



UNIVERSITAS INDONESIA

**PEMODELAN KINETIKA OKSIDASI DAN PEMBAKARAN
BAHAN BAKAR BENSIN**

SKRIPSI

**YENDHA PUTRI WULANDARI
0405060717**

**FAKULTAS TEKNIK
TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2009**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PEMODELAN KINETIKA OKSIDASI DAN PEMBAKARAN
BAHAN BAKAR BENSIN**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**YENDHA PUTRI WULANDARI
0405060717**

**FAKULTAS TEKNIK
TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2009**

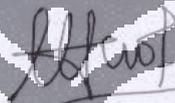
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Yendha Putri Wulandari

NPM : 0495060717

Tanda Tangan :



Tanggal : 7 Juli 2009

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Yendha Putri Wulandari

NPM : 0405060717

Program Studi : Teknik Kimia

Judul Skripsi : **Pemodelan Kinetika Oksidasi dan Pembakaran Bahan Bakar Bensin**

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. rer. nat. Ir. Yuswan Muharam, MT

Penguji : Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu P., DEA

Penguji : Ir. Dijan Supramono, MSc

Ditetapkan di : Departemen Teknik Kimia FTUI, Depok

Tanggal : 7 Juli 2009

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas berkat dan rahmat-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan sebaik-baiknya. Skripsi dengan judul “Pemodelan Kinetika Oksidasi dan Pembakaran Bahan Bakar Bensin” ini disusun sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Dalam penulisan skripsi ini, penulis berterima kasih atas bantuan dan dukungan yang telah diberikan oleh berbagai pihak. Secara khusus, penulis mengucapkan terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada :

1. Dr. rer. nat. Ir. Yuswan Muharam, MT atas bimbingan dan ilmu yang bermanfaat bagi penulis.
2. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
3. Ir. Yuliusman, M.Eng. selaku koordinator Skripsi.
4. Ir. Dianursanti, MT selaku Pembimbing Akademik penulis.
5. Ayah, ibu dan adik tercinta atas semua dukungan doa dan kasih sayang serta segala hal yang telah diberikan.
6. Theo sebagai rekan kerja yang sudah membantu dalam penyelesaian skripsi ini.
7. Rekan-rekan mahasiswa Teknik Kimia angkatan 2005 atas semua kerjasamanya.
8. Semua staf dan karyawan di Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia atas segala bantuannya.
9. Serta berbagai pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu untuk segala kontribusinya.

Harapan penulis skripsi ini dapat bermanfaat secara keilmuan bagi setiap orang yang membacanya. Kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan oleh penulis demi tercapainya hasil yang lebih baik.

Depok, 2009

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Yendha Putri Wulandari
NPM : 0405060717
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Skripsi

demikian demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Non-eksklusif (Non-exclusive Royalty-Free Right)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

“Pemodelan Kinetika Oksidasi dan Pembakaran Bahan Bakar Bensin”

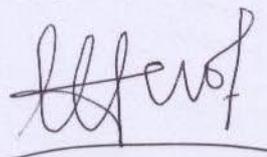
berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Non-eksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 7 Juli 2009

Yang menyatakan



(Yendha Putri Wulandari)

ABSTRAK

Nama : Yendha Putri Wulandari
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Pemodelan Kinetika Oksidasi dan Pembakaran Bahan Bakar Bensin

Pemodelan kinetika oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin dikembangkan untuk memperoleh bahan bakar yang rendah polutan, *heating value* tinggi dan aman untuk mesin. Mekanisme reaksi terdiri dari 1314 reaksi elementer dan 1006 spesies. Simulasi dilakukan pada rentang temperatur 700 K - 1000 K, tekanan 5, 12 dan 40 bar, dan rasio ekivalensi 0,8; 1,0 dan 1,5. Simulasi menghasilkan profil waktu tunda ignisi, profil konsentrasi dan profil temperatur. Hasil simulasi menunjukkan bahwa waktu tunda ignisi paling cepat tercapai pada tekanan 40 bar dan temperatur 1000 K, serta rasio ekivalensi 0,8. Profil temperatur menunjukkan energi paling besar dihasilkan pada kondisi tekanan 40 bar, temperatur 1000 K dan rasio ekivalensi 0,8. Kemudian, profil konsentrasi menunjukkan bahwa rasio ekivalensi 1,5 menghasilkan polutan CO dan CO₂ paling rendah tetapi juga menghasilkan polutan toluena. Penurunan konsentrasi toluena 10% menghasilkan waktu tunda ignisi lebih cepat, polutan lebih rendah dan energi lebih rendah. Penurunan konsentrasi isooktana 10% menghasilkan waktu tunda ignisi lebih lambat dan energi lebih tinggi.

Kata kunci : bensin, oksidasi, pembakaran, model kinetika

ABSTRACT

Name : Yendha Putri Wulandari
Major of Study : Chemical Engineering
Title : Kinetic Modelling of Oxidation and Combustion of Commercial Gasoline

Kinetic modelling of oxidation and combustion of gasoline has developed to get fuel which are low pollutant, high heating value and safe for engine. The reaction mechanism features 1314 elementary reactions and 1006 species. Simulation is conducted at range temperature 700 K – 1000 K, pressures 5, 12 and 40 bar, and equivalence ratio 0,8; 1,0 and 1,5. The simulation produces ignition delay time profiles, fuel concentration profiles and temperature profiles. Result of simulation indicates that the fastest ignition delay time is reached at 40 bar and 1000 K, and at equivalence ratio 0,8. Temperature profiles indicate that the highest energy is produced at 40 bar, 1000 K and equivalence ratio 0,8. Then, fuel concentration profiles indicate that rich fuel mixture produces the lowest of CO and CO₂ but it also produces toluene pollutant. Decreasing of 10% toluene produces faster ignition delay time, lower pollutants and lower energy. Decreasing of 10% isooctane produces slower ignition delay time and higher energy.

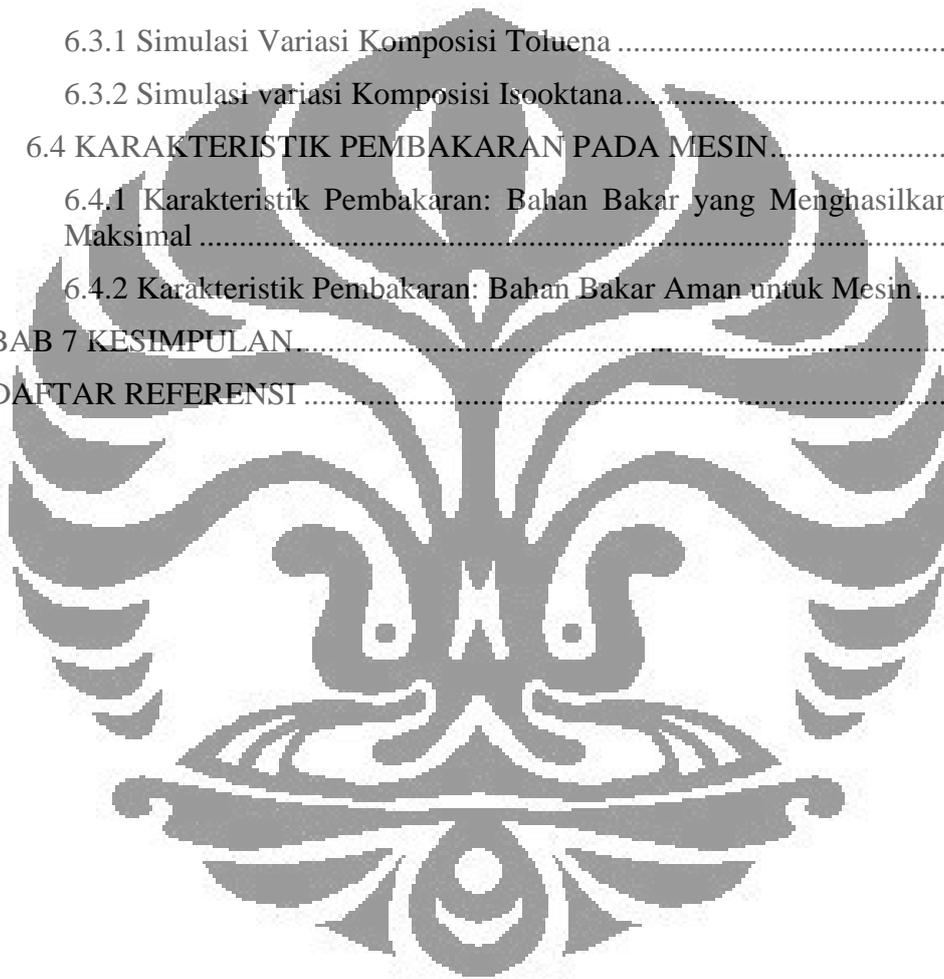
Keywords : gasoline, oxidation, combustion, kinetic modeling

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS...Error! Bookmark not defined.	
HALAMAN PENGESAHAN.....Error! Bookmark not defined.	
KATA PENGANTAR	v
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASIEError! Bookmark not defined.	
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR SIMBOL.....	xviii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xix
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 LATAR BELAKANG.....	1
1.2 RUMUSAN MASALAH.....	4
1.3 TUJUAN PENELITIAN.....	5
1.4 RUANG LINGKUP MASALAH.....	5
1.5 HIPOTESIS.....	6
1.6 SISTEMATIKA PENULISAN.....	7
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	9
2.1 BAHAN BAKAR BENSIN (GASOLINE).....	9
2.2 ANGKA OKTAN.....	14
2.3 MESIN PEMBAKARAN INTERNAL.....	15
2.3.1 Mesin Bensin Empat Langkah (Mesin Otto).....	17
2.4 KINETIKA KIMIA	23
2.4.1 Hukum Laju Reaksi Global	23
2.4.2 Reaksi Elementer	25
2.4.3 Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Temperatur	28
2.4.4 Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Tekanan	28
2.4.5 Termodinamika dan Kinetika	30
2.4.6 Mekanisme Reaksi.....	32

2.5 ATURAN REAKSI.....	36
2.5.1 Reaksi Pada Temperatur Tinggi.....	36
2.5.2 Reaksi Pada Temperatur Rendah.....	45
2.6 TAHAPAN REAKSI PEMBAKARAN TOLUENA.....	54
2.6.1 Reaksi Toluena	55
2.6.2 Pertumbuhan Massa Molekuler	56
2.7 IGNITION DELAY TIME (WAKTU PENUNDAAN IGNISI)	57
2.8 PERALATAN MODEL PEMBAKARAN	58
2.8.1 Shock Tube.....	58
2.9 KNOCK PADA MESIN	61
2.9.1 Oksidasi pada Temperatur Tinggi	62
2.9.2 Oksidasi pada Temperatur Rendah	63
2.9.3 Kerusakan oleh <i>Knock</i>	65
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....	66
3.1 RINCIAN KEGIATAN PENELITIAN	68
3.1.1 Investigasi Reaksi Elementer, Data Kinetika Terkait dan Data Termodinamika Spesi Yang Terlibat Untuk Sistem Oksidasi dan Pembakaran Bahan Bakar Bensin.....	68
3.1.2 Pengembangan Model Kinetika.....	71
3.1.3 Mekanisme Reaksi B-35	72
3.1.4 Analisis Sensitivitas.....	72
3.1.5 Simulasi.....	73
BAB 4 PENGEMBANGAN MEKANISME REAKSI.....	76
4.1 HIPOTESIS KEAKURATAN MEKANISME REAKSI B-35.....	76
4.1.1 Mekanisme Reaksi Parafin Rantai Lurus Homolog	77
4.1.2 Mekanisme Reaksi PRF (<i>Primary Reference Fuel</i>)	77
4.1.3 Mekanisme Reaksi B-35 MTBE dan B-35 Ethanol	78
4.2 VALIDASI MEKANISME B-35 MTBE DAN B-35 ETHANOL	79
BAB 5 ANALISIS SENSITIVITAS MEKANISME	84
5.1 ANALISIS SENSITIVITAS PADA TEMPERATUR RENDAH.....	85
5.2 ANALISIS SENSITIVITAS PADA TEMPERATUR INTERMEDIET... ..	88
5.3 ANALISIS SENSITIVITAS PADA TEMPERATUR TINGGI.....	90
BAB 6 SIMULASI.....	94
6.1 SIMULASI WAKTU TUNDA IGNISI	96

6.1.1 Simulasi Waktu Tunda Ignisi pada Kondisi Operasi Tekanan Awal Konstan (Variasi Rasio Ekivalensi).....	97
6.1.2 Simulasi Waktu Tunda Ignisi pada Kondisi Rasio Ekivalensi Konstan (Variasi Tekanan Awal).....	102
6.2 SIMULASI PROFIL KONSENTRASI.....	106
6.2.1 Simulasi Profil Konsentrasi pada Variasi Tekanan Awal.....	106
6.2.2 Simulasi Profil Konsentrasi pada Variasi Rasio Ekivalensi.....	117
6.3 SIMULASI VARIASI KOMPOSISI TOLUENA SAN ISOOKTANA ..	128
6.3.1 Simulasi Variasi Komposisi Toluena	128
6.3.2 Simulasi variasi Komposisi Isooktana.....	141
6.4 KARAKTERISTIK PEMBAKARAN PADA MESIN.....	153
6.4.1 Karakteristik Pembakaran: Bahan Bakar yang Menghasilkan Energi Maksimal	153
6.4.2 Karakteristik Pembakaran: Bahan Bakar Aman untuk Mesin.....	160
BAB 7 KESIMPULAN.....	164
DAFTAR REFERENSI	167



DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Bagan Ilustrasi Output Dari Suatu Analisis Aliran Reaksi [10].	35
Tabel 4.1 Validasi data sistem pembakaran dan oksidasi B-35 MTBE dari percobaan dengan hasil pemodelan.....	80
Tabel 4.2 Data percobaan dan validasi B-35 MTBE pada variasi tekanan awal 860,8 – 932,6 K ; tekanan awal konstan 12,87 atm dan $\phi = 1$	80
Tabel 4.3 Validasi data sistem pembakaran dan oksidasi B-35 ethanol dari percobaan dengan hasil pemodelan.....	82
Tabel 6. 1 Komposisi Bahan Bakar B-35	95
Tabel 6. 2 Komposisi bahan bakar B-35 dalam campuran <i>lean fuel</i>	95
Tabel 6. 3 Komposisi bahan bakar B-35 dalam campuran stokiometri	96
Tabel 6. 4 Komposisi bahan bakar B-35 dalam campuran <i>rich fuel</i>	96
Tabel 6. 5 Data simulasi pada tekanan awal konstan 5 bar.....	97
Tabel 6. 6 Data simulasi pada tekanan awal konstan 12 bar.....	98
Tabel 6. 7 Data simulasi pada tekanan awal konstan 40 bar.....	98
Tabel 6. 8 Data simulasi pada Rasio Ekivalensi = 0,8.....	102
Tabel 6. 9 Data simulasi pada Rasio Ekivalensi = 1,0.....	102
Tabel 6. 10 Data simulasi pada Rasio Ekivalensi = 1,5.....	103
Tabel 6. 11 Nilai Gas Heat Production pada Tekanan Awal 12 bar dan Temperatur Awal 850 K di Setiap Kondisi Campuran Bahan Bakar	155
Tabel 6.12 Nilai Gas Heat Production pada Rasio Ekivalensi 1,0 dan Temperatur Awal 850 K di Setiap Kondisi Tekanan Awal.....	158
Tabel 6.13 Nilai Gas Heat Production pada Rasio Ekivalensi 1,0 dan Tekanan Awal 12 bar di Setiap Kondisi Campuran Bahan Bakar.....	160

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Prinsip Kerja Mesin Bensin.....	16
Gambar 2. 2 Cara Kerja Mesin 4 Langkah	17
Gambar 2. 3 Langkah Hisap.....	18
Gambar 2. 4 Langkah Kompresi	19
Gambar 2. 5 Langkah Kerja	19
Gambar 2. 6 Langkah Buang	20
Gambar 2. 7 Perubahan konsentrasi terhadap waktu pada reaksi orde pertama dan kedua.	25
Gambar 2. 8 Atom H sekunder dan tersier pada isooktana.....	36
Gambar 2. 9 Perbedaan jenis dalam penghilangan atom H dalam molekul 1-pentana.	40
Gambar 2. 10 Skema alur reaksi pada temperatur tinggi [10]	45
Gambar 2. 11 Radikal hidroperoksialkena dibentuk oleh isomerisasi (1,5).....	49
Gambar 2. 12 Contoh isomerisasi radikal alkil peroksi hidroperoksi.....	51
Gambar 2. 13 Skema alur reaksi pada temperatur rendah [10].....	54
Gambar 2. 14 Pola sebaran spesi pada reaksi pembakaran toluena [15]	55
Gambar 2. 15 Hubungan Ignition Delay Time dengan temperatur.....	58
Gambar 2. 16 Peralatan <i>shock tube</i> [21]	59
Gambar 2. 17 Perilaku waktu eksplosi termal (kiri) dan eksplosi percabangan rantai (kanan) dalam suatu sistem adiabatik [10].....	61
Gambar 2. 18 Otoignisi pada siklus mesin yang mengalami <i>knock</i> dan mengalami <i>knock</i>	63
Gambar 2. 19 Abstraksi atom hidrogen internal pada radikal heptil peroksi melalui struktur intermediet cincin 6- [10].	64
Gambar 2. 20 Pembentukan <i>hot-spots</i> di <i>end-gas</i> pada mesin otto [10].....	65
Gambar 3. 1 Skema penelitian oksidasi dan pembakaran bahan bakar B- 35	67
Gambar 3. 2 Contoh profil ignotion delay time	75
Gambar 3. 3 Contoh profil konsentrasi	75
Gambar 4. 1 Plot titik validasi waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 MTBE pada rentang suhu awal 860,8 – 932,6 K dan tekanan awal bervariasi 10 – 16 atm pada $\Phi = 1$ (B-35 MTBE 14.52% ; O ₂ 22.72% ; Ar 62.76%). Kurva garis hitam pada rentang suhu awal yang sama dan tekanan awal konstan 12,87 atm, $\Phi = 1$	81

Gambar 4. 2 Plot titik validasi waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 ethanol.....	83
Gambar 5. 1 Diagram Batang Analisis Sensitivitas pada Kondisi Operasi Temperatur awal 700K, Tekanan awal 12 bar dan Rasio Ekivalensi 1,0.....	87
Gambar 5. 2 Diagram Batang Analisis Sensitivitas pada Kondisi Operasi Temperatur Awal 850K, Tekanan Awal 12 bar dan Rasio Ekivalensi 1,0	90
Gambar 5. 3 Diagram Batang Analisis Sensitivitas pada Kondisi Operasi Temperatur Awal 1000K, Tekanan Awal 12 bar dan Rasio Ekivalensi 1,0	93
Gambar 6. 1 Perbandingan <i>ignition delay times</i> pada kondisi tekanan awal = 5 bar untuk variasi rasio ekivalensi (Φ) = 0,8; 1,0 dan 1,5.....	99
Gambar 6. 2 Perbandingan <i>ignition delay times</i> pada kondisi tekanan awal = 12 bar untuk variasi rasio ekivalensi (Φ) = 0,8; 1,0 dan 1,5	99
Gambar 6. 3 Perbandingan <i>ignition delay times</i> pada kondisi tekanan awal = 40 bar untuk variasi rasio ekivalensi (Φ) = 0,8; 1,0 dan 1,5	100
Gambar 6. 4 Perbandingan <i>ignition delay times</i> pada kondisi Rasio Ekivalensi (Φ) = 0,8 untuk variasi tekanan awal = 5, 12 dan 40 bar.....	103
Gambar 6. 5 Perbandingan <i>ignition delay times</i> pada kondisi Rasio Ekivalensi (Φ) = 1,0 untuk variasi tekanan awal = 5, 12 dan 40 bar.....	104
Gambar 6. 6 Perbandingan <i>ignition delay times</i> pada kondisi Rasio Ekivalensi (Φ) = 1,5 untuk variasi tekanan awal = 5, 12 dan 40 bar.....	104
Gambar 6. 7 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar ; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$	108
Gambar 6. 8 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar ; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$	108
Gambar 6. 9 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$	109
Gambar 6. 10 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$	110
Gambar 6. 11 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$	111
Gambar 6. 12 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$	111
Gambar 6. 13 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$	112

Gambar 6. 14 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$	113
Gambar 6. 15 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$	114
Gambar 6. 16 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=0,8$ (<i>lean fuel</i>); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K.....	119
Gambar 6. 17 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,0$ (<i>stokiometri</i>); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K.....	119
Gambar 6. 18 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,5$ (<i>rich fuel</i>); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K.....	120
Gambar 6. 19 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=0,8$ (<i>lean fuel</i>); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K.....	121
Gambar 6. 20 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,0$ (<i>stokiometri</i>); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K.....	122
Gambar 6. 21 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,5$ (<i>rich fuel</i>); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K.....	122
Gambar 6. 22 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=0,8$ (<i>lean fuel</i>); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K.....	123
Gambar 6. 23 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,0$ (<i>stokiometri</i>); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K.....	124
Gambar 6. 24 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,5$ (<i>rich fuel</i>); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K.....	125
Gambar 6. 25 Perbandingan profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal.....	130
Gambar 6. 26 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal	131

Gambar 6. 27 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal	132
Gambar 6. 28 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal	133
Gambar 6. 29 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal	134
Gambar 6. 30 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal	135
Gambar 6. 31 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal	136
Gambar 6. 32 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal	137
Gambar 6. 33 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal	138
Gambar 6. 34 Perbandingan profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal	142
Gambar 6. 35 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal	143
Gambar 6. 36 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal	144
Gambar 6. 37 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar;	

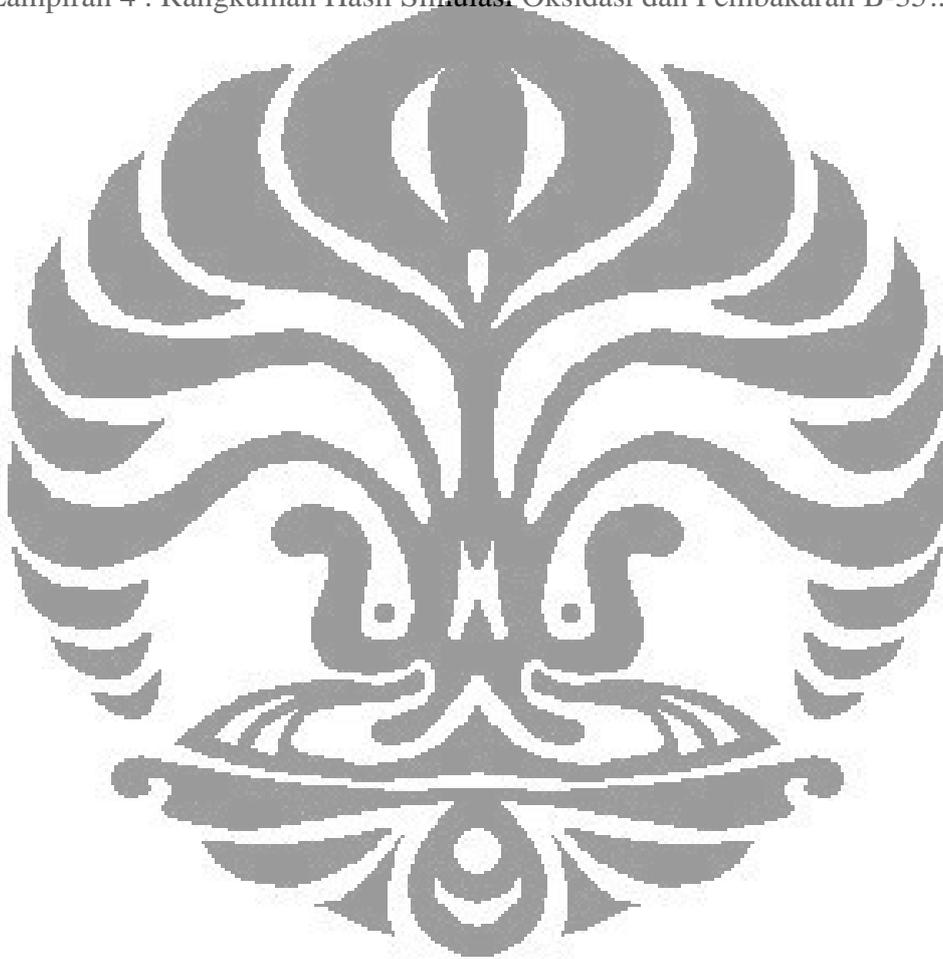
temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal.....	146
Gambar 6. 38 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal.....	147
Gambar 6. 39 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal.....	148
Gambar 6. 40 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal.....	149
Gambar 6. 41 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal.....	150
Gambar 6. 42 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal.....	151
Gambar 6.43 Profil <i>Gas Heat Production</i> dan Profil Temperatur Nyala Adiabatik pada Tekanan Awal 12 bar dan Temperatur Awal 850 K; (a) Campuran <i>lean fuel</i> RE = 0,8; (b) Campuran Stokometri RE = 1,0; (c) Campuran <i>rich fuel</i> RE = 1,5	155
Gambar 6.44 Profil <i>Gas Heat Production</i> dan Profil Temperatur Nyala Adiabatik pada Rasio Ekuivalensi 1,0 bar dan Temperatur Awal 850 K; (a) Tekanan awal 5 bar; (b) Tekanan awal 12 bar; (c) Tekanan awal 40 bar	157
Gambar 6.45 Profil <i>Gas Heat Production</i> dan Profil Temperatur Nyala Adiabatik pada Rasio Ekuivalensi 1,0 bar dan Tekanan Awal 12 bar; (a) Temperatur awal 700 K; (b) Temperatur awal 850 K; (c) Temperatur awal 1000K	159
Gambar 6.46 Sketsa peningkatan temperatur di mesin.....	161

DAFTAR SIMBOL

Simbol	Keterangan	Satuan
T	Temperatur	Kelvin
P	Tekanan	Atm
ϕ	Rasio ekivalensi	
K	koefisien laju reaksi	$\text{cm}^3/\text{mol s}$
E_a	Energi aktivasi	Cal/mol
R	Konstanta gas ideal	Cal/ mol K
A	Faktor preeksponensial	cm mol s
B	Exponen temperatur	
K_E	kesetimbangan tekanan	
p^C	Tekanan standar	Atm
K_c	Kesetimbangan konsentrasi	
ΔG^0	Energi reaksi standar Gibbs	J/mol
ΔH^0	Entalpi standar	J/mol
ΔS^0	Entropi reaksi	J/mol K
ΔH_T^0	Entalpi standar pada temperatur T	J/mol
ΔS_T^0	Entropi reaksi standar pada temperatur T	J/mol K
C_p	Kapasitas panas spesifik	J/mol K
τ	Waktu	detik
$\nu_{rs}^{(r)}$	koefisien stoikiometri reaktan	
$\nu_{rs}^{(p)}$	koefisien stoikiometri produk	
C_i	Konsentrasi dari spesi i	cm^3/mol
k_i	Parameter sistem	$\text{cm}^3/\text{mol s}$
C_i^0	Konsentrasi awal dari spesi i	cm^3/mol
$E_{i,r}$	Sensitivitas absolut	
$E_{i,r}^{re}$	Sensitivitas relatif	
τ	Waktu tunda ignisi	detik

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1: Inputan Aurora pada setiap Rasio Ekivalensi.....	171
Lampiran 2: Profil Konsentrasi dan Profil Temperatur	173
Lampiran 3: Database Beberapa Nama Spesies.....	185
Lampiran 4 : Rangkuman Hasil Simulasi Oksidasi dan Pembakaran B-35.....	187



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 LATAR BELAKANG

Pesatnya perkembangan teknologi dan ekonomi di masyarakat tidak terlepas dari penggunaan bahan bakar fosil. Alat transportasi darat, laut dan udara serta industri-industri yang mulai banyak bermunculan sangat bergantung pada bahan bakar ini. Sementara itu di lain pihak, krisis energi akibat penggunaan bahan bakar fosil yang berlebihan mulai membayangi masyarakat di dunia tak terkecuali di Indonesia. Penurunan produksi minyak bumi di Indonesia karena cadangan minyak bumi yang semakin menipis akan membawa Indonesia semakin dekat dengan krisis energi. Pemerintah Indonesia sendiri juga sudah mulai tanggap terhadap keadaan tersebut, yaitu dengan adanya Instruksi Presiden RI No. 2 tahun 2008 mengenai penghematan energi. Selain itu masalah lingkungan juga merupakan masalah yang tidak kalah penting dengan masalah krisis energi karena penggunaan bahan bakar yang berlebihan itu juga akan mengakibatkan dampak negatif terhadap lingkungan. Masalah lingkungan ini berkaitan dengan hasil pembakaran bahan bakar tersebut, dimana hasil pembakaran yang tidak sempurna dapat menghasilkan materi-materi partikulat yang tidak terbakar dan emisi senyawa kimia berbahaya lainnya, yang merupakan bahaya utama bagi lingkungan dan kesehatan manusia.

Saat ini, pemerintah memilih mengembangkan energi alternatif yang ramah lingkungan untuk mengatasi masalah cadangan minyak yang semakin menipis dan masalah lingkungan tersebut. Namun pengembangan energi alternatif tentu membutuhkan waktu yang lama dan biaya yang cukup besar untuk dapat menghasilkan bahan bakar yang memiliki efisiensi yang sama dengan bahan bakar fosil dan bahan bakar yang ramah lingkungan. Selain usaha pengembangan energi alternatif sebenarnya ada usaha lain yang dapat dilakukan yaitu dengan peningkatan efisiensi bahan bakar tanpa mengurangi kinerja mesin bakar dan mampu mengurangi dampak negatif terhadap lingkungan. Usaha ini dapat

menjadi alternatif pilihan pemerintah sehingga peningkatan efisiensi bahan bakar ini merupakan hal yang sangat menarik untuk dikaji. Dewasa ini pun masyarakat mulai semakin sadar untuk mengurangi emisi polutan berbahaya yang dihasilkan oleh proses pembakaran pada sektor industri, rumah tangga dan transportasi yang menyebabkan tingkat pencemaran lingkungan semakin tinggi. Emisi polutan yang berbahaya tersebut dapat dikurangi dengan meningkatkan efisiensi proses pembakaran sehingga bahan bakar menjadi lebih ekonomis. Pengetahuan mengenai efisiensi bahan bakar sangat berkaitan dengan fenomena pembakaran yang terjadi selama reaksi pembakaran bahan bakar tersebut di dalam ruang mesin bakar.

Kimia pembakaran adalah reaksi kimia antara bahan bakar dan pengoksidasi yang melibatkan pelepasan energi yang besar sebagai panas. Pembakaran merujuk kepada reaksi kimia cepat antara reaktan menjadi produk. Pada saat reaktan berubah menjadi produk, maka akan dilepaskan energi. Reaktan terdiri dari bahan bakar dan pengoksidasi. Salah satu cara untuk mempelajari perilaku dari pembakaran bahan bakar adalah dengan cara membuat model kinetika mekanisme reaksi pembakaran bahan bakar tersebut. Model kinetika mekanisme reaksi pembakaran itu merupakan sekumpulan reaksi rantai elementer beserta parameter kinetiknya yang berupa koefisien laju reaksi (k) dari persamaan Arrhenius yang terdiri dari faktor pre-exponensial (A), eksponen temperatur (b) dan energi aktivasi (E_a). Model kinetika dari mekanisme pembakaran ini dapat digunakan untuk mengoptimasi suatu proses pembakaran bahan bakar. Optimasi dilakukan dengan melakukan variasi terhadap tekanan awal, temperatur awal, rasio ekivalensi dan komposisi bahan bakar sehingga dapat diketahui kondisi optimum dari proses pembakaran.

Model kinetik dari bensin juga dapat dipakai untuk mengetahui bagaimana perilaku oksidasi dan pembakaran bensin tersebut. Rasio ekuivalensi, kondisi pembakaran (suhu dan tekanan awal) di dalam mesin, dan komposisi bahan bakar bensin merupakan parameter eksperimen yang akan digunakan untuk mengetahui perilaku oksidasi dan pembakaran bensin tersebut. Perilaku tersebut akan

memperlihatkan emisi polutan dan energi pembakaran yang dihasilkan bahan bakar, serta keamanan bahan bakar untuk mesin. Rasio ekuivalensi dapat disesuaikan dengan cara mengatur katup aliran udara di mesin (*Throttle body*). Untuk kondisi pembakaran, karena pembakaran merupakan proses yang berevolusi, maka secara dinamis kondisi tersebut ditentukan oleh desain mesin itu sendiri. Komposisi bahan bakar bensin dapat diatur dengan cara mengatur ulang (*reformulating*) komposisi bensin itu sendiri. Secara umum, bensin yang digunakan merupakan kombinasi dari ratusan komponen hidrokarbon, yakni rantai hidrokarbon $C_4 - C_{12}$ dengan komposisi golongan alkana 4-8%, alkena 2-5%, isoalkana 25-40%, sikloalkana 3-7%, sikloalkena 1-4% dan aromatik 20-50%. Semua usaha untuk mencari kondisi optimum itu dilakukan dengan cara *trial and error* yang tentu saja menghabiskan waktu dan biaya.

Dengan demikian, penelitian ini diharapkan dapat menghasilkan alat untuk pengaturan ulang komposisi bahan bakar bensin yang memiliki keamanan yang baik, bertenaga besar, dan berpolutan rendah. Alat yang digunakan adalah membuat model yang akan dijalankan dalam simulasi program komputer. Metode ini memiliki beberapa keunggulan, yaitu kevalidan atas data eksperimen, murah dan cepat. Program komputer yang digunakan untuk mensimulasikan model kinetika tersebut adalah *Chemkin*. Untuk mendapatkan suatu kondisi optimum dan pengaturan ulang bahan bakar, *Chemkin* akan bekerja dengan memerlukan inputan berupa mekanisme reaksi, data termodinamika, kondisi awal pembakaran dan komposisi bahan bakar; serta menyusun secara otomatis laju konsumsi dari setiap reaksi yang terlibat dalam proses pembakaran bahan bakar tersebut.

Bahan bakar yang digunakan pada penelitian ini adalah bahan bakar B-35 yang diproduksi oleh Petrobras, perusahaan minyak asal Brazil, yang diperuntukkan bagi mesin Formula 1 yang digunakan oleh tim BMW Sauber. Mekanisme reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 merupakan mekanisme reaksi yang sangat kompleks. Bahan bakar ini terdiri atas multikomponen yang mencapai ratusan spesi dan ribuan reaksi elementer.

Kebanyakan studi mengenai pemodelan kinetika dan oksidasi ini hanya dilakukan penelitian terhadap satu komponen bahan bakar, yaitu iso-oktana (Yuli Aulia, Desember 2007) dan toluena (Sukirman, Desember 2007) yang merupakan komponen utama dari bahan bakar. Selain itu, Nancy Groups di Perancis baru berhasil mengembangkan reaksi yang semi detail karena banyak reaksi yang di lumpidkan. Maka model kinetika tersebut menjadi kurang representatif dalam menggambarkan proses pembakaran dan oksidasi dalam bahan bakar. Oleh karena itu dalam penelitian ini akan dihasilkan model kinetika pembakaran dan oksidasi bahan bakar yang multikomponen, detail, dan akurat sehingga menjadi lebih representatif dalam menggambarkan proses pembakaran dan oksidasi bahan bakar bensin. Data komposisi bahan bakar B-35 yang digunakan pada penelitian ini merupakan hasil dari eksperimen yang dilakukan di Laboratorium Termodinamika Universitas Karlsruhe-Jerman.

1.2 RUMUSAN MASALAH

Berdasarkan latar belakang yang telah dikemukakan, maka rumusan masalah yang diajukan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

- Bagaimana membuat model mekanisme oksidasi dan pembakaran bensin multikomponen yang lebih detail, akurat, dan representatif untuk menghasilkan formulasi bensin yang rendah polutan, energi pembakarannya tinggi, dan aman untuk mesin dalam usaha penghematan energi.
- Bagaimana mendapatkan perilaku bahan bakar dan produk polutan yang dihasilkan melalui profil konsentrasi.
- Bagaimana mendapatkan perilaku anti ketukan (*anti knocking*) pembakaran bahan bakar yang ditunjukkan melalui profil waktu tunda ignisi.

1.3 TUJUAN PENELITIAN

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah

- Dihasilkan model kinetika oksidasi dan pembakaran bensin multi komponen;
- Diperoleh profil *ignition delay time* dari reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35;
- Diperoleh profil konsentrasi dari spesi-spesi yang terbentuk maupun senyawa polutan yang mungkin akan dihasilkan dari hasil reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin tersebut;

1.4 RUANG LINGKUP MASALAH

Ruang lingkup dari permasalahan yang akan dibahas adalah sebagai berikut:

- Bahan bakar yang digunakan merupakan bahan bakar B-35 yang diproduksi oleh Petrobras-Brazil.
- Inputan yang akan dimasukkan merupakan multikomponen. Masukan (input) komponen untuk *Chemkin 3.7.1* terdiri atas jumlah fraksi spesi yang paling signifikan, yang dianalisis dan kemudian dinormalisasi.
- Pada mekanisme oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin yang akan disimulasikan, reaksi berlangsung dalam fasa gas;
- Penyusunan mekanisme reaksi dilakukan berdasarkan penelusuran studi literatur ;
- Simulasi dilakukan dengan memvariasikan tekanan awal, temperatur awal dan rasio ekivalensi;
- Proses simulasi reaksi oksidasi dan pembakaran menggunakan *software Chemkin 3.7.1*.

- Fasilitas yang digunakan di dalam *software Chemkin 3.7.1* yakni :
 - AURORA untuk penentuan profil *ignition delay time* dan penentuan profil konsentrasi
- Simulasi ini menghasilkan profil waktu tunda ignisi, profil temperatur dan profil konsentrasi.
- Polutan hasil proses oksidasi dan pembakaran yang akan dianalisis adalah karbon monoksida (CO).

1.5 HIPOTESIS

Pada penelitian ini, validasi dari model kinetika mekanisme reaksi yang dihasilkan tidak dapat dilakukan dengan menggunakan data eksperimen karena penelitian ini tidak memiliki data eksperimen. Oleh karena itu model kinetika mekanisme reaksi yang akurat akan dihasilkan melalui proses hipotesis. Hipotesis tersebut adalah sebagai berikut:

- Suatu mekanisme reaksi parafin yang sudah valid apabila ditambahkan mekanisme reaksi parafin rantai lebih panjang yang sudah valid maka akan menghasilkan mekanisme reaksi parafin tersebut yang valid juga tanpa ada perubahan. Penelitian ini sudah dilakukan oleh Yuswan Muharam untuk mengembangkan mekanisme reaksi parafin rantai lurus C₅-C₁₀ yang homolog.
- Suatu mekanisme reaksi yang sudah valid apabila ditambahkan dengan mekanisme reaksi lain yang sudah valid akan menghasilkan suatu mekanisme reaksi baru yang sudah valid juga tanpa melakukan perubahan terhadap mekanisme reaksi penyusunnya. Penelitian ini telah dilakukan oleh M. Niko Alfredo untuk menghasilkan mekanisme reaksi PRF (Primary Reference Fuel) yang valid, yaitu dengan cara melakukan penggabungan mekanisme reaksi isooktan yang sudah valid dan mekanisme reaksi n-heptana yang sudah valid sehingga akan menghasilkan mekanisme reaksi PRF yang sudah valid juga tanpa melakukan perubahan.

- Suatu mekanisme dasar B-35 ditambahkan dengan mekanisme reaksi MTBE yang sudah valid menghasilkan mekanisme reaksi B-35 MTBE, setelah divalidasi dalam penelitian yang dilakukan oleh Tri Wahyudi P menghasilkan mekanisme B-35 MTBE yang valid. Lalu mekanisme dasar B-35 ditambahkan dengan mekanisme reaksi ethanol yang sudah valid menghasilkan mekanisme reaksi B-35 ethanol, setelah divalidasi dalam penelitian yang dilakukan oleh Antonius Albert T menghasilkan mekanisme B-35 ethanol yang valid juga. Oleh karena itu apabila mekanisme reaksi MTBE atau ethanol diekstraksi dari mekanisme reaksi B-35 MTBE atau B-35 ethanol yang sudah valid, maka dihipotesiskan akan menghasilkan mekanisme reaksi dasar B-35 yang sudah valid juga.

1.6 SISTEMATIKA PENULISAN

Sistematika penulisan dalam makalah ini adalah sebagai berikut:

BAB 1 – PENDAHULUAN

Menjelaskan mengenai latar belakang, perumusan masalah, tujuan penelitian, ruang lingkup permasalahan, dan sistematika penulisan.

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

Menjelaskan mengenai bahan bakar bensin, angka oktan, mesin pembakaran dalam, kinetika kimia secara umum yang meliputi konstanta laju pada reaksi umum, reaksi elementer, pengaruh temperatur dan tekanan pada konstanta laju reaksi, termodinamika dan kinetika, mekanisme reaksi, hukum-hukum dalam reaksi serta parameter-parameter kinetika yang mempengaruhi reaksi oksidasi dan pembakaran BBM. Menjelaskan tentang aturan reaksi yang meliputi reaksi pada temperatur tinggi dan rendah, serta mekanisme pembakaran toluena.

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

Menjelaskan mengenai diagram alir penelitian, mulai dari investigasi mekanisme reaksi, data termodinamika dan data kinetika yang terkait, mengembangkan model kinetika, pengembangan mekanisme reaksi, analisis sensitivitas dan simulasi model.

BAB 4 PENGEMBANGAN MEKANISME

Menjelaskan mengenai hipotesis keakuratan mekanisme B-35 berdasarkan hipotesis dari mekanisme reaksi parafin rantai lurus homolog, mekanisme reaksi PRF (*Primary Reference Fuel*), dan mekanisme reaksi B-35 MTBE dan B-35 ethanol, serta penjelasan singkat mengenai validasi mekanisme reaksi B-35 MTBE dan B-35 ethanol.

BAB 5 ANALISIS SENSITIVITAS

Menjelaskan mengenai analisis sensitivitas mekanisme reaksi B-35 pada temperatur awal rendah, temperatur awal intermediet dan temperatur awal tinggi.

BAB 6 SIMULASI

Menjelaskan mengenai simulasi mekanisme reaksi B-35 dengan berdasarkan profil waktu tunda ignisi dan profil konsentrasi yang dihasilkan dari variasi tekanan dan temperatur awal, rasio ekivalensi, komposisi toluene dan komposisi isooktana.

BAB 7 KESIMPULAN

Menjelaskan mengenai kesimpulan yang diperoleh dari penelitian ini.

