangan peroksida

Pada oksidasi bensin, selalu terbentuk senyawa organik perioksida dan radikal bebas (R'). Senyawa organik perioksida ini kemudian akan menyerang hidrokarbon (RH) yang belum teroksidasi, sehingga oksidasi akan berlangsung terus-menerus.



2. Mekanisme pemutusan rantai

Reaksi oksidasi dari bensin adalah reaksi rantai. Sebagai mata rantainya adalah peroksida-peroksida ($\text{ROO}\cdot$). Aditif yang bekerja menurut mekanisme ini akan bereaksi dengan peroksida dan membentuk radikal pelindung yang inert. Dengan demikian reaksi rantai tidak dapat berlangsung lebih lanjut.



B. Jenis Aditif Oksidan

Aditif anti oksidan dibagi atas dua jenis yaitu:

1). Fenilena diamin

Contoh: N,N di-iso butil p-fenilena diamin

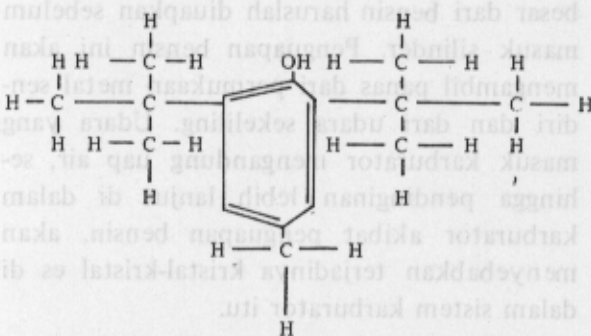
2). Hindered Fenol

Contoh :

2,6 di-tert-butil fenol

2,4,6 tri-tert-butil fenol

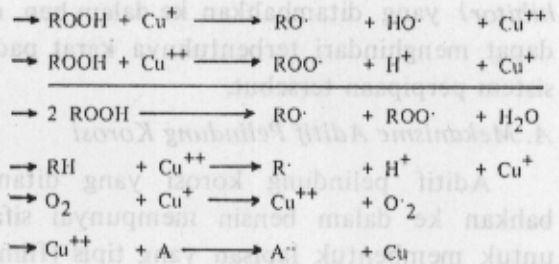
2,6 di-tert-butil 4-metil fenol, dengan rumus bangun sebagai berikut :



IV. ADITIF METAL DE-AKTIVATOR

Dalam bensin selalu terkandung logam-logam seperti tembaga (Cu), besi (Fe), Timbal (Pb) dan lain-lain. Logam tembaga merupakan katalis yang baik untuk terjadinya reaksi oksidasi dari bensin. Untuk menetralkan aktivitas Cu, maka ke dalam bensin ditambahkan aditif logam deaktivator dengan konsentrasi tertentu.

A. Mekanisme Reaksi



Akibat aktivitas ion Cu^+ dan ion Cu^{++} maka senyawa organik hidroperoksida (ROOH) terurai menjadi radikal peroksida dan disertai oksidasi ion Cu^+ menjadi ion Cu^{++} . Ion Cu^{++} menyerang hidrokarbon yang belum teroksidasi lebih lanjut untuk membentuk radikal bebas ($\text{R}\cdot$) yang dengan O_2 dapat membentuk peroksida, dan seterusnya.

Aditif metal de-aktivator yang bertindak sebagai anti oksidan (A) mampu mengatasi atau menetralkan aktivitas ion tembaga tersebut.

B. Jenis Aditif Logam deaktivator

Aditif logam deaktivator yang banyak dipakai adalah garam kompleks dari senyawa amina.

Contoh :

N,N' disalicilena 1,2-propilena diamin

N,N' disalicilena 1,2-etilena diamin

Disalicilena N metil dipropilena diamin.

Aditif garam kompleks amina yang ditambahkan ke dalam bensin dengan kadar 2 - 10 ppm.