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 BAHAN BAKAR BENSIN (GASOLINE)

Bensin (*gasoline*) adalah suatu campuran kompleks yang terdiri lebih dari 500 macam hidrokarbon [1]. Bensin dibuat dari minyak mentah, cairan berwarna hitam yang dipompa dari perut bumi dan biasa disebut dengan *petroleum*. Cairan ini mengandung hidrokarbon; atom-atom karbon dalam minyak mentah ini berhubungan satu dengan yang lainnya dengan cara membentuk rantai yang panjangnya yang berbeda-beda. Konsentrasi dari setiap komponen tersebut bervariasi tergantung dari sumber minyak mentahnya, bagaimana proses pengilangannya, serta spesifikasi produk yang diinginkan. Rantai hidrokarbon yang biasa digunakan untuk bahan bakar bensin adalah C₄ sampai C₁₂ dengan komposisi alkana 4-8%, alkena 2-5%, isoalkana 25-40%, sikloalkana 3-7%, sikloalkena 1-4%, dan aromatik 20-50% [1].

Komponen-komponen hidrokarbon yang terdapat dalam bensin :

a. Hidrokarbon Jenuh (parafin, alkana)

Hidrokarbon jenuh ini bersifat stabil dan merupakan komponen terbesar dari bensin. Apabila terbakar dengan udara menghasilkan pembakaran yang bersih. Angka oktan dari hidrokarbon ini bergantung dengan cabang dan jumlah atom karbon.

- *Alkana*

- Rantai normal (rantai panjang)

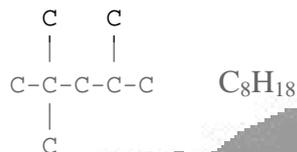
Memiliki angka oktan yang rendah. Angka oktan semakin rendah dengan semakin panjangnya ikatan rantai karbon.

Contoh : normal heptana C-C-C-C-C-C-C C₇H₁₆

- Rantai bercabang

Memiliki angka oktan yang lebih tinggi. Angka oktan semakin meningkat dengan semakin bertambahnya jumlah cabang pada ikatan rantai karbon.

Contoh : iso-oktana (2,2,4-trimetilpentana)



- Rantai siklik (*Naphthenes*)

Memiliki angka oktan yang tinggi.

Contoh: sikloheksana (C₆H₁₂)

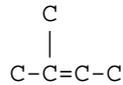


b. Hidrokarbon Tidak Jenuh

Hidrokarbon tidak jenuh bersifat tidak stabil dan merupakan komponen dalam jumlah kecil dalam bensin. Apabila terbakar dengan udara menghasilkan pembakaran yang berasap (tidak bersih).

- *Alkena (olefin)*
 - Bersifat tidak stabil dan biasanya jumlahnya dibatasi pada bensin.
 - Bersifat reaktif dan beracun.

Contoh: 2-metil-2-butena (C_5H_{10})



- *Alkynes (acetylenes)*

Bersifat lebih tidak stabil dan hanya terdapat di beberapa pengilangan bensin.

Contoh :

Acetylene (C_2H_2)



- *Arenes (aromatik)*

Bersifat lebih beracun dan beberapa negara meningkatkan kandungan aromatik pada bensinnya.

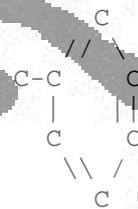
Contoh:

Benzene



C_6H_6

Toluene

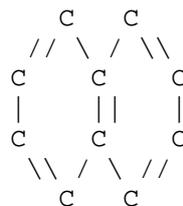


C_7H_8

- *Polynuclear Aromatics (PNAs atau PAHs)*

Memiliki titik didih yang tinggi dan hanya terdapat dalam jumlah yang kecil pada bensin.

Contoh: Naphthalene ($C_{10}H_8$)

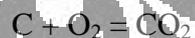


Molekul hidrokarbon dengan panjang yang berbeda akan memiliki sifat dan kelakuan yang berbeda pula. Metana (CH₄) merupakan molekul paling ringan, bertambahnya atom C dalam rantai tersebut akan membuatnya semakin berat. Empat molekul pertama hidrokarbon adalah metana, etana, propana dan butana. Dalam temperatur dan tekanan kamar, keempatnya berwujud gas, dengan titik didih masing-masing -107, -67, -43 dan -18 °C. Berikutnya, dari C₅ sampai dengan C₁₈ berwujud cair, dan mulai dari C₁₉ ke atas berwujud padat.

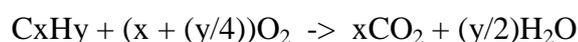
Dengan bertambah panjangnya rantai hidrokarbon akan menaikkan titik didihnya, sehingga kita bisa memisahkan hidrokarbon ini dengan cara destilasi. Prinsip inilah yang diterapkan di pengilangan minyak untuk memisahkan berbagai fraksi hidrokarbon dari minyak mentah.

Dilihat dari komposisinya tersebut, maka bensin terbuat dari molekul yang hanya terdiri dari hidrogen dan karbon yang terikat antara satu dengan yang lainnya sehingga membentuk rantai. Dimana kandungan energi bensin ketika terbakar dengan udara itu hanya berhubungan dengan kandungan hidrogen dan karbon. Energi dilepaskan ketika hidrogen dan oksigen terbakar. Jika kita membakar bensin pada kondisi ideal dan dengan oksigen berlimpah, maka akan dihasilkan CO₂, H₂O serta energi panas. Satu galon bensin (4,5 liter) mengandung 132×10^6 joule energi, yang ekuivalen dengan 125.000 BTU (British Thermal Unit) atau 37 kwh [2].

Dua reaksi yang penting dalam pembakaran:



Massa atau volum yang dibutuhkan untuk menyediakan oksigen yang cukup untuk pembakaran sempurna merupakan massa dan volum udara yang stoikiometri. Stoikiometri massa udara ini berhubungan dengan rasio karbon:hidrogen pada bahan bakar. Stoikiometri kimia pembakaran hidrokarbon dengan oksigen:



Bensin biasanya digunakan sebagai bahan bakar pada mesin pembakaran dalam yang merupakan mesin pada kendaraan bermotor. Penambahan senyawa iso-oktana dan aromatik pada bensin dapat meningkatkan nilai angka oktan bensin. Di Indonesia sendiri terdapat tiga jenis bensin yang dibedakan berdasarkan nilai angka oktannya, yaitu Premium (angka oktan 88), Pertamina (angka oktan 92), dan Pertamina Plus (angka oktan 95).

Bensin yang digunakan oleh kendaraan akan menimbulkan dua masalah utama. Masalah pertama adalah asap dan ozon di kota-kota besar. Masalah kedua adalah karbon dan gas rumah kaca. Idealnya, ketika bensin dibakar di dalam mesin kendaraan, akan menghasilkan CO_2 dan H_2O saja. Kenyataannya pembakaran di dalam mesin tidaklah sempurna, dalam proses pembakaran bensin, dihasilkan juga:

- Karbon monoksida, CO , yang merupakan gas beracun.
- Nitrogen oksida, NO_x , sebagai sumber utama asap di perkotaan yang jumlah kendaraannya sangat banyak.
- Hidrokarbon yang tidak terbakar, sebagai sumber utama ozon di perkotaan. Berbeda dengan lapisan ozon yang berada di atmosfer atas (stratosfer) yang berguna bagi manusia dan makhluk hidup lainnya, ozon yang kontak langsung dengan manusia dan makhluk hidup ini berbahaya, karena bersifat oksidator.

Karbon juga menjadi masalah, ketika karbon dibakar akan berubah menjadi CO_2 yang merupakan gas rumah kaca. Gas rumah kaca ini akan menyebabkan perubahan iklim bumi (pemanasan global), naiknya permukaan air laut (karena es di kutub mencair), banjir, terancamnya kota-kota di pesisir pantai, dan sebagainya.

Selain itu, masalah utama dari peningkatan penggunaan bensin sebagai bahan bakar adalah adanya krisis energi karena cadangan minyak bumi yang semakin menipis. Masalah inilah yang sedang dihadapi oleh bangsa Indonesia saat ini. Oleh karena alasan-alasan inilah, para ilmuwan sekarang sedang berusaha

mencari bahan bakar alternatif untuk mengganti bahan bakar bensin ataupun berusaha meningkatkan efisiensi energi dari bahan bakar bensin yang tersedia.

2.2 ANGKA OKTAN

Bilangan oktan adalah angka yang menunjukkan seberapa besar tekanan yang bisa diberikan sebelum bensin terbakar secara spontan [3]. Di dalam mesin, campuran udara dan bensin (dalam bentuk gas) ditekan oleh piston sampai dengan volume yang sangat kecil dan kemudian dibakar oleh percikan api yang dihasilkan busi. Karena besarnya tekanan ini, campuran udara dan bensin juga bisa terbakar secara spontan sebelum percikan api dari busi keluar. Jika campuran gas ini terbakar karena tekanan yang tinggi (dan bukan karena percikan api dari busi), maka akan terjadi *knocking* atau ketukan di dalam mesin. Knocking ini akan menyebabkan mesin cepat rusak, sehingga sebisa mungkin harus kita hindari. Pembakaran spontan ini sebisa mungkin dihindari dengan angka oktan yang tinggi. Tapi penyesuaian angka oktan tidak bertujuan menambah kandungan energi bensin, melainkan untuk memanfaatkan semaksimal mungkin energi yang dapat diperoleh pada proses pembakaran dan melindungi mesin terhadap kerusakan akibat *knocking*. Meskipun demikian, nilai kalori bensin yang dinaikkan oktannya dapat tetap atau berubah sesuai jenis bahan pengungkit oktan yang dipakai [4].

Selama oksidasi dari bahan bakar hidrokarbon, atom hidrogen putus satu dari molekul dengan adanya reaksi dengan spesi radikal (seperti OH dan HO₂), dan atom O, dan atom H. Kekuatan ikatan karbon-hidrogen bergantung pada apa karbon berikatan. Hidrokarbon rantai lurus seperti n-heptana memiliki ikatan *secondary* C-H yang lebih lemah dari ikatan *primary* C-H yang terdapat pada hidrokarbon rantai cabang, seperti iso-oktana.

Nama oktan berasal dari oktana (C₈), karena dari seluruh molekul penyusun bensin, oktana yang memiliki sifat kompresi paling bagus. Oktana terutama iso-oktana dapat dikompres sampai volume kecil tanpa mengalami pembakaran

spontan, tidak seperti yang terjadi pada n-heptana, misalnya, yang dapat terbakar spontan meskipun baru ditekan sedikit. Bensin dengan bilangan oktan 88, berarti bensin tersebut terdiri dari 88% iso-oktana dan 12% heptana (atau campuran molekul lainnya). Bensin ini akan terbakar secara spontan pada angka tingkat kompresi tertentu yang diberikan, sehingga hanya diperuntukkan untuk mesin kendaraan yang memiliki ratio kompresi yang tidak melebihi angka tersebut.

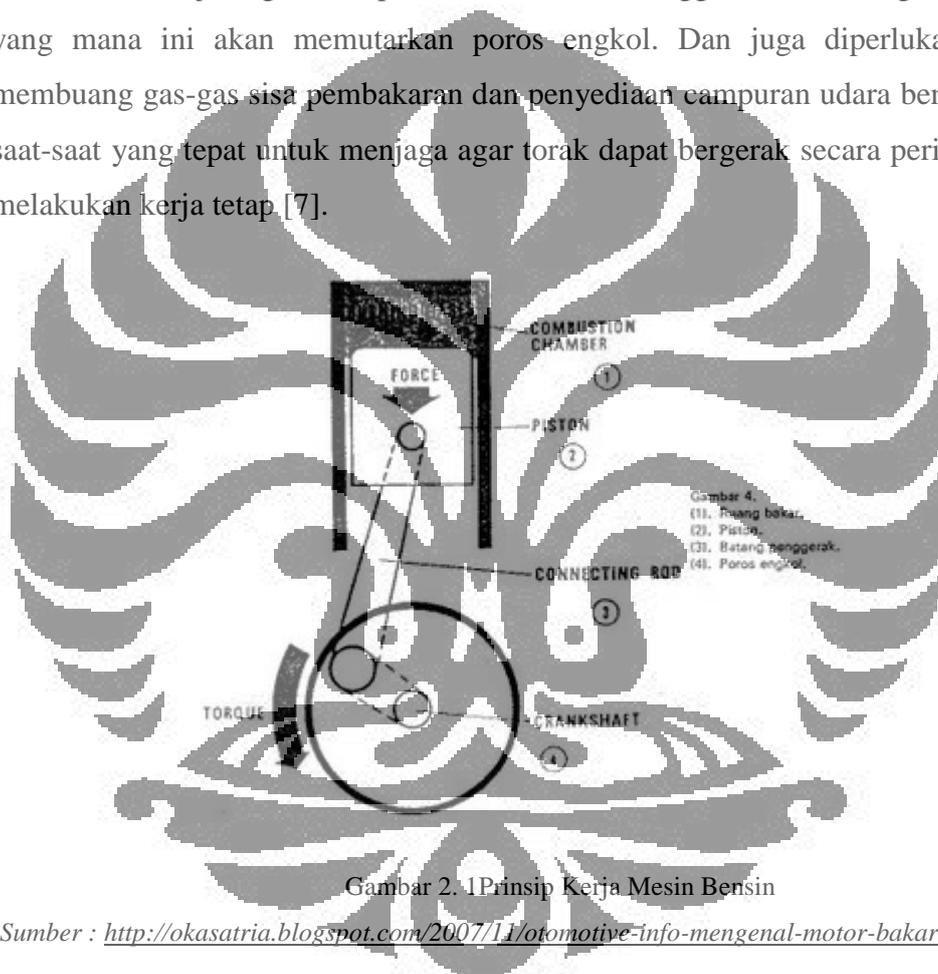
Ada dua kategori angka oktan, yaitu RON (*Research Octane Number*) dan MON (*Motor Octane Number*). RON diperoleh dari simulasi kinerja bahan bakar saat mesin dioperasikan dalam kondisi standar, sementara MON menunjukkan kinerja bahan bakar saat mesin dioperasikan dalam kondisi lebih berat. Angka oktan MON bisa 10 poin lebih rendah dibandingkan angka oktan RON. Angka oktan yang kita lihat di belakang nama produk bensin di SPBU adalah RON. Pengecualian di pasar Amerika Serikat, angka yang tertera di SPBU adalah nilai rata-rata dari RON dan MON, sehingga lebih rendah dibandingkan oktan yang tertera di negara-negara lain [5].

2.3 MESIN PEMBAKARAN INTERNAL

Mesin pembakaran dalam (*internal combustion engines*) adalah sebuah mesin yang sumber tenaganya berasal dari pengembangan hasil pembakaran panas dari bahan bakar yang bergerak dalam mesin [6]. Sebuah mesin pembakaran dalam piston bekerja dengan membakar bahan bakar hidrokarbon atau hidrogen yang menekan sebuah piston; dan sebuah mesin jet bekerja dengan panas pembakaran yang mendorong bagian dalam nozzle dan ruang pembakaran, sehingga mendorong mesin ke depan.

Mesin bensin atau mesin Otto dari Nikolaus Otto adalah sebuah tipe mesin pembakaran dalam yang sering digunakan dalam kendaraan bermotor, terutama mobil. Pada mesin bensin, bensin dibakar untuk memperoleh energi termal. Energi ini selanjutnya digunakan untuk melakukan gerakan mekanik. Prinsip kerja mesin bensin, secara sederhana dapat dijelaskan sebagai berikut : campuran udara

dan bensin dari karburator dihisap masuk ke dalam silinder, dimampatkan oleh gerak naik torak (piston), dibakar untuk memperoleh tenaga panas, yang mana dengan terbakarnya gas-gas akan mempertinggi suhu dan tekanan. Bila torak bergerak turun naik di dalam silinder dan menerima tekanan tinggi akibat pembakaran, maka suatu tenaga kerja pada torak memungkinkan torak terdorong ke bawah. Bila batang torak dan poros engkol dilengkapi untuk merubah gerakan turun naik menjadi gerakan putar, torak akan menggerakkan batang torak dan yang mana ini akan memutar poros engkol. Dan juga diperlukan untuk membuang gas-gas sisa pembakaran dan penyediaan campuran udara bensin pada saat-saat yang tepat untuk menjaga agar torak dapat bergerak secara periodik dan melakukan kerja tetap [7].



Gambar 2. 1 Prinsip Kerja Mesin Bensin

(Sumber : <http://okasatria.blogspot.com/2007/11/otomotive-info-mengenal-motor-bakar.html>)

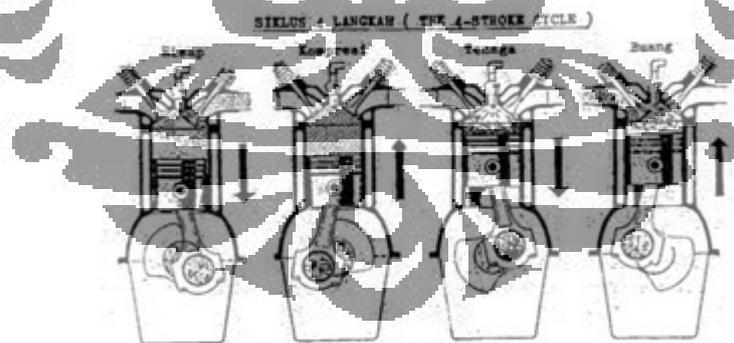
Kerja periodik di dalam silinder dimulai dari pemasukan campuran udara dan bensin ke dalam silinder, sampai pada kompresi, pembakaran dan pengeluaran gas-gas sisa pembakaran dari dalam silinder inilah yang disebut dengan siklus mesin. Pada mesin bensin terdapat dua macam tipe, yaitu motor bakar 4 tak dan motor bakar 2 tak. Pada motor 4 tak, untuk melakukan satu siklus memerlukan 4 gerakan torak atau dua kali putaran poros engkol, sedangkan pada

motor 2 tak, untuk melakukan satu siklus hanya memerlukan 2 gerakan torak atau satu putaran poros engkol.

2.3.1 Mesin Bensin Empat Langkah (Mesin Otto)

Tipe paling umum dari mesin bensin adalah mesin pembakaran dalam putaran empat langkah yang membakar bensin. Pembakaran dimulai oleh sistem ignisi yang membakar spark voltase tinggi melalui busi. Mesin pembakaan empat langkah ini adalah mesin yang sering digunakan dalam dunia otomotif dan industri, seperti mobil, truk, generator, dan lain-lain.

Cara kerja mesin bensin empat langkah, yaitu torak bergerak naik turun di dalam silinder dalam gerakan *reciprocating*. Titik tertinggi yang dicapai oleh torak tersebut disebut titik mati atas (TMA) dan titik terendah disebut titik mati bawah (TMB). Gerakan dari TMA ke TMB disebut langkah torak (*stroke*). Pada motor 4 langkah mempunyai 4 langkah dalam satu gerakan yaitu langkah penghisapan, langkah kompresi, langkah kerja dan langkah pembuangan [8].

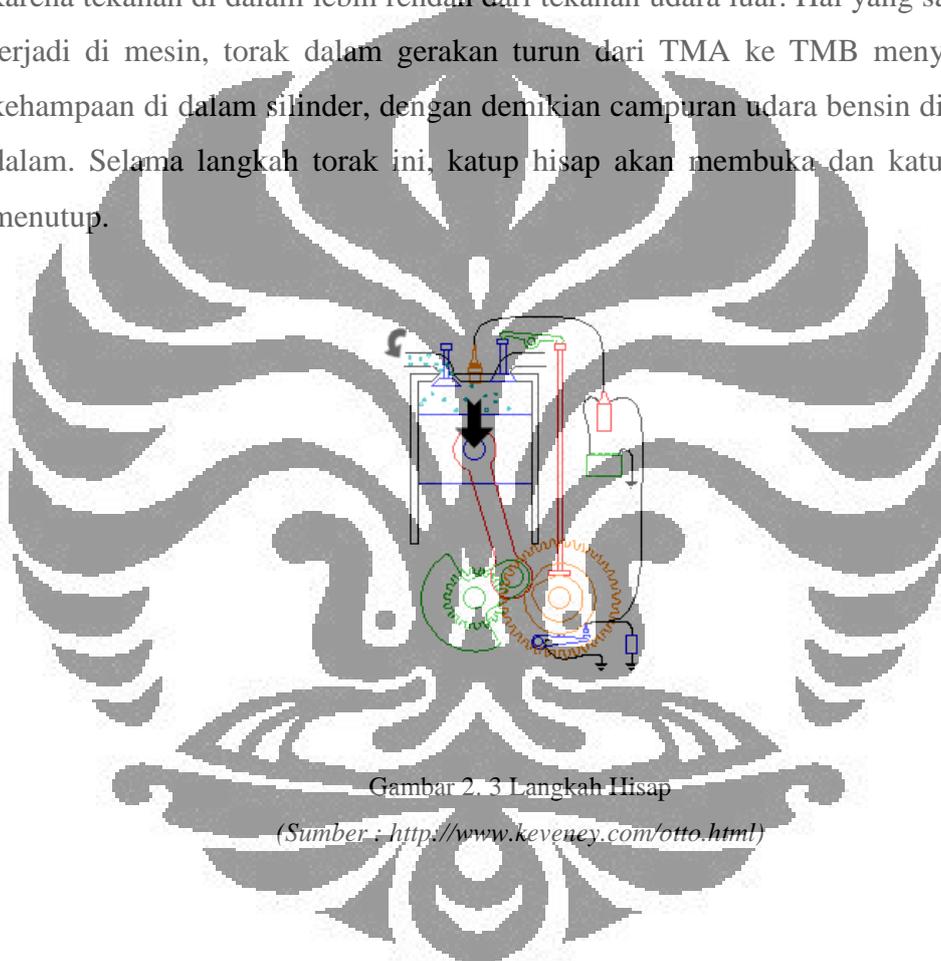


Gambar 2. 2 Cara Kerja Mesin 4 Langkah

(Sumber : <http://okasatria.blogspot.com/2007/11/otomotive-info-mengenal-motor-bakar.html>)

1. Langkah Hisap (*Intake/Induction Stroke*)

Pada gerak hisap, campuran udara bensin dihisap ke dalam silinder. Bila jarum dilepas dari sebuah alat suntik dan plunyeranya ditarik sedikit sambil menutup bagian ujung yang terbuka dengan jari (alat suntik akan rusak bila plunyer ditarik dengan tiba-tiba), dengan membebaskan jari akan menyebabkan udara masuk ke alat suntik ini dan akan terdengar suara letupan. Hal ini terjadi karena tekanan di dalam lebih rendah dari tekanan udara luar. Hal yang sama juga terjadi di mesin, torak dalam gerakan turun dari TMA ke TMB menyebabkan kehampaan di dalam silinder, dengan demikian campuran udara bensin dihisap ke dalam. Selama langkah torak ini, katup hisap akan membuka dan katup buang menutup.



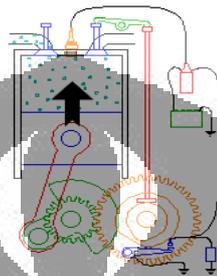
Gambar 2. 3 Langkah Hisap

(Sumber : <http://www.keveney.com/otto.html>)

2. Langkah Kompresi (*Compression Stroke*)

Dalam gerakan ini campuran udara bensin yang di dalam silinder dimampatkan oleh torak yang bergerak ke atas dari TMB ke TMA. Kedua katup hisap dan katup buang akan menutup selama gerakan tekanan dan suhu campuran udara bensin menjadi naik. Bila tekanan campuran udara bensin ini ditambah lagi, tekanan serta ledakan yang lebih besar lagi dari tenaga yang kuat ini akan mendorong torak ke bawah. Sekarang torak sudah melakukan dua gerakan atau

satu putaran, dan poros engkol berputar satu putaran. Kondisi pada langkah kompresi ini yang akan menjadi kondisi awal dari simulasi yang dilakukan. Tekanan dan temperatur pada langkah kompresi ini yang akan divariasikan dalam simulasi untuk memperoleh kondisi optimum dari pembakaran bahan bakar bensin.

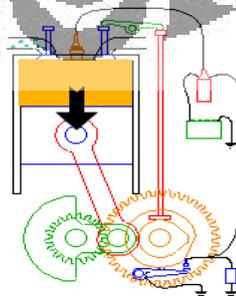


Gambar 2. 4 Langkah Kompresi

(Sumber : <http://www.keveney.com/otto.html>)

3. Langkah Kerja (*Power/Combustion Stroke*)

Dalam gerakan ini, campuran udara bensin yang dihisap telah dibakar dan menyebabkan terbakar dan menghasilkan tenaga yang mendorong torak ke bawah meneruskan tenaga penggerak yang nyata. Selama gerak ini katup hisap dan katup buang masih tertutup. Torak telah melakukan tiga langkah dan poros engkol berputar satu setengah putaran.

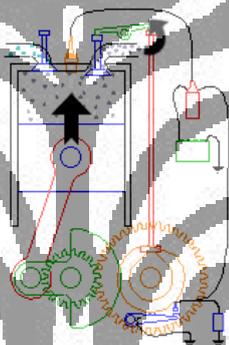


Gambar 2. 5 Langkah Kerja

(Sumber : <http://www.keveney.com/otto.html>)

4. Langkah Buang (*Exhaust Stroke*)

Dalam gerak ini, torak terdorong ke bawah, ke TMB dan naik kembali ke TMA untuk mendorong gas-gas yang telah terbakar dari silinder. Selama gerak ini kerja katup buang saja yang terbuka. Bila torak mencapai TMA sesudah melakukan pekerjaan seperti di atas, torak akan kembali pada keadaan untuk memulai gerak hisap. Sekarang motor telah melakukan 4 gerakan penuh, hisap-kompresi-kerja-buang. Poros engkol berputar 2 putaran, dan telah menghasilkan satu tenaga. Di dalam mesin sebenarnya, membuka dan menutupnya katup tidak terjadi tepat pada TMA dan TMB, tetapi akan berlaku lebih cepat atau lambat, ini dimaksudkan untuk lebih efektif lagi untuk aliran gas.



Gambar 2.6 Langkah Buang

(Sumber : <http://www.keveney.com/otto.html>)

Mesin mobil maupun motor memerlukan jenis bensin yang sesuai dengan desain mesin itu sendiri agar dapat bekerja dengan baik dan menghasilkan kinerja yang optimal. Jenis bensin tersebut biasanya diwakili dengan angka oktan (RON), misalnya Premium beroktan 88, Pertamax beroktan 92 dan seterusnya. Semakin tinggi angka oktan, maka harga per liternya pun umumnya lebih tinggi. Namun belum tentu bahwa jika mengisi bensin beroktan tinggi pada mesin mobil atau motor, maka akan menghasilkan tenaga yang lebih tinggi juga. Apabila spesifikasi kendaraan bermotor dicermati maka pada keterangannya akan menampilkan informasi rasio kompresi (*Compression Ratio/CR*). Rasio kompresi ini adalah

hasil perhitungan perbandingan tekanan yang berkaitan dengan volume ruang bakar terhadap jarak langkah piston dari titik bawah ke titik paling atas saat mesin bekerja. Dari rasio kompresi ini maka dapat diketahui jenis bensin yang bernilai oktan berapa yang sesuai dengan kendaraan bermotor tersebut. Semakin tinggi nilai rasio kompresi pada mesin berarti mesin tersebut membutuhkan bensin bernilai oktan tinggi (bensin lambat terbakar).

Apabila suatu kendaraan diisi dengan bensin yang memiliki angka oktan lebih rendah dari yang seharusnya maka akan terjadi 'ngelitik' (*knocking*) karena bensin dengan oktan rendah lebih mudah terbakar. Mesin berkompresi tinggi membuat bensin cepat terbakar (akibat tekanan yang tinggi), yang akan menjadi masalah adalah ketika bensin terbakar lebih awal sebelum busi memercikkan api. Saat piston naik ke atas melakukan kompresi, bensin menyala mendahului busi, akibatnya piston seperti dipukul keras oleh ledakan ruang bakar tersebut. Saat terjadi 'ngelitik', bensin tidak menjadi tenaga yang terpakai. Kerja mesin tidak optimal.

Namun apabila suatu kendaraan diisi dengan bensin yang memiliki angka oktan lebih tinggi dari yang seharusnya maka keuntungannya akan kurang sebanding dengan harganya yang tinggi. Hal ini dikarenakan bensin dengan oktan lebih tinggi (pertamax, pertamax plus, dan sebagainya), pada umumnya dilengkapi dengan aditif pembersih, dan sebagainya, tetapi tidak banyak memberi penambahan tenaga. Jadi angka oktan tinggi bukan berarti dapat menghasilkan tenaga lebih pula.

Dalam kenyataannya, pada mesin pembakaran dalam 4 langkah dengan bahan bakar bensin, rasio kompresi tidak dapat diubah lebih besar dari 10. Hal ini dikarenakan apabila rasio kompresi lebih besar dari 10, maka peningkatan suhu dalam proses kompresi gas campuran udara dan bahan bakar akan dapat memanaskan dan membakar gas tersebut sebelum dibakar oleh percikan listrik busi. Ini menimbulkan penyalaan dini (*premature ignition*) atau pra-penyalaan (*pre-ignition*) sehingga terjadi letupan (*detonation*) yang menimbulkan suara ketukan (*knocking*) dan gelitik (*pinking*) pada mesin [9].

Rasio kompresi bukan merupakan satu-satunya penentu angka oktan yang diperlukan. Hal-hal lain yang dapat menentukan angka oktan yang diperlukan adalah bentuk ruang bakar, desain mesin, bentuk kepala piston, perbandingan campuran bahan bakar, aliran masuk bahan bakar, manajemen alirannya serta fitur seperti *cyclone*, *valve deactivation*, *variable valve timing*, *turbocharger* atau *supercharger*, *gasoline direct injection*, dan lain-lain.

Selain rasio kompresi, yang perlu diperhatikan pada suatu mesin adalah efisiensi termalnya. Dimana efisiensi termal ini menunjukkan tingkat energi pembakaran yang dihasilkan oleh mesin. Efisiensi termal (*thermal efficiency*) siklus Otto adalah persentasi perbandingan kuantitas tenaga mekanik keluaran (*mechanical energy quantity output*) dan kuantitas tenaga panas masukan (*heat energy quantity input*).

Efisiensi termal mesin dapat ditingkatkan dengan beberapa cara, yaitu :

1. Meningkatkan rasio kompresi antara 9 dan 10.
2. Meningkatkan suhu penyalaan dan pembakaran melalui peningkatan tegangan elektroda busi, dengan cara menambahkan SPB (*spark-plug booster*) antara koil dan busi, dan mengganti busi dengan yang lebih tahan panas.
3. Meniadakan endapan kerak arang atau karbon dalam ruang silinder mesin, dengan cara meningkatkan pembakaran menjadi lebih sempurna.
4. Melapisi permukaan metal mesin dengan bahan gel anti-friksi (minimasi friksi).
5. Meningkatkan nilai kekentalan atau viskositas minyak pelumas, dengan mengganti pelumas menjadi yang memiliki viskositas lebih kental pada suhu tinggi.
6. Meningkatkan nilai oktan bahan bakar, sehingga tidak terjadi pembakaran dini (*pre-ignition*) yang menimbulkan letupan (*detonation*) dan ketukan

(*knocking*) pada mesin, dengan cara mengganti bahan bakar menjadi yang memiliki nilai oktan lbih tinggi.

7. Melumasi dengan baik seluruh bagian bergerak atau mekanisme kendaraan, dan memelihara agar tekanan angin ban selalu pada ukuran tepat.

2.4 KINETIKA KIMIA

Reaksi kimia terjadi ketika molekul dari suatu senyawa bertumbukan dengan senyawa lain yang akan menghasilkan molekul baru. Dalam reaksi kimia atom-atom dari molekul yang bereaksi terdistribusi kembali dalam molekul yang baru. Untuk tercapainya hal ini, molekul yang bereaksi harus memiliki energi kinetik yang cukup sehingga ikatan kimianya dapat terputus dan ikatan baru yang lain terbentuk. Energi ikatan ini tergantung pada sifat alami atom dan faktor geometri, kandungan energi produk tumbukan mungkin akan berbeda dari kandungan energi molekul yang bertumbukan. Hal ini merupakan dasar dari panas yang dilepaskan atau yang diserap dalam reaksi kimia [10].

2.4.1 Hukum Laju Reaksi Global

Semua reaksi kimia terjadi pada laju tertentu yang bergantung pada kondisi sistem. Kondisi sistem ini seperti konsentrasi reaktan, temperatur, dan keberadaan suatu katalis atau inhibitor. Laju reaksi dapat dinyatakan sebagai laju berkurangnya konsentrasi reaktan atau laju bertambahnya produk hasil reaksi. Suatu reaksi global, seperti dibawah ini [10]:



dengan A, B, C menunjukkan senyawa yang terlibat dalam reaksi. Laju reaksi yang dilihat dari konsumsi senyawa A dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a[B]^b[C]^c \dots \quad (2.2)$$

[A], [B], [C], adalah konsentrasi senyawa A, B, C, dengan a, b dan c merupakan orde reaksi serta k merupakan koefisien laju reaksi yang spesifik untuk reaksi global dan bukan fungsi dari konsentrasi reaktan.

Dalam suatu sistem reaksi yang tidak terjadi perubahan konsentrasi suatu senyawa sepanjang reaksi, misalnya konsentrasi B dan C tidak berubah maka akan dihasilkan konstanta laju efektif yang dapat dilihat pada persamaan berikut :

$$k_{\text{eff}} = k[B]^b[C]^c \dots, \quad (2.3)$$

sehingga laju reaksinya menjadi

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{eff}}[A]^a \quad (2.4)$$

Perubahan konsentrasi senyawa A dapat dihitung dengan mengintegrasikan persamaan diferensial di atas. Untuk reaksi orde pertama ($a = 1$), maka hasil integrasinya adalah

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_{\text{eff}} t \quad (2.5)$$

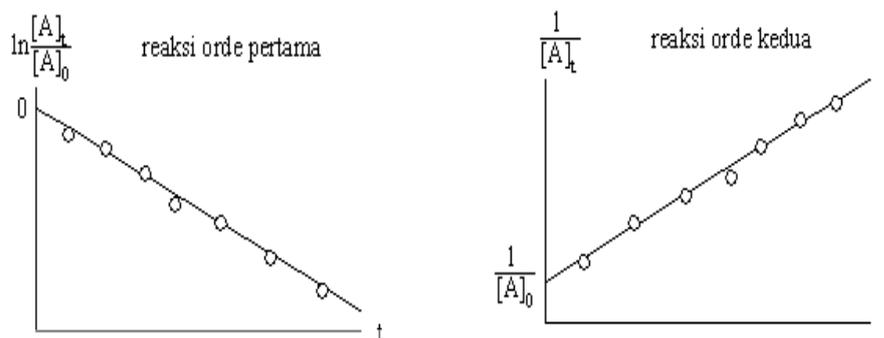
Kemudian, untuk reaksi orde kedua ($a = 2$), hasil integrasinya adalah

$$\frac{1}{[A][A]_0} = \frac{k_{\text{eff}} t}{[A]_0} \quad (2.6)$$

dan untuk reaksi orde ketiga ($a = 3$), hasil integrasinya adalah

$$\frac{1}{[A][A]_0^2} = \frac{2k_{\text{eff}} t}{[A]_0} \quad (2.7)$$

dengan $[A]_0$ dan $[A]_t$ menyatakan konsentrasi senyawa A pada waktu t_0 and t . Grafik konsentrasi terhadap waktu pada reaksi orde pertama dan orde kedua dapat ditunjukkan sebagai berikut :



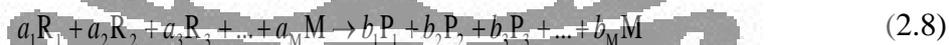
Gambar 2. 7 Perubahan konsentrasi terhadap waktu pada reaksi orde pertama dan kedua.

2.4.2 Reaksi Elementer

Reaksi elementer terjadi pada tingkat molekular seperti yang dijelaskan pada persamaan reaksi kimia.

2.4.2.1 Hukum Aksi Massa

Hukum aksi massa menyatakan bahwa menghilangnya suatu senyawa kimia sebanding dengan perkalian konsentrasi senyawa kimia yang bereaksi, dimana setiap konsentrasi yang dipangkatkan dengan koefisien stoikiometri. Hal ini hanya berlaku untuk reaksi elementer. Suatu reaksi elementer umum dapat ditulis berikut ini [10]:



dengan R adalah reaktan, P adalah produk dan M adalah suatu senyawa yang muncul di kedua sisi. Laju konsumsi reaktan dan pembentukan produk dapat ditulis pada persamaan berikut:

$$\frac{d[R_1]}{dt} = -a_1 r, \quad \frac{d[R_2]}{dt} = -a_2 r, \quad \frac{d[R_3]}{dt} = -a_3 r, \quad \dots, \quad \frac{d[R_M]}{dt} = -a_M r \quad (2.9)$$

$$\frac{d[P_1]}{dt} = b_1 r, \quad \frac{d[P_2]}{dt} = b_2 r, \quad \frac{d[P_3]}{dt} = b_3 r, \quad \dots, \quad \frac{d[P_M]}{dt} = b_M r$$

$$\frac{d[M]}{dt} = b_M r - a_M r$$

dengan r merupakan laju reaksi

$$r = k[R_1]^{a_1}[R_2]^{a_2}[R_3]^{a_3} \quad (2.10)$$

Persamaan (2.8) menunjukkan reaksi stoikiometri: setiap a_1 mol R_1 bereaksi dengan a_2 mol R_2 , a_3 mol R_3 dan seterusnya, untuk menghasilkan b_1 mol P_1 , b_2 mol P_2 , b_3 mol P_3 dan seterusnya. Jadi banyaknya R_1 yang bereaksi berhubungan dengan banyaknya R_2 , R_3 dan seterusnya yang telah bereaksi. Jika $b_N = a_N$, M disebut sebagai *third body*. Senyawa ini mungkin tidak berubah tetapi kehadirannya cukup penting untuk keberhasilan suatu reaksi, yaitu untuk menyediakan energi atau mengambil energi dari tumbukan antara reaktan.

2.4.2.2 Tipe Reaksi Elementer

Reaksi elementer dapat diklasifikasikan berdasarkan banyaknya molekul reaktan yang terlibat. Orde keseluruhan ataupun jumlah molekul yang terlibat dalam reaksi disebut juga molekularitas. Berdasarkan molekularitas tipe reaksi elementer adalah sebagai berikut [10] :

2.4.2.2.1 Reaksi unimolekular

Reaksi di bawah merupakan gambaran ideal, karena molekul tidak mengalami disintegrasi secara spontan.



Maka agar dapat terjadi reaksi, diperlukan adanya tumbukan dengan molekul lain (dengan membuat reaksi secara efektif menjadi orde 2). Laju reaksi orde pertama, $k = k[R_1]$ dan k merupakan koefisien laju reaksi dengan satuan (1/s).

2.4.2.2.2 Reaksi bimolekular

Reaksi di bawah adalah reaksi yang paling umum yang terjadi dalam pembakaran karena sangat besar kemungkinan terjadinya tumbukan antara dua molekul yang ada.



Laju reaksi orde kedua, $r = k[R_1][R_2]$, dan k merupakan koefisien laju reaksi dengan satuan $(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-1}\text{s}^{-1}$.

2.4.2.2.3 Reaksi trimolekular

Kemungkinan terjadinya tumbukan tiga molekul secara simultan cukup kecil,



akan tetapi reaksi orde ketiga merupakan reaksi yang sangat penting. Sebagai contoh, reaksi rekombinasi radikal antara radikal OH dan H untuk membentuk air akan terjadi jika terdapat suatu *third body*, M, yang terlibat dalam tumbukan, dan dengan demikian reaksi ini merupakan reaksi orde ketiga. *Third body* dibutuhkan karena reaksi rekombinasi ini bersifat eksotermik dan *third body* harus menyerap sebagian energinya. Laju reaksi orde ketiga, $r = k[R_1][R_2][R_3]$, dan k merupakan koefisien laju reaksi dengan satuan $(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-2}\text{s}^{-1}$.

2.4.2.3 Reaksi ke Kanan dan ke Kiri

Reaksi elementer dapat berlangsung dalam dua arah yaitu ke kanan dan ke kiri. Dengan demikian, produk dapat menjadi reaktan dan sebaliknya. Umumnya, laju reaksi spesifiknya sangat berbeda. Sebagai contoh, suatu reaksi



hal ini berarti bahwa reaksi diatas ekuivalen dengan mekanisme berikut



sehingga laju reaksinya adalah

$$\frac{d[R_1]}{dt} = -a_1k_f[R_1]^{a_1}[R_2]^{a_2} + a_1k_b[P_1]^{b_1}[P_2]^{b_2} \quad (2.17)$$

2.4.3 Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Temperatur

Berdasarkan hukum Arrhenius, untuk mendapatkan koefisien laju reaksi dapat digunakan persamaan sebagai berikut [10] :

$$k = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (2.18)$$

dengan E_a adalah energi aktivasi. Nilai E_a berasal dari hasil eksperimen atau dari perhitungan mekanika statistik.

Tidak semua tumbukan molekular akan menghasilkan suatu reaksi, tetapi hanya yang memiliki energi kinetik yang lebih tinggi daripada energi yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan dari molekul reaktan. Energi penghalang ini disebut energi aktivasi. Nilai maksimumnya menunjukkan energi ikatan dalam suatu molekul. Pada reaksi disosiasi, energi aktivasi hampir mendekati energi ikatan yang akan diputuskan. Nilai energi aktivasi mungkin dapat lebih kecil atau bahkan nol.

Karena reaksi biner elementer menunjukkan kesesuaian dengan hukum Arrhenius pada rentang temperatur sedang, ketergantungan temperatur biasanya digabungkan dengan eksponen tersendiri. Akan tetapi untuk rentang temperatur yang luas yang ditemukan dalam pembakaran, perilaku “non-Arrhenius” pada koefisien laju cenderung terjadi, terutama untuk proses yang memiliki energi *barrier* yang kecil. Oleh karena itu, penggunaan persamaan Arrhenius yang dimodifikasi yang menunjukkan pengaruh temperatur terhadap koefisien laju sangat penting [11],

$$k = AT^n \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (2.19)$$

2.4.4 Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Tekanan

Ketergantungan koefisien laju reaksi disosiasi (unimolekular) dan rekombinasi (bimolekular) pada tekanan merupakan suatu indikasi bahwa reaksi-reaksi ini tidak elementer. Reaksi-reaksi tersebut merupakan suatu rangkaian dari reaksi-reaksi. Pada kasus yang paling sederhana, ketergantungan pada tekanan

dapat dimengerti menggunakan model Lindemann. Mengacu pada model ini, suatu reaksi dekomposisi unimolekular hanya mungkin terjadi jika energi pada molekul cukup untuk memutuskan ikatan. Oleh karenanya, agar reaksi dekomposisi dapat terjadi, energi harus ditambahkan kepada molekul melalui tumbukan dengan molekul lainnya, M (untuk eksitasi dari vibrasi molekular). Molekul tereksitasi kemudian terdekomposisi menjadi produk bergantung pada kekuatan eksitasi, atau terdeaktivasi melalui suatu tumbukan kedua [10],



dimana A^* adalah molekul tereksitasi, k_a , k_{-a} dan k_u adalah koefisien laju aktivasi, deaktivasi dan reaksi unimolekular. Laju rangkaian-rangkaian dari reaksi ini adalah:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_u [A^*] \quad (2.23)$$

dan

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a [A][M] - k_{-a} [A^*][M] - k_u [A^*] \quad (2.24)$$

Dengan mengasumsikan bahwa konsentrasi dari intermediet reaktif A^* berada pada *quasi-steady state*

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0 \quad (2.25)$$

dapat diperoleh [10]

$$[A^*] = \frac{k_a [A][M]}{k_{-a} [M] + k_u} \quad (2.26)$$

dan [10]

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_u k_a [A][M]}{k_{-a} [M] + k_u} \quad (2.27)$$

Dua kondisi ekstrim dari reaksi, pada tekanan sangat rendah dan sangat tinggi, dapat dibedakan dari Persamaan (2.27). Pada rentang tekanan yang rendah,

konsentrasi rekan tumbukan M sangat kecil dan $k_{-a}[M] \ll k_u$. Oleh karenanya, laju orde kedua dapat diperoleh

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a[A][M] \quad (2.28)$$

Laju reaksi sekarang sebanding dengan konsentrasi senyawa A dan rekan tumbukan M, karena aktivasinya lambat (pembatas laju) pada tekanan rendah.

Pada rentang tekanan yang tinggi, konsentrasi rekan tumbukan M besar dan $k_{-a}[M] \gg k_u$. Hal ini memberikan laju orde pertama

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_u k_a}{k_{-a}}[A] = k_{\infty}[A] \quad (2.29)$$

Di sini laju reaksi tidak bergantung pada konsentrasi rekan tumbukan, karena pada tekanan tinggi tumbukan sering terjadi dan dekomposisi molekul teraktivasi A^* merupakan pembatas laju, bukan aktivasi.

Mekanisme Lindemann mengilustrasikan fakta bahwa orde reaksi dari reaksi kompleks (bukan elementer) bergantung pada kondisi yang dipilih. Meskipun demikian, mekanisme Lindemann sendiri merupakan model yang disederhanakan.

2.4.5 Termodinamika dan Kinetika

Pada reaksi yang memiliki arah ke kanan dan ke kiri, kesetimbangannya bersifat dinamis. Laju kedua arah adalah sama sehingga kesetimbangan konsentrasi dipertahankan. Untuk reaksi berikut [10]



hubungan ini muncul pada kesetimbangan

$$\frac{r_f}{r_b} = \frac{k_f[A]_{eq}[B]_{eq}}{k_b[C]_{eq}[D]_{eq}} = 1 \quad (2.31)$$

dimana r_f dan r_b adalah laju reaksi ke kanan dan ke kiri dan subskrip eq mengacu ke kesetimbangan. Oleh karenanya

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} \quad (2.32)$$

$$\frac{k_f}{k_b} = K_{11} \quad (2.33)$$

dimana K_{11} adalah konstanta kesetimbangan.

Suatu laju reaksi terkadang lebih mudah diukur pada satu arah daripada arah lainnya. Contoh, rekombinasi radikal metil untuk membentuk etana



Reaksi dekomposisi ke kiri penting pada proses temperatur tinggi, seperti pembakaran, dan kita harus menaruh perhatian terhadap nilai k_{-2} . Laju dekomposisi telah dihitung, namun sulit membuat pengukuran untuk rentang temperatur yang luas. Koefisien laju adalah konstan (pada P dan T tertentu) dan tidak berubah selama kesetimbangan dicapai. Oleh karenanya, sangat mungkin untuk menggunakan nilai terukur k_2 dan konstanta kesetimbangan K_2 untuk menghitung nilai koefisien laju disosiasi k_{-2} .

$$k_{-2} = \frac{k_2}{K_2} \quad (2.35)$$

Pada umumnya, koefisien laju memiliki unit konsentrasi sehingga K_2 di Persamaan (2.35) adalah K_c . Konstanta K_c ini dapat dikonversi ke K_f (konstanta kesetimbangan yang dinyatakan dalam bentuk kesetimbangan tekanan) melalui

$$K_c = \frac{K_p}{pRT} \quad (2.36)$$

dimana p^0 adalah tekanan standar, dan Persamaan (2.35) menjadi

$$k_{-2} = \frac{k_2}{\left(\frac{K_p}{p^0 RT} \right)} \quad (2.37)$$

Dengan menggunakan hubungan antara K_f/p^0 dan perubahan pada energi reaksi standar Gibbs, ΔG^0

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{K_p}{p^0} \quad (2.38)$$

dan hubungan antara ΔG^0 dan perubahan pada entalpi standar dan entropi reaksi, ΔH^0 dan ΔS^0 .

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.39)$$

persamaan berikut dapat diperoleh

$$k_{-2} = k_2 RT \exp\left(\frac{\Delta H_T^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_T^0}{R}\right) \quad (2.40)$$

dimana ΔH_T^0 dan ΔS_T^0 adalah entalpi standar dan entropi standar reaksi pada temperatur T :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{fT}^0(\text{C}_2\text{H}_6) - 2\Delta H_{fT}^0(\text{CH}_3) \quad (2.41)$$

$$\Delta S_T^0 = S_T^0(\text{C}_2\text{H}_6) - 2S_T^0(\text{CH}_3) \quad (2.42)$$

dimana ΔH_{fT}^0 dan S_T^0 adalah entalpi molar standar pembentukan dan hukum ketiga entropi molar untuk spesi tertentu pada temperatur T.

2.4.6 Mekanisme Reaksi

Jika banyak terdapat reaksi elementer, jumlah bersih dari reaktan yang dikonsumsi atau produk yang dihasilkan akan muncul dari penambahan kontribusi dari tiap reaksi elementer.

Pada umumnya, spesi akan mengambil bagian pada beberapa reaksi sebagai reaktan dan di lainnya sebagai produk. Laju produksi dan konsumsi merupakan hasil bersih dari seluruh reaksi elementer.

Untuk suatu mekanisme yang terdiri dari \mathcal{R} reaksi elementer, yang tersusun dari \mathcal{S} spesi, yang diberikan oleh [10]



dimana $r=1, 2, \dots, \mathcal{R}$, $\nu_{rs}^{(e)}$ dan $\nu_{rs}^{(p)}$ menunjukkan koefisien stoikiometri reaktan dan produk, laju pembentukan suatu spesi s diperoleh dari penambahan seluruh persamaan laju dimana spesi s terlibat,

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_{\text{chem}} = \sum_{r=1}^R k_r (v_{ri}^{(p)} - v_{ri}^{(e)}) \prod_{s=1}^S c_s^{v_{rs}^{(e)}} \quad (2.44)$$

dimana $i=1, 2, \dots, S$.

2.4.6.1 Reaksi Rantai

Pembakaran hidrokarbon muncul melalui reaksi rantai, yaitu proses yang menghasilkan produk yang menginisiasi proses selanjutnya dengan jenis yang sama, yang disebut rangkaian yang mampu bertahan sendiri. Reaksi-reaksi di bawah adalah contoh reaksi-reaksi rantai [10].



Reaksi (2.45) adalah reaksi inisiasi rantai, dimana suatu intermediat reaktif dibentuk dengan bantuan suatu agen seperti panas atau oksigen molekular. Reaksi (2.46) adalah suatu reaksi pencabangan rantai yang menghasilkan lebih banyak radikal. Reaksi (2.47) adalah reaksi perambatan rantai, dimana radikal dapat berubah identitas, namun jumlahnya tidak berubah. Reaksi (2.48) adalah reaksi terminasi rantai, dimana radikal dikonsumsi dan rantai terputus.

Reaksi rantai adalah hal yang sangat penting untuk pembakaran. Nyala tidak akan dapat bertahan sendiri jika kimianya tidak memiliki sifat ini. Dengan reaksi rantai, laju reaksi dapat bertambah secara eksponensial dan menyebabkan ledakan. Pada nyala normal, hal ini tidak terjadi karena panas dipindahkan dari daerah reaksi oleh difusi atau konveksi, dan karena konsumsi bahan bakar.

2.4.6.2 Analisis Mekanisme Reaksi

Mekanisme reaksi detail untuk pembakaran hidrokarbon dapat terdiri dari beberapa ribu reaksi elementer. Namun, banyak dari reaksi-reaksi ini tidak penting dan dapat diabaikan. Oleh karenanya, dibutuhkan metode analisis untuk

menghilangkan reaksi-reaksi yang dapat diabaikan. Beberapa metode dapat digunakan. Analisis sensitivitas mengidentifikasi langkah reaksi pembatas laju (*rate-limiting reaction step*). Analisis aliran reaksi menentukan karakteristik jalur reaksi. Informasi yang diperoleh dari metode-metode ini dapat digunakan untuk menghilangkan reaksi-reaksi yang tidak penting dan menghasilkan mekanisme reaksi yang tersederhanakan atau tereduksi [10].

2.4.6.2.1 Analisis sensitivitas

Hukum laju dari suatu mekanisme reaksi yang terdiri dari R reaksi diantara S spesi dapat ditulis sebagai suatu sistem persamaan diferensial biasa orde pertama [10],

$$\frac{dc_i}{dt} = F_i(c_1, \dots, c_S; k_1, \dots, k_R), \quad i=1, 2, \dots, S \quad (2.49)$$

$$c_i = c_i^0 \text{ pada } t = t_0$$

Waktu t adalah variabel independen, konsentrasi c_i dari spesi i adalah variabel dependen, dan k_r parameter sistem; c_i^0 menyatakan kondisi awal.

Hanya koefisien laju dari reaksi kimia yang dipertimbangkan sebagai parameter sistem. Konsentrasi awal, tekanan, dsb dapat menjadi parameter sistem jika diinginkan. Solusi dari sistem persamaan diferensial (2.49) bergantung pada kondisi awal dan juga parameter.

Untuk sebagian besar reaksi elementer, perubahan parameter sistem (koefisien laju) hampir tidak memiliki pengaruh pada solusi yang bergantung pada waktu. Bahkan jika reaksinya termasuk secara eksplisit pada mekanisme, itu tidak memerlukan koefisien laju yang sangat akurat. Di sisi lain, untuk sebagian kecil dari reaksi elementer, perubahan koefisien laju memiliki pengaruh yang besar pada keluaran sistem. Akibatnya, koefisien laju yang akurat diperlukan. Beberapa langkah reaksi penting ini adalah penentu laju (*rate-determining steps*) atau pembatas laju (*rate-limiting steps*).

Ketergantungan solusi c_i pada parameter k_r , disebut dengan sensitivitas. Sensitivitas absolut ($E_{i,r}$) dan sensitivitas relatif ($E_{i,r}^{rel}$) dapat didefinisikan sebagai

$$E_{i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \text{ dan} \quad (2.50)$$

$$E_{i,r}^{rel} = \frac{k_r}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_r} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_r} \quad (2.51)$$

2.4.6.2.2 Analisis aliran reaksi

Analisis aliran reaksi menghitung persentase kontribusi dari reaksi-reaksi yang berbeda terhadap pembentukan atau konsumsi spesi kimia. Suatu contoh analisis aliran reaksi diberikan di Tabel 2.1.

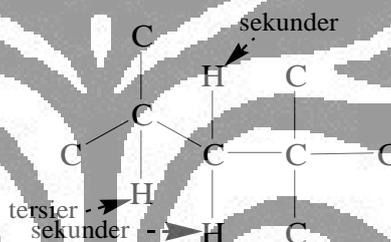
Tabel 2. 1 Bagam Ilustrasi Output Dari Suatu Analisis Aliran Reaksi [10].

Reaksi	Spesi					
	1	2	3	...	$\Sigma 1$	Σ
1	20%	3%	0	...	0	0
2	0	0	0	...	0	0
3	2%	5%	0	...	100%	90%
.
.
R-1	78%	90%	100%	...	0	5%
F	0	2%	0	...	0	0

Pada contoh ini, 20% pembentukan spesi 1 berasal dari Reaksi 1, 2% dari Reaksi 3 dan 78% dari Reaksi R-1. Persentase total dari seluruh kontribusi harus 100%. Tabel seperti di atas memperbolehkan konstruksi diagram aliran reaksi yang instruktif.

2.5 ATURAN REAKSI

Walaupun mekanisme kinetika kimia yang detail dari iso-oktana menyangkut ratusan spesies yang melalui ribuan reaksi elementer, tapi hanya yang memiliki perbedaan tipe reaksi yang ditampilkan. Berdasarkan pengamatan, adalah mungkin untuk merumuskan semua kemungkinan reaksi yang berlangsung dalam oksidasi dan pembakaran hidrokarbon rantai panjang selama koefisien laju reaksi yang digunakan berasal dari aturan yang sederhana. Masing-Masing aturan memberikan tipe reaksi tertentu. Apabila tidak tersedia data pada suatu tipe reaksi tertentu, maka dapat digunakan koefisien laju reaksi yang sama untuk reaksi yang mirip dalam molekul yang berbeda.



Gambar 2. 8 Atom H sekunder dan tersier pada isooktana

Berdasarkan temperatur, reaksi dapat digolongkan ke dalam dua grup, yaitu reaksi pada temperatur tinggi dan reaksi pada temperatur rendah. Penamaan dan simbol panah digunakan dalam menggambarkan setiap aturan di bawah :

- R menandakan radikal alkil atau struktur C_nH_{2n+1} ,
- R' menandakan spesies atau struktur C_nH_{2n} ,
- R'' menandakan spesies atau struktur C_nH_{2n-1}
- \rightarrow menandakan reaksi irreversibel dan
- \leftrightarrow menandakan reaksi reversibel.

2.5.1 Reaksi Pada Temperatur Tinggi

Untuk mensimulasikan aplikasi dari reaksi oksidasi dan pembakaran dari alkana dan alkena melalui 19 aturan reaksi, yaitu [10] :

2.5.1.1 Dekomposisi Unimolekular Dari Alkana

Dekomposisi unimolekular dari alkana merupakan reaksi inisiasi dan terdiri dari dua aturan reaksi, pertama menghasilkan dua radikal alkil dan yang kedua yaitu menghasilkan satu radikal alkil dan satu atom H.



Nilai koefisien laju reaksi diambil dari studi sebelumnya.

Reaksi ini memutuskan suatu ikatan kovalen untuk membentuk dua radikal. Secara kinetik kedua reaksi tersebut sensitif terhadap kestabilan dari radikal yang terlibat, sebab merupakan reaksi reversibel yang sangat eksotermik, kombinasi radikal-radikal, secara kinetik tidak diaktifkan (tidak adanya efek sterik), $E_{a0} \approx 0$.

Sejak tersedianya berbagai alur untuk tipe reaksi di atas, alur yang melibatkan pelepasan ikatan kimia yang paling lemah diharapkan menjadi alur yang paling cepat terjadi. Pada bagian ini, ikatan C-H lebih kuat dari ikatan C-C dan kekuatan relatif dari ikatan C-H dan C-C yaitu orde pertama > sekunder > tersier.

2.5.1.2 Abstraksi Atom H Dari Alkana

Pelepasan sebuah atom H merupakan suatu tipe reaksi radikal elementer yang prosesnya satu radikal dikonsumsi, sedangkan radikal yang lain dibentuk. Reaksi ini merupakan reaksi pelepasan ikatan C-H oleh transfer hidrogen menjadi sebuah pelepasan radikal. Pada saat temperatur tinggi dan rendah, pelepasan atom H dari suatu alkana merupakan awal dari pembentukan radikal alkil.



Keterangan : X merupakan radikal aktif.

Koefisien laju reaksi bergantung pada pelepasan radikal, tipe dari atom H yang dilepaskan (primer, sekunder, tersier) dan nomor ekuivalen atom H dalam bahan bakar. Tersier, sekunder, primer atom H adalah urutan yang menggambarkan kandungan energi, yang mana energi dari ikatan C-H tersier

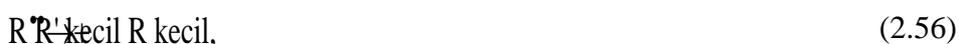
lebih rendah dari ikatan C-H sekunder, dan energi ikatan C-H sekunder lebih rendah dari energi ikatan C-H primer.

Di samping keaktifan radikal yang kecil seperti H, O, OH, H₂O dan CH₃, kita mempertimbangkan juga radikal alkilperoksi, yang pembentukannya akan dibahas pada point 2.5.2.1, sebagai radikal yang mampu melepaskan atom H dari alkana. Tanda meliputi semua radikal alkilperoksi yang diproduksi selama terjadinya reaksi. Menjaga lokasi primer, sekunder dan tersier dalam grup peroksi. Pada pemodelan kinetik untuk oksidasi hidrokarbon, bagaimanapun, kita mempertimbangkan hanya radikal alkilperoksi yang mempunyai struktur bakar, pada temperatur yang lebih rendah konsentrasi mempengaruhi harga laju reaksi keseluruhan.

Tiga jenis radikal alkil yaitu radikal alkil primer, sekunder dan tersier. Untuk alasan yang sama dengan yang dibahas di atas, hanya radikal dengan struktur bahan bakar yang diperhitungkan dalam semua model. Pelepasan atom H dari suatu molekul bahan bakar melalui serangan molekul oksigen bertindak sebagai reaksi inisiasi. Pada temperatur rendah, reaksi ini adalah agak lambat karena energi aktivasi yang tinggi (> 167 kJ/mol). Bagaimanapun, ketika radikal R[•] memulai membentuk suatu rantai, maka reaksi inisiasi terjadi.

2.5.1.3 Dekomposisi Radikal Alkil

Dekomposisi radikal alkil terjadi dengan pemecahan ikatan yang berada pada lokasi β menjadi lokasi radikal (persilangan β) untuk memperbaharui pelepasan radikal dan untuk menghasilkan molekul dengan suatu ikatan ganda menyertakan atom karbon yang tadinya merupakan pusat radikal. Dua alur dipertimbangkan dalam proses; yang pertama yaitu menghasilkan alkena dan atom H, dan yang kedua menghasilkan alkena lebih kecil dan radikal alkil kecil,



Dekomposisi radikal alkil hanya penting pada temperatur tinggi ($T > 900K$). Penambahan radikal alkil pada temperatur rendah yang radikal ke dalam

molekul oksigen lebih cepat dari persilangan β . Hal itu disebabkan dekomposisi radikal alkil memiliki energi aktivasi relatif yang tinggi, yang mana penambahan radikal alkil ke dalam molekul oksigen tidak memiliki penghambat energi.

2.5.1.4 Isomerisasi Radikal Alkil

Isomerisasi radikal alkil adalah salah satu alur yang mungkin untuk reaksi radikal alkil. Dalam reaksi ini, perpindahan sebuah atom H dalam radikal alkil dari satu lokasi ke lokasi radikal, menghasilkan suatu lokasi radikal baru pada posisi dimana perpindahan atom H pertama kali terletak,



Koefisien laju reaksi tergantung pada penghalang energi ketegangan cincin yang terlibat, digambarkan dengan banyaknya atom dalam status transisi pada struktur cincin (termasuk atom H). Jenis atom H yang sedang hilang (primer, sekunder atau tersier) dan banyaknya padanan yang tersedia untuk atom H.

2.5.1.5 Oksidasi Radikal Alkil Membentuk Alkena

Reaksi dari suatu radikal dengan oksigen melalui banyak saluran reaksi. Kebanyakan dari saluran ini dapat diwakili dengan penambahan radikal alkil ke dalam molekul oksigen untuk menghasilkan radikal alkilperoksi, yang mana tidak mempunyai penghalang energi. Aturan 2.5.1.5 efektif untuk irreversibel dan mempunyai energi aktivasi yang signifikan untuk memulai pembentukan konjugasi alkena dan radikal HO_2 .



Koefisien laju reaksi tergantung pada jenis perpindahan atom H ke dalam molekul oksigen dan banyaknya padanan yang tersedia untuk atom H.

Dengan naiknya suhu di dalam suatu masa intermediate/antara ($750 < T < 900$), reaksi radikal alkil dengan O_2 untuk menghasilkan radikal alkilperoksi terjadi secara bolak-balik dan untuk mempercepat menghasilkan alkena, sehingga alkena yang dihasilkan meningkat.

2.5.1.6 Dekomposisi Alkena

Dekomposisi alkena terjadi melalui banyak alur reaksi. Dalam kaitan dengan tenaga energi aktivasi yang kecil (kira-kira 290 kJ/mol), namun, dekomposisi hanya mengarah ke pembentukan dari radikal.



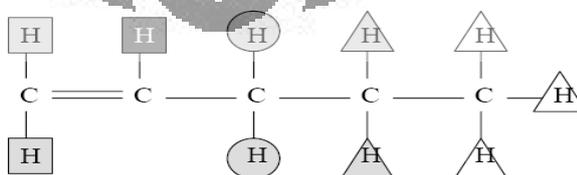
Koefisien laju reaksi telah dijelaskan pada studi sebelumnya [10, 11].

2.5.1.7 Abstraksi Atom H Alilik

Abstraksi atau penghilangan atom H dari alkena adalah suatu reaksi baru. Tiga tipe penghilangan atom H dari alkena, yang tergantung pada jenis penghilangan atom H. Yang pertama adalah penghilangan atom H alilik Atom. Atom hidrogen yang terhubung ke salah satu atom karbon selanjutnya menjadi ikatan ganda, yang disebut atom H alilik. Atom H primer, jika dihubungkan ke suatu atom karbon yang terikat ke dalam dua atom H yang lain, sekunder, jika dihubungkan ke suatu atom karbon yang terikat ke dalam satu atom H yang lain dan tersier, jika dihubungkan ke suatu atom karbon yang tidak terikat ke dalam satu atom H pun. Penghilangan atom H alilik merupakan awal dari pembentukan radikal stabil yang beresonansi. Radikal ini melalui persilangan β untuk menghasilkan, sebagai contoh, 1-3-butadiena.



Keterangan : X merupakan radikal aktif



Gambar 2. 9 Perbedaan jenis dalam penghilangan atom H dalam molekul 1-pentana.

Pada Gambar 2.9 tentang perbedaan jenis dalam penghilangan atom H dalam molekul 1-pentana diatas, segitiga mewakili atom H alilik, lingkaran

untuk atom H alilik dan segiempat untuk atom H vinilik. Warna putih menandakan atom H primer, abu-abu atom H sekunder dan hitam atom H tersier. Dan koefisien laju reaksi tergantung pada jenis atom H alilik dan banyaknya padanan yang tersedia untuk atom H.

2.5.1.8 Abstraksi Atom H Vinilik

Atom H vinilik adalah atom hidrogen dihubungkan ke suatu ikatan ganda atom karbon. Ada dua jenis atom H vinilik: sekunder jika dihubungkan ke suatu atom karbon yang terikat dengan satu atom H yang lain, tersier jika dihubungkan ke suatu atom karbon yang tidak terikat dengan atom H yang lain. Penghilangan atom H vinilik merupakan awal dari pembentukan suatu radikal vinilik, yang mana pada gilirannya akan mengalami dekomposisi, sebagai contoh, asetilena atau allena. Penghilangan atom H pada kasus ini lebih sulit dari yang sebelumnya.



Koefisien laju reaksi tergantung pada jenis atom H vinilik dan banyaknya padanan yang tersedia untuk atom H.

2.5.1.9 Abstraksi Atom H Alkilik

Ini adalah jenis ketiga dalam penghilangan atom H dari alkena. Atom H dihubungkan ke suatu atom karbon yang terikat dengan dua atom H yang lain disebut primer. Atom H dihubungkan ke suatu atom karbon yang terikat dengan satu atom H yang lain disebut sekunder. Jika tidak satupun atom H yang terikat dengan salah satu atom karbon, yang mana atom H tersebut terhubung, atom H itu disebut tersier. Penghilangan atom H ini berperan signifikan dalam alkena panjang dan merupakan awal pembentukan produk yang spesifik dalam pengamatan percobaan, seperti dialkena (C_5H_8).



Jika letak atom H alkilik jauh dari ikatan ganda, ikatan ganda tersebut akan berpengaruh kecil dalam molekul, yang mana seperti yang terkandung dalam sifat

parafin. Dimana, koefisien laju reaksi berhubungan dengan penghilangan atom H dari alkana yang akan digunakan dalam hal penghilangan atom H dari alkana untuk membentuk radikal alkenil dan tergantung pada jenis atom H yang dihilangkan dan banyaknya padanan tersedia untuk atom H.

2.5.1.10 Penambahan Atom H ke Dalam Ikatan Ganda

Penambahan radikal ke dalam ikatan ganda secara eksotermis sangat signifikan pengaruhnya. Disarankan penambahan atom H ke dalam ikatan ganda sebagai reaksi balik dari dekomposisi radikal alkil pada posisi β sampai letak radikal (Aturan 2.5.1.3).



2.5.1.11 Penambahan Radikal CH_3 ke Dalam Ikatan Ganda

Penambahan radikal CH_3 ke dalam ikatan ganda dalam alkana disarankan sebagai reaksi balik dari dekomposisi radikal alkil (Aturan 2.5.1.3)



2.5.1.12 Penambahan Atom O ke Dalam Ikatan Ganda

Penambahan sebuah atom O ke dalam ikatan ganda dalam alkana merupakan suatu reaksi baru. Reaksi ini merupakan awal dalam pembentukan radikal ketil dan radikal alkil kecil,



2.5.1.13 Penambahan Radikal OH ke Dalam Ikatan Ganda

Sama seperti Aturan 2.5.1.12, penambahan sebuah radikal OH ke dalam ikatan ganda dalam alkana merupakan suatu reaksi yang baru. Reaksi ini merupakan awal dalam pembentukan sebuah aldehid atau keton,



2.5.1.14 Penambahan Radikal H₂O ke Dalam Ikatan Ganda

Penambahan radikal H₂O ke dalam ikatan ganda dalam alkena mengawali pembentukan radikal alkil hidroperoksi, R'OOH, yang mana akan terdekomposisi membentuk eter siklik, aldehid atau keton,



2.5.1.15 Reaksi Retro-ena

Suatu reaksi retro-ena merupakan bagian reaksi 1,5-hidrogen yang diikuti oleh proses pemisahan, juga merupakan termasuk ke dalam reaksi baru. Itu mengawali pembentukan dua alkena kecil,



Contohnya yaitu reaksi 1-heptena yang akan menghasilkan 1-butena dan propena. Koefisien laju reaksi berdasarkan pada hasil yang dijelaskan oleh Richard et al.

2.5.1.16 Isomerisasi Radikal Alkenil

Isomerisasi radikal alkenil memberikan radikal alilik kestabilan yang berkesinambungan. Proses isomerisasi yang paling cepat yaitu melibatkan pembentukan sementara siklik yang mengandung 5 atau 6 atom. Pada temperatur 1100 K proses isomerisasi radikal alkenil menghasilkan radikal alilik sekitar 5-10 kali lebih cepat daripada persilangan β.



2.5.1.17 Dekomposisi Radikal Alilik

Dekomposisi radikal alilik terjadi oleh pemutusan ikatan pada posisi β sampai letak radikal (persilangan β). Hal ini mengawali pembentukan dialkena, sebagai contoh, 1,3-butadiena dan 1,3-pentadiena,



2.5.1.18 Dekomposisi Radikal Vinilik

Dekomposisi radikal vinilik terjadi dalam dua cara: pemutusan ikatan pada posisi β sampai letak radikal (persilangan β) untuk menghasilkan dialkena atau alkina.

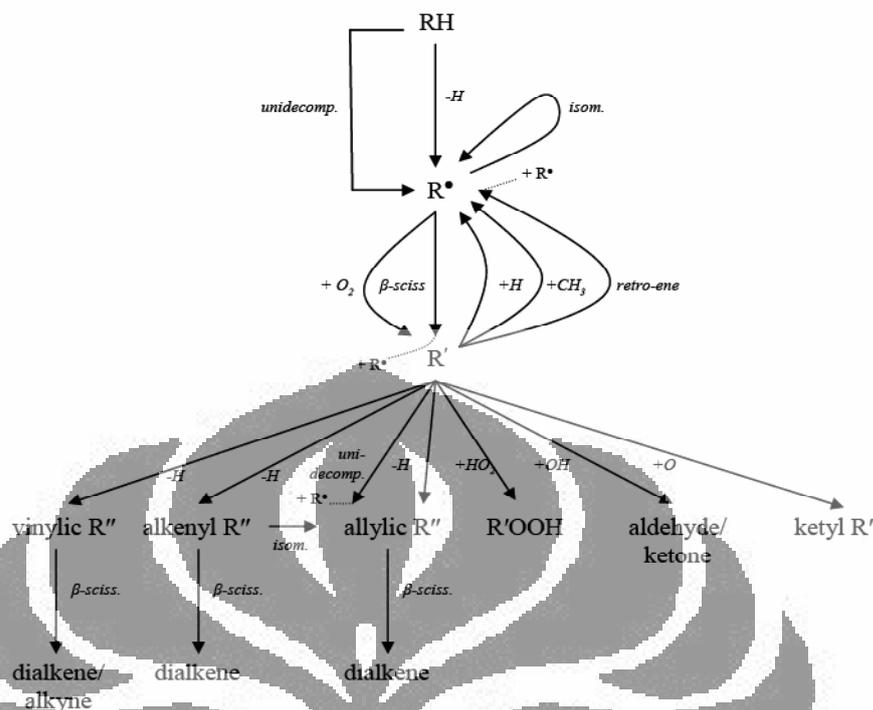


2.5.1.19 Dekomposisi Radikal Alkenil

Disamping isomerisasi, reaksi radikal alkenil yang lain adalah dekomposisi. Dekomposisi menjadi signifikan pengaruhnya jika isomerisasi radikal alkenil tidak mungkin terjadi, karena, alkena pendek. Dekomposisi ini terjadi pada persilangan β yang akan memberikan dialkenil dan radikal alkil, atau alkena dan radikal alkenil lebih kecil.



Semua alur reaksi pada temperatur tinggi secara skematik dapat dilihat pada Gambar 2.10.



Gambar 2. 10 Skema alur reaksi pada temperatur tinggi [10]

2.5.2 Reaksi Pada Temperatur Rendah

Reaksi pada temperatur rendah disebut dengan penguraian rantai cabang yang ditandai rantai cabang (radikal RO_2^*) didekomposisi pada temperatur lebih tinggi ($T > 800$ K), mengawali pada proses sebaliknya yang tergantung pada temperatur (koefisien temperatur negatif, NTC) pada laju reaksi.

2.5.2.1 Penambahan Radikal Alkil Pada Molekul Oksigen

Pada temperatur rendah, energi aktivasi tinggi (113-167 kJ/mol) dihubungkan dengan persilangan β pada radikal alkil dan reaksi penghilangan atom H internal membuat proses berjalan lambat. Reaksi yang paling penting untuk radikal alkil yaitu pada penambahan molekul oksigen,



Reaksi ini diketahui sebagai reaksi eksotermis dan reversibel dan memiliki energi aktivasi yang kecil (mendekati nol). Dengan penambahan temperatur,

reaksi ini bergeser ke arah kiri. Radikal alkilperoksi, RO_2^* , dilepas secara acak dan konsentrasi dari RO_2^* sangat kecil.

2.5.2.2 Isomerisasi Radikal Alkilperoksi

Suatu radikal alkilperoksi diproduksi dengan penambahan radikal alkil yang sesuai terhadap molekul oksigen yang mengalami isomerisasi melalui pemindahan atom H (1,4-, 1,5-, 1,6- dan 1,7-isomerisasi) untuk membentuk radikal alkil hidroperoksi. Reaksi ini dirumuskan sebagai reaksi reversibel,



Koefisien laju reaksi tergantung pada energi *barrier* dalam ketegangan cincin yang terlibat, digambarkan dengan banyaknya atom dalam status transisi pada struktur cincin (5-, 6-, 7- dan 8-anggota cincin termasuk atom H). Jenis atom H yang sedang hilangkan (primer, sekunder atau tersier) dan banyaknya padanan yang tersedia untuk atom H.

2.5.2.3 Penghilangan Atom H Dari Alkana Dengan Radikal Alkilperoksi

Ketentuan radikal alkilperoksi yaitu dapat menyebarkan rantai dengan penghilangan atom H dalam bahan bakar yang merupakan awal terbentuknya hidroperoksi dan radikal alkil,



Koefisien laju reaksi bergantung pada jenis atom H yang dihilangkan dan banyaknya padanan yang tersedia untuk atom H.

2.5.2.4 Reaksi Antara Radikal Alkilperoksi Dengan HO_2

Pada kasus ini, reaksi ini termasuk ke dalam kode MOLEC. Hasil dari reaksi ini adalah hidroperoksi dan oksigen,



Reaksi di atas termasuk ke dalam reaksi bimolekuler, laju reaksi bergantung pada konsentrasi RO_2^* dan HO_2 . Konsentrasi radikal HO_2 , walaupun relatifitas tinggi terhadap jenis radikal lain dalam proses oksidasi, akan memberikan angka 10^6 mol cm^{-3} atau kurang dari itu. Pada penjelasan ini bahwa isomerisasi unimolekuler dari radikal alkilperoksi akan jauh lebih cepat daripada reaksi bimolekuler. Bagaimanapun juga, kesetimbangan antara OH dan radikal lain secara umum memberikan sangat penting pada kasus ini sehingga reaksi ini termasuk ke dalam kode.

2.5.2.5 Reaksi Radikal Alkilperoksi Dengan H_2O_2

Reaksi termasuk reaksi yang menarik mengenai konversi dari jenis stabil dan radikal peroksi menjadi jenis stabil yang lain dan radikal peroksi yang lain,



Keanekaragaman dalam reaksi ini dan pengaruhnya pada urutan reaksi secara keseluruhan adalah dalam kaitan dengan perbedaan dalam hal temperatur pada saat menguraikan spesies $ROOH$ dan H_2O_2 [12]. $ROOH$ diuraikan pada temperatur yang lebih rendah dibanding H_2O_2 . Konversi H_2O_2 menjadi $ROOH$ merupakan awal peningkatan tingkat reaksi secara keseluruhan pada temperatur yang lebih rendah.

2.5.2.6 Pemotongan Homolisis O–O Pada Hidroperoksida

Hidroperoksida secara spontan dapat mengalami homolisis (perpecahan ikatan peroksida) untuk menghasilkan radikal alkoksi,



Reaksi ini merupakan suatu proses pencabangan ketika dua radikal digenerasi, dan keduanya adalah radikal yang sangat aktif. Pada proses oksidasi yang lambat, kebanyakan molekul hidroperoksida dihasilkan melalui proses abstraksi atom H dari alkana melalui penyerangan radikal alkilperoksi (Aturan 2.5.2.3) sedemikian rupa sehingga reaksi ini menjadi penting.

2.5.2.7 Dekomposisi Radikal Alkoksi

Radikal alkoksi yang tidak stabil diperlukan untuk persiapan proses penguraian. Radikal alkoksi yang banyak dapat terurai menjadi spesies oksigenasi stabil yang lebih sedikit, aldehida atau keton dan radikal alkil yang sedikit,



2.5.2.8 Penambahan Radikal Alkil Hidriperoksi ke Dalam Molekul Oksigen

Penambahan bagian kedua ke dalam molekul oksigen dalam urutan reaksi ini sudah termasuk ke dalam kode MOLEC yang merupakan penambahan radikal alkil hidroperoksi untuk membentuk radikal alkil hidroperoksi peroksi,



Koefisien laju reaksi pada reaksi ini diperoleh dari studi sebelumnya [14,15].

2.5.2.9 Pemotongan Radikal Alkil Peroksi Pada Posisi β Yang Dibentuk Melalui Isomerisasi (1,4)

Radikal alkil hidroperoksi mempengaruhi posisi radikal dalam posisi β sampai kelompok hidroperoksi dapat mengalami pemotongan C-O atau pemotongan C-C untuk menghasilkan konjugasi alkena dan H₂O, atau hidroperoksialkena dan sedikit radikal alkil, reaksinya,



Reaksi pertama pada aturan lebih sensitif dan kemungkinan memiliki kisaran NTC yang lebar pada oksidasi n-heptana [10].

2.5.2.10 Pemotongan Homolisis C–C Pada Radikal Alkil Hidroperoksi Dibentuk Melalui Isomerisasi (1,5)

Radikal alkil hidroperoksi dibentuk oleh isomerisasi sebuah radikal alkilperoksi yang mengikutsertakan 6-anggota struktur cincin intermediet, dapat mengalami pemotongan β ke dalam dua alur: untuk menghasilkan alkena dan sedikit radikal alkil hidroperoksi dengan posisi radikal pada atom karbon yang mengikat atom oksigen, atau untuk menghasilkan hidroperoksialkena dan sedikit radikal alkil,



Gambar 2. 11 Radikal hidroperoksialkena dibentuk oleh isomerisasi (1,5)

Pada bagian pertama kemungkinan lebih cepat dibandingkan dengan pada reaksi kedua, ketika ikatan C–C dalam radikal alkil hidroperoksi sudah diputus, reaksi pertama kemungkinan melemah yang diakibatkan oleh adanya atom O.

2.5.2.11 Pemotongan Homolisis C–C Radikal Alkil Hidroperoksi Yang Dibentuk Melalui Isomerisasi (1,6) dan (1,7)

Radikal alkil hidroperoksi dihasilkan melalui isomerisasi radikal alkil peroksi dengan struktur cincin intermediet pada atom ke tujuh dan delapan, dapat mengalami pemotongan β ke dalam dua alur; untuk menghasilkan alkena dan sedikit radikal alkil hidroperoksi, atau menghasilkan hidriperoksialkena dan sedikit radikal alkil,





2.5.2.12 Pemotongan Homolisis O–O Radikal Alkil Hidroperoksi Dengan Posisi Radikal Pada Atom Karbon Yang Mengikat Atom Oksigen

Radikal alkil hidroperoksi diperoleh dari reaksi pertama pada aturan di atas (Aturan 2.5.2.10), yang didekomposisi untuk menghasilkan aldehida atau keton,



2.5.2.13 Oksidasi Radikal Alkil Hidroperoksi

Kode ini juga termasuk alur lain dalam reaksi radikal hidroperoksi dengan molekul oksigen. Reaksi ini terjadi melalui perpindahan atom H pada posisi β dari tempat radikal sampai oksigen,



2.5.2.14 Pembentukan Siklik Eter Dari Radikal Alkil Hidroperoksi

Urutan reaksi ini termasuk reaksi pemutusan ikatan O–O, diikuti dengan pembentukan siklik eter dengan menyisakan atom O. Energi aktivasi untuk reaksi ini tergantung pada ukuran cincin siklik yang dibentuk. Senyawa-senyawa oksirana, oksetana, tetrahidrofurana dan tetrahidropirana merupakan hasil dari radikal alkil hidroperoksi, lokasi radikal berada pada $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$, posisinya berurutan menuju atom karbon yang terikat grup hidroperoksi,

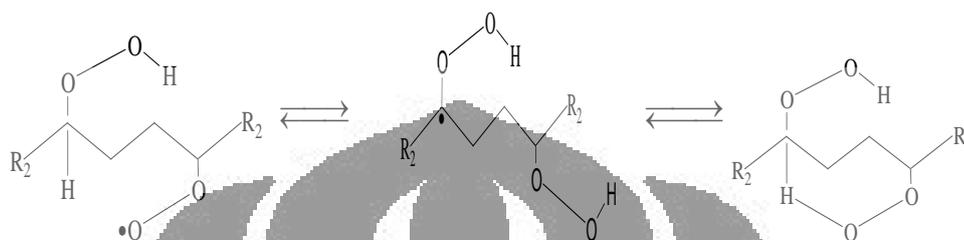


2.5.2.15 Isomerisasi Radikal Alkil Peroksi Hidroperoksi

Isomerisasi radikal alkil peroksi hidroperoksi terjadi melalui perpindahan atom H yang terikat dengan atom karbon yang mengikat grup hidroperoksi,



Untuk lebih menggambarkan tentang isomerisasi alkil peroksi hidroperoksi, pada Gambar 2.12 di bawah ini merupakan salah satu contoh dari radikal alkil peroksi hidroperoksi,



Gambar 2.12 Contoh isomerisasi radikal alkil peroksi hidroperoksi

Koefisien laju reaksi bergantung kepada struktur cincin intermediet, jenis atom H yang dipindahkan (sekunder, tersier) dan nomor ekuivalen atom H yang mungkin.

2.5.2.16 Pemotongan Homolisis O–O Radikal Alkil Hidroperoksi

Reaksi ini merupakan awal dari pembentukan keton hidroperoksi dan radikal hidroperoksi,



2.5.2.17 Pembentukan Siklik Hidroperoksi Eter Dari Radikal Hidroperoksi

Urutan reaksi ini termasuk pemutusan ikatan O–O, diikuti dengan pembentukan siklik hidroperoksi eter. Energi aktivasi bergantung pada ukuran cincin siklik yang terbentuk,



2.5.2.18 Dekomposisi Ketohidroperoksi

Ketohidroperoksi dapat mengalami dekomposisi yang mengawali pembentukan dua radikal, radikal karbonil dan radikal hidroksil, yang menyediakan pencabangan rantai untuk menghasilkan dua radikal dari satu spesies yang stabil,



2.5.2.19 Dekomposisi $\text{O}=\text{R}=\text{O}$

Radikal karbonil dapat terdekomposisi membentuk aldehida dan radikal ketil,



2.5.2.20 Abstraksi Atom H Dari Siklik Eter

Memutuskan bahwa hanya hidrokarbon yang lebih besar dari C₄ yang ada pada kode, spesies siklik eter termasuk memiliki struktur besar. Penanganan kami untuk struktur besar seperti siklik eter sangat jelas seperti apa yang dilakukan oleh Curran dkk [11]. Urutan reaksi siklik eter diasumsikan terjadi melalui abstraksi atom H oleh spesies radikal aktif, diikuti oleh pembukaan cincin intermediet, yang mengawali pembentukan radikal ketil,



Keterangan : X = radikal aktif

Sama dengan abstraksi atom H pada alkana, tingkat kemudahan abstraksi atom H dari siklik eter akan menentukan tingkat orde : tersier > sekunder > primer. Sebagai tambahan, atom hidrogen yang terikat dengan atom karbon yang mengikat atom oksigen dalam struktur cincin akan membuat abstraksi lebih mudah terjadi.

2.5.2.21 Dekomposisi Siklik Hidroperoksi Eter

Siklik hidroperoksi eter dapat terdekomposisi menjadi aldehida atau keton dan radikal ketil,



2.5.2.22 Abstraksi Atom H Dari Aldehida Atau Keton

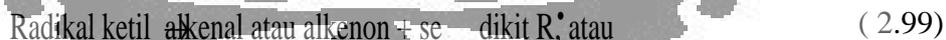
Aldehida dan keton dibentuk selama proses oksidasi pada temperatur rendah yang melibatkan donor atom H pada oksidasi hidrokarbon. Atom H lebih siap terabstraksikan dari pada bahan bakar,



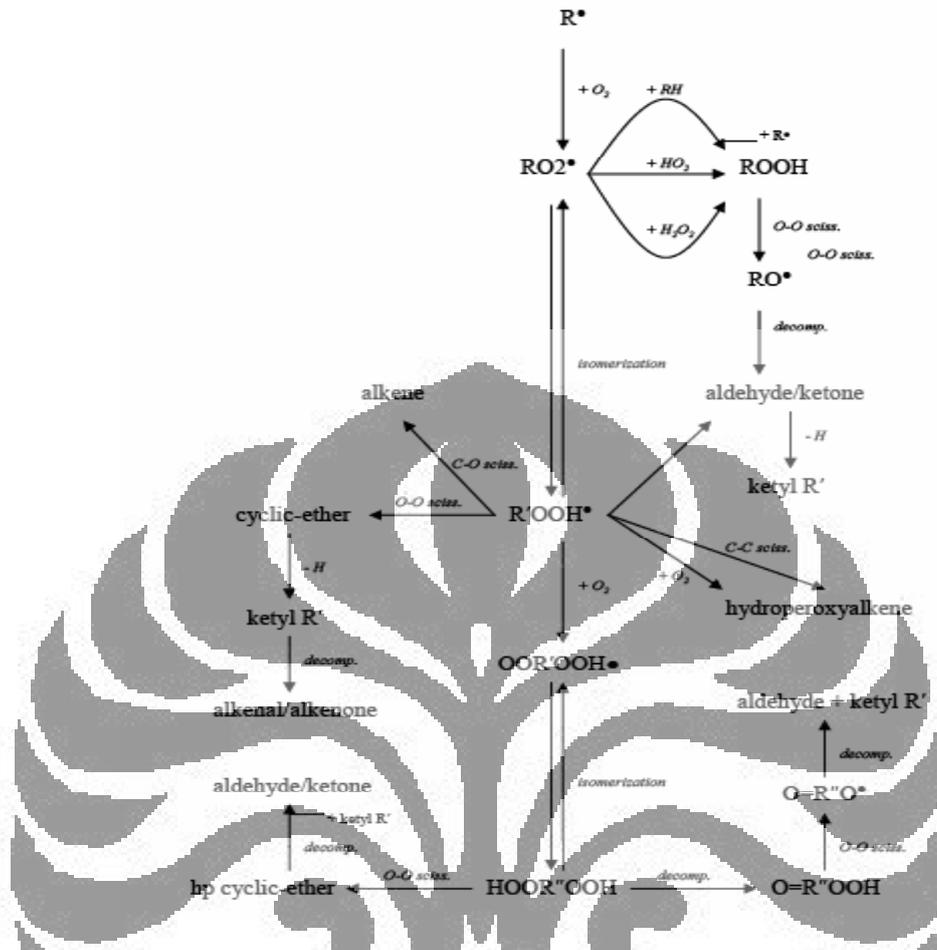
Koefisien laju reaksi bergantung pada jenis atom H yang diabstraksi dan jumlah ekuivalen atom. Sebagai tambahan, atom H yang terikat dengan atom karbon yang mengikat atom oksigen lebih mudah di abstraksi.

2.5.2.23 Dekomposisi Radikal Ketil

Radikal ketil dapat diurutkan pada perpotongan β untuk membentuk alkenal yang stabil atau alkenon dan sedikit radikal alkil, atau lebih sedikit radikal ketil dan lebih sedikit dialkena,



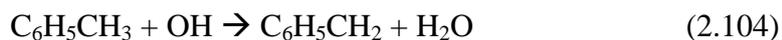
Reaksi alkenal, alkenon, hidroperoksi alkena, okso-hidroperoksi alkena, radikal alkoksi, radikal alkil hidroperoksi dan spesies lain dengan ikatan ganda C=C diperlukan karena analog atau sama dengan ikatan tunggal C-C. Semua alur reaksi pada temperatur rendah digambarkan secara skematik pada gambar 2.13 di bawah.



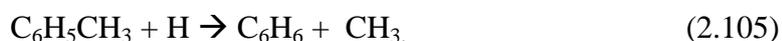
Gambar 2. 13 Skema alur reaksi pada temperatur rendah [10]

2.6 TAHAPAN REAKSI PEMBAKARAN TOLUENA

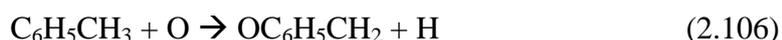
Mekanisme reaksi toluena disusun berdasarkan pada oksidasi toluena pada temperatur tinggi. Model kinetika terperinci termasuk untuk reaksi-reaksi yang melibatkan H_2/O_2 , senyawa hidrokarbon sederhana (C_1-C_4), peluluhan dan oksidasi pada cincin aromatik termasuk rantai sampingnya. Ringkasan dari keseluruhan reaksi-reaksi yang terjadi pada pembakaran toluena dipaparkan pada Gambar 2.14.



Walaupun rantai samping alipatik yang lebih memungkinkan untuk bereaksi pertama kali, toluena pun dapat menjalani hal serupa oleh radikal hidrogen :



atau terjadi reaksi addisi elektropilik dengan radikal oksigen :



Banyak pengamatan yang telah dilakukan dengan metode *shock tube* yang menunjukkan bahwa toluena menjalani reaksi dekomposisi unimolekuler, dengan melepaskan rantai sampingnya:



Reaksi lainnya mengarah pada reaksi yang menghasilkan radikal benzyl dan hydrogen :

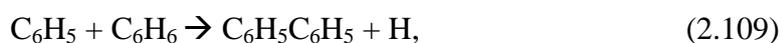


yang menunjukkan reaksi lebih cepat, tetapi hal ini disebabkan laju reaksi penggabungan ulang yang cepat dari penil dengan metal.

2.6.2 Pertumbuhan Massa Molekuler

Pada kondisi reaksi yang melibatkan kandungan kaya bahan bakar, diharapkan reaksi antara molekul bahan bakar dengan produksi hasil oksidasi bisa berlangsung. Walaupun pembentukan jelaga (*soot*) adalah diluar cakupan studi ini, telah banyak percobaan yang melibatkan oksidasi benzena dan toluena pada kondisi kaya kandungan bahan bakar dengan kondisi yang mendekati terbentuknya jelaga, dimana pertumbuhan molekuler berlangsung secara simultan melalui reaksi oksidasi ini.

Radikal penil dapat menggantikan hidrogen pada senyawa tak jenuh (*unsaturated*) yang ada pada kondisi reaksi pembakaran yang berkadar kaya bahan bakar-seperti halnya benzena, etilen atau asetilen, yang secara percobaan telah dilakukan oleh Baskharan [21]:



Hanya reaksi penil dan benzena yang dicakup dalam studi ini, dengan koefisien laju reaksi yang ditentukan dalam studi perhitungannya, termasuk reaksi penggabungan radikal penil-penil :



dan juga termasuk reaksi penggabungan benzyl-benzyl sebagai berikut:



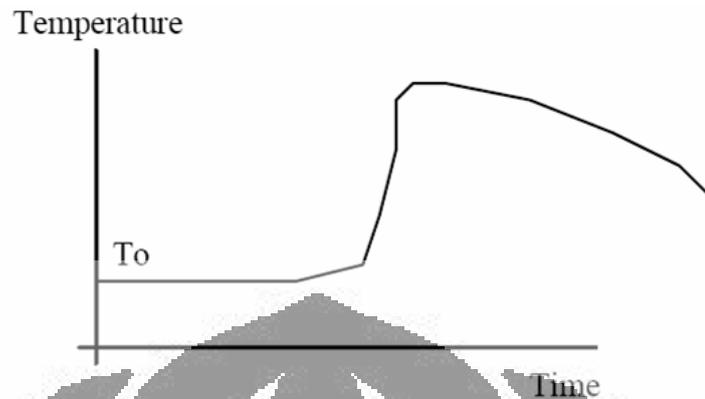
Reaksi-reaksi yang muncul selama proses pembakaran toluena kebanyakan diantaranya adalah produk intermediat yang akan segera dikonsumsi membentuk produk lanjutan lainnya yang mana dengan waktu tinggal dan jumlah reaktan yang mencukupi akan membentuk produk akhir yang lebih stabil berupa CO, CO₂ dan H₂O.

2.7 IGNITION DELAY TIME (WAKTU PENUNDAAN IGNISI)

Ignition delay merupakan karakteristik eksplosif rantai-radikal (reaksi kimia yang ditentukan oleh mekanisme percabangan rantai). Selama periode *ignition delay* populasi kolam radikal meningkat secara eksponensial. Meskipun demikian, jumlah bahan bakar yang dikonsumsi dan bahkan jumlah energi yang dibebaskan masih sangat kecil untuk dideteksi. Oleh karena itu, reaksi kimia penting (percabangan rantai, pembentukan radikal) terjadi selama waktu induksi dimana temperatur mendekati nilai konstan.

Akhirnya, populasi kolam radikal menjadi cukup banyak untuk mengkonsumsi fraksi bahan bakar dengan jumlah yang cukup signifikan dan ignisi cepat dapat terjadi. Definisi yang tepat untuk waktu induksi tergantung pada kriteria yang digunakan, yaitu konsumsi bahan bakar, pembentukan CO, pembentukan OH, peningkatan tekanan dalam suatu bejana bervolume konstan, dan peningkatan temperatur dalam suatu bejana adiabatik.

Karena reaksi elementer dipengaruhi oleh temperatur, maka *ignition delay time* sangat tergantung pada temperatur. Sketsa hubungan antara *ignition delay time* dengan temperatur dapat dilihat pada gambar 2.15.



Gambar 2. 15 Hubungan Ignition Delay Time dengan temperatur

Korelasi sebenarnya dari gambar 2.15 adalah bahwa *ignition delay time* tergantung pada temperatur secara eksponensial [10],

$$\tau = A \cdot \exp(B/T)$$

dimana temperatur berpengaruh secara langsung pada reaksi elementer selama periode induksi [10].

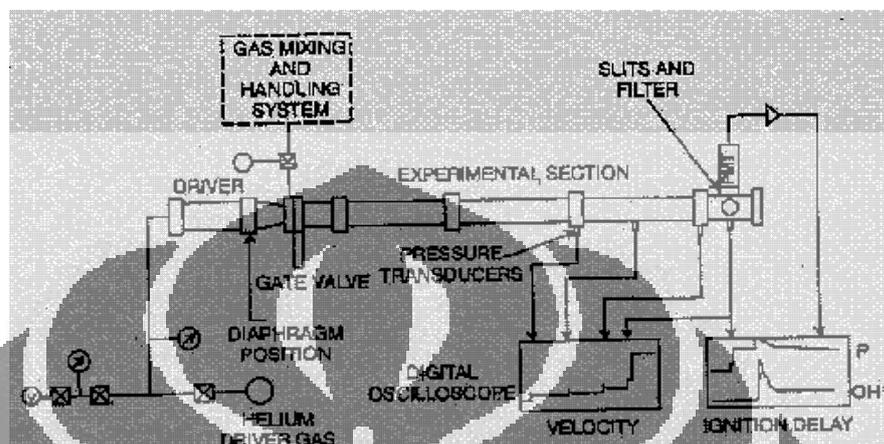
2.8 PERALATAN MODEL PEMBAKARAN

Pada penelitian oksidasi dan pembakaran bahan bakar pada fasa gas digunakan peralatan yang dapat mengukur *ignition delay times* dan profil konsentrasi produk bahan bakar yang diuji. Peralatan tersebut adalah *shock tube*.

2.8.1 Shock Tube

Shock tube adalah sebuah alat yang digunakan untuk mempelajari reaksi pembakaran pada fasa gas. *Shock tube* juga dapat digunakan untuk mempelajari

aliran aerodinamis pada rentang temperatur dan tekanan yang lebar. *Shock tube* sederhana merupakan sebuah tabung logam yang memisahkan gas pada tekanan rendah dan tinggi dengan sebuah diafragma. Peralatan *shock tube* diperlihatkan pada gambar 2.16.



Gambar 2. 16 Peralatan *shock tube* [21]

Gas bertekanan rendah pada bagian yang digerakkan menjadi gelombang kejut (*shock wave*). Bagian penggerak mengandung gas bertekanan tinggi (gas penggerak biasanya berupa helium atau hidrogen). Gas-gas ini (yang tidak perlu memiliki komposisi kimia yang sama) dipompa menuju bagian-bagian tabung atau dengan menggunakan pipa gas bertekanan (jika tekanan yang diinginkan kurang dari 1 atmosfer). Gas dipompa keluar dari bagian tabung hingga tekanan yang diinginkan tercapai. Diafragma yang berada di antara bagian tabung harus cukup kuat untuk menahan perbedaan tekanan mula-mula. Diafragma juga harus membuka dengan baik untuk memberikan hasil pengujian yang baik.

Permulaan pembakaran menghasilkan peningkatan tekanan secara tiba-tiba sehingga memecahkan diafragma. Metode ini merupakan salah satu metode pemecahan diafragma yang digunakan pada campuran gas yang dapat terbakar dalam *driver*. Setelah diafragma pecah, suatu gelombang bertekanan melewati tabung menuju gas yang akan digerakkan, kemudian secara cepat membentuk suatu *shock front*, yang dikenal sebagai *incident shock wave*. Gelombang kejut ini meningkatkan temperatur dan tekanan gas yang akan digerakkan dan menginduksi suatu aliran yang bersamaan dengan gelombang kejut (tetapi pada kecepatan yang

lebih rendah dari gelombang kejut itu sendiri). Setiap kejut yang melintas melalui tiap bagian volume akan meningkatkan temperatur. Temperatur akhir sistem biasanya sekitar 10^3 - 10^4 K. Proses pemanasan terjadi dalam waktu yang sangat cepat, yaitu selama 1 μ s [22].

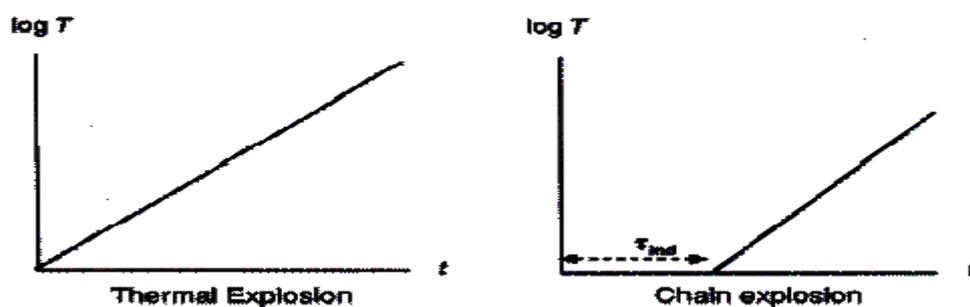
Ketika *incident shock wave* mencapai ujung *shock tube*, gelombang ini dipantulkan kembali ke dalam gas yang sudah dipanaskan, dan menghasilkan peningkatan yang lebih pada temperatur, tekanan, dan densitas gas. Gelombang ini secara efektif menghasilkan daerah reaksi temperatur dan tekanan tinggi [23].

Baik *incident wave* maupun gelombang terpantulkan dapat digunakan untuk menciptakan kondisi pengujian yang sesuai untuk penelitian otognisi. Teknik kejut terpantulkan memiliki tiga keuntungan dibandingkan dengan *incident shock*, yaitu

1. Dapat menghasilkan temperatur yang lebih tinggi.
2. Dapat menghilangkan ignisi sementara yang disebabkan oleh pecahnya difragma.
3. Dapat menciptakan gas yang cukup tenang setelah pantulan gelombang.

Teknik *incident shock* memiliki keterbatasan secara fisik. Kejut yang cukup kuat untuk mengignisi campuran bahan bakar dapat dipercepat dengan gradien densitas yang besar dibelakang gelombang. Peristiwa ini meningkatkan kekuatan kejut di sepanjang tabung dan dapat mendorong terjadinya detonasi [21].

Pada proses ignisi termal, peningkatan temperatur terjadi sekali. Pada campuran hidrogen atau hidrokarbon-udara, dapat diketahui bahwa peningkatan temperatur dan eksplosi terjadi setelah periode waktu tertentu (*ignition delay time*), yang dapat dilihat pada gambar 2.17.



Gambar 2. 17 Perilaku waktu eksplosi termal (kiri) dan eksplosi percabangan rantai (kanan) dalam suatu sistem adiabatik [10]

Selama periode penundaan ignisi, populasi kumpulan radikal meningkat pada laju eksponensial [24]. Namun banyaknya bahan bakar yang dikonsumsi dan jumlah energi yang dibebaskan sangat kecil untuk dideteksi. Dengan demikian, reaksi kimia penting (percabangan rantai, pembentukan radikal) terjadi selama waktu induksi, yaitu saat temperatur mendekati konstan. Akhirnya, kumpulan radikal menjadi cukup besar untuk mengkonsumsi fraksi bahan bakar secara signifikan dan ignisi cepat akan terjadi [25].

Keakuratan data *shock tube* tergantung pada pengukuran kecepatan kejutan yang tepat. Hal ini biasanya ditentukan dengan mengukur waktu yang diperlukan gelombang kejut untuk melewati empat titik atau lebih, yang dipisahkan dengan jarak tertentu sepanjang tabung, dan merata-ratakan nilainya. *Shock front* yang datang dideteksi oleh *pressure transducers* dan interval waktu direkam oleh suatu pengukur waktu elektrik [25].

2.9 KNOCK PADA MESIN

Gas tidak terbakar yang terakhir tersisa disebut *end-gas*. Jika tekanan dan temperatur *end-gas* tidak terlalu tinggi, *end-gas* akan terbakar oleh nyala bagian depan sebelum *knock* muncul. *End-gas* pertama kali terbakar pada daerah dengan peningkatan temperatur lokal (*hot-spots*), yang disebabkan oleh (walaupun *end-gas* hampir homogen) hadirnya sedikit fluktuasi temperatur dan tekanan. Penyebab fluktuasi ini belum diketahui secara pasti. Ignisi dari *hot-spot*

menyebabkan perambatan nyala induksi-tekanan atau pembentukan gelombang detonasi yang menyebabkan terjadinya pembakaran seluruh *end-gas* dengan sangat cepat [10].

2.9.1 Oksidasi pada Temperatur Tinggi

Reaksi percabangan rantai [10]



yang mendominasi pembakaran pada temperatur tinggi berlangsung sangat lambat (karena energi aktivasinya besar) untuk menjelaskan otoignisi pada temperatur di bawah 1200 K. Analisis sensitivitas dan jalur reaksi menunjukkan bahwa percabangan rantai yang berpengaruh terhadap otoignisi setelah reaksi inisiasi seperti [10]



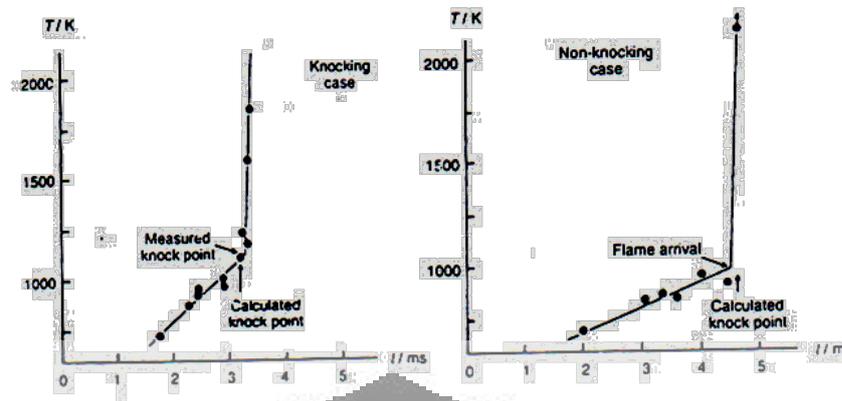
ditunjukkan oleh Reaksi 2.178 dan 2.179 [9],



dimana $\dot{\text{R}}$ adalah radikal hidrokarbon. Radikal $\dot{\text{O}}\text{H}$ dapat menghasilkan kembali $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ melalui Reaksi 2.180 dan 2.181 [10]



Percabangan melalui radikal $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ ini menjelaskan proses *knock* dalam mesin uji pada temperatur sekitar 1100 K.

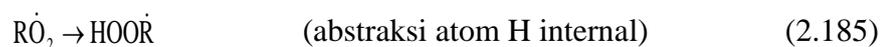


Gambar 2. 18 Otoignisi pada siklus mesin yang mengalami *knock* dan mengalami *knock* .

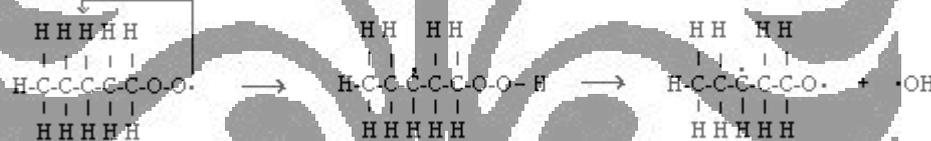
Gambar 2.18 menunjukkan hasil simulasi dan percobaan untuk siklus mesin yang mengalami *knock* dan yang tidak mengalami *knock*. *Ignition delay time* dihitung berdasarkan pada pengukuran tekanan yang dihubungkan dengan perhitungan temperatur. Pada kasus *knocking*, perhitungan waktu ignisi sesuai dengan waktu ignisi dari hasil percobaan. Pada kasus tanpa *knocking* waktu otoignisi lebih besar dari pada waktu timbulnya nyala. Oleh karena itu, pembakaran umumnya sudah sempurna sebelum otoignisi terjadi. Akan tetapi, hasil ini tidaklah umum [10].

2.9.2 Oksidasi pada Temperatur Rendah

Panas *end-gas* yang hilang pada mesin produksi biasanya lebih tinggi dibandingkan pada mesin uji. Ketika hal tersebut terjadi, otoignisi muncul pada temperatur lebih rendah (800-900 K). Sebagai contoh, dekomposisi H_2O_2 sangat lambat pada temperatur 800-900 K, dan mekanisme percabangan rantai lain (bahan bakar spesifik akan lebih rumit) ditentukan oleh proses ignisi [10]:

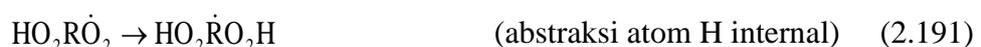
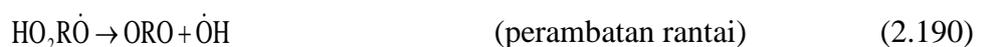
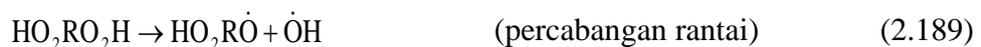
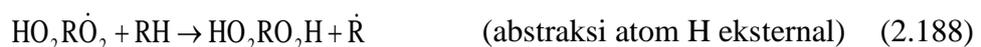
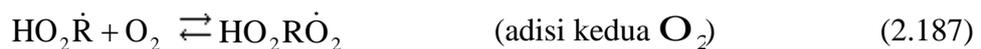


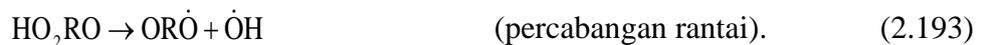
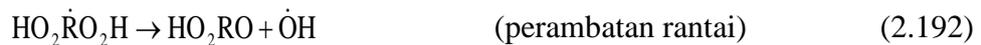
Pada tahap pertama, radikal hidrokarbon ($\dot{\mathbf{F}}$) bereaksi dengan oksigen dan membentuk radikal peroksi ($\dot{\mathbf{R}}\text{O}_2$). Radikal ini dapat mengabstrak atom hidrogen dan membentuk senyawa hidropoksi (ROOH). Setelah abstraksi atom hidrogen eksternal (reaksi dengan molekul lainnya), senyawa hidropoksi terdekomposisi menjadi radikal oksi ($\dot{\mathbf{R}}\text{O}$) dan $\dot{\mathbf{O}}\text{H}$. Sebagai alternatif, abstraksi hidrogen secara internal (abstraksi suatu atom hidrogen dari molekulnya sendiri) dapat menggantikan abstraksi hidrogen eksternal, jika $\dot{\mathbf{F}}$ dapat membentuk intermediet cincin 5-, 6- atau 7- yang relatif stabil, dimana terdapat dua atom oksigen dan transfer atom H pada pembentukan cincin (lihat gambar 2.20). Kemudian, radikal $\dot{\mathbf{R}}\text{O}_2\text{H}$ (valensi bebas berada pada posisi dimana atom hidrogen telah diabstrak) bereaksi membentuk senyawa yang tidak memiliki valensi bebas (aldehida, keton) dan $\dot{\mathbf{O}}\text{H}$, menurut perambatan rantai.



Gambar 2. 19 Abstraksi atom hidrogen internal pada radikal heptil peroksi melalui struktur intermediet cincin 6- [10].

Namun, abstraksi atom H eksternal jauh lebih lambat dibandingkan abstraksi internal, dan mekanismenya tidak dapat menjelaskan suatu percabangan rantai yang efisien dan otoignisi. Suatu mekanisme yang menjelaskan perilaku ignisi diperoleh jika adisi O_2 diulang pada radikal $\dot{\mathbf{R}}\text{O}_2\text{H}$, yang dibentuk setelah adisi O_2 pertama [10]:



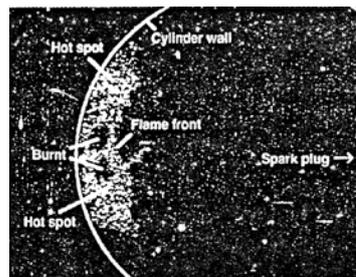


Mekanisme ini dapat menjelaskan ignisi dua tahap dan koefisien temperatur negatif dari *ignition delay time*. Prekursor percabangan rantai, yang terbentuk oleh adisi oksigen, terdekomposisi balik menuju reaktan pada temperatur tinggi karena ketidakstabilannya (*degenerate chain branching*).

Pada ignisi dua tahap, campuran yang dapat terbakar mengalami kenaikan temperatur yang kecil yang menghentikan percabangan rantai. Setelah *ignition delay time* yang cukup lama, ignisi kedua dan pembakaran lengkap yang ditentukan oleh oksidasi pada temperatur tinggi akan muncul. Daerah koefisien temperatur negatif dikarakterisasi oleh fakta bahwa peningkatan temperatur menyebabkan peningkatan *ignition delay time*, yang berlawanan dengan hal umum bahwa kenaikan temperatur akan menurunkan *ignition delay time* [10].

2.9.3 Kerusakan oleh *Knock*

Ignisi titik panas (*hot-spot*) pada *end-gas* yang tidak terbakar terjadi terlalu cepat, sehingga tekanan sulit mencapai kesetimbangan. Titik panas terbentuk karena ketidakseragaman temperatur atau konsentrasi seperti yang terlihat pada gambar 2.21. Gelombang tekanan yang terbentuk menyebabkan pembentukan gelombang detonasi. Perambatan yang cepat dari gelombang detonasi menyebabkan ignisi yang hampir serentak pada *end-gas*. Jika gelombang tekanan menabrak dinding silinder, maka kerusakan oleh *knock* akan terjadi karena pelepasan logam dari dinding atau piston [10].



Gambar 2. 20 Pembentukan *hot-spots* di *end-gas* pada mesin otto [10].

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan terhadap reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 melalui empat tahapan proses penelitian sebagai berikut:

1. Investigasi reaksi-reaksi elementer, data kinetika terkait dan data termodinamika spesi yang terlibat untuk sistem oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin.

Tahap ini dilakukan dengan mengumpulkan literatur tentang reaksi-reaksi elementer yang terjadi pada oksidasi dan pembakaran bensin dan menemukan keterkaitan diantara reaksi-reaksi tersebut. Selanjutnya mengumpulkan data kinetika dari reaksi-reaksi tersebut dan data termodinamika spesi yang terlibat.

2. Pengembangan model kinetika

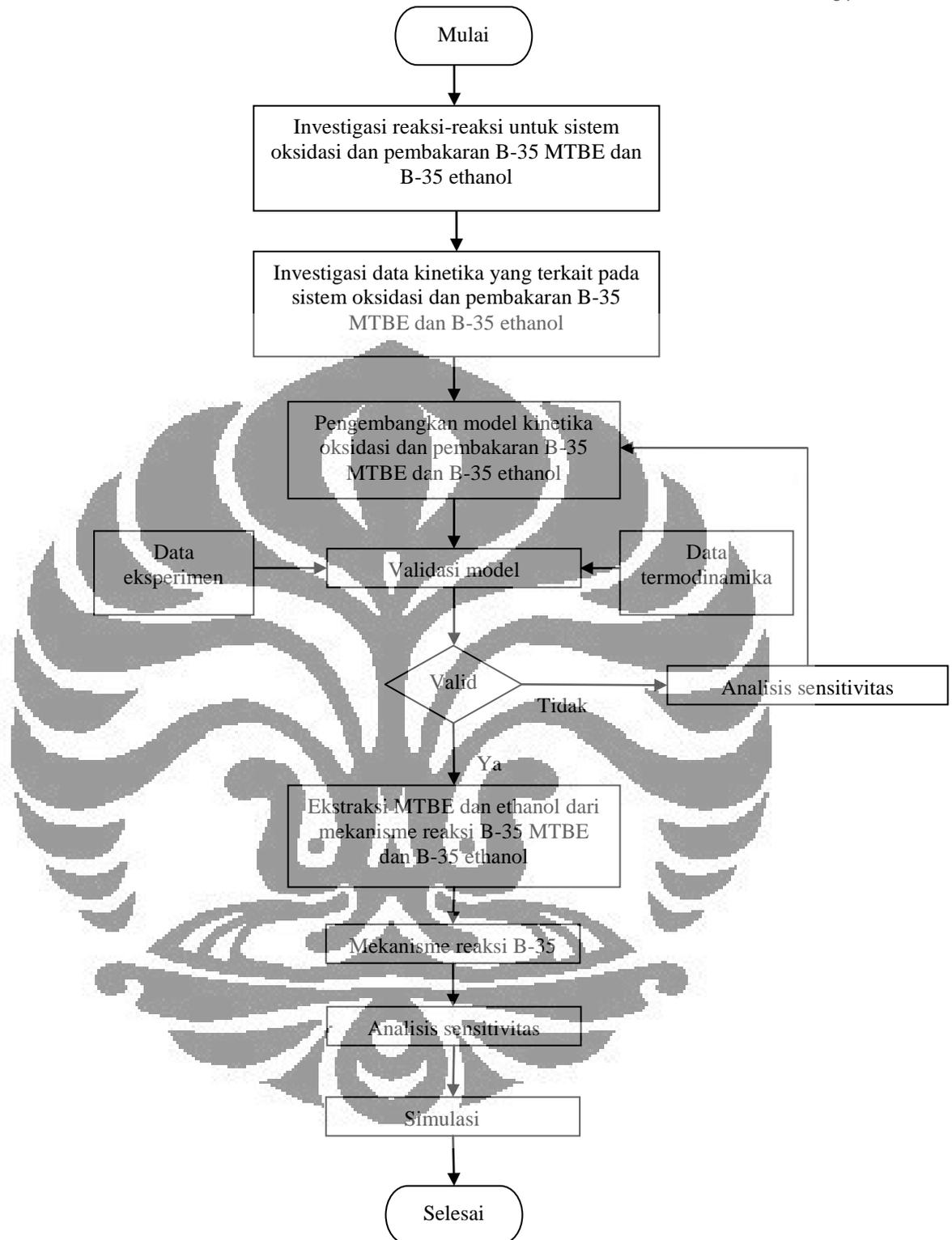
Penyusunan mekanisme reaksi oksidasi dan pembakaran bensin sesuai dengan format *Chemkin 3.7.1*.

3. Analisis mekanisme dengan analisis sensitivitas.

4. Simulasi

Mensimulasikan reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 dengan memvariasikan kondisi operasi seperti tekanan awal, temperatur awal dan rasio ekivalensi (ϕ).

Untuk lebih jelasnya, keempat tahapan di atas beserta alurnya dapat dilihat pada Gambar 3.1.



Gambar 3. 1 Skema penelitian reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35

3.1 RINCIAN KEGIATAN PENELITIAN

3.1.1 Investigasi Reaksi Elementer, Data Kinetika Terkait dan Data Termodinamika Spesi Yang Terlibat Untuk Sistem Oksidasi dan Pembakaran Bahan Bakar Bensin.

Tahap ini dilakukan dengan mengumpulkan literatur tentang reaksi-reaksi elementer yang terjadi pada oksidasi bahan bakar bensin dan menemukan keterkaitan diantara reaksi-reaksi tersebut serta mengumpulkan data kinetika dari reaksi-reaksi tersebut. Data kinetika merupakan koefisien laju reaksi (k) dari persamaan Arrhenius yang terdiri dari faktor pre-exponensial (A), eksponen temperatur (n) dan energi aktivasi (E_a). Kemudian data elemen, spesi, dan mekanisme reaksi digunakan sebagai masukan *Gas-Phase Kinetics* untuk salah satu utilitas *Chem* dalam software *Chemkin 3.7.1*. Adapun format penulisan mekanisme reaksi pembakaran dan oksidasi bensin dapat dilihat sebagai berikut [29],

```

ELEMENTS H O C N AR END
SPECIES
H H2 H2O OH O O2 AR N2 H2O2 H2O2 CO CO2 OXI CH3CHO CH3CHO
.....
END

REACTION
!MECHANISM-1-C8H18-O2 System at High Temperature
!--- H2-O2-reactions
O2 +H =OH +O 9.700E+09 0.0 62.100
H2 +O =OH +H 5.060E+04 2.670 26.300
H2 +OH =H2O +H 1.000E+08 1.600 13.800
OH +OH =H2O +O 1.500E+09 1.140 0.420
H +H +M =H2 +M 1.800E+18 -1.000 0.000
O +O +M =O2 +M 5.400E+13 0.000 -7.4
H +OH +M =H2O +M 5.530E+22 -2.000 0.000
H +O2 +M =H2O2 +M 2.100E+18 -0.800 0.0
H2O2 +H =OH +OH 1.500E+14 0.0 3.800
H2O2 +H =H2 +O2 3.000E+13 0.0 4.000
H2O2 +H =H2O +O 3.000E+13 0.0 7.200
H2O2 +O =OH +O2 2.000E+13 0.0 0.0
H2O2 +OH =H2O +O2 6.000E+13 0.0 0.0
H2O2 +H2O =H2O2 +O2 4.220E+14 0.0 50.140
DUPLICATE
H2O2 +H2O =H2O2 +O2 1.320E+11 0.0 -6.820
DUPLICATE
OH +OH (+M) =H2O2 (+M) 7.230E+13 -0.370 0.0
LOW / 5.530E+19 -0.760 0.0/
TROE / 0.500 0.0 0.0 0.0/
H2O2 +H =H2 +H2O 1.700E+12 0.0 15.700
H2O2 +H =H2O +OH 1.000E+13 0.0 15.000
H2O2 +O =OH +H2O 9.630E+06 2.0 16.630
H2O2 +OH =H2O +H2O 5.400E+12 0.0 4.200
CO +OH =CO2 +H 4.760E+07 1.230 0.290
CO +H2O =CO2 +OH 1.500E+14 0.0 98.700
CO +O +M =CO2 +M 1.540E+15 0.0 12.560
CO +O2 =CO2 +O 2.500E+12 0.0 200.000

```

```

CH      +0      =CO      +H      4. 000E+13  0. 0      0. 0
CH      +02     =CHO      +0      3. 000E+13  0. 0      0. 0
.....
END

```

Dalam setiap baris penulisan data reaksi diatas, terdiri dari 2 hal utama yaitu pertama berupa deskripsi simbolik reaksi (bagian kiri) dan kedua berupa koefisien laju Arrhenius (bagian kanan). Pada deskripsi simbolik reaksi, tanda sama dengan (=) menunjukkan bahwa reaksi reversibel dan tanda (=>) menunjukkan bahwa reaksi irreversibel, huruf M menunjukkan suatu reaktan atau produk yang berperan sebagai *third body*. Pada bagian kedua yang menunjukkan koefisien laju Arrhenius, urutannya adalah sebagai berikut (dimulai dari kiri) faktor pre-exponensial, eksponen temperatur dan energi aktivasi. Efisiensi *third body* untuk beberapa spesi ditetapkan pada baris berikutnya setelah penulisan reaksi yang mengandung *third body*, M. Reaksi yang tergantung pada tekanan, yang ditandai dengan keterlibatan *third body* dan spesi yang ditulis dalam tanda kurung seperti (+M) atau (+AR), maka terdapat kata kunci tambahan yaitu LOW dan TROE. Bilangan-bilangan setelah kata LOW merupakan koefisien Arrhenius untuk batas temperatur rendah. Sedangkan bilangan setelah kata TROE adalah parameter *Troe*. Kemudian kata kunci DUPLICATE digunakan untuk reaksi elementer yang sama namun memiliki koefisien laju yang berbeda. Kata kunci akhir dalam penulisan input mekanisme reaksi yaitu END.

Selanjutnya, format penulisan masukan data termodinamika untuk beberapa spesi yaitu [29].

```

THERMO
300. 000 1000. 000 5000. 000
H      8/12/99 thermH 1o 0 0 0g 300. 000 5000. 000 1000. 000 01
2. 50104422e+00 0. 00000000e+00 0. 00000000e+00 0. 00000000e+00 0. 00000000e+00 2
2. 54747466e+04- 4. 65341317e- 01 2. 50104422e+00 0. 00000000e+00 0. 00000000e+00 3
0. 00000000e+00 0. 00000000e+00 2. 54747466e+04- 4. 65341317e- 01 4
O      1201860 1 g 0300. 00 5000. 00 1000. 00 1
0. 02542060e+02- 0. 02755062e- 03- 0. 03102803e- 07 0. 04551067e- 10- 0. 04368052e- 14 2
0. 02923080e+06 0. 04920308e+02 0. 02946429e+02- 0. 01638166e- 01 0. 02421032e- 04 3
- 0. 01602843e- 07 0. 03890696e- 11 0. 02914764e+06 0. 02963995e+02 4
H2     121286H 2 g 0300. 00 5000. 00 1000. 00 1
0. 02991423e+02 0. 07000644e- 02- 0. 05633829e- 06- 0. 09231578e- 10 0. 01582752e- 13 2
- 0. 08350340e+04- 0. 01355110e+02 0. 03298124e+02 0. 08249442e- 02- 0. 08143015e- 05 3

```

```

-0.09475434e-09 0.04134872e-11-0.01012521e+05-0.03294094e+02      4
O2          1213860    2          g 0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.03697578e+02 0.06135197e-02-0.01258842e-05 0.01775281e-09-0.01136435e-13      2
-0.01233930e+05 0.03189166e+02 0.03212936e+02 0.01127486e-01-0.05756150e-05      3
  0.01313877e-07-0.08768554e-11-0.01005249e+05 0.06034738e+02      4
OH          8/12/99 thermH 10 1 0 0g 300.000 5000.000 1357.000      01
  2.62599754e+00 1.31992406e-03-3.59724670e-07 4.25630800e-11-1.82048016e-15      2
  4.12085374e+03 7.10667307e+00 3.43586219e+00 2.02235804e-04-1.13546412e-07      3
  2.42445149e-10-7.43651031e-14 3.74321252e+03 2.45014127e+00      4
H2O         20387H    20 1          g 0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.02672146e+02 0.03056293e-01-0.08730260e-05 0.01200996e-08-0.06391618e-13      2
-0.02989921e+06 0.06862817e+02 0.03386842e+02 0.03474982e-01-0.06354696e-04      3
  0.06968581e-07-0.02506588e-10-0.03020811e+06 0.02590233e+02      4
HO2         8/12/99 thermH 10 2 0 0g 300.000 5000.000 1390.000      01
  4.10547423e+00 2.38452835e-03-8.06347989e-07 1.24191723e-10-7.16400108e-15      2
  3.98127689e+02 3.12515836e+00 3.18310656e+00 3.66767950e-03-9.32385122e-07      3
-3.25852919e-10 1.51139912e-13 8.09181013e+02 8.39371099e+00      4
H2O2        120186H  20 2          g 0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.04573167e+02 0.04336136e-01-0.01474689e-04 0.02348904e-08-0.01431654e-12      2
-0.01800696e+06 0.05011370e+01 0.03388754e+02 0.06569226e-01-0.01485013e-05      3
-0.04625806e-07 0.02471515e-10-0.01766315e+06 0.06785363e+02      4
CO          121286C   10 1          g 0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.03025078e+02 0.01442689e-01-0.05630828e-05 0.01018581e-08-0.06910952e-13      2
-0.01426835e+06 0.06108218e+02 0.03262452e+02 0.01511941e-01-0.03881755e-04      3
  0.05581944e-07-0.02474951e-10-0.01431054e+06 0.04848897e+02      4
CO2         121286C   10 2          g 0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.04453623e+02 0.03140169e-01-0.01278411e-04 0.02393997e-08-0.01669033e-12      2
-0.04896696e+06-0.09553959e+01-0.02275725e+02 0.09922072e-01-0.01040911e-03      3
  0.06866687e-07-0.02117280e-10-0.04837314e+06 0.01018849e+03      4
CHO         121286H   10 10 1         g 0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.03557271e+02 0.03345573e-01-0.01335006e-04 0.02470573e-08-0.01713851e-12      2
  0.03916324e+05 0.05552299e+02 0.02898830e+02 0.06199147e-01-0.09623084e-04      3
  0.01089825e-06-0.04574885e-10 0.04159922e+05 0.08983614e+02      4
CH2O        121286C   10 20 1         g 0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.02995606e+02 0.06681321e-01-0.02628955e-04 0.04737153e-08-0.03212517e-12      2
-0.01532037e+06 0.06912572e+02 0.01652731e+02 0.01263144e+00-0.01888168e-03      3
  0.02050031e-06-0.03413237e-10-0.01486540e+06 0.01378482e+03      4
.....
END

```

Baris pertama pada data termodinamika di atas terdiri dari nama spesi seperti H, O, H₂, dan lain-lain. Simbol G menunjukkan bahwa spesi berada dalam fasa gas. Angka 300, 5000 dan 1000 menunjukkan rentang temperatur. Pada baris ke-2 sampai ke-4 merupakan data termodinamika yang terdiri dari bentuk polinomial untuk menghitung panas spesifik, entalpi standar dan entropi standar. Formatnya dapat menggunakan *Thermodynamic Database* pada *NASA Chemical*

Equilibrium Code yang terdiri terdiri dari 14 koefisien, dimana 7 koefisien pertama untuk temperatur rendah dan 7 koefisien kedua untuk temperatur tinggi. Lima koefisien pertama dari masing-masing daerah temperatur, digunakan untuk menghitung kapasitas panas (C_p^0), dan dua koefisien berikutnya digunakan untuk menghitung harga entalpi standar (H^0) dan entropi standar (S^0).

3.1.2 Pengembangan Model Kinetika

Tahap pengembangan model kinetika dilakukan dengan menggunakan aplikasi yang tersedia di *software Chemkin 3.7.1* yaitu aplikasi AURORA untuk mendapatkan profil *ignition delay* di *shock tube*. Aplikasi AURORA membutuhkan beberapa masukan, yaitu mekanisme reaksi dan data termodinamika dengan format penulisan seperti yang telah dijelaskan pada bagian 3.2.1 di atas. Sedangkan masukan khususnya berdasarkan pada kondisi penelitian. Secara garis besar masukan khusus ini berupa kondisi tekanan awal, temperatur awal, dan fraksi mol reaktan. Salah satu contoh penulisan masukan kondisi di aplikasi AURORA yaitu [29]:

```

TRAN
ENRG
QLOS 0.0
PRES 5
TEMP 1350
REAC I-C5H12      0.0087
REAC C5H12        0.0093
REAC .23DM1BE     0.0078
REAC CYC5H8       0.0096
REAC TOLUENE      0.0391
REAC I-C8H18      0.0550
REAC O2            0.2314
REAC AR            0.6391
TIME 1
DELT 1.E-3
DTSV 1.E-3
END

```

Keterangan:

TRAN : kondisi proses adalah transient

ENRG : permintaan penyelesaian persamaan energi

QLOS : diasumsikan sama dengan 0 karena sistem adiabatik

TEMP : temperatur awal

PRES : tekanan awal

REAC : fraksi mol reaktan

TIME : waktu simulasi

DELT : waktu untuk mencetak diagnosis file keluaran

DTSV : waktu untuk menulis file solusi

END : kata kunci akhir untuk file masukan

3.1.3 Mekanisme Reaksi B-35

Mekanisme reaksi B-35 dihasilkan dari ekstraksi mekanisme reaksi MTBE atau ethanol dari mekanisme reaksi B-35 MTBE atau B-35 ethanol yang sudah valid.

3.1.4 Analisis Sensitivitas

Analisis ini digunakan untuk mengidentifikasi laju pembatas dari tahapan-tahapan reaksi. Analisis ini akan ditunjukkan secara detail pada tiap reaksi dalam mekanismenya. Contoh Perhitungan numerik untuk analisis sensitivitas dapat dilakukan dengan mengubah koefisien laju reaksi khusus dan perhitungan konsentrasi OH. Perbedaan antara konsentrasi OH sebelum dan sesudah perubahan koefisien laju kemudian dihitung. Hasilnya lalu dibandingkan dengan perbedaan terbesar yang dicapai oleh sistem. Hal ini disebut sebagai koefisien sensitivitas. Koefisien sensitivitas dapat bernilai negatif atau positif. Koefisien sensitivitas yang bernilai positif menunjukkan konsentrasi OH yang lebih tinggi dan meningkatkan laju reaksi keseluruhan sedangkan koefisien sensitivitas

negative menunjukkan bahwa konsentrasi OH yang rendah dan menurunkan laju reaksi keseluruhan sistem. Koefisien sensitivitas dalam suatu sistem dapat digambarkan dalam diagram batang. Hanya jalur oksidasi utama yang bertanggung jawab (penting) untuk oksidasi bahan bakar.

3.1.5 Simulasi

Tahap ini dilakukan dengan mensimulasikan reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin B-35 dengan memvariasikan kondisi operasi seperti tekanan dan temperatur awal, rasio ekivalensi (ϕ), serta komposisi toluena dan isooktana. Simulasi dilakukan dengan menggunakan program yang tersedia dalam *software Chemkin 3.7.1*. Berikut ini merupakan penjelasan proses variasi parameter dalam simulasi yang dilakukan:

- **Tekanan awal**
Pada penelitian ini dilakukan variasi tekanan awal 5 bar, 12 bar dan 40 bar. Variasi tersebut dilakukan dengan cara mengubah nilai tekanan awal pada inputan Aurora, yaitu sebagai berikut:

```

TRAN
ENRG
QLOS 0.0
PRES 5
TEMP 1350
REAC I-C5H12      0.0087
REAC C5H12       0.0093
REAC .23DM1BE    0.0078
REAC CYC5H8      0.0096
REAC TOLUENE     0.0391
REAC I-C8H18     0.0550
REAC O2          0.2314
REAC AR          0.6391
TIME 1
DELT 1.E-3
DTSV 1.E-3
END

```

- Temperatur awal

Pada penelitian ini dilakukan variasi temperatur awal 700 K – 1000 K. Variasi tersebut dilakukan dengan cara mengubah nilai temperatur awal pada inputan Aurora, yaitu sebagai berikut:

```

TRAN
ENRG
QLOS 0.0
PRES 5
TEMP 1350
REAC I-C5H12      0.0087
REAC C5H12        0.0093
REAC .23DM1BE     0.0078
REAC CYC5H8       0.0096
REAC TOLUENE      0.0391
REAC I-C8H18      0.0550
REAC O2           0.2314
REAC AR           0.6391
TIME 1
DELT 1.E-3
DTSV 1.E-3
END

```

- Rasio ekuivalensi

Pada penelitian ini dilakukan variasi rasio ekivalensi 0,8; 1,0 dan 1,5. Variasi rasio ekivalensi ini akan mempengaruhi komposisi oksigen dan spesi-spesi reaktan bahan bakar dalam campuran.

```

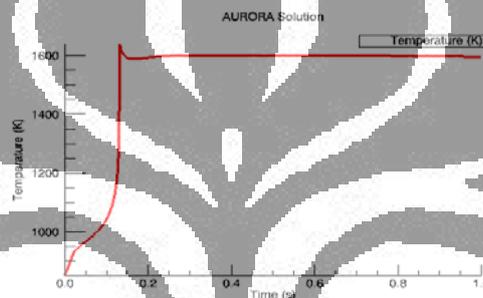
TRAN
ENRG
QLOS 0.0
PRES 5
TEMP 1350
REAC I-C5H12      0.0087
REAC C5H12        0.0093
REAC .23DM1BE     0.0078
REAC CYC5H8       0.0096
REAC TOLUENE      0.0391
REAC I-C8H18      0.0550
REAC O2           0.2314
REAC AR           0.6391
TIME 1
DELT 1.E-3
DTSV 1.E-3
END

```

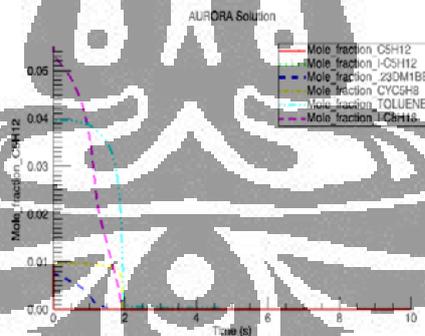
- Komposisi toluena dan isooktana

Pada penelitian ini dilakukan variasi komposisi toluena dan isooktana, yaitu menurunkan komposisi toluena dan isooktana sebesar 10% dari komposisi awal toluena dan isooktana.

Hasil akhir dari simulasi berupa profil *ignition delay time* dan profil konsentrasi. Gambar 3.2 dan Gambar 3.3 merupakan contoh dari profil waktu tunda ignisi dan profil konsentrasi hasil simulasi proses oksidasi dan pembakaran B-35.



Gambar 3. 2 Contoh profil ignotion delay time



Gambar 3. 3 Contoh profil konsentrasi

Simulasi ini bertujuan untuk menghasilkan suatu bahan bakar yang memiliki sifat sebagai berikut:

- Polutan yang rendah
- Energi yang dihasilkan maksimal
- Aman untuk mesin (tidak menimbulkan *knocking*)

BAB 4

PENGEMBANGAN MEKANISME REAKSI

Untuk mendapatkan suatu model kinetika mekanisme reaksi yang valid, maka perlu dilakukan validasi terhadap mekanisme reaksi tersebut. Validasi ini dapat dilakukan dengan cara membandingkan data hasil eksperimen dengan data yang diperoleh hasil dari simulasi dalam penelitian. Data-data yang digunakan untuk validasi itu dapat berupa data kecepatan nyala, profil konsentrasi dan waktu tunda ignisi. Pada penelitian ini seharusnya mekanisme reaksi B-35 divalidasi dengan menggunakan data eksperimen, tetapi hal tersebut tidak dapat dilakukan karena tidak ada data eksperimen yang semestinya digunakan untuk memvalidasi model mekanisme reaksi B-35 ini. Oleh karena itu, pada penelitian ini tidak dapat diketahui keakuratan mekanisme reaksi B-35 melalui proses validasi. Untuk mengetahui keakuratan mekanisme reaksi B-35 yang dihasilkan dari penelitian ini maka dibuat suatu hipotesis yang akan menjelaskan keakuratan dari model mekanisme reaksi B-35.

4.1 HIPOTESIS KEAKURATAN MEKANISME REAKSI B-35

Hipotesis keakuratan mekanisme B-35 akan dibuat berdasarkan mekanisme reaksi B-35 MTBE dan B-35 ethanol yang sudah valid. Hal ini disebabkan mekanisme reaksi B-35 MTBE dan B-35 ethanol memiliki data eksperimen sehingga dapat divalidasi dan dihasilkan mekanisme reaksi B-35 MTBE dan B-35 ethanol yang sudah valid. Mekanisme reaksi B-35 MTBE dan mekanisme reaksi B-35 ethanol merupakan suatu mekanisme reaksi yang memiliki mekanisme reaksi dasar yang sama, yaitu mekanisme reaksi B-35. Oleh karena itu dapat dibuat suatu hipotesis untuk keakuratan mekanisme reaksi B-35, yaitu bahwa dari mekanisme reaksi B-35 MTBE atau mekanisme reaksi B-35 ethanol yang sudah valid apabila dilakukan ekstraksi mekanisme reaksi MTBE atau ethanol dari mekanisme reaksi tersebut, maka akan dihasilkan suatu

mekanisme dasar B-35 yang sudah akurat pula tanpa mengubah komponen-komponen reaksi ataupun data kinetika yang ada di dalam mekanisme reaksi tersebut. Untuk menunjukkan keabsahan dari suatu hipotesis maka perlu dilakukan pembuktian terhadap hipotesis tersebut sehingga dapat dihasilkan hipotesis yang kuat dan benar. Di bawah ini terdapat beberapa hipotesis dan pembuktiannya berdasarkan pada penelitian-penelitian yang sudah dilakukan.

4.1.1 Mekanisme Reaksi Parafin Rantai Lurus Homolog

Mekanisme parafin lurus rantai panjang dapat dihasilkan melalui suatu cara, yaitu mekanisme reaksi parafin yang sudah valid apabila ditambahkan mekanisme reaksi parafin rantai lebih panjang yang sudah valid maka akan menghasilkan mekanisme reaksi parafin rantai panjang tersebut yang valid juga tanpa ada perubahan. Hipotesis ini telah dibuktikan dengan penelitian yang sudah dilakukan oleh Yuswan Muharam [22]. Penelitian ini berupa pengembangan mekanisme reaksi parafin rantai lurus C_5 - C_{10} yang homolog. Penelitian ini memperlihatkan bahwa penggabungan beberapa mekanisme reaksi parafin yang sudah valid akan menghasilkan mekanisme reaksi parafin homolog rantai lebih panjang yang sudah valid juga tanpa mengubah mekanisme reaksi yang sudah ada.

4.1.2 Mekanisme Reaksi PRF (*Primary Reference Fuel*)

Suatu mekanisme reaksi yang sudah valid apabila ditambahkan dengan mekanisme reaksi lain yang sudah valid, maka akan menghasilkan suatu mekanisme baru yang valid juga. Hipotesis ini dapat dibuktikan dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Mohamad Niko Alfredo [30]. Mohamad Niko Alfredo melakukan penelitian mengenai pemodelan kinetika pembakaran dan oksidasi campuran isooktana dan n-heptana yang biasa kita sebut PRF (*Primary Reference Fuel*) atau *gasoline*. Pada penelitiannya ini, Mohamad Niko Alfredo

menggunakan mekanisme reaksi isooktana yang telah berhasil divalidasi oleh Yuli Aulia [31] dan mekanisme reaksi n-heptana yang telah divalidasi oleh Yuswan Muharam, untuk menghasilkan mekanisme reaksi campuran isooktana dan n-heptana (PRF). Hasil penggabungan kedua mekanisme reaksi yang telah valid tersebut setelah divalidasi dapat menghasilkan suatu mekanisme PRF yang valid pula tanpa melakukan perubahan (penggantian, penambahan, dan pengurangan) reaksi dan data kinetika reaksi pada mekanisme reaksi isooktana dan n-heptana.

4.1.3 Mekanisme Reaksi B-35 MTBE dan B-35 Ethanol

Suatu mekanisme dasar B-35 ditambahkan dengan mekanisme reaksi MTBE yang sudah valid akan menghasilkan mekanisme reaksi B-35 MTBE. Mekanisme reaksi tersebut divalidasi dalam penelitian yang telah dilakukan oleh Tri Wahyudi Purnomo [32] dapat menghasilkan mekanisme B-35 MTBE yang valid. Lalu mekanisme dasar B-35 ditambahkan dengan mekanisme reaksi ethanol yang sudah valid akan menghasilkan mekanisme reaksi B-35 ethanol. Mekanisme ini setelah divalidasi dalam penelitian yang dilakukan oleh Antonius Albert Theo [33] menghasilkan mekanisme B-35 ethanol yang valid juga. Oleh karena itu apabila mekanisme reaksi MTBE atau ethanol diekstraksi dari mekanisme reaksi B-35 MTBE atau B-35 ethanol yang sudah valid, maka dihipotesiskan akan menghasilkan mekanisme reaksi dasar B-35 yang sudah valid juga tanpa mengubah mekanisme reaksi yang telah ada. Penjelasan singkat mengenai proses validasi mekanisme B-35 MTBE dan B-35 ethanol akan dibahas pada sub-bab 4.2.

Berdasarkan hasil-hasil penelitian di atas, maka dapat dibuktikan bahwa hipotesis yang telah disebutkan merupakan hipotesis yang kuat dan benar. Jadi dapat disimpulkan bahwa dari mekanisme reaksi B-35 MTBE atau mekanisme reaksi B-35 ethanol yang sudah valid apabila diekstraksi mekanisme reaksi MTBE atau ethanol maka akan dihasilkan mekanisme reaksi B-35 yang akurat pula. Oleh

karena itu mekanisme reaksi B-35 yang digunakan dan dihasilkan dari penelitian ini merupakan mekanisme reaksi B-35 yang sudah akurat.

4.2 VALIDASI MEKANISME REAKSI B-35 MTBE DAN B-35 ETHANOL

Penjelasan validasi mekanisme reaksi B-35 MTBE ini disertakan pada pembahasan ini untuk memberikan gambaran yang jelas proses dihasilkannya suatu mekanisme reaksi dasar B-35 yang akurat. Seharusnya mekanisme B-35 dihasilkan dari penggabungan dari mekanisme reaksi B-35 valid dan mekanisme reaksi MTBE valid, tetapi di dalam penelitian tidak dapat dihasilkan mekanisme reaksi B-35 yang valid disebabkan tidak adanya data eksperimen untuk validasi maka langsung dilakukan penggabungan dan validasi terhadap mekanisme reaksi B-35 MTBE. Mekanisme reaksi B-35 MTBE ini divalidasi dengan menggunakan data hasil eksperimen yang telah dilakukan di Laboratorium Termodinamika Universitas Karlsruhe-Jerman. Validasi mekanisme reaksi B-35 MTBE ini telah dilakukan oleh Tri Wahyudi Purnomo sehingga telah dihasilkan mekanisme B-35 MTBE yang sudah valid [32].

Berdasarkan data validasi yang diberikan, kondisi operasi percobaan yang telah dilakukan oleh Tri Wahyudi Purnomo berada pada rentang temperatur awal sedang (*intermediate*) 860,8 – 932,6 K, tekanan awal yang bervariasi dan rasio ekivalensi stoikiometri. Untuk mendapatkan trend kurva berdasarkan sebaran titik percobaan dan pemodelan, maka tekanan awal diratakan dan dimodelkan pada tekanan awal konstan 12,87 atm. Sehingga kondisi operasinya pada rentang temperatur awal 860,8 – 932,6 K ; tekanan awal 12,87 atm dan rasio ekivalensi stoikiometri. Berikut data percobaan dan model yang divalidasikan pada B-35 MTBE [32]:

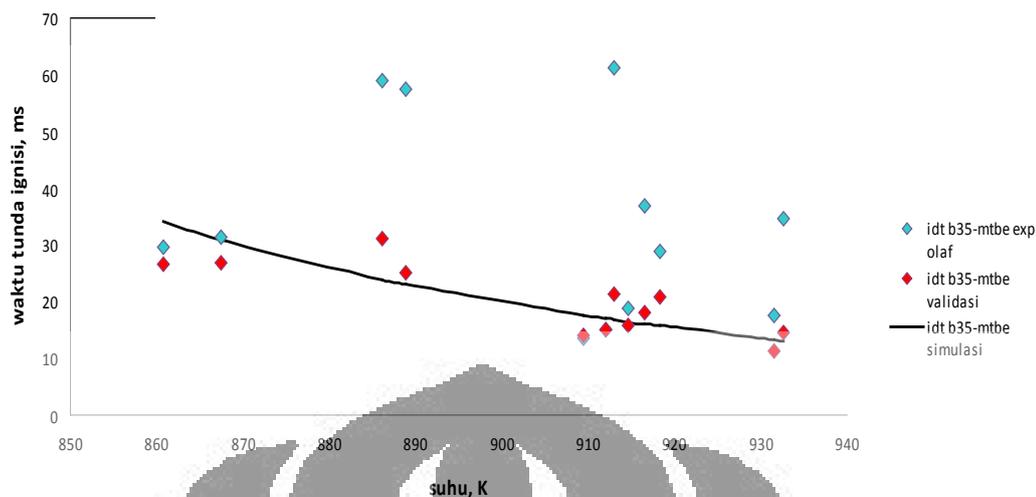
Tabel 4. 1 Validasi data sistem pembakaran dan oksidasi B-35 MTBE dari percobaan dengan hasil pemodelan

Suhu awal, K	Tekanan awal, atm	idt percobaan, ms	idt validasi, ms
860,8	15,94	29,6	26,5
867,4	14,53	31,3	26,8
886,1	10,23	58,9	31,1
888,8	11,85	57,5	25,2
909,4	15,56	13,6	14
912	14,33	15,1	15
913	10,49	61,2	21,3
914,7	13,23	18,7	15,9
916,6	11,7	36,8	18
918,3	10,11	28,8	20,8
931,5	14,64	17,5	11,4
932,6	11,84	34,6	14,5

Tabel 4. 2 Data percobaan dan validasi B-35 MTBE pada variasi tekanan awal 860,8 – 932,6 K ; tekanan awal konstan 12,87 atm dan $\phi = 1$

Suhu awal, K	1000/T	Tekanan awal, atm	idt simulasi, ms
860,8	1,161710037	12,87	34
867,4	1,152870648	12,87	30,9
886,1	1,128540797	12,87	23,8
888,8	1,125112511	12,87	23
909,4	1,099626127	12,87	17,5
912	1,096491228	12,87	17
913	1,095290252	12,87	16,7
914,7	1,093254619	12,87	16,3
916,6	1,090988436	12,87	16
918,3	1,088968747	12,87	15,7
931,5	1,073537305	12,87	13,3
932,6	1,07227107	12,87	13,1

Hasil plot kurva yang diperoleh berdasarkan data di atas adalah sebagai berikut :



Gambar 4. 1 Plot titik validasi waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 MTBE pada rentang suhu awal 860,8 – 932,6 K dan tekanan awal bervariasi 10 – 16 atm pada $\Phi = 1$ (B-35 MTBE 14.52% ; O₂ 22.72% ; Ar 62.76%). Kurva garis hitam pada rentang suhu awal yang sama dan tekanan awal konstan 12,87 atm, $\Phi = 1$

Berdasarkan gambar di atas, hasil validasi menunjukkan plot dengan waktu tunda ignisi yang lebih cepat daripada hasil percobaan. Hasil ini dari segi waktu tunda ignisi sangat baik. Data hasil simulasi di atas mempunyai tingkat validitas yang tinggi, hal ini dapat dilihat pada grafik yang dihasilkan dimana sebaran data hasil simulasi sangat mendekati sebaran data hasil eksperimen. Beberapa komponen penyusun merupakan komponen yang mampu mempercepat dan menyempurnakan pembakaran. Maka dapat disimpulkan bahwa mekanisme reaksi B-35 MTBE ini telah tervalidasi dengan baik dan telah dihasilkan mekanisme B-35 MTBE yang valid.

Mekanisme reaksi B-35 ethanol diperoleh dari mekanisme reaksi B-35 MTBE yang sudah valid lalu diekstraksi mekanisme reaksi MTBE dan ditambahkan dengan mekanisme reaksi ethanol yang sudah valid. Mekanisme reaksi B-35 ethanol ini juga divalidasi dengan menggunakan data hasil eksperimen yang telah dilakukan di di Laboratorium Termodinamika Universitas Karlsruhe-Jerman. Validasi mekanisme reaksi B-35 ethanol ini telah dilakukan

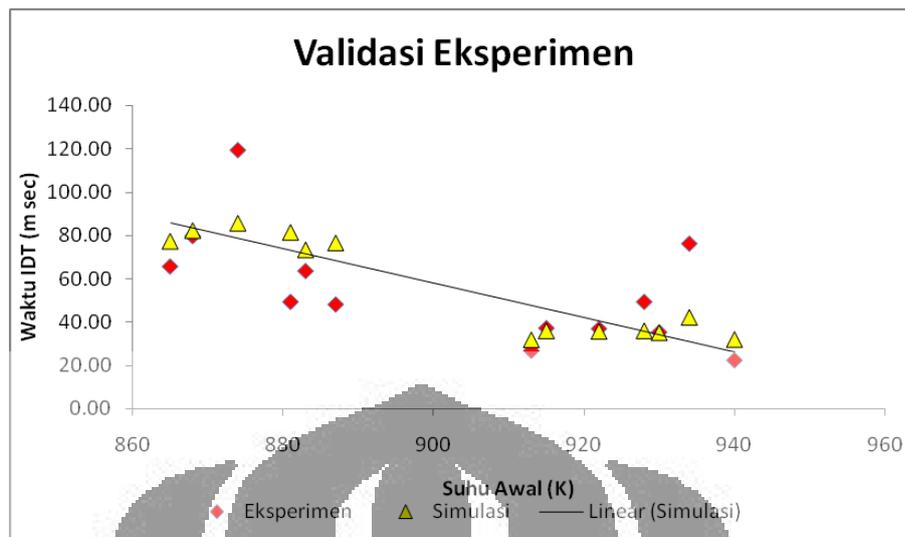
oleh Antonius Albert Theo sehingga telah dihasilkan mekanisme B-35 ethanol yang sudah valid[33].

Berdasarkan data validasi yang diberikan, kondisi operasi percobaan yang telah dilakukan oleh Antonius Albert Theo berada pada rentang suhu sedang (*intermediate*) 883 - 930 K, tekanan awal yang bervariasi dan rasio ekivalensi stoikiometri. Berikut data percobaan dan model yang divalidasikan pada B-35 ethanol [33]:

Tabel 4. 3 Validasi data sistem pembakaran dan oksidasi B-35 ethanol dari percobaan dengan hasil pemodelan

Suhu awal, K	Tekanan awal, atm	idt simulasi, ms	idt validasi, ms
883	12,6	73,2	63,7
887	11,63	76,4	48,3
865	15,14	77,2	65,8
868	13,92	82,1	79,8
874	12,54	85,5	119,4
881	11,95	81,3	49,5
940	11,97	31,8	22,6
922	13,52	35,5	37,1
915	14,62	35,7	37,4
913	16,41	31,6	27
928	12,55	35,8	49,5
934	10,42	42	76,3
930	12,52	34,9	35,5

Hasil plot kurva yang diperoleh berdasarkan data di atas adalah sebagai berikut :



Gambar 4. 2 Plot titik validasi waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 ethanol

Berdasarkan gambar di atas, hasil validasi menunjukkan bahwa plot waktu tunda ignisi hasil simulasi mendekati sebaran data waktu tunda ignisi hasil eksperimen sehingga data hasil simulasi memiliki validitas yang sangat baik. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa mekanisme reaksi B-35 ethanol ini telah tervalidasi dengan baik dan telah dihasilkan mekanisme B-35 ethanol yang valid.

BAB 5 ANALISIS SENSITIVITAS MEKANISME

Studi yang dilakukan mengenai mekanisme reaksi oksidasi dan pembakaran lengkap suatu hidrokarbon melibatkan ribuan reaksi elementer. Masing-masing laju reaksi elementer dalam proses pembakaran tersebut memiliki perbedaan yang besar. Untuk banyak reaksi elementer, perubahan koefisien laju reaksi hampir tidak memiliki pengaruh yang signifikan pada hasil keluaran sistem. Namun sebaliknya, sebagian kecil reaksi elementer dapat mempengaruhi hasil keluaran sistem secara signifikan apabila terdapat perubahan koefisien laju reaksi. Reaksi elementer inilah yang disebut sebagai reaksi laju pembatas.

Pada bab ini, analisa sensitivitas dilakukan pada mekanisme reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35. Mekanisme reaksi yang lengkap untuk oksidasi dan pembakaran bahan bakar ini mencapai 1314 reaksi elementer. Analisis sensitivitas dilakukan untuk dapat mengidentifikasi reaksi-reaksi yang sensitif dalam mekanisme reaksi secara keseluruhan.

Analisis sensitivitas mengidentifikasi tahapan reaksi laju pembatas (*rate-limiting reaction step*). Pemodelan numerik untuk analisis sensitivitas dapat dilakukan dengan mengubah koefisien laju reaksi khusus yang merupakan koefisien dari tetapan Arrhenius. Perubahan yang sedikit saja dilakukan akan sangat mempengaruhi waktu tunda ignisi. Perubahan ini berkaitan dengan konsentrasi radikal OH yang merupakan senyawa radikal yang berperan dalam mempercepat atau memperlambat waktu tunda ignisi bahan bakar dalam proses pembakaran. Koefisien sensitivitas dapat bernilai negatif atau positif. Koefisien sensitivitas yang bernilai positif menunjukkan konsentrasi radikal OH yang lebih tinggi dan meningkatkan laju reaksi sistem keseluruhan sedangkan koefisien sensitivitas yang bernilai negatif menunjukkan bahwa konsentrasi OH yang rendah dan menurunkan laju reaksi sistem keseluruhan. Koefisien sensitivitas dapat digambarkan dalam bentuk diagram batang.

5.1 ANALISIS SENSITIVITAS PADA TEMPERATUR RENDAH

Pada Gambar 5.1 di bawah menunjukkan koefisien sensitivitas untuk campuran stokiometrik bahan bakar-udara pada tekanan awal 12 bar dan temperatur awal 700 K. Dapat diambil suatu sudut pandang bahwa pada pembakaran bahan bakar B-35 pada temperatur rendah merupakan awal terjadinya sistem reaksi yang sangat kompleks. Berikut ini adalah tipe-tipe reaksi yang mempunyai koefisien sensitivitas paling tinggi atau paling sensitif pada reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 dengan temperatur awal rendah.

62.	$\text{AI-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons .24\text{DMITE} + \text{CH}_3$	7,051
63.	$\text{AI-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons \text{I-C}_4\text{H}_8 + \text{I-C}_4\text{H}_9$	17,015
69.	$\text{AI-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons \text{CI-C}_8\text{H}_{17}$	-13,196
86.	$\text{DI-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{NEOC}_5\text{H}_{11}$	-5,284
107.	$\text{CI-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons \text{I-C}_4\text{H}_8 + \text{T-C}_4\text{H}_9$	-8,863
130.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{AI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	32,251
131.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{BI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	23,25
132.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	-11,695
133.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{DI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	9,059
138.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{AI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}_2$	15,305
139.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{BI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}_2$	35,497
141.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{DI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}_2$	9,17
144.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{CI-C}_8\text{H}_{17} + \text{CH}_3\text{OH}$	-6,008
160.	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{O}$	5,316
190.	$\text{PHCH}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2\text{O} + \text{OH}$	25,395
197.	$\text{TOLUENE} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{HO}_2$	-7,435
198.	$\text{TOLUENE} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	-42,659
199.	$\text{TOLUENE} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-48,536
219.	$\text{TOLUENE} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{CH}_4$	-6,139
221.	$\text{TOLUENE} + \text{C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$	-5,098
399.	$\text{I-C}_5\text{H}_{12} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{A-C}_5\text{H}_{11} + \text{HO}_2$	5,521
400.	$\text{I-C}_5\text{H}_{12} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C-C}_5\text{H}_{11} + \text{HO}_2$	-7,608
957.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HO}_2$	26,832
1028.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{O}$	10,206
1029.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	-9,541
1058.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	-8,733
1070.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	12,009
1076.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{HO}_2$	-6,593
1077.	$2\text{OH} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M})$	13,687
1080.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	17,589
1166.	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{A-C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-8,657

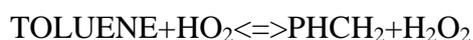
1214. I-C ₄ H ₈ ⇌I-C ₄ H ₇ +H	-6,251
1220. I-C ₄ H ₈ +OH⇌I-C ₄ H ₇ +H ₂ O	-6,573
1269. I-C ₄ H ₉ ⇌C ₃ H ₆ +CH ₃	19,883
1280. I-C ₄ H ₁₀ +OH⇌I-C ₄ H ₉ +H ₂ O	16,224
1283. I-C ₄ H ₁₀ +HO ₂ ⇌I-C ₄ H ₉ +H ₂ O ₂	-14,107

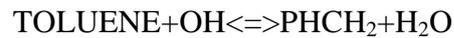
Dari daftar tipe-tipe reaksi di atas dapat terlihat bahwa tipe reaksi yang memiliki koefisien sensitivitas paling positif pada temperatur rendah yang merupakan awal terjadinya sistem reaksi kompleks didominasi oleh reaksi yang melibatkan reaktan isooktana.



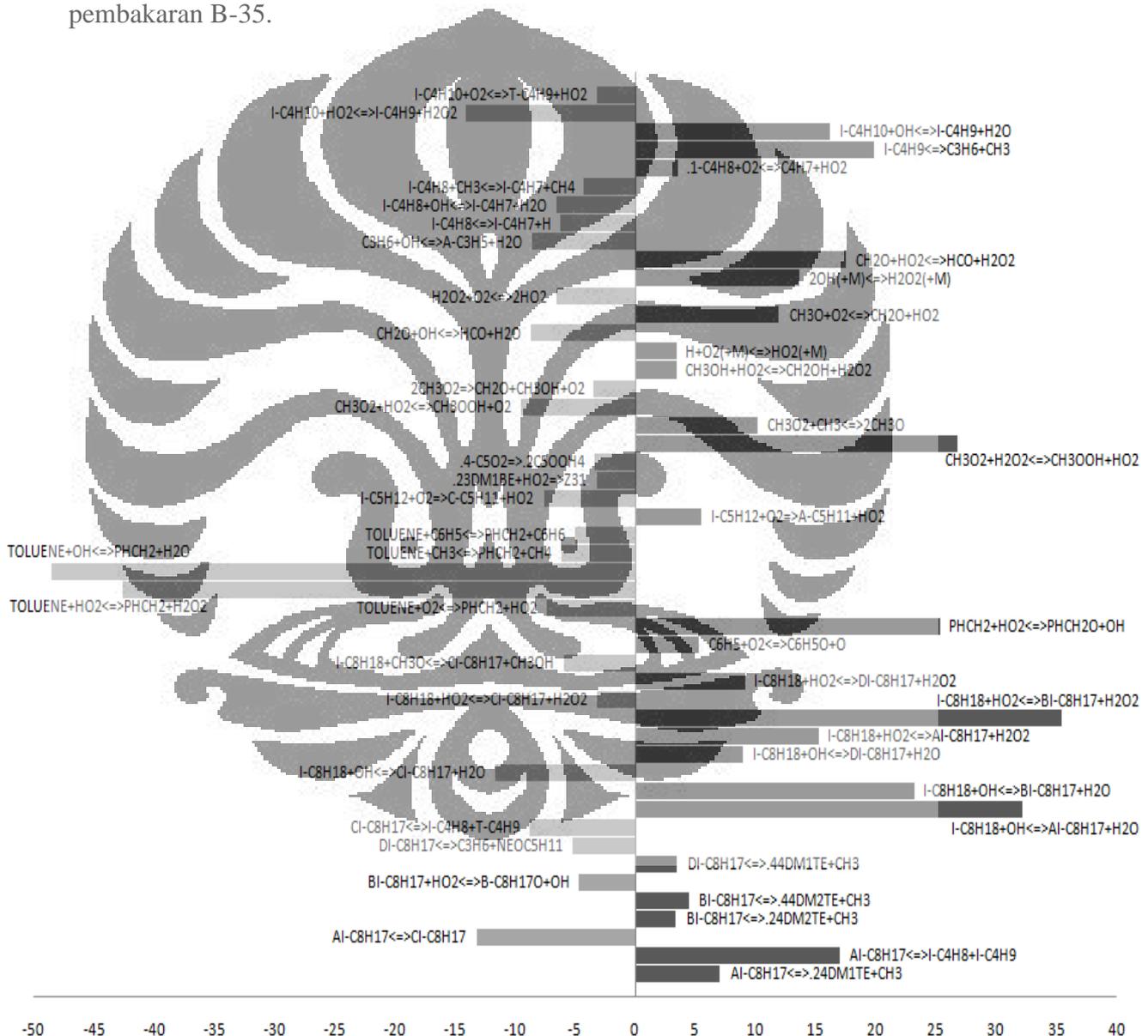
Isooktana akan bereaksi dengan radikal yang ada sehingga terjadi abstraksi atom H dan terbentuk radikal alkil yang lebih kecil. Lalu radikal alkil yang lebih kecil ini akan terdekomposisi untuk membentuk radikal-radikal alkil yang lebih kecil lagi untuk memicu terjadinya reaksi-reaksi yang lebih kompleks dalam proses oksidasi dan pembakaran B-35. Jadi pada temperatur rendah ini, kedua tipe reaksi tersebut merupakan reaksi yang paling sensitif untuk dapat mempercepat atau menaikkan laju reaksi secara keseluruhan apabila dilakukan perubahan terhadap parameter kinetik reaksi tersebut. Hal ini sangat berkaitan dengan proses validasi mekanisme reaksi dengan data eksperimen yang ada dimana prediksi parameter kinetik harus tepat supaya dihasilkan mekanisme reaksi yang benar. Reaksi yang paling sensitif sangat berpengaruh untuk memperlambat atau mempercepat laju reaksi keseluruhan agar diperoleh hasil yang sesuai dengan data eksperimen untuk validasi.

Namun pada temperatur rendah ini juga terjadi reaksi yang memiliki koefisien sensitivitas yang sangat negatif, yaitu terjadi pada reaksi





Jadi dapat terlihat bahwa pada temperatur rendah, kedua reaksi tersebut merupakan reaksi yang berpotensi untuk dapat menurunkan laju reaksi secara keseluruhan apabila parameter kinetik reaksi-reaksi tersebut dinaikkan atau diperbesar. Gambar di bawah ini akan memperlihatkan reaksi-reaksi yang memiliki koefisien sensitivitas tertinggi dari semua reaksi yang terlibat pada pembakaran B-35.



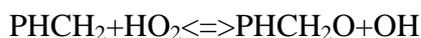
Gambar 5. 1 Diagram Batang Analisis Sensitivitas pada Kondisi Operasi Temperatur awal 700K, Tekanan awal 12 bar dan Rasio Ekuivalensi 1,0

5.2 ANALISIS SENSITIVITAS PADA TEMPERATUR INTERMEDIET

Analisis sensitivitas pada daerah NTC (*negative temperature coefficient*) dilakukan pada temperatur awal 850 K dengan campuran bahan bakar-udara yang stokiometri dan tekanan awal 12 bar. Berikut ini adalah tipe-tipe reaksi yang mempunyai koefisien sensitivitas paling tinggi atau paling sensitif pada reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 dengan temperatur awal intermediet.

63. $\text{AI-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons \text{I-C}_4\text{H}_8 + \text{I-C}_4\text{H}_9$	6,716
130. $\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{AI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	20,632
131. $\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{BI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	10,784
133. $\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{DI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	5,932
138. $\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{AI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}_2$	6,98
139. $\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{BI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}_2$	9,927
160. $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{O}$	5,007
190. $\text{PHCH}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2\text{O} + \text{OH}$	23,543
957. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HO}_2$	7,099
1028. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{O}$	21,26
1052. $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{HO}_2 (+\text{M})$	6,189
1080. $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	12,218
86. $\text{DI-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{NEOC}_5\text{H}_{11}$	-5,33
106. $\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2$	-6,407
198. $\text{TOLUENE} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	-20,629
199. $\text{TOLUENE} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-32,008
219. $\text{TOLUENE} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{CH}_4$	-7,775
1058. $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	-6,364
1071. $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{O}_2$	-5,447
1166. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{A-C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-7,715
1214. $\text{I-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{I-C}_4\text{H}_7 + \text{H}$	-8,92

Dari daftar tipe-tipe reaksi di atas dapat terlihat bahwa tipe reaksi yang memiliki koefisien sensitivitas paling positif pada temperatur intermediet adalah reaksi sebagai berikut,



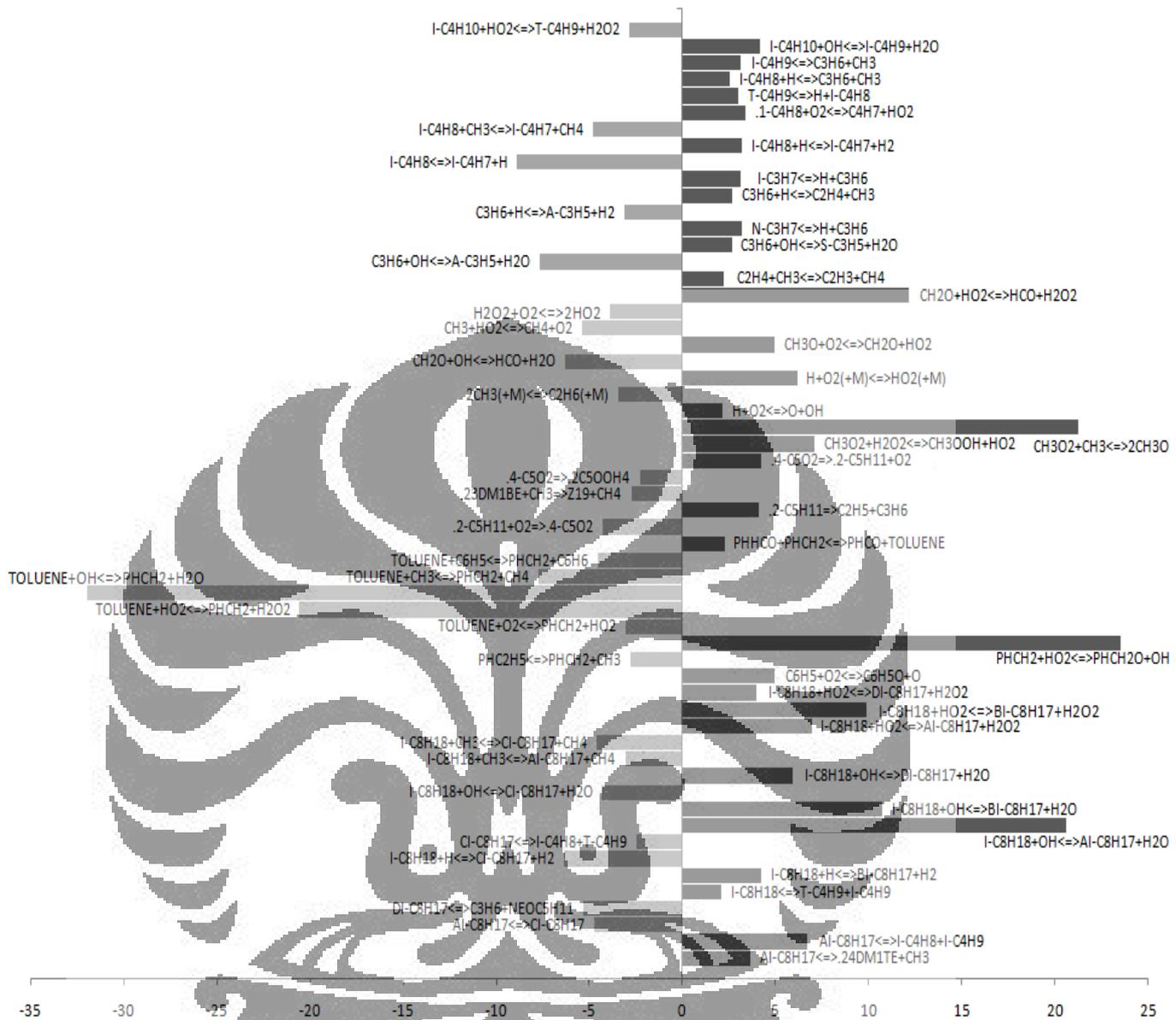
Jadi pada temperatur intermediet ini, tipe reaksi tersebut merupakan reaksi yang paling sensitif untuk dapat mempercepat atau menaikkan laju reaksi secara

keseluruhan apabila dilakukan perubahan terhadap parameter kinetik reaksi tersebut. Dengan memperbesar atau memperkecil parameter kinetik reaksi ini maka akan berpengaruh terhadap laju reaksi secara keseluruhan agar hasil yang diperoleh dapat sesuai dengan data validasi.

Reaksi dengan koefisien sensitivitas negatif yang paling besar ditunjukkan oleh reaksi toluena dengan radikal aktif sebagai berikut,



Reaksi tersebut terjadi pada daerah NTC dan sebagai reaksi pembatas atau pengontrol dalam pembakaran bahan bakar B-35. Jadi dapat dikatakan bahwa pada temperatur intermediet, reaksi-reaksi toluena tersebut tetap menjadi suatu reaksi pembatas yang dapat mempengaruhi laju reaksi secara keseluruhan, yaitu dengan memperbesar atau memperkecil parameter kinetik kedua reaksi tersebut maka akan dapat mempercepat atau memperlambat reaksi secara keseluruhan. Biasanya kedua reaksi ini sangat berpengaruh dalam proses validasi mekanisme reaksi tersebut. Gambar di bawah ini akan memperlihatkan reaksi-reaksi yang memiliki koefisien sensitivitas tertinggi dari semua reaksi yang terlibat pada pembakaran B-35 di temperatur intermediet.



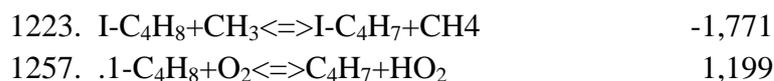
Gambar 5. 2 Diagram Batang Analisis Sensitivitas pada Kondisi Operasi Temperatur Awal 850K, Tekanan Awal 12 bar dan Rasio Ekivalensi 1,0

5.3 ANALISIS SENSITIVITAS PADA TEMPERATUR TINGGI

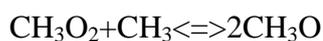
Analisis sensitivitas dilakukan pada temperatur awal 1000 K pada campuran bahan bakar-udara yang stokiometri dan tekanan awal 12 bar. Menurut Gambar 5.3 di bawah, jelas terlihat perbedaan yang sangat mencolok bila

dibandingkan dengan analisis sensitivitas yang terdapat pada temperatur awal 700 K (Gambar 5.1). Reaksi-reaksi yang dianggap paling sensitif pada suhu ini adalah sebagai berikut,

62.	$\text{AI-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons .24\text{DM1TE} + \text{CH}_3$	1,329
86.	$\text{DI-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{NEOC}_5\text{H}_{11}$	-1,564
99.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} \rightleftharpoons \text{T-C}_4\text{H}_9 + \text{I-C}_4\text{H}_9$	2,094
105.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{H} \rightleftharpoons \text{BI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2$	1,317
106.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2$	-2,616
130.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{AI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	3,783
131.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{BI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	2,157
133.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{DI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	1,044
134.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{AI-C}_8\text{H}_{17} + \text{CH}_4$	-1,776
136.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CI-C}_8\text{H}_{17} + \text{CH}_4$	-1,638
138.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{AI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}_2$	1,217
139.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{BI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}_2$	1,453
160.	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{O}$	1,765
190.	$\text{PHCH}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2\text{O} + \text{OH}$	8,034
198.	$\text{TOLUENE} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	-3,627
199.	$\text{TOLUENE} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-7,86
219.	$\text{TOLUENE} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{CH}_4$	-2,324
221.	$\text{TOLUENE} + \text{C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$	-1,468
1028.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{O}$	9,5
1034.	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$	1,872
1045.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	1,218
1048.	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	2,769
1050.	$2\text{CH}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	-3,99
1052.	$\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{HO}_2(+\text{M})$	2,164
1058.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	-1,39
1071.	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{O}_2$	-3,494
1080.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,513
1088.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,539
1091.	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{OH}$	1,314
1142.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	2,635
1166.	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{A-C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-1,934
1167.	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{S-C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	1,066
1177.	$\text{N-C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$	1,313
1184.	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{A-C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$	-1,334
1186.	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	1,227
1214.	$\text{I-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{I-C}_4\text{H}_7 + \text{H}$	-2,572



Koefisien sensitivitas yang paling positif ditunjukkan oleh reaksi di bawah ini,



Reaksi-reaksi tersebut merupakan reaksi yang dapat mengontrol dan meningkatkan laju reaksi oksidasi bahan bakar secara keseluruhan. Reaksi ini dapat mengontrol laju reaksi oksidasi bahan bakar B-35 secara keseluruhan karena memiliki koefisien sensitivitas positif yang tinggi. Hal ini membuat kedua reaksi tersebut menjadi sangat sensitif apabila dilakukan perubahan terhadap parameter kinetik yang dimilikinya. Dengan memperbesar atau memperkecil parameter kinetik kedua reaksi tersebut maka dapat mempercepat atau memperlambat laju reaksi secara keseluruhan.

Selain reaksi yang memberikan koefisien positif, ada juga reaksi yang mempunyai koefisien negatif yang paling besar, yaitu



Reaksi ini memberikan koefisien negatif yang besar dan dapat berpotensi untuk membuat laju reaksi secara keseluruhan menjadi lambat pada temperatur tinggi. Jadi reaksi ini dapat digunakan untuk memperlambat laju reaksi secara keseluruhan agar sesuai dengan data eksperimen untuk validasi dengan cara memperbesar parameter kinetiknya. Gambar di bawah ini akan memperlihatkan reaksi-reaksi yang memiliki koefisien sensitivitas tertinggi dari semua reaksi yang terlibat pada pembakaran B-35 di temperatur tinggi.



Gambar 5. 3 Diagram Batang Analisis Sensitivitas pada Kondisi Operasi Temperatur Awal 1000K, Tekanan Awal 12 bar dan Rasio Ekuivalensi 1,0

BAB 6 SIMULASI

Simulasi ini dilakukan pada berbagai kondisi operasi, yaitu pada rentang temperatur awal, tekanan awal, rasio ekivalensi dan komposisi tertentu. Tujuan dari simulasi ini adalah untuk melihat perilaku dari oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin yang telah disimulasikan menggunakan *Software Chemkin 3.7.1* dengan memakai fasilitas *AURORA code* yang diasumsikan sistem pada keadaan adiabatik dan volume tetap. Perilaku dari pembakaran dan oksidasi bensin ini akan diperlihatkan berdasarkan profil waktu tunda ignisi dan profil konsentrasi yang dihasilkan dari simulasi ini. Kedua profil tersebut dapat dianalisis sehingga dapat diperoleh suatu keadaan dimana bahan bakar memiliki perilaku sebagai berikut, yaitu energi yang dihasilkan tinggi, aman bagi kendaraan, dan emisi yang dihasilkan berpolutan rendah (kandungan CO rendah).

Simulasi ini meliputi dua bagian, yaitu simulasi waktu tunda ignisi dan simulasi profil konsentrasi. Pada simulasi ini digunakan komposisi bahan bakar bensin B-35 yang diproduksi oleh Petrobras-Brazil. Mekanisme reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin B-35 merupakan mekanisme reaksi yang kompleks. Bahan bakar ini terdiri atas multikomponen yang mencapai ratusan spesi dan ribuan reaksi elementer. Berdasarkan hal ini, maka hanya komponen yang memiliki konsentrasi besar yang dipilih dan dinormalisasi untuk menghasilkan suatu mekanisme yang mampu merepresentasikan reaksi oksidasi dan pembakaran sempurna. Golongan parafin pada komposisi B-35, yakni 2,2,4-trimetil pentana memiliki konsentrasi terbesar yang diikuti oleh 2,3,4-trimetil pentana dan 2,3,3-trimetil pentana. Untuk mempermudah penyusunan mekanisme reaksi, maka ketiga spesi parafin tersebut dianggap menjadi satu spesi tunggal (isooktana) dengan komposisi awal merupakan jumlah total konsentrasi ketiga spesi. N-pentana dan 2-metil butana adalah komponen parafin terbesar selanjutnya yang dipertimbangkan dalam mekanisme. Lalu siklopentana dan 2,3-dimetil-1-butena adalah komponen olefinik terbesar, serta toluena yang merupakan satu-satunya golongan aromatik yang juga dipertimbangkan dalam mekanisme. Jadi

semua spesi tersebut yang dipertimbangkan dalam mekanisme keseluruhan. Komposisi bahan bakar B-35 secara keseluruhan dapat terlihat pada Tabel 6.1.

Tabel 6. 1 Komposisi Bahan Bakar B-35

Compounds	B35
	% (mass/mass)
Butane, 2-methyl-	4.92
1-Butene, 2-methyl-	2.32
Pentane	5.27
2-Pentene, (E)-	3.68
1-Butene, 2,3-dimethyl-	4.88
Cyclopentene	5.54
Cyclopentane	1.58
Hexane, 2,5-dimethyl-	1.80
Hexane, 2,4-dimethyl-	1.89
Toluene	26.15
1,1,2-Trimethylcyclopentane	1.85
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1.45
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	2.36
Methyl tert-butyl ether	0.00
Ethanol	0.00
Pentane, 2,2,4-trimethyl-	24.00
Pentane, 2,3,4-trimethyl-	7.57
Pentane, 2,3,3-trimethyl-	4.75
Total	100.00

Simulasi ini menggunakan tiga tipe campuran bahan bakar dengan oksigen, yaitu *lean fuel*, stokiometri, dan *rich fuel*. Tabel di bawah ini akan memperlihatkan komposisi bahan bakar B-35 untuk setiap campuran dan komposisi bahan bakar yang sudah dinormalisasi yang merupakan komposisi yang digunakan untuk simulasi penelitian ini.

Tabel 6. 2 Komposisi bahan bakar B-35 dalam campuran *lean fuel*

Komponen	Komposisi (sebelum dinormalisasi)	Komposisi (sesudah dinormalisasi)
Isopentane	0,039322	0,00697
Pentane	0,042138	0,007469
.23DM1BE	0,039009	0,006242
Cyclopentene	0,044329	0,007667
Toulene	0,209231	0,031298
Isooctane	0,290587	0,044001
O ₂		0,238271
Ar		0,658082

Tabel 6. 3 Komposisi bahan bakar B-35 dalam campuran stokiometri

Komponen	Komposisi (sebelum dinormalisasi)	Komposisi (sesudah dinormalisasi)
Isopentane	0,049153	0,008712
Pentane	0,052673	0,009336
.23DM1BE	0,048761	0,007803
Cyclopentene	0,055411	0,009584
Toulene	0,261538	0,039122
Isooctane	0,363233	0,055001
O ₂		0,231383
Ar		0,639058

Tabel 6. 4 Komposisi bahan bakar B-35 dalam campuran *rich fuel*

Komponen	Komposisi (sebelum dinormalisasi)	Komposisi (sesudah dinormalisasi)
Isopentane	0,073729	0,013068
Pentane	0,079009	0,014004
.23DM1BE	0,073142	0,011704
Cyclopentene	0,083116	0,014377
Toulene	0,392308	0,058684
Isooctane	0,54485	0,082501
O ₂		0,214163
Ar		0,591498

6.1 SIMULASI WAKTU TUNDA IGNISI

Pada simulasi ini, variasi yang dilakukan meliputi :

- Kondisi operasi pada rentang temperatur awal 700 – 1100 K; rasio ekivalensi 0,8 – 1,5 dan tekanan awal konstan masing-masing 5, 12 dan 40 bar. Hasil kemudian diplot antara temperatur terhadap waktu tunda ignisi.
- Kondisi operasi pada rentang temperatur awal 700 – 1100 K ; rasio ekivalensi konstan masing-masing 0,8 ; 1 ; 1,5 dan pada tekanan awal 5, 12 dan 40 bar. Hasil kemudian diplot antara temperatur terhadap waktu tunda ignisi.

6.1.1 Simulasi Waktu Tunda Ignisi pada Kondisi Operasi Tekanan Awal Konstan (Variasi Rasio Ekivalensi)

Untuk mengetahui pengaruh bahan bakar B-35 terhadap oksigen (udara), maka dilakukan penelitian waktu tunda ignisi B-35 pada berbagai rasio ekivalensi yang hasilnya seperti terlihat pada Gambar 6.1 - Gambar 6.3 yang memperlihatkan profil waktu tunda ignisi dengan variasi rasio ekivalensi pada setiap variasi tekanan awal konstan, serta temperatur awal dari 700 K sampai 1100 K. Pada penelitian ini digunakan tiga campuran agar ketiga kondisi pada saat operasi pembakaran dapat terwakili yaitu campuran dengan kondisi bahan bakar sedikit (*lean fuel*), campuran dengan kandungan bahan bakar yang sebanding dengan banyaknya oksigen (stoikiometri) dan yang terakhir yaitu kandungan bahan bakar dalam suatu campurannya melebihi rasio kecukupan secara teoritis untuk jumlah keperluan oksigen (*rich fuel*).

Berikut ini adalah data yang diperoleh pada simulasi pada tekanan awal konstan dan variasi rasio ekivalensi:

Tabel 6. 5 Data simulasi pada tekanan awal konstan 5 bar

Temperatur awal, K	Tekanan awal, bar	idt sim, RE=0,8	idt sim, RE=1	idt sim, RE=1,5
700	5	4350	4490	5690
750	5	1730	1770	2740
800	5	767	825	1330
850	5	343	374	585
900	5	158	174	268
950	5	76,9	85,2	131
1000	5	40	45,2	72,1
1050	5	22,6	26,2	43,2

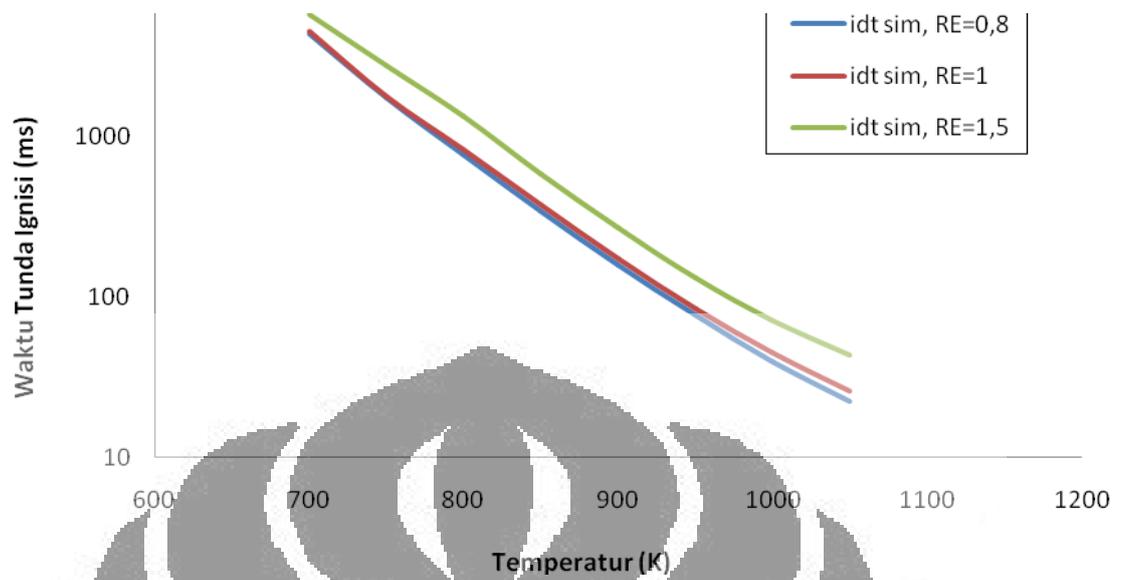
Tabel 6. 6 Data simulasi pada tekanan awal konstan 12 bar

Temperatur awal, K	Tekanan awal, bar	idt sim, RE=0,8	idt sim, RE=1	idt sim, RE=1,5
700	12	1900	1920	2170
750	12	620	632	900
800	12	266	278	437
850	12	119	128	200
900	12	55	59,6	91,8
950	12	26,9	29,4	45,5
1000	12	13,9	15,5	24,4
1050	12	7,69	8,69	14,2
1100	12	4,57	5,3	9,04

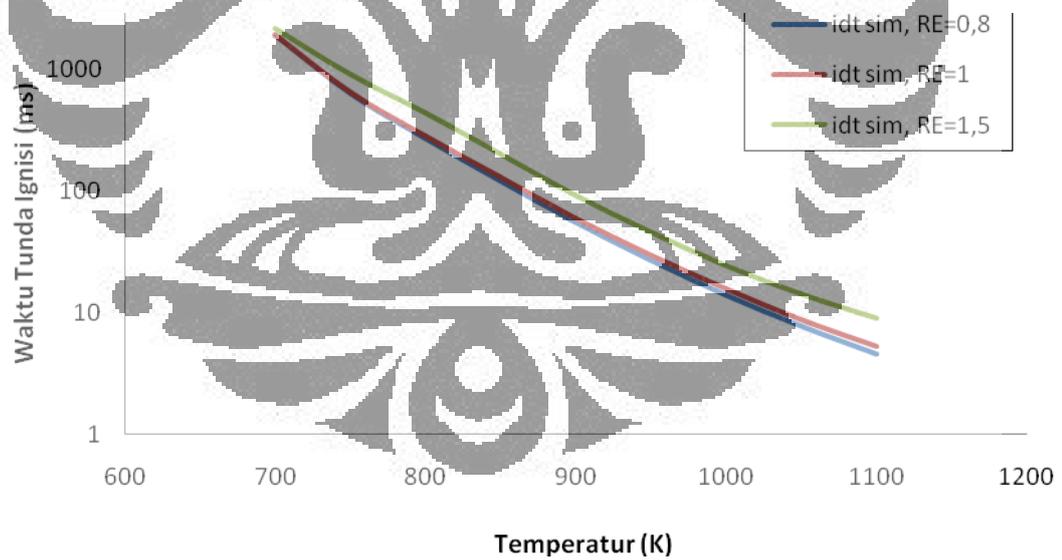
Tabel 6. 7 Data simulasi pada tekanan awal konstan 40 bar

Temperatur awal, K	Tekanan awal, bar	idt sim, RE=0,8	idt sim, RE=1	idt sim, RE=1,5
700	40	680	691	771
750	40	190	198	242
800	40	72	72,2	102
850	40	30	31,2	47,6
900	40	13,2	14,4	22,3
950	40	6,5	6,99	10,8
1000	40	3,33	3,63	5,7
1050	40	1,82	2,02	3,51
1100	40	1,04	1,2	1,99

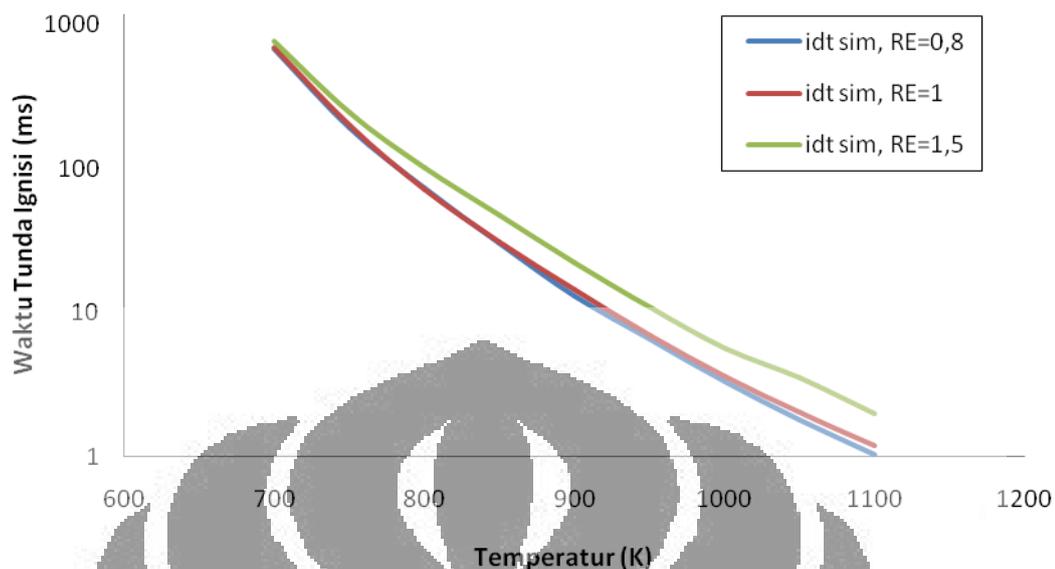
Berikut ini merupakan profil waktu tunda ignisi yang diperoleh pada simulasi pada tekanan konstan dan variasi rasio ekivalensi:



Gambar 6. 1 Perbandingan *ignition delay times* pada kondisi tekanan awal = 5 bar untuk variasi rasio ekivalensi (Φ) = 0,8; 1,0 dan 1,5



Gambar 6. 2 Perbandingan *ignition delay times* pada kondisi tekanan awal = 12 bar untuk variasi rasio ekivalensi (Φ) = 0,8; 1,0 dan 1,5



Gambar 6.3 Perbandingan *ignition delay times* pada kondisi tekanan awal = 40 bar untuk variasi rasio ekivalensi (Φ) = 0,8; 1,0 dan 1,5

Berdasarkan Gambar 6.1 - Gambar 6.3, semakin besar nilai rasio ekivalensi maka waktu tunda ignisi akan semakin lambat pada setiap nilai tekanan awal yang konstan. Bahan bakar B-35 dengan komposisi lean fuel memiliki waktu tunda ignisi paling cepat dan komposisi *rich fuel* memiliki waktu tunda ignisi paling lambat diantara ketiga komposisi bahan bakar. Jadi berdasarkan hal tersebut dapat dijelaskan bahwa semakin besar rasio ekivalensi dalam proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 tidak akan mempercepat waktu tunda ignisi tetapi malah akan memperlambatnya. Hal ini disebabkan pada *rich fuel* jumlah bahan bakar B-35 dalam proses oksidasi dan pembakaran lebih besar dari jumlah oksigen untuk membakarnya. Banyaknya konsentrasi bahan bakar tersebut yang mampu memperlambat proses oto-ignisi. Reaksi pembakaran suatu bahan bakar diawali dengan adanya reaksi inisiasi antara bahan bakar dengan oksigen. Reaksi inisiasi tersebut berjalan lambat, walaupun begitu reaksi inisiasi itu merupakan reaksi yang sangat penting dalam pembakaran. Semakin besar komposisi oksigen dibandingkan dengan komposisi B-35 dalam pembakaran, maka semakin cepat waktu tunda ignisi karena oksigen yang tersedia berlebih

dimana oksigen tersebut akan membakar lebih banyak bahan bakar sehingga proses inisiasi berjalan lebih cepat. Jadi apabila komposisi bahan bakar dalam campuran bahan bakar-oksigen semakin besar maka waktu tunda ignisi dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar tersebut akan semakin lambat pula karena proses inisiasi berjalan lambat dimana adanya keterbatasan jumlah oksigen untuk proses pembakaran. Bahan bakar B-35 mengandung senyawa isooktana, toluena, dan siklopentena yang merupakan senyawa-senyawa yang juga mampu memperlambat waktu tunda ignisi pada titik tertentu. Hal ini karena senyawa-senyawa tersebut ada yang merupakan golongan aromatik dan ada yang memiliki banyak percabangan sehingga dapat menyulitkan terjadinya proses oksidasi.

Berdasarkan profil waktu tunda ignisi yang telah dihasilkan di atas, dapat terlihat bahwa pada setiap nilai tekanan awal (5, 12 dan 40 bar) yang konstan dan setiap variasi rasio ekivalensi semakin tinggi temperatur maka waktu tunda ignisi akan semakin cepat. Waktu tunda ignisi akan semakin cepat karena temperatur yang tinggi membantu proses inisiasi bahan bakar berjalan lebih cepat dimana populasi radikal OH yang paling sensitif dan radikal lainnya semakin cepat terbentuk dan populasinya semakin besar yang menyebabkan sistem semakin reaktif. Radikal-radikal tersebut akan mengkonsumsi bahan bakar secara berantai.

Pada mesin bensin, apabila waktu tunda ignisinya terlalu cepat maka akan menimbulkan knocking yang dapat merusak piston setelah jangka waktu tertentu. Knocking dapat disebabkan oleh adanya kemungkinan pembakaran terjadi lebih awal bukan karena percikan busi dengan bahan bakar akibat tekanan dan temperatur tinggi, melainkan karena gesekan dalam ruang bakar dimana kondisi mesin dan bahan bakar yang ekstrim sehingga timbul nyala. Hal ini berlawanan dengan yang terjadi di mesin diesel. Pada mesin diesel, semakin cepat waktu tunda ignisi maka semakin bagus pembakaran tersebut.

6.1.2 Simulasi Waktu Tunda Ignisi pada Kondisi Rasio Ekivalensi Konstan (Variasi Tekanan Awal)

Pada simulasi ini dilakukan variasi dari tekanan awal untuk mengetahui pengaruh tekanan awal terhadap proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35. Hasil simulasi dapat terlihat pada Gambar 6.4 - 6.6 yang memperlihatkan profil waktu tunda ignisi dengan variasi tekanan awal pada setiap rasio ekivalensi yang konstan, serta temperatur awal dari 700 K sampai 1100 K. Pada penelitian ini digunakan tiga variasi kondisi tekanan awal, yaitu 5 bar (tekanan rendah), 12 bar (tekanan sedang) dan 40 bar (tekanan tinggi).

Berikut data yang diperoleh pada simulasi pada rasio ekivalensi konstan dan variasi tekanan awal :

Tabel 6. 8 Data simulasi pada Rasio Ekivalensi = 0,8

Temperatur awal, K	Rasio Ekivalensi	Tekanan awal = 5 bar	Tekanan awal = 12 bar	Tekanan awal = 40 bar
700	0,8	4350	1900	680
750	0,8	1730	620	190
800	0,8	767	266	72
850	0,8	343	119	30
900	0,8	158	55	13,2
950	0,8	76,9	26,9	6,5
1000	0,8	40	13,9	3,33
1050	0,8	22,6	7,69	1,82
1100	0,8	13,2	4,57	1,04

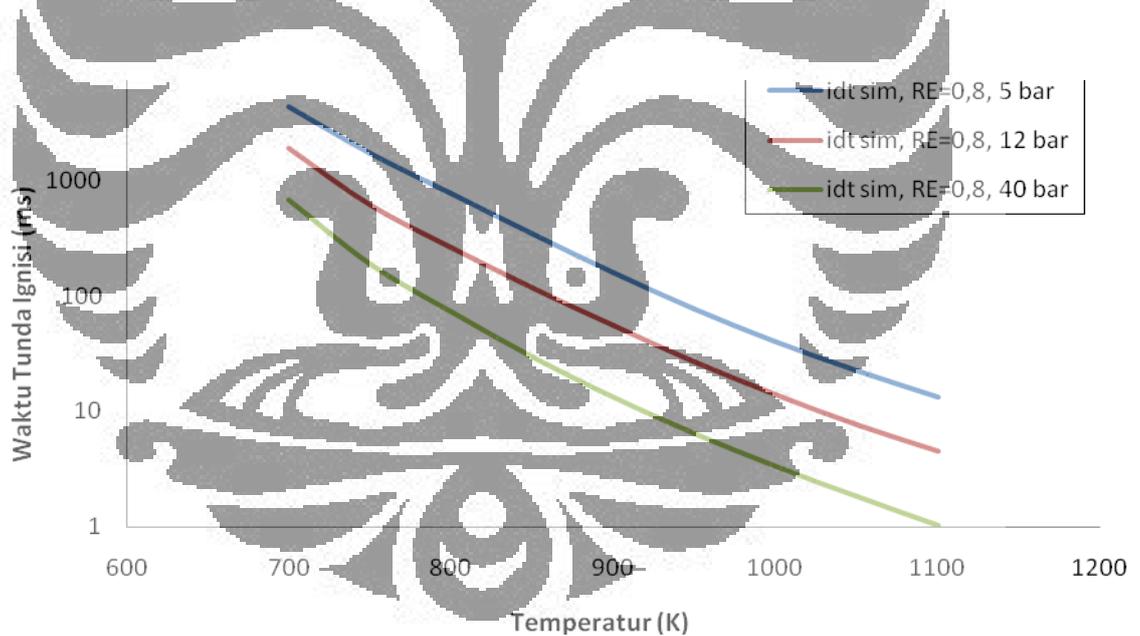
Tabel 6. 9 Data simulasi pada Rasio Ekivalensi = 1,0

Temperatur awal, K	Rasio Ekivalensi	Tekanan awal = 5 bar	Tekanan awal = 12 bar	Tekanan awal = 40 bar
700	1,0	4490	1920	691
750	1,0	1770	632	198
800	1,0	825	278	72,2
850	1,0	374	128	31,2
900	1,0	174	59,6	14,4
950	1,0	85,2	29,4	6,99
1000	1,0	45,2	15,5	3,63
1050	1,0	26,2	8,69	2,02
1100	1,0	15,7	5,3	1,2

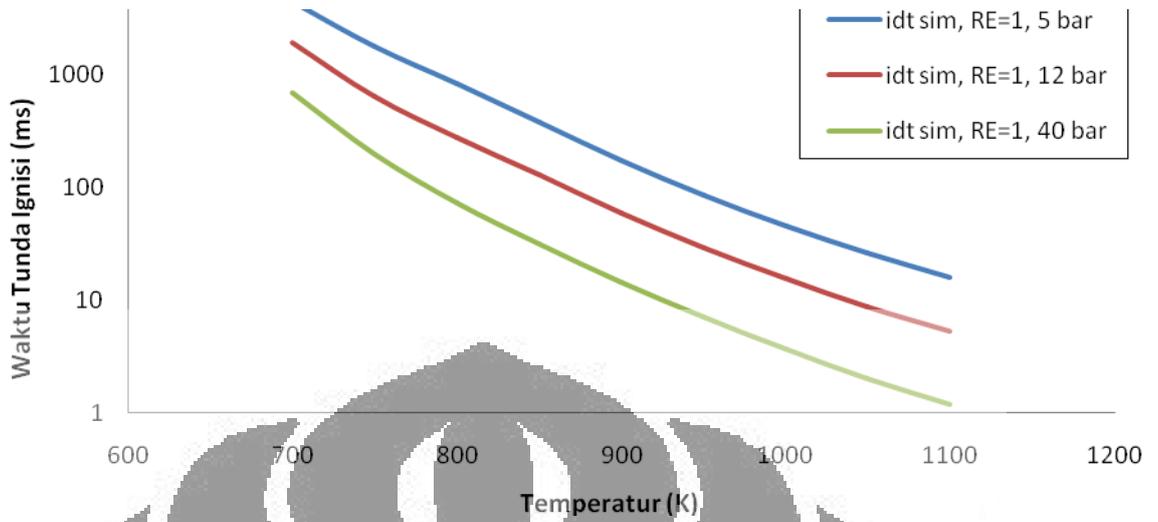
Tabel 6. 10 Data simulasi pada Rasio Ekivalensi = 1,5

Temperatur awal, K	Rasio Ekivalensi	Tekanan awal = 5 bar	Tekanan awal = 12 bar	Tekanan awal = 40 bar
700	1,5	5690	2170	771
750	1,5	2740	900	242
800	1,5	1330	437	102
850	1,5	585	200	47,6
900	1,5	268	91,8	22,3
950	1,5	131	45,5	10,8
1000	1,5	72,1	24,4	5,7
1050	1,5	43,2	14,2	3,51

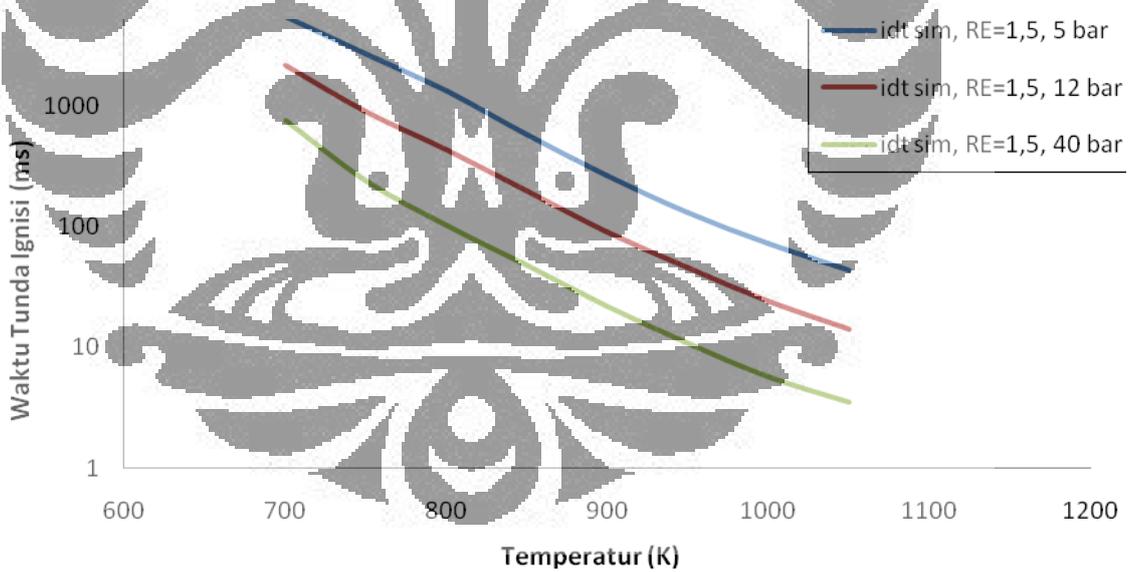
Berikut adalah profil waktu tunda ignisi yang diperoleh pada simulasi pada rasio ekivalensi konstan dan variasi tekanan awal:



Gambar 6. 4 Perbandingan *ignition delay times* pada kondisi Rasio Ekivalensi (Φ) = 0,8 untuk variasi tekanan awal = 5, 12 dan 40 bar



Gambar 6. 5 Perbandingan *ignition delay times* pada kondisi Rasio Ekuivalensi (Φ) = 1,0 untuk variasi tekanan awal = 5, 12 dan 40 bar



Gambar 6. 6 Perbandingan *ignition delay times* pada kondisi Rasio Ekuivalensi (Φ) = 1,5 untuk variasi tekanan awal = 5, 12 dan 40 bar

Pada simulasi ini dapat terlihat pada tabel dan gambar bahwa untuk rasio ekuivalensi yang konstan apabila tekanan awal semakin tinggi maka waktu tunda

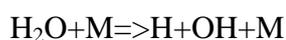
ignisi akan semakin cepat. Temperatur awal dalam kondisi ini sangat berkaitan dengan tekanan awal, karena ketika tekanan awal dinaikkan maka secara bersamaan temperatur juga akan naik (kecuali kondisi diatur pada temperatur tetap) sehingga material akan terbakar dengan sendirinya begitu juga ketika temperatur dikondisikan tetap, apabila tekanan dinaikkan sampai titik tertentu maka material tersebut akan terbakar dengan sendirinya karena ketika ditekan akan terjadi gesekan antara partikel dalam material. Jadi apabila tekanan dan temperatur awal semakin tinggi maka waktu tunda ignisi yang dihasilkan juga akan semakin cepat.

Ketika tekanan awal semakin tinggi maka secara bersamaan temperatur akan semakin tinggi pula dan waktu tunda ignisi akan semakin cepat. Hal tersebut dapat dijelaskan melalui persamaan Arrhenius yang dimodifikasi di bawah ini:

$$k = AT^n \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$

Semakin tinggi temperatur (T) akan meningkatkan energi kinetik dari molekul-molekul senyawa yang terlibat dalam reaksi. Kenaikan energi kinetik tersebut akan meningkatkan jumlah tumbukan antar molekul yang terjadi selama reaksi (A), yang akan memperbesar energi melebihi energi aktivasi sehingga reaksi dapat terjadi lebih cepat. Jadi semakin tinggi temperatur (T) akan meningkatkan jumlah tumbukan antar molekul (A) sehingga reaksi dapat terjadi lebih cepat dimana hal ini diperlihatkan dengan nilai waktu tunda ignisi yang cepat.

Ketika tekanan awal semakin tinggi maka waktu tunda ignisi juga akan semakin cepat, hal ini terjadi karena semakin tingginya tekanan akan mempercepat reaksi-reaksi yang melibatkan komponen *third body* (M) seperti pada reaksi-reaksi sebagai berikut :



Suatu reaksi dekomposisi unimolekular hanya mungkin terjadi jika energi pada molekul cukup untuk memutuskan ikatan. Oleh karenanya, agar reaksi dekomposisi dapat terjadi, energi harus ditambahkan kepada molekul melalui tumbukan dengan molekul lainnya, M (untuk eksitasi dari vibrasi molekular). Molekul tereksitasi kemudian terdekomposisi menjadi produk bergantung pada kekuatan eksitasi, atau terdeaktivasi melalui suatu tumbukan kedua. Pada rentang tekanan yang rendah, konsentrasi rekan tumbukan M menjadi sangat kecil sehingga proses aktivasi berjalan lambat. Hal ini menyebabkan waktu tunda ignisi semakin lambat pada tekanan yang rendah. Pada tekanan yang tinggi, konsentrasi rekan tumbukan M menjadi besar dan tumbukan menjadi sering terjadi sehingga proses aktivasi berjalan cepat. Hal ini menyebabkan waktu tunda ignisi semakin cepat pada tekanan yang tinggi. Jadi apabila tekanan semakin tinggi maka reaksi di atas akan semakin meningkat dan akan semakin banyak dihasilkan radikal kuat yang dapat meningkatkan laju reaksi pembakaran, sehingga reaksi dapat berjalan lebih cepat dan waktu tunda ignisi semakin cepat.

6.2 SIMULASI PROFIL KONSENTRASI

Simulasi profil konsentrasi ini dilakukan untuk memperlihatkan perilaku oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35, dimana dalam profil konsentrasi ini akan memperlihatkan perilaku spesi-spesi inputan dan memperlihatkan hasil dari proses oksidasi dan pembakaran tersebut. Oleh karena itu dari profil konsentrasi ini akan terlihat spesi-spesi polutan yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35. Pada simulasi ini dilakukan variasi tekanan awal dan variasi rasio ekivalensi.

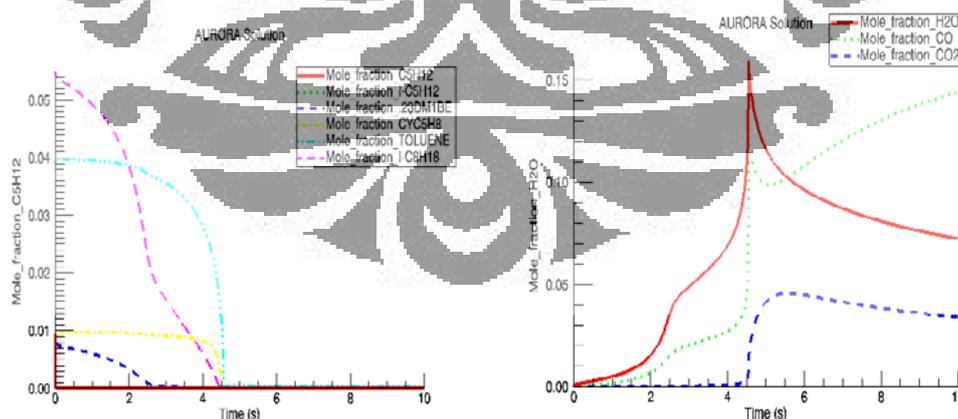
6.2.1 Simulasi Profil Konsentrasi pada Variasi Tekanan Awal

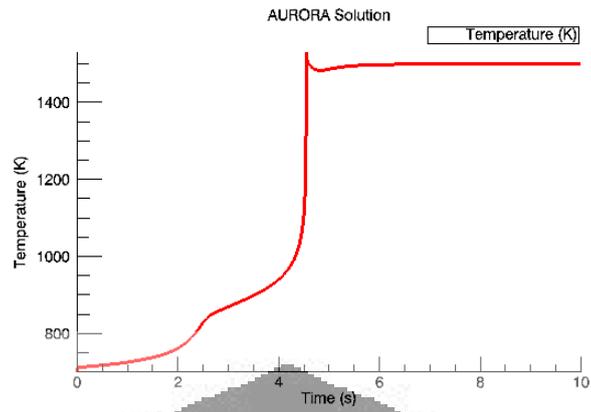
Simulasi ini dilakukan untuk memperoleh profil konsentrasi pada variasi tekanan. Kondisi operasi berada pada variasi tekanan awal 5, 12 dan 40 bar;

temperatur awal 700, 850 dan 1000 K ; rasio ekivalensi 0,8, 1 dan 1,5. Hasil kemudian diplot antara waktu tinggal (*residence time*) terhadap profil konsentrasi konsumsi dari 6 reaktan utama dan serta produk polutan CO, CO₂ dan H₂O. Tampilan profil konsentrasi ini menggunakan aplikasi *AURORA Code*. Tujuan simulasi ini adalah untuk mengetahui seberapa besar pengaruh tekanan terhadap proses pembakaran bahan bakar B-35. Hasilnya dapat terlihat pada gambar-gambar di bawah ini yang menunjukkan profil konsentrasi dari spesi-spesi yang terlibat pada saat pembakaran bahan bakar B-35 dan profil konsentrasi polutan yang dihasilkan oleh pembakaran. (Perbandingan profil konsentrasi dan profil temperatur secara lengkap dapat dilihat pada bagian lampiran)

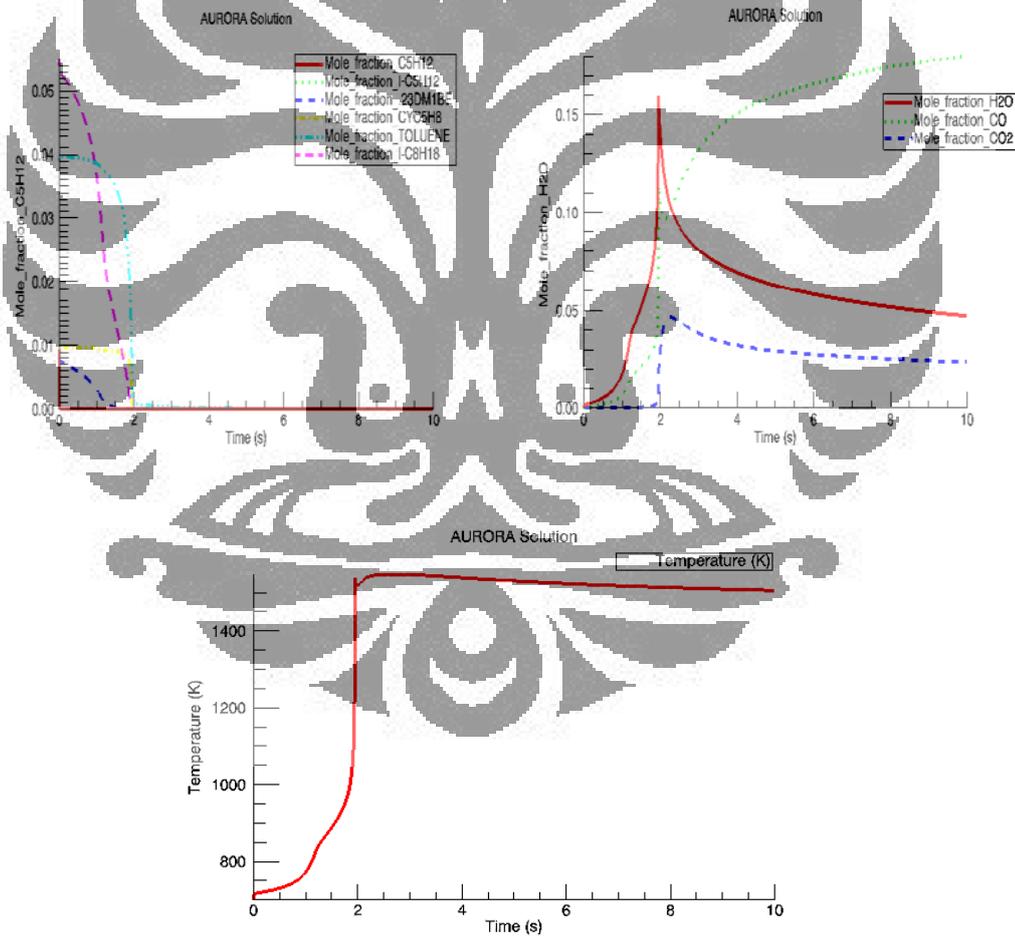
a) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekivalensi 1,0 dan Temperatur Awal 700 K

Hasil simulasi dengan variasi tekanan seperti ditunjukkan pada Gambar 6.7 – Gambar 6.9 menunjukkan pengaruh tekanan pada kecepatan reaktan untuk terkonversi menjadi produk dan hasil produk akhir untuk reaksi pembakaran berupa CO, CO₂ dan H₂O, serta pengaruhnya terhadap energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.

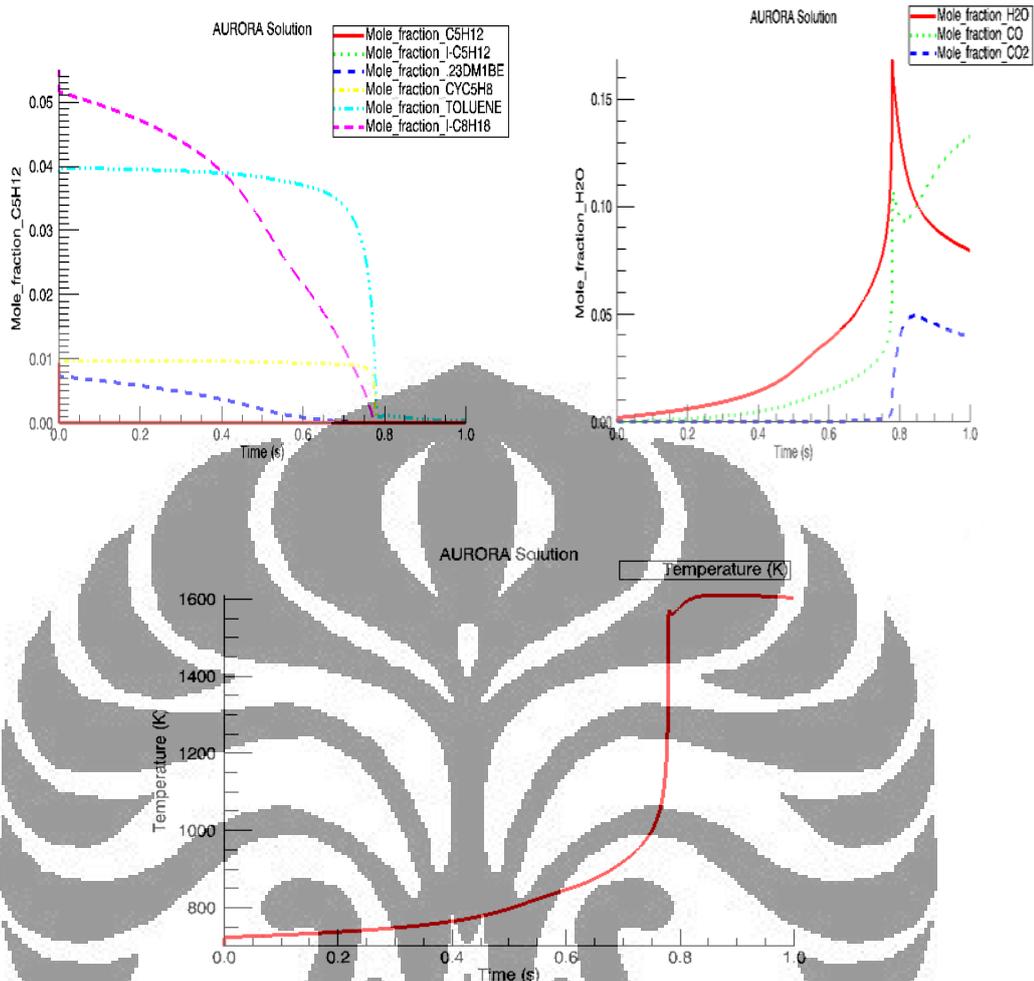




Gambar 6. 7 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar ; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$



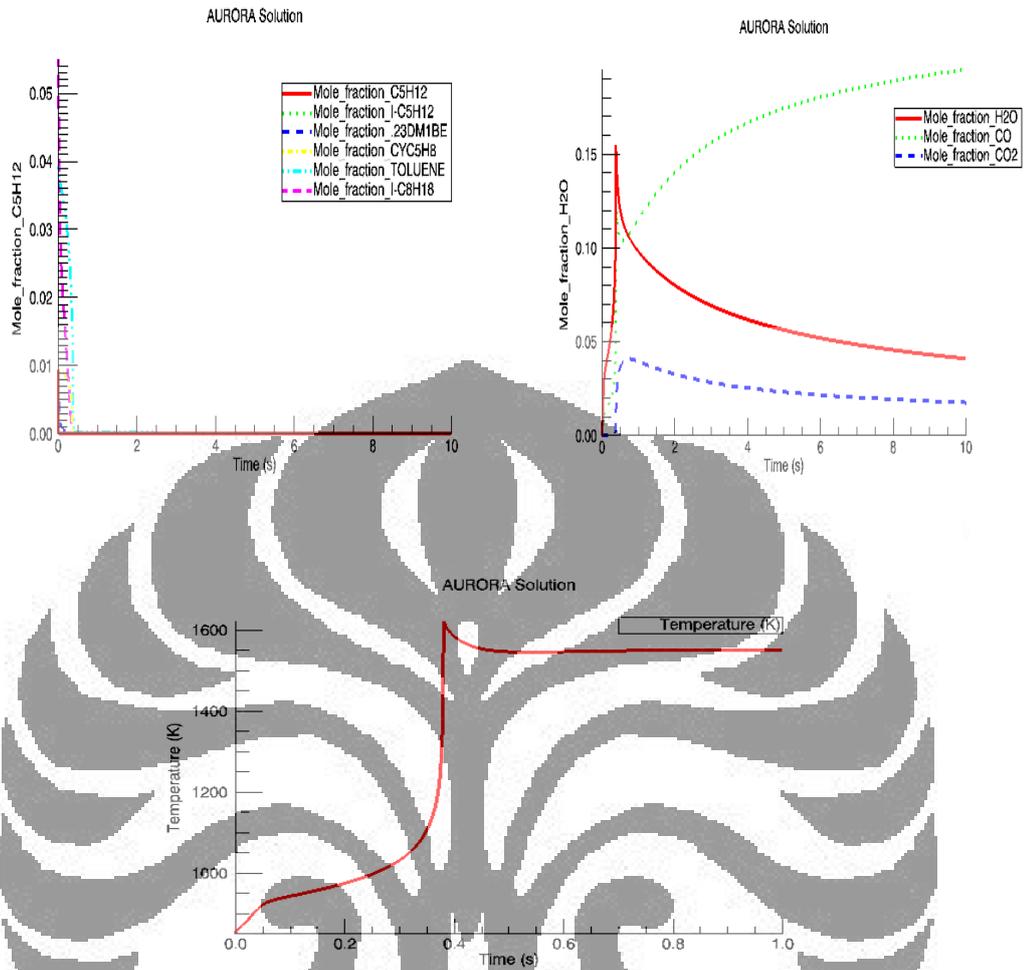
Gambar 6. 8 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar ; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$



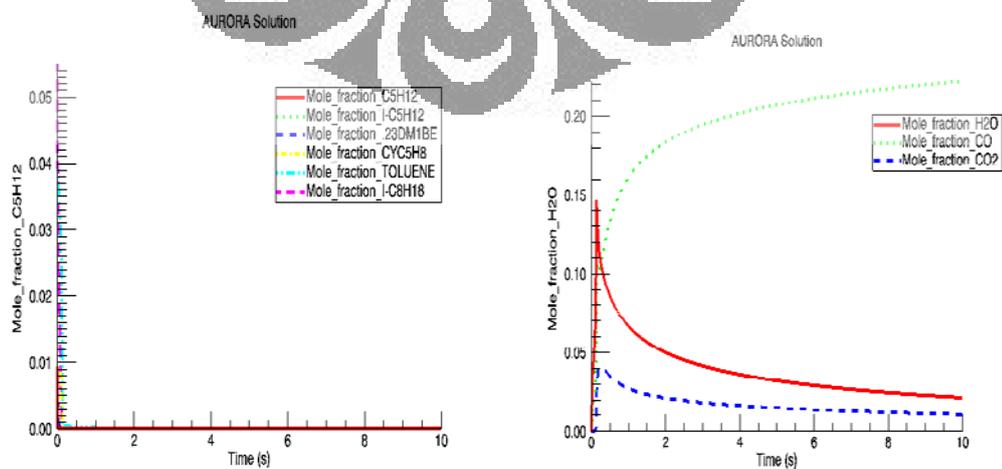
Gambar 6. 9 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$

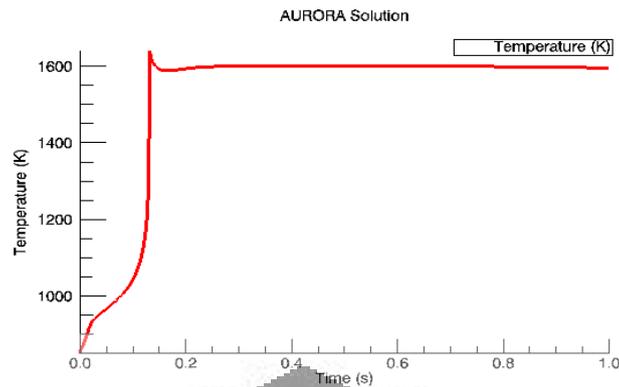
b) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 1,0 dan Temperatur Awal 850 K

Hasil simulasi dengan variasi tekanan seperti ditunjukkan pada Gambar 6.10 – Gambar 6.12 menunjukkan pengaruh tekanan pada kecepatan reaktan untuk terkonversi menjadi produk dan hasil produk akhir untuk reaksi pembakaran berupa CO, CO₂ dan H₂O, serta pengaruhnya terhadap energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.

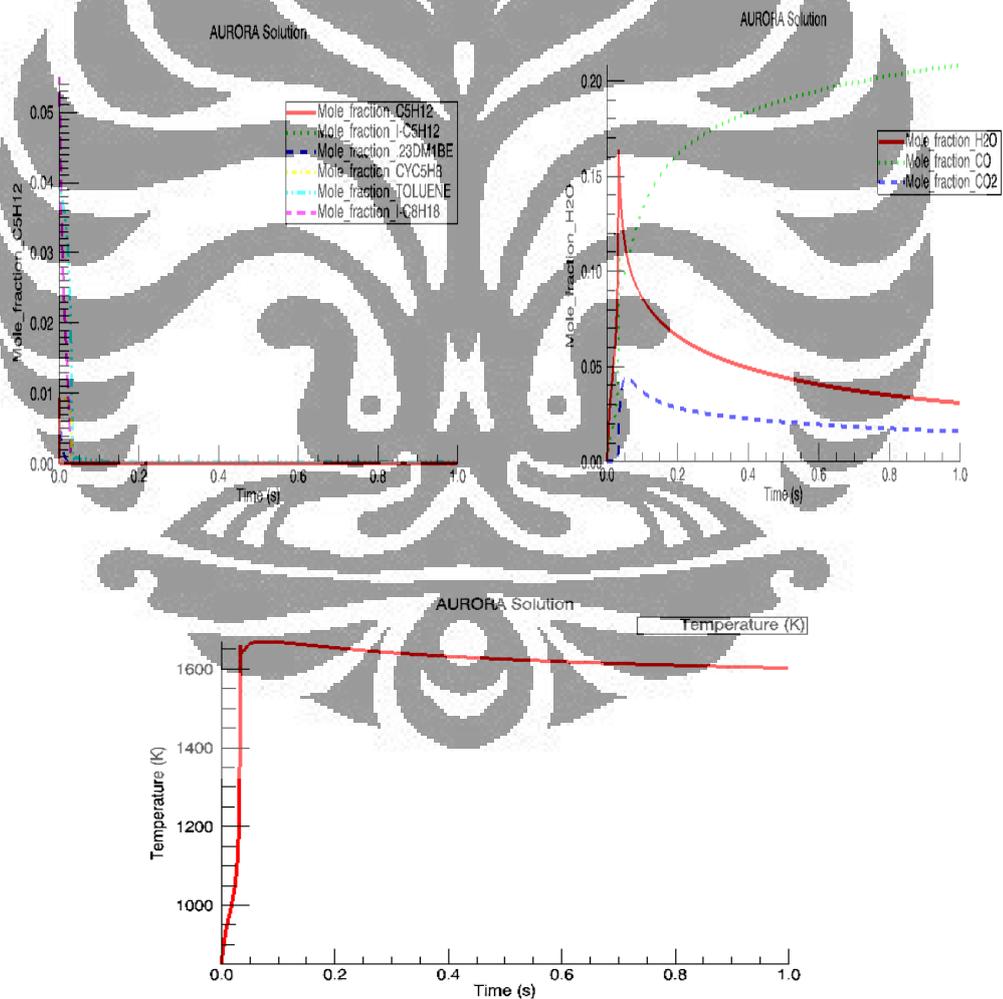


Gambar-6. 10 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$





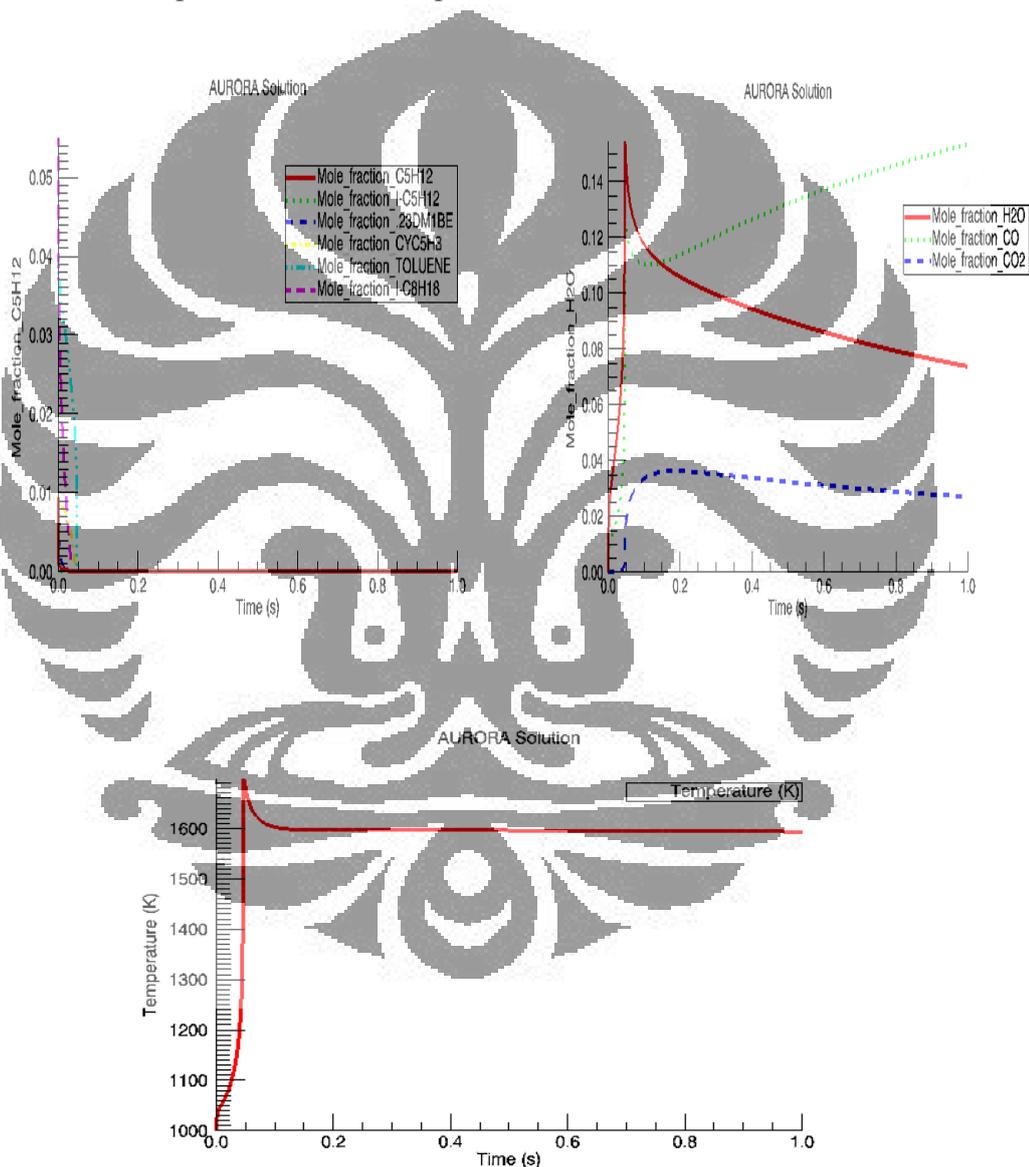
Gambar 6. 11 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$



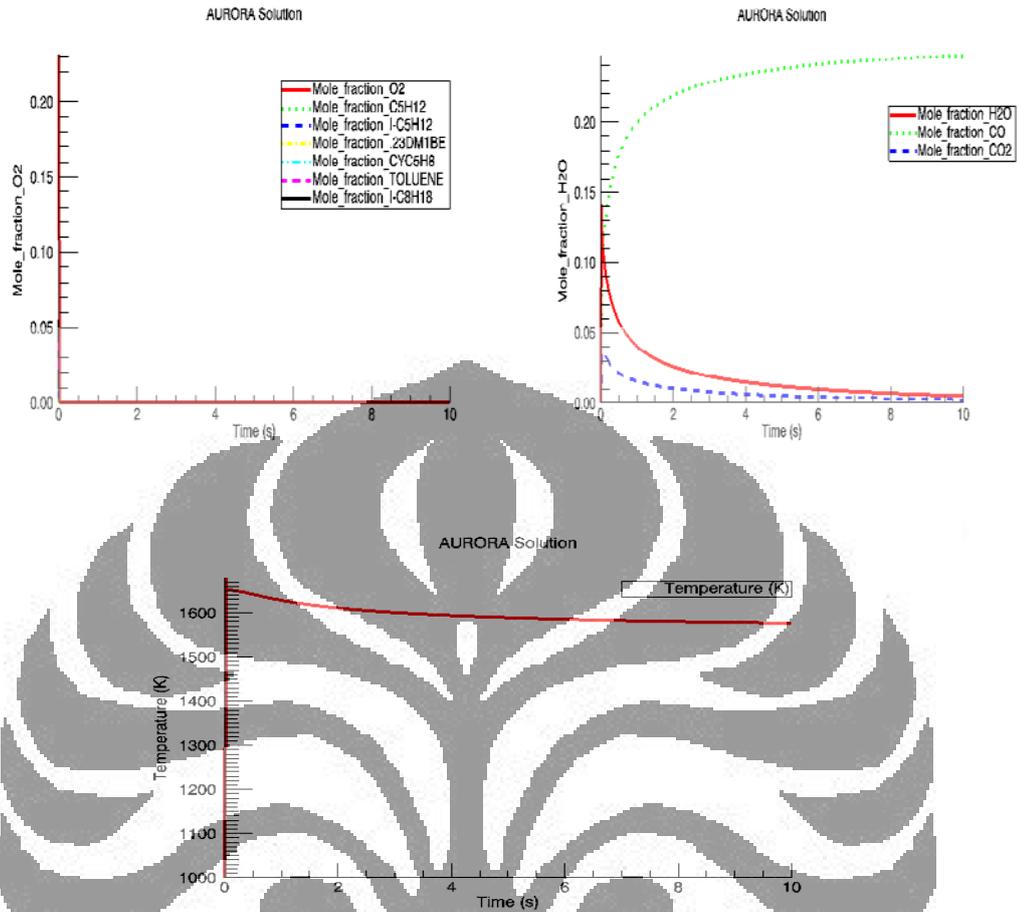
Gambar 6. 12 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$

c) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 1,0 dan Temperatur Awal 1000 K

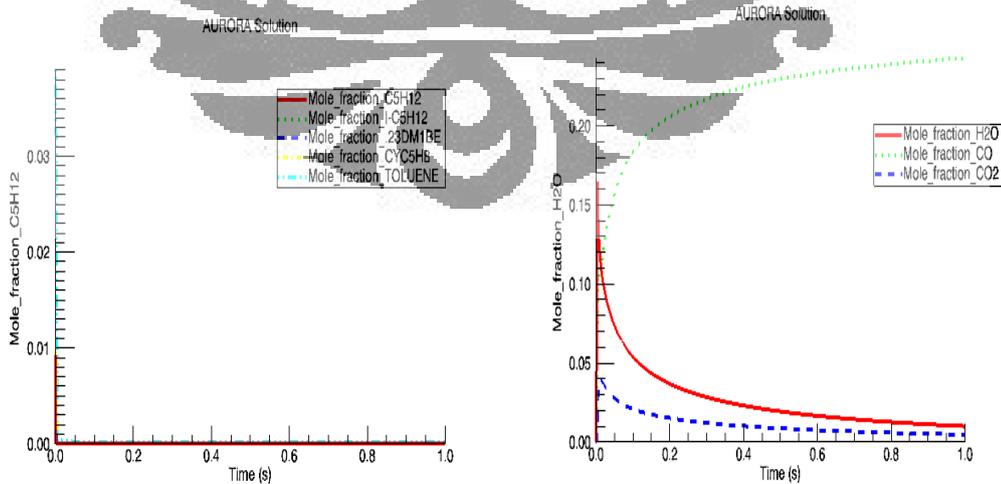
Hasil simulasi dengan variasi tekanan seperti ditunjukkan pada Gambar 6.13 – Gambar 6.15 menunjukkan pengaruh tekanan pada kecepatan reaktan untuk terkonversi menjadi produk dan hasil produk akhir untuk reaksi pembakaran berupa CO, CO₂ dan H₂O, serta pengaruhnya terhadap energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.

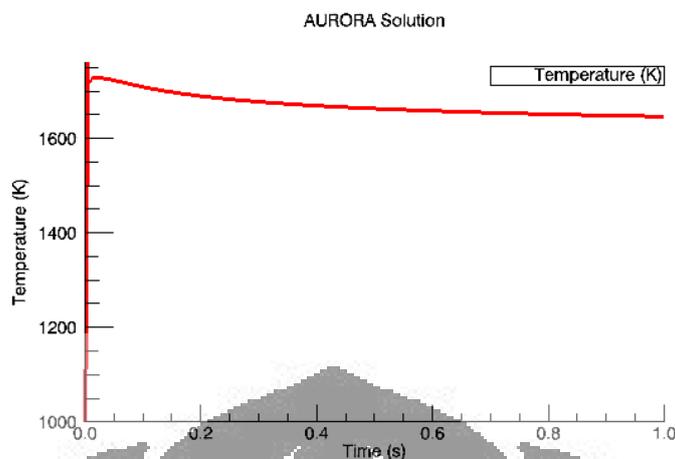


Gambar 6. 13 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$



Gambar 6. 14 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar, temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$





Gambar 6. 15 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$

Simulasi profil konsentrasi ini dilakukan pada tiga parameter eksperimen yang berbeda, yaitu tekanan awal, temperatur awal dan rasio ekivalensi. Jika dilakukan analisis terhadap hasil pembakaran pada salah satu titik temperatur awal tertentu (700 K), maka akan jelas terlihat pada Gambar 6.7 dan Gambar 6.15 bahwa ketika tekanan awal ditingkatkan, maka konsentrasi bahan bakar akan semakin cepat berkurang. Hal disebabkan ketika tekanan awal semakin tinggi maka antar molekul yang ada pada saat pembakaran akan bergesekan dengan semakin aktif dan terjadilah proses pembakaran yang semakin cepat pula. Dari profil konsentrasi pembakaran reaktan bahan bakar B-35 juga dapat terlihat perilaku spesi-spesi reaktan. Pentana dan isopentana adalah spesi reaktan yang paling cepat terbakar dan cepat habis bila dibandingkan dengan spesi reaktan lainnya karena kedua spesi tersebut merupakan parafin yang mudah putus ikatannya sehingga lebih mudah terbakar seiring dengan naiknya temperatur. Toluena adalah spesi reaktan yang paling lambat terbakar dan lambat habis karena toluena merupakan senyawa aromatik yang ikatannya sulit untuk diputuskan sehingga lebih sulit terbakar. Namun dengan semakin meningkatnya tekanan awal maka toluena akan semakin cepat terbakar, walaupun toluena masih merupakan spesi yang paling sulit terbakar dibandingkan dengan spesi-spesi reaktan yang

lain. Analisis pada salah satu titik temperatur awal tertentu (700 K) memperlihatkan bahwa produk polutan hasil pembakaran akan semakin cepat terbentuk dengan meningkatnya tekanan awal pembakaran. Pada awal terbentuknya produk, H₂O merupakan produk yang paling banyak terbentuk diiringi oleh CO₂ dan CO. Namun seiring berjalannya waktu, konsentrasi H₂O yang tadinya meningkat akan menurun tajam dan konsentrasi CO₂ juga yang tadinya meningkat akan menurun sedikit sedangkan konsentrasi CO yang tadinya menurun malah akan naik dan terus meningkat. Analisis ini berlaku untuk setiap variasi temperatur yang lainnya (850 K dan 1000 K).

Dari profil konsentrasi yang diperlihatkan pada Gambar 6.7 – Gambar 6.15, semakin meningkatnya temperatur awal maka spesi-spesi reaktan akan lebih cepat terbakar dan cepat habis. Demikian juga dengan semakin meningkatnya temperatur awal maka produk polutan akan semakin cepat terbentuk. Namun semakin meningkatnya temperatur awal tidak terlalu signifikan mempengaruhi jumlah konsentrasi spesi polutan yang dihasilkan dari pembakaran tersebut.

Berdasarkan profil konsentrasi yang diperlihatkan pada Gambar 6.7 – Gambar 6.15, dapat dikatakan bahwa waktu tunda ignisi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 ditentukan oleh spesi reaktan yang paling lama terbakar. Profil konsentrasi memperlihatkan spesi reaktan yang paling lama terbakar adalah toluena dan isooktana. Pada tekanan dan temperatur yang rendah terjadi *multi-stage ignition* pada proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35. Hal tersebut dapat dilihat pada profil konsentrasi produk hasil pembakaran dimana terjadi beberapa tahap ignisi sampai pada akhirnya ignisi yang sebenarnya tercapai. *Multi-stage ignition* adalah suatu sistem ignisi dimana suatu porsi dari bahan bakar akan terignisi dan produknya kemudian digunakan untuk mengignisi seluruh campuran bahan bakar. Multi tahap ignisi dapat terjadi karena spesi-spesi reaktan tidak terbakar habis secara bersamaan pada tekanan dan temperatur rendah. Pentana, isopentana dan .23DM1BE merupakan spesi-spesi reaktan yang mudah terignisi walaupun pada kondisi tekanan dan temperatur awal rendah sekalipun, sedangkan siklopentena, isooktana dan toluena merupakan spesi-spesi reaktan yang tidak mudah terignisi pada tekanan dan temperatur awal rendah

sehingga dibutuhkan panas dan tekanan lebih untuk mengignisinya. Oleh karena hal itulah pada kondisi operasi tekanan dan temperatur awal rendah terjadi multi tahap ignisi, yaitu pentana, isopentana dan .23DM1BE akan terignisi terlebih dahulu dan selanjutnya panas dan tekanan yang dihasilkan dari ignisi tersebut akan digunakan untuk mengignisi siklopentena, isooktana dan toluena sehingga akhirnya bahan bakar B-35 akan terignisi seluruhnya. Namun pada tekanan dan temperatur awal yang tinggi, multi tahap ignisi tidak terjadi. Hal ini disebabkan oleh spesi-spesi reaktan habis secara bersamaan dimana spesi-spesi yang sulit terbakar akan menjadi mudah terbakar. Pada kondisi ini, ignisi hanya akan terjadi sekali ketika tahap kompresi tercapai dan busi (*spark plug*) akan membakar campuran bahan bakar tersebut.

Gambar 6.7 – Gambar 6.15 juga menunjukkan perilaku temperatur di *shock tubes* dalam menentukan waktu tunda ignisi (*ignition delay times*) proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35. Gelombang bertekanan yang dihasilkan di dalam *shock tubes* akan meningkatkan temperatur dan tekanan sistem menjadi sangat tinggi. Peningkatan temperatur dan tekanan akan meningkatkan reaktivitas sistem dan meningkatkan populasi kumpulan radikal. Kumpulan radikal yang cukup besar akan mengkonsumsi bahan bakar dan menyebabkan terjadinya ignisi. Pada temperatur awal dan rasio ekivalensi yang sama terlihat bahwa waktu tunda ignisi yang ditunjukkan oleh kenaikan temperatur yang sangat cepat akan terjadi lebih cepat pada kondisi tekanan yang lebih tinggi. Hal ini disebabkan oleh keadaan dimana kompresi gas yang lebih tinggi akan mengakibatkan kenaikan temperatur yang cepat sehingga dengan sendirinya akan tercapai ignisi yang lebih cepat.

Pada keadaan tekanan dan temperatur awal yang semakin tinggi maka dapat terlihat dari profil temperatur bahwa temperatur akan meningkat semakin tinggi dan semakin cepat. Pada tekanan dan temperatur awal yang semakin tinggi, maka akan semakin meningkatkan energi kinetik dari molekul-molekul senyawa yang terlibat dalam reaksi. Kenaikan energi kinetik tersebut akan meningkatkan jumlah tumbukan antar molekul yang terjadi selama reaksi (A) terutama

tumbukan antar molekul yang melibatkan komponen *third body* (M). Keadaan ini akan menghasilkan peningkatan populasi radikal kuat sehingga akan menghasilkan energi yang lebih besar dalam pembakaran bahan bakar B-35. Jadi dengan semakin meningkatnya tekanan awal maka kenaikan temperatur akan semakin tinggi sehingga dapat menghasilkan energi pembakaran yang lebih besar. Energi pembakaran yang lebih besar ini mengakibatkan spesi-spesi reaktan lebih cepat terbakar dan spesi polutan menjadi lebih cepat terbentuk.

Pada tekanan dan temperatur awal yang rendah, profil temperatur memperlihatkan peningkatan temperatur terjadi secara bertahap. Hal ini juga menunjukkan terjadinya *multi-stage ignition* pada pembakaran bahan bakar B-35. Keadaan ini dapat mengindikasikan terjadinya peristiwa ketukan (*knocking*) karena terjadi peningkatan temperatur dan tekanan yang tinggi secara tiba-tiba sehingga menyebabkan terjadinya ignisi sebelum semua spesi reaktan terbakar habis. Peningkatan tekanan ini dapat menimbulkan ketukan (*knocking*) yang dapat merusak mesin kendaraan. Namun pada tekanan dan temperatur awal yang tinggi, profil temperatur memperlihatkan peningkatan temperatur yang terjadi secara satu tahap sehingga tidak terjadi *multi-stage ignition*. Jadi pada kondisi tekanan dan temperatur tinggi tidak terjadi peristiwa multi tahap ignisi yang menyebabkan *knocking* yang dapat merusak mesin kendaraan.

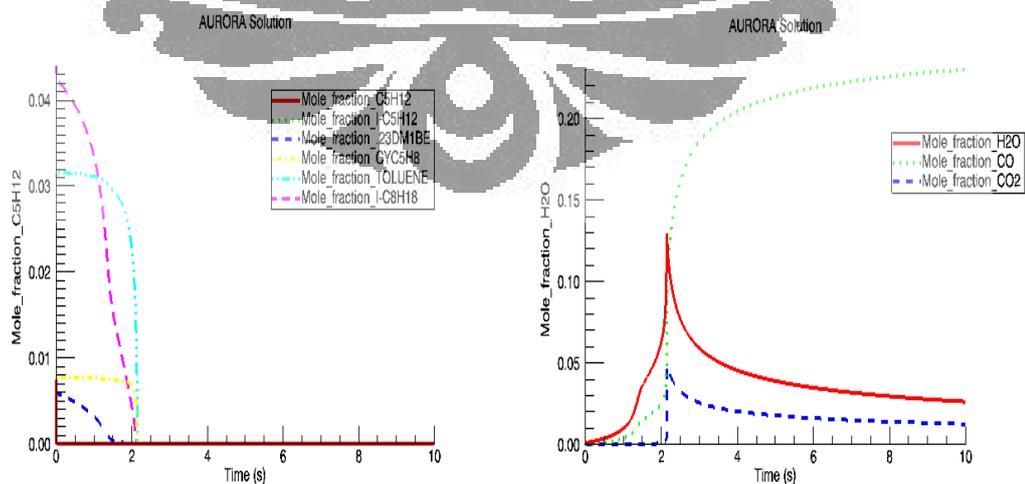
6.2.2 Simulasi Profil Konsentrasi pada Variasi Rasio Ekuivalensi

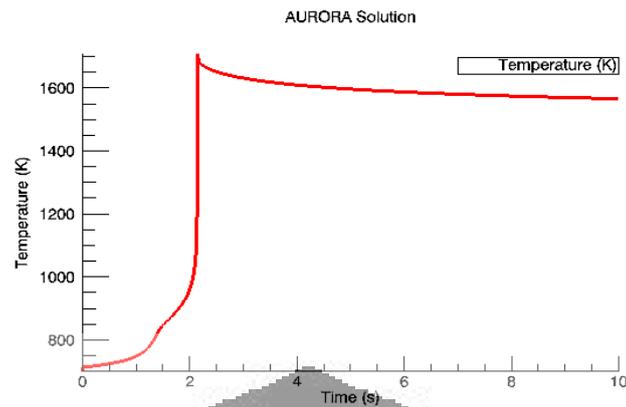
Simulasi ini dilakukan untuk memperoleh profil konsentrasi pada variasi rasio ekuivalensi. Kondisi operasi berada pada variasi rasio ekuivalensi 0,8, 1 dan 1,5; tekanan awal 5, 12 dan 40 bar; temperatur awal 700, 850 dan 1000 K. Hasil kemudian diplot antara waktu tinggal (*residence time*) terhadap profil konsentrasi konsumsi dari 6 reaktan utama dan serta produk polutan CO, CO₂ dan H₂O. Tampilan profil konsentrasi ini menggunakan aplikasi *AURORA Code*. Pada penelitian ini digunakan tiga campuran bahan bakar B-35, yaitu campuran dengan kondisi bahan bakar sedikit (*lean fuel*), campuran dengan kandungan bahan bakar

yang sebanding dengan banyaknya oksigen (stoikiometri) dan yang terakhir yaitu kandungan bahan bakar dalam suatu campurannya melebihi rasio kecukupan secara teoritis untuk jumlah keperluan oksigen (*rich fuel*). Tujuan simulasi ini adalah untuk mengetahui seberapa besar pengaruh rasio ekivalensi terhadap proses pembakaran B-35. Hasilnya dapat terlihat pada gambar-gambar di bawah ini yang menunjukkan profil konsentrasi dari spesi-spesi yang terlibat pada saat pembakaran bahan bakar B-35 dan profil konsentrasi polutan yang dihasilkan oleh pembakaran. Simulasi ini juga menghasilkan profil temperatur yang dapat digunakan untuk memperlihatkan besarnya energi yang dihasilkan pada proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35. (Perbandingan profil konsentrasi dan profil temperatur secara lengkap dapat dilihat pada bagian lampiran)

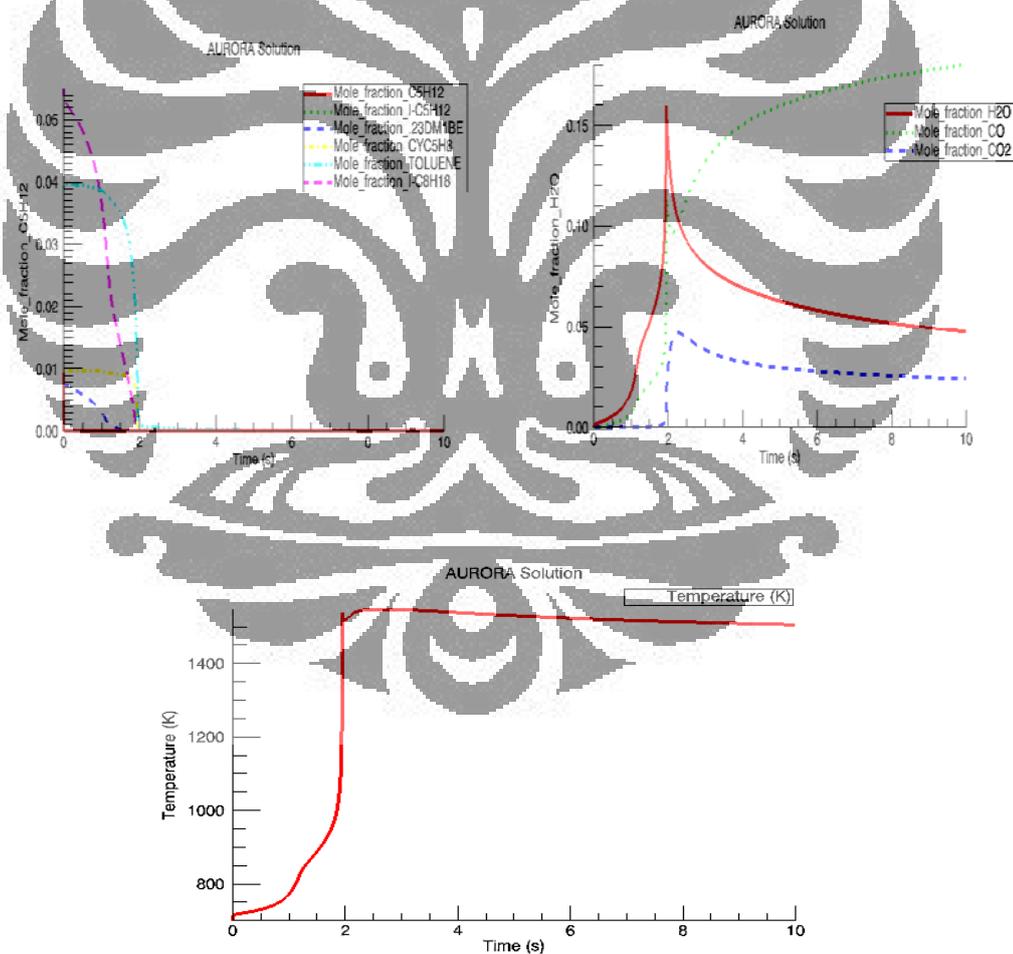
a) Simulasi Profil Konsentrasi pada Tekanan Awal 12 bar dan Temperatur Awal 700 K

Hasil simulasi dengan variasi tekanan seperti ditunjukkan pada Gambar 6.16 – Gambar 6.18, semuanya menunjukkan pengaruh rasio ekivalensi pada kecepatan reaktan untuk terkonversi menjadi produk dan hasil produk akhir untuk reaksi pembakaran berupa CO, CO₂ dan H₂O, serta pengaruhnya terhadap energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.

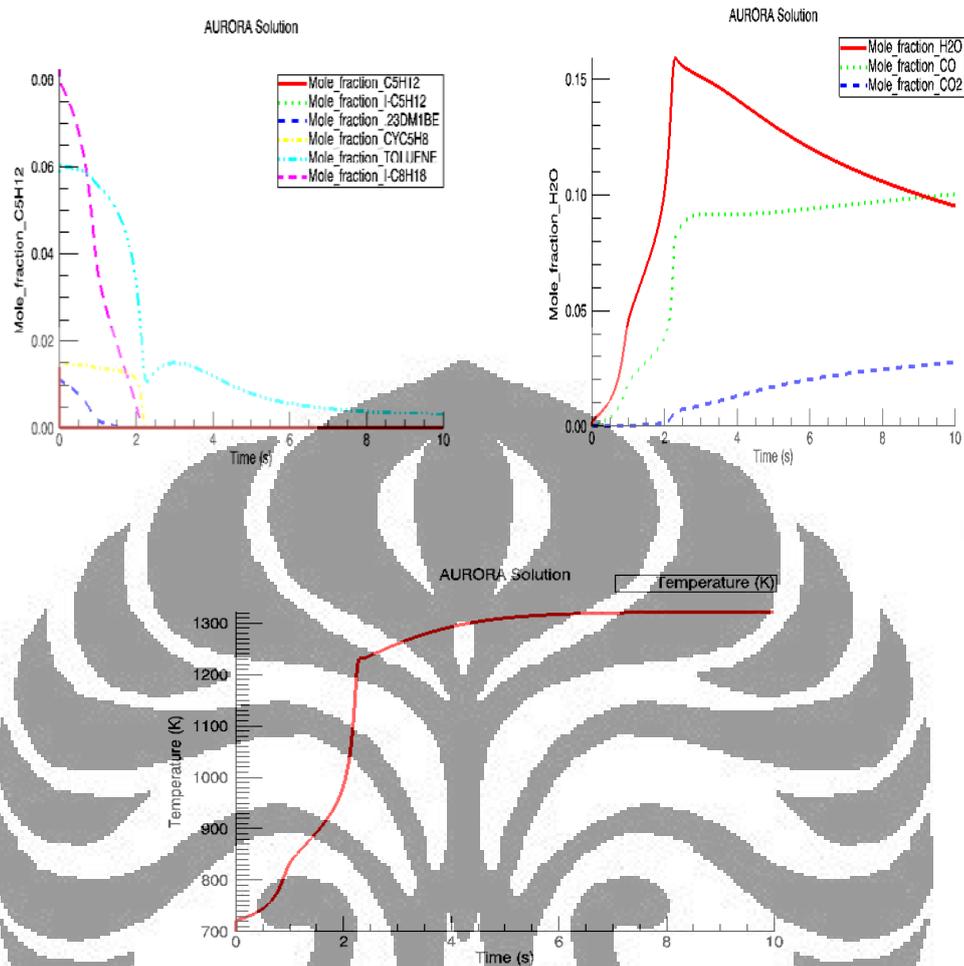




Gambar 6. 16 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=0,8$ (*lean fuel*); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K



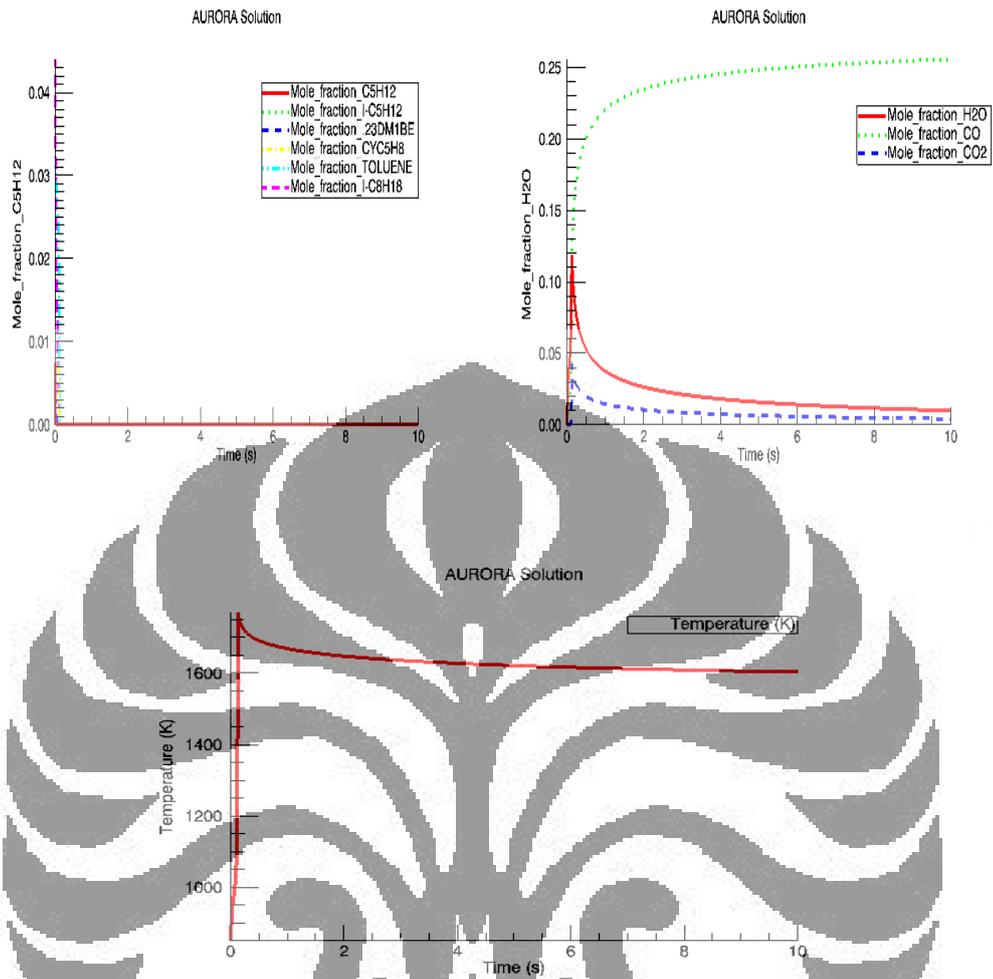
Gambar 6. 17 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,0$ (*stokiometri*); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K



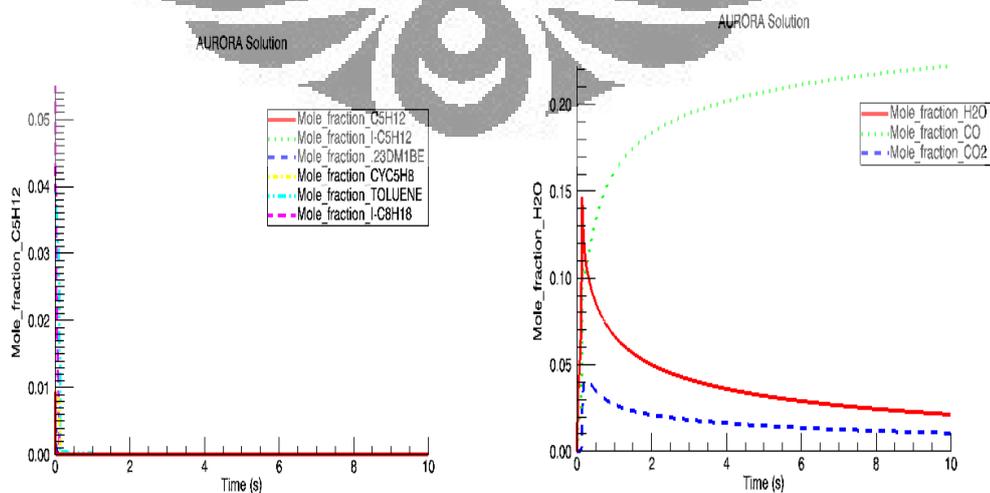
Gambar. 6. 18 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,5$ (*rich fuel*); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K

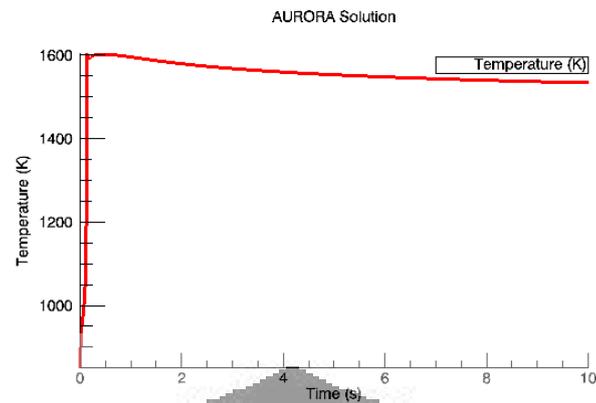
- b) Simulasi Profil Konsentrasi pada Tekanan Awal 12 bar dan Temperatur Awal 850 K

Hasil simulasi dengan variasi tekanan seperti ditunjukkan pada Gambar 6.19 – Gambar 6.21 semuanya menunjukkan pengaruh rasio ekivalensi pada kecepatan reaktan untuk terkonversi menjadi produk dan hasil produk akhir untuk reaksi pembakaran berupa CO, CO₂ dan H₂O, serta pengaruhnya terhadap energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.

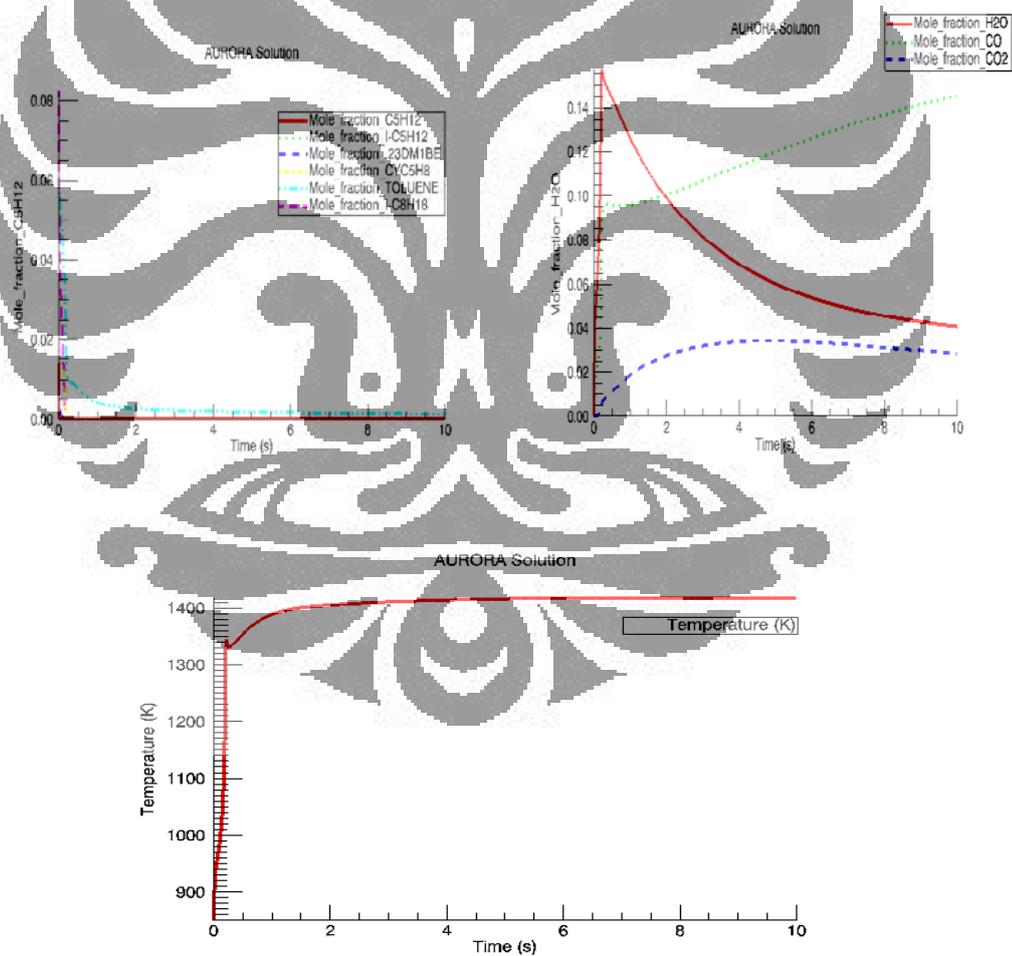


Gambar 6. 19 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=0,8$ (*lean fuel*); tekanan awal 1,2 bar; temperatur awal 850 K





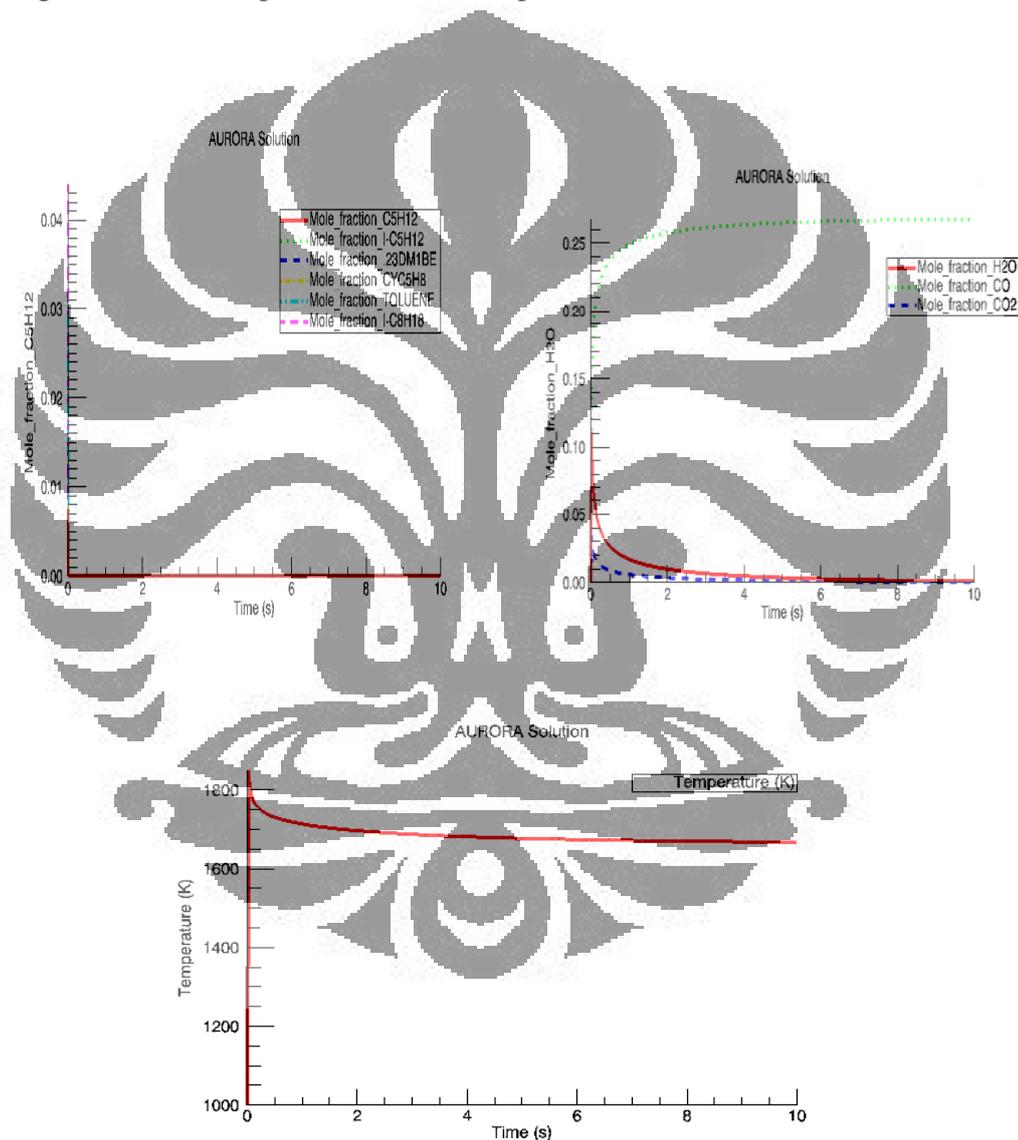
Gambar 6. 20 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,0$ (*stokiometri*); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K



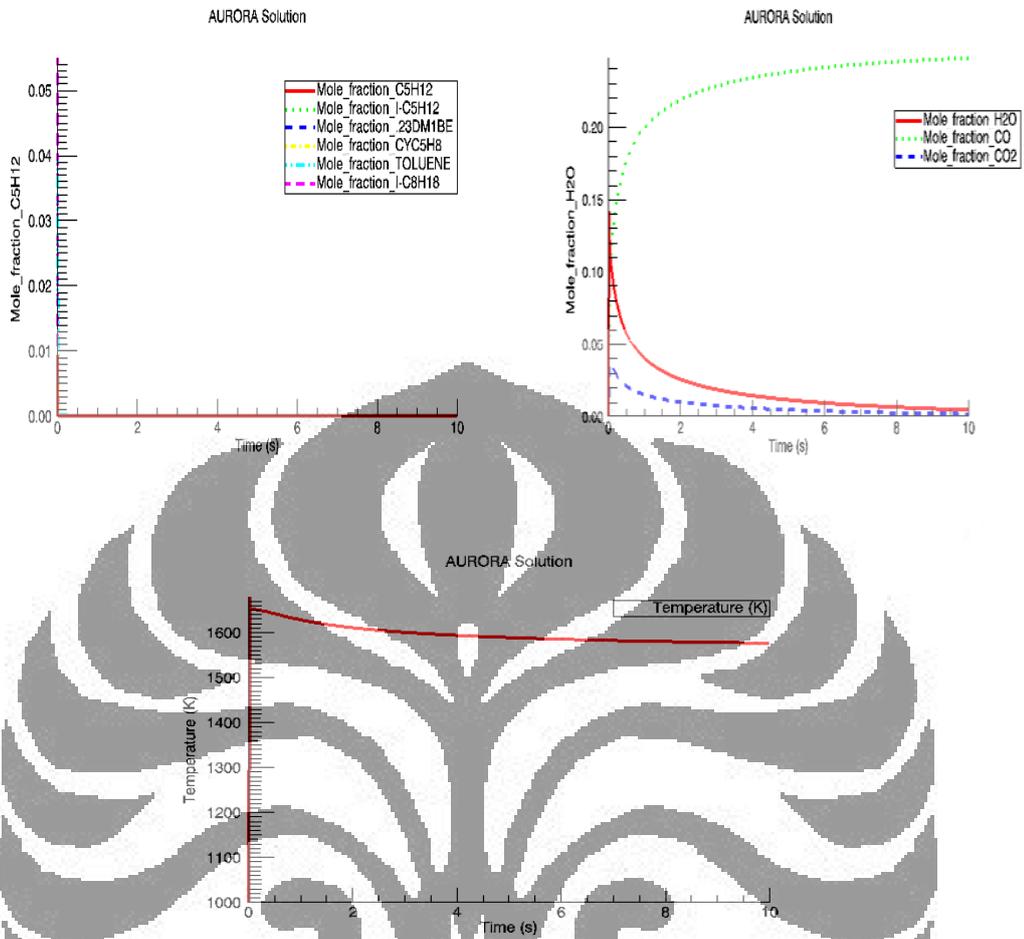
Gambar 6. 21 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,5$ (*rich fuel*); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K

c) Simulasi Profil Konsentrasi pada Tekanan Awal 12 bar dan Temperatur Awal 1000 K

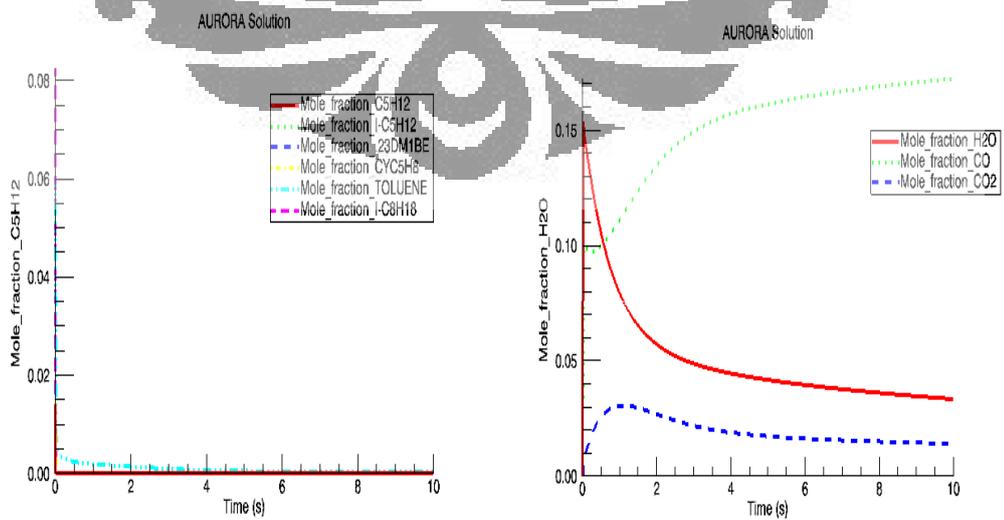
Hasil simulasi dengan variasi tekanan seperti ditunjukkan pada Gambar 6.22 – Gambar 6.24 semuanya menunjukkan pengaruh rasio ekivalensi pada kecepatan reaktan untuk terkonversi menjadi produk dan hasil produk akhir untuk reaksi pembakaran berupa CO, CO₂ dan H₂O, serta pengaruhnya terhadap energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.

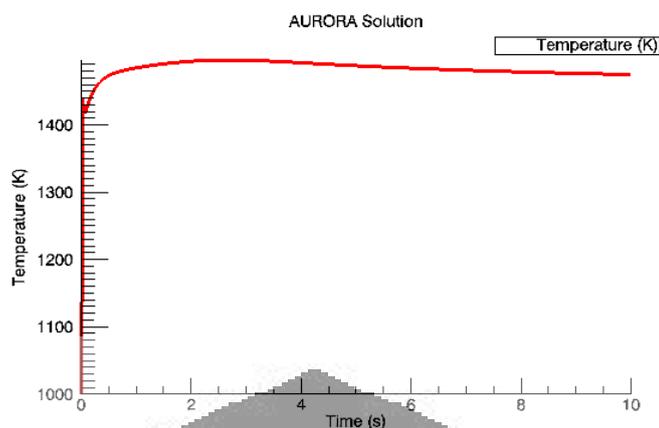


Gambar 6. 22 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=0,8$ (*lean fuel*); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K



Gambar 6. 23 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,0$ (*stokiometri*); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K





Gambar 6. 24 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada $\Phi=1,5$ (*rich fuel*); tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K

Simulasi profil konsentrasi ini dilakukan pada tiga parameter eksperimen yang berbeda, yaitu tekanan awal, temperatur awal dan rasio ekivalensi. Jika dilakukan analisis terhadap hasil pembakaran pada salah satu titik temperatur awal tertentu (700 K), maka akan jelas terlihat pada Gambar 6.16 dan Gambar 6.24 bahwa ketika rasio ekivalensi semakin besar maka bahan bakar akan terlihat semakin lambat terbakar. Pentana, isopentana dan .23DM1BE merupakan spesi-spesi bahan bakar yang mudah terbakar, sedangkan siklopentena, toluene dan isooktan merupakan spesi-spesi bahan bakar yang sulit terbakar. Dari profil konsentrasi dapat terlihat bahwa pada keadaan dimana rasio ekivalensi bahan bakar 0,8 (*lean fuel*), spesi-spesi reaktan lebih cepat terbakar dibandingkan dengan kondisi rasio ekivalensi yang lain. Hal ini dikarenakan karena pada kondisi *lean fuel*, komposisi bahan bakar B-35 jumlahnya lebih sedikit bila dibandingkan dengan komposisi udara (O_2) dalam campuran bahan bakar – udara sehingga campuran memiliki oksigen berlebih untuk menginisiasi lebih banyak spesi-spesi reaktan sehingga spesi-spesi tersebut lebih cepat terbakar. Hal sebaliknya terjadi pada campuran bahan bakar yang memiliki rasio ekivalensi 1,5 (*rich fuel*) dimana spesi-spesi reaktan menjadi lebih lambat terbakar dibandingkan dengan kondisi rasio ekivalensi yang lain. Hal ini dikarenakan karena pada

kondisi *rich fuel*, komposisi bahan bakar B-35 dalam campuran bahan bakar – udara jumlahnya lebih besar bila dibandingkan dengan jumlah udara (O_2) yang tersedia sehingga campuran tidak memiliki cukup oksigen untuk dapat menginisiasi lebih banyak spesi-spesi reaktan sehingga spesi-spesi tersebut lebih lambat terbakar.

Pada satu titik temperatur awal yang sama, semakin besar nilai rasio ekivalensi bahan bakar maka produk hasil pembakaran semakin lambat terbentuk. Dari Gambar 6.16 – Gambar 6.24 terlihat bahwa pada rasio ekivalensi 0,8 (*lean fuel*) dan rasio ekivalensi 1,0 (*stokiometri*) jumlah produk polutan berupa karbon monoksida (CO) memiliki konsentrasi yang terus meningkat sedangkan produk berupa H_2O dan karbon dioksida (CO_2) malah memiliki konsentrasi dengan kecenderungan yang menurun. Hal ini dikarenakan pada kedua kondisi tersebut terutama pada kondisi bahan bakar *lean fuel*, campuran bahan bakar-udara memiliki oksigen berlebih sehingga semua spesi-spesi reaktan dapat terbakar sampai habis sehingga dihasilkan polutan karbon monoksida (CO) yang besar. Namun pada saat kondisi campuran bahan bakar dengan rasio ekivalensi 1,5 (*rich fuel*) terjadi hal sebaliknya, yaitu dimana pada awalnya konsentrasi H_2O lebih besar bila dibandingkan dengan konsentrasi karbon monoksida (CO) meskipun pada suatu titik konsentrasi H_2O ini akan kembali turun. Lalu walaupun konsentrasi karbon monoksida masih lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi karbon dioksida, pada rasio ekivalensi ini konsentrasi karbon dioksida juga memiliki kecenderungan meningkat. Hal tersebut dapat terjadi dikarenakan pada kondisi *rich fuel*, campuran bahan bakar-udara hanya memiliki sedikit oksigen untuk membakar spesi-spesi reaktan sehingga hanya spesi-spesi reaktan yang mudah terbakar saja yang dapat terbakar sampai habis. Dari profil konsentrasi reaktan pada *rich fuel* dapat terlihat bahwa semua spesi reaktan terbakar habis kecuali toluena yang terlihat masih tersisa (tidak terbakar habis). Oleh karena itu pada kondisi *rich fuel* dihasilkan karbon monoksida (CO) yang lebih rendah dan karbon dioksida yang lebih tinggi (CO_2) dibandingkan dengan *lean fuel*, tetapi disaat bersamaan *rich fuel* juga menghasilkan polutan toluena yang merupakan sisa spesi reaktan toluena yang tidak terbakar.

Dengan kondisi temperatur dan tekanan awal operasi yang sama, bisa dilihat bahwa dengan adanya perbedaan *equivalence ratio* dari Gambar 6.16 – Gambar 6.24, maka akan terlihat adanya perbedaan kenaikan temperatur pada profil temperatur nyala adiabatik. Berdasarkan profil temperatur di atas, dapat terlihat bahwa bahan bakar *lean fuel* menghasilkan peningkatan temperatur nyala adiabatik yang lebih cepat dan lebih tinggi bila dibandingkan dengan bahan bakar *stokiometri* dan *rich fuel*. Namun sebaliknya bahan bakar *rich fuel* menghasilkan peningkatan temperatur nyala adiabatik yang paling rendah dibandingkan campuran bahan bakar lainnya. Hal ini memperlihatkan bahwa campuran bahan bakar *lean fuel* dapat menghasilkan energi yang lebih besar dengan adanya peningkatan temperatur nyala adiabatik yang paling tinggi apabila dibandingkan dengan campuran bahan bakar lainnya. Campuran bahan bakar *lean fuel* memiliki perbandingan oksigen/bahan bakar yang lebih besar dibandingkan campuran bahan bakar lainnya sehingga campuran *lean fuel* memiliki kelebihan oksigen. Kelebihan oksigen ini akan menginisiasi lebih banyak spesi-spesi reaktan yang akan mengakibatkan pembentukan kolom radikal lebih cepat dan spesi-spesi tersebut lebih cepat terbakar. Keadaan ini akan menghasilkan energi pembakaran yang lebih tinggi yang dapat diperlihatkan dengan peningkatan temperatur yang paling tinggi pada campuran bahan bakar *lean fuel*. Namun hal sebaliknya terjadi pada campuran *rich fuel* yang memiliki perbandingan oksigen/bahan bakar yang lebih kecil sehingga campuran ini hanya memiliki oksigen yang jumlahnya relatif kecil (kekurangan oksigen). Campuran *rich fuel* tidak memiliki cukup oksigen untuk dapat menginisiasi lebih banyak spesi-spesi reaktan yang akan mengakibatkan pembentukan kolom radikal lebih lambat sehingga spesi-spesi tersebut lebih lambat terbakar. Hal ini juga dikarenakan tidak semua spesi reaktan toluena yang terbakar habis sehingga ada toluena yang tersisa. Keadaan ini akan menghasilkan energi pembakaran yang rendah yang dapat diperlihatkan dengan peningkatan temperatur yang rendah pada campuran bahan bakar *rich fuel*.

6.3 SIMULASI VARIASI KOMPOSISI TOLUENA DAN ISOOKTANA

Simulasi variasi komposisi toluena dan isooktana ini dilakukan untuk memperlihatkan pengaruh komposisi spesi toluena dan isooktana terhadap perilaku oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35, dimana hasil simulasi ini berupa profil konsentrasi yang akan memperlihatkan perilaku spesi-spesi inputan dan hasil dari proses oksidasi dan pembakaran tersebut. Oleh karena itu dari profil konsentrasi ini akan terlihat spesi-spesi polutan yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35. Simulasi ini dilakukan pada kondisi bahan bakar stokiometri (Rasio Ekuivalensi = 1,0) dengan variasi komposisi toluena dan isooktana, serta variasi tekanan dan temperatur awal.

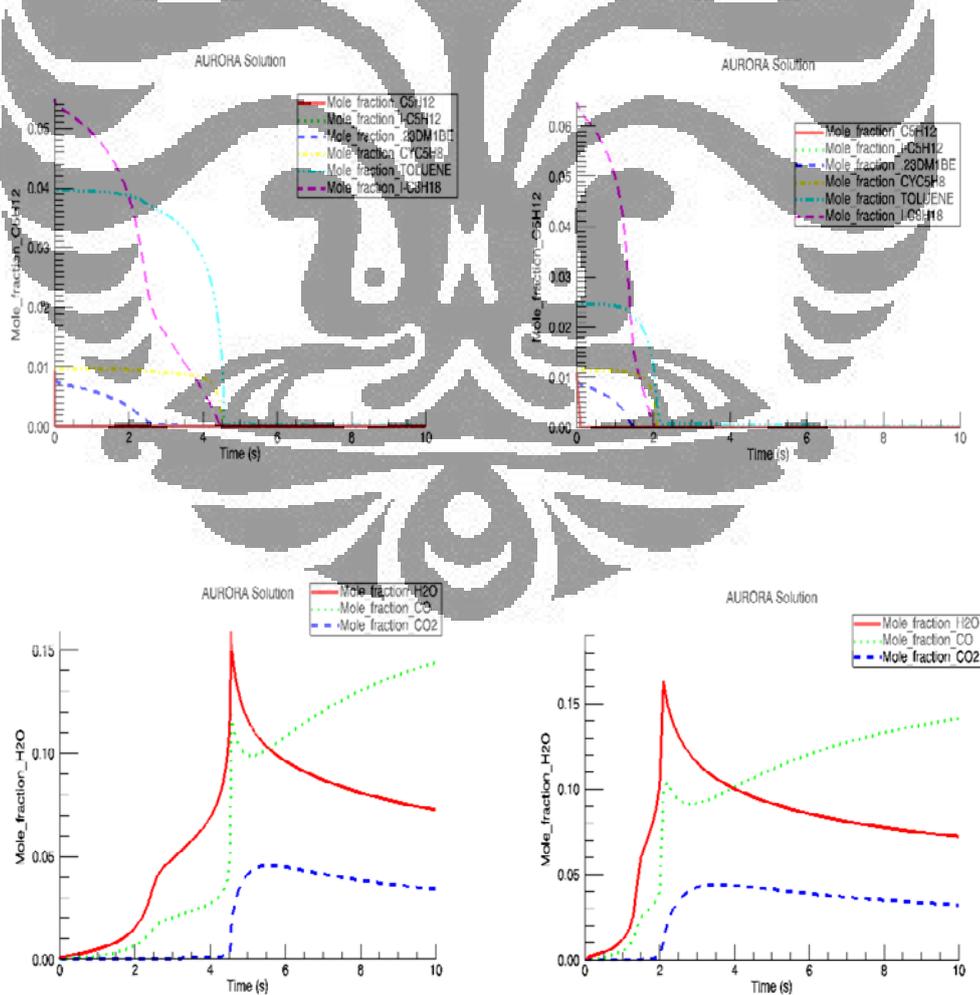
6.3.1 Simulasi Variasi Komposisi Toluena

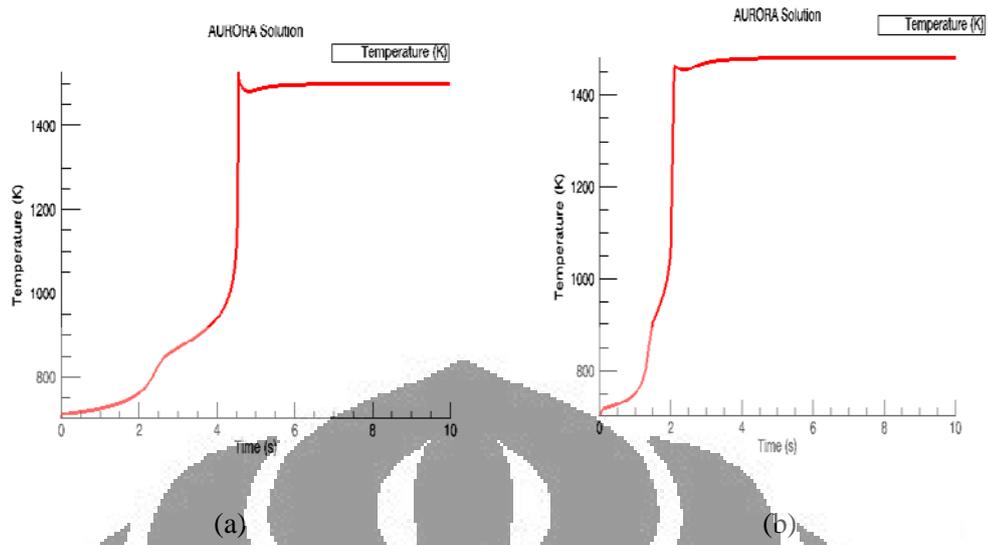
Simulasi variasi komposisi toluena ini dilakukan untuk melihat pengaruh toluena terhadap proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35. Variasi komposisi toluena dilakukan pada kondisi campuran bahan bakar-udara yang stokiometri (Rasio Ekuivalensi=1,0). Variasi yang dilakukan ada dengan menurunkan komposisi spesi toluena sebesar 10% pada campuran bahan bakar B-35. Untuk melihat pengaruh toluena maka akan dilakukan perbandingan antara hasil simulasi pembakaran bahan bakar B-35 dengan komposisi toluena yang normal dan hasil simulasi pembakaran bahan bakar B-35 dengan komposisi toluena yang telah diturunkan sebesar 10% dari komposisi normal. Simulasi dilakukan pada variasi tekanan awal sebesar 5, 12 dan 40 bar, serta variasi temperatur awal sebesar 700, 850 dan 1000 K. Simulasi ini juga menghasilkan profil temperatur yang akan memperlihatkan perbandingan energi yang dihasilkan pada proses pembakaran bahan bakar B-35 dengan komposisi toluena masing-masing. Hasil simulasi dapat terlihat pada gambar-gambar di bawah ini yang menunjukkan profil konsentrasi dari spesi-spesi yang terlibat pada saat pembakaran bahan bakar B-35 dan profil konsentrasi polutan yang dihasilkan oleh

pembakaran, serta profil temperatur yang memperlihatkan besarnya energi yang dihasilkan dari pembakaran.

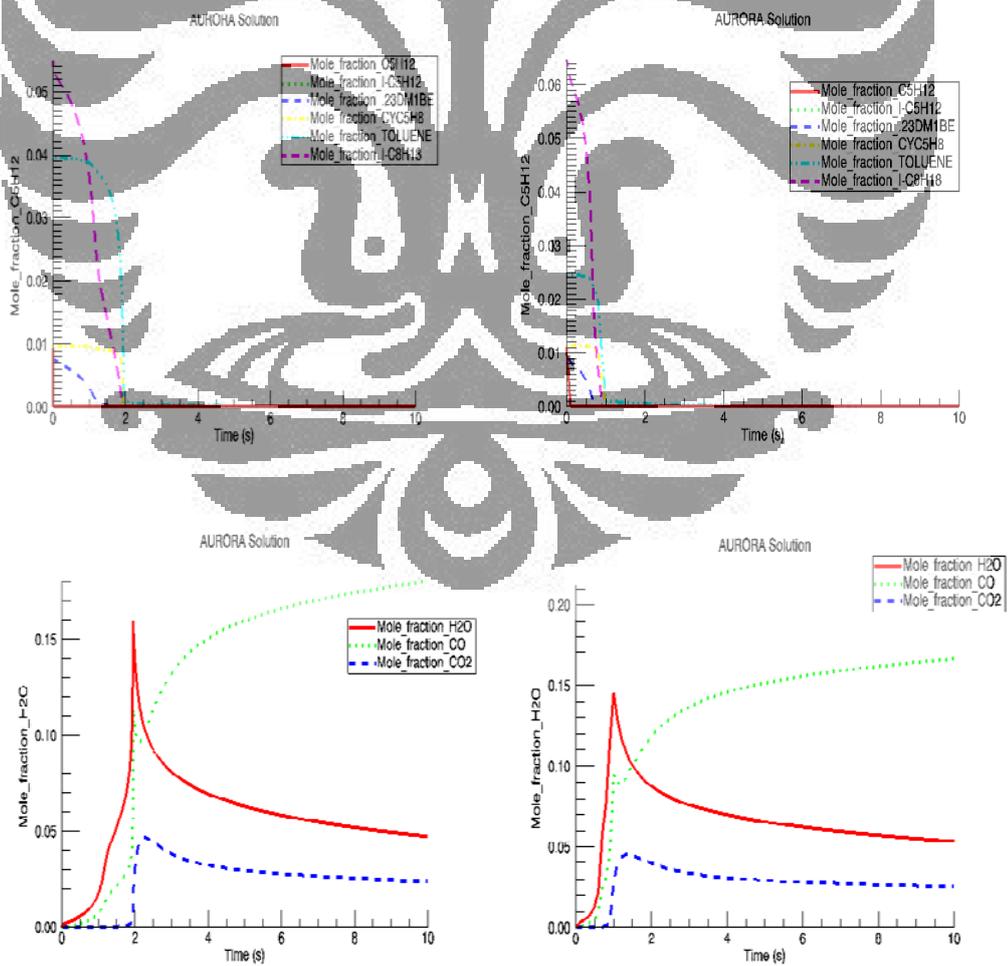
a) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 1,0 dan Temperatur Awal 700 K

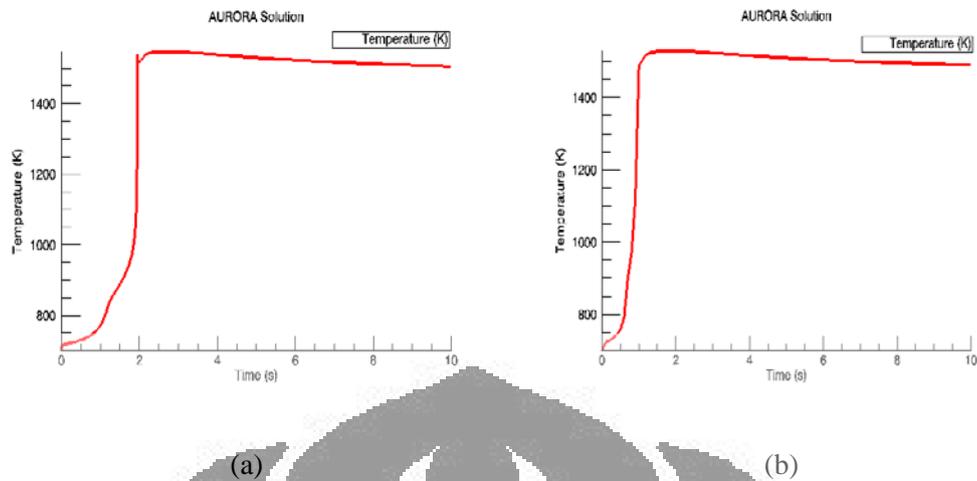
Gambar 6.25 – Gambar 6.27 menunjukkan hasil simulasi dengan variasi tekanan awal. Profil konsentrasi menunjukkan perbandingan antara profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran bahan bakar B-35 komposisi toluena awal dengan profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran bahan bakar B-35 komposisi toluena yang diturunkan 10% dari komposisi awal, serta memperlihatkan perbandingan energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.



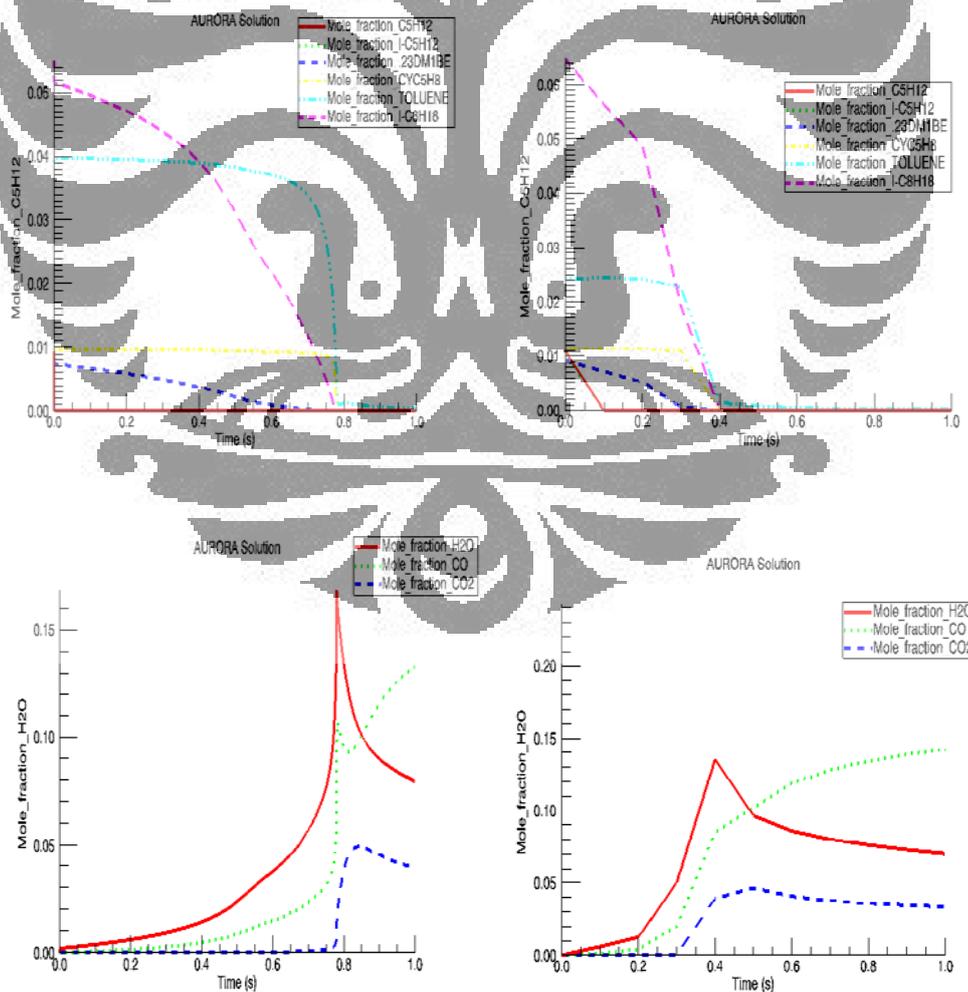


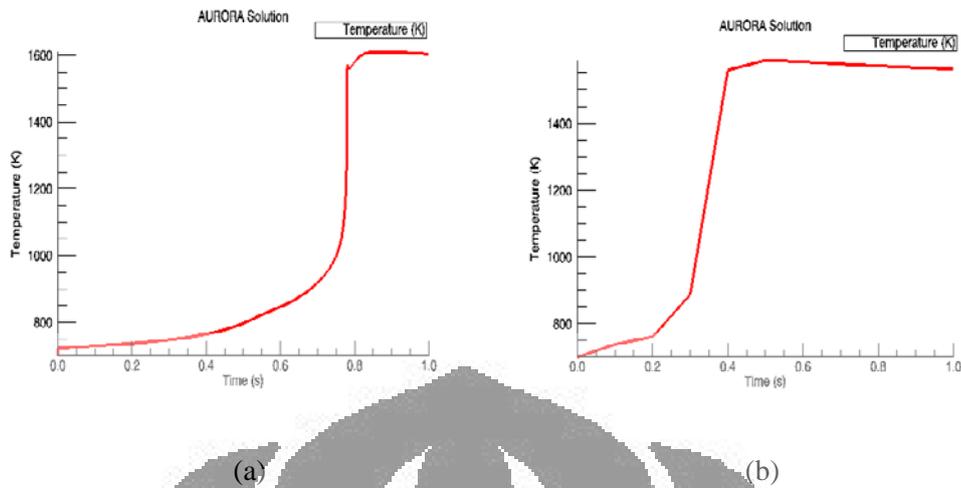
Gambar 6. 25 Perbandingan profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal





Gambar 6. 26 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal

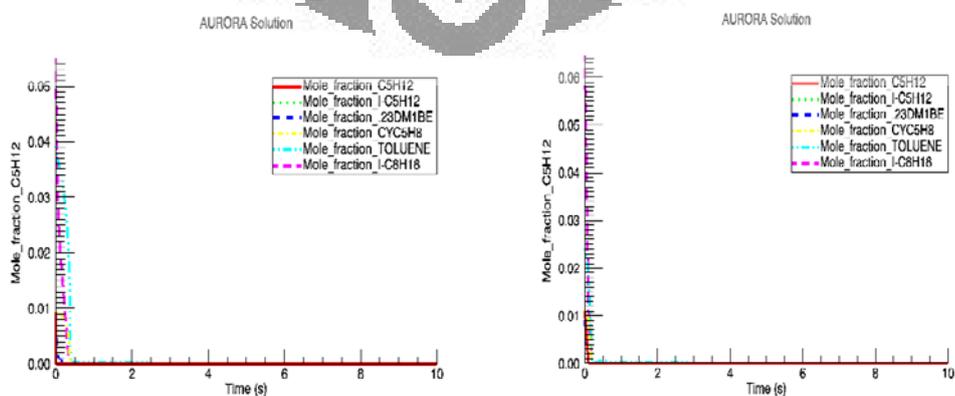