V. ADITIF PELINDUNG KOROSI

Air yang biasanya tergabung dalam bahan bakar bensin menyebabkan pembentukan bintik-bintik karat (*rust*) dalam sirkuit bahan bakar dari pengilangan hingga karburator kendaraan bermotor.

Sangat penting untuk menghindari pembentukan bintik-bintik karat yang dapat memacetkan/menyumbat saringan dalam sistem distribusi bahan bakar mesin yang dapat mengganggu jalannya mesin.

Aditif pelindung korosi (*corrosion inhibitor*) yang ditambahkan ke dalam ben. n. dapat menghindari terbentuknya karat pada sistem perpipaan tersebut.

A. Mekanisme Aditif Pelindung Korosi

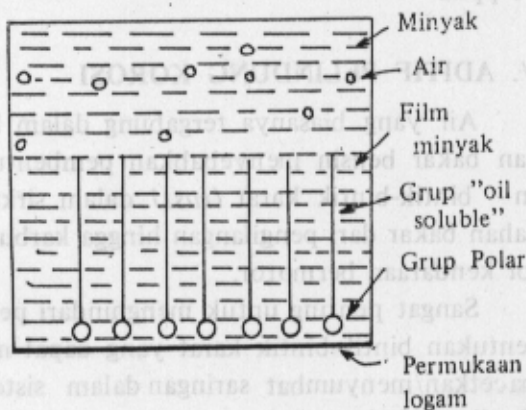
Aditif pelindung korosi yang ditambahkan ke dalam bensin mempunyai sifat untuk membentuk lapisan yang tipis (film), yang secara fisik diabsorb oleh permukaan logam. Hydrophobic film yang tipis ini menghindari bersentuhannya air dengan permukaan logam, sehingga proses terjadinya karat dapat dihindari.

Mekanisme pelindung korosi menurut teori Sandwich dapat dilihat pada Gambar 2.

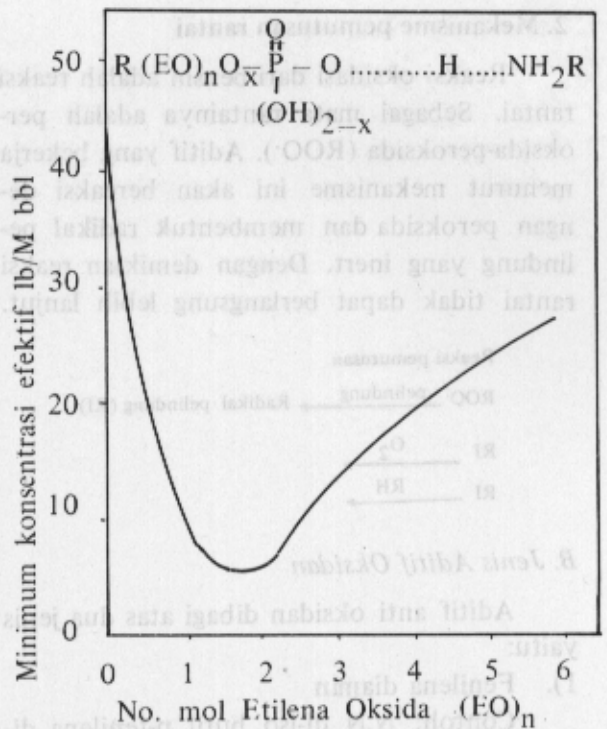
Sangat penting untuk mengetahui pengaruh konsentrasi minimum etilena oksida (EO_n) dari amina phosphate yang bertindak sebagai aditif pelindung korosi. Keefektifan mula-mula bertambah, lalu tiba-tiba sejumlah kecil (n) etilena oksida mendispersikan air dan mampu menempel pada permukaan logam yang panas. Hal ini menyebabkan berkurangnya efektivitas etilena oksida dan memperbesar daya larut air dari grup polar pada permukaan logam. Peristiwa keefektifan pelindung korosi ini dapat dilihat pada gambar 3.

B. Jenis Aditif Pelindung Korosi

Aditif yang sering dipakai adalah persenyawaan-persenyawaan amina phosphate, alkohol, asam lemak dan lain-lain.



Gambar 2. Sifat Polar Pelindung Korosi



Gambar 3 Keefektifan Pelindung Korosi

VI. ADITIF ANTI ICING

Karburator Icing adalah terjadinya kristal-kristal es di dalam sistem karburator mesin.

Sebagaimana diketahui bahwa untuk efisiensinya suatu mesin, maka sebagian besar dari bensin haruslah diuapkan sebelum masuk silinder. Penguapan bensin ini akan mengambil panas dari permukaan metal sendiri dan dari udara sekeliling. Udara yang masuk karburator mengandung uap air, sehingga pendinginan lebih lanjut di dalam karburator akibat penguapan bensin, akan menyebabkan terjadinya kristal-kristal es di dalam sistem karburator itu.

Dari studi yang dilakukan ternyata bahwa persyaratan minimal dari 50% volume (*evaporation*) bensin mempunyai pengaruh akan besar kecilnya kecenderungan terjadinya karburator icing. Umumnya persyaratan tersebut adalah minimal 88°C.

Karburator icing dapat dikurangi dengan menambahkan sejumlah aditif anti icing ke dalam bahan bakar yang bersangkutan.

aditif yang ditambahkan ke dalam bensin, harus diperhitungkan pengaruh masing-masing aditif terhadap minyak mineral murni (*base*) dan pengaruh antara aditif satu dengan aditif lain. Di dalam beberapa hal aditif dapat berlaku saling memperkuat, sehingga kombinasi dua macam aditif akan menghasilkan pengaruh yang lebih baik dari pada menggunakan aditif tersebut secara tersendiri.

Jadi aditif bukan hanya sebagai bahan korektif saja, tetapi aditif mempunyai peranan yang sangat positif dan dapat memberi kemungkinan untuk mencapai tingkat kualitas yang tidak akan dapat dicapai oleh minyak mineral murni saja. Dengan menggunakan aditif, bahan bakar minyak dapat memenuhi kebutuhan perkembangan yang kontinyu dari mesin-mesin modern.

DAFTAR PUSTAKA

1. Edward F. Obert, *Internal Combustion Engine and Air Pollution*, third Edition, 1979.
2. E. Jasjfi, Ir; Rachman Soebroto, Dr, F. Batti, Ir, *KOROSI dalam penggunaan BAHAN BAKAR MINYAK DAN MINYAK PELUMAS*, Bandung 25 sam-
3. pai 28 Maret 1974.
3. Perry Polls, "What Additives Do For Gasoline", *Hydrocarbon processing*, Februari 1973.
4. Weissmann, Dr, *Fuel For Internal Combustion Engine and Furnaces*, Lemigas, Tahun 1972.



DEPARTEMEN PERTAMBANGAN DAN ENERGI

PERUSAHAAN UMUM GAS NEGARA

KANTOR PUSAT

Jalan : M.I. Ridwan Rais No.2, Jakarta, Kotak Pos No. 119 Jakarta.

Telp. : 374809 (5 saluran), Telex : 45764 GASMI IA, Cable : GAS PUSAT

PERUM GAS NEGARA SIAP MELAYANI KEBUTUHAN BAHAN BAKAR GAS

(GAS BUMI & GAS BUATAN) UNTUK :

- INDUSTRI (Industri Kimia, Gelas, tekstil, Logam, dll)
- KOMERSIAL (Industri Pariwisata, Perhotelan, Rumah Makan, Perkantoran, dll)
- RUMAH TANGGA.

CABANG- CABANG : GAS BUMI :

- PGN MEDAN
- PGN JAKARTA
- PGN BOGOR
- PGN CIREBON

GAS BUATAN :

- PGN BANDUNG
- PGN SEMARANG
- PGN SURABAYA
- PGN UJUNG PANDANG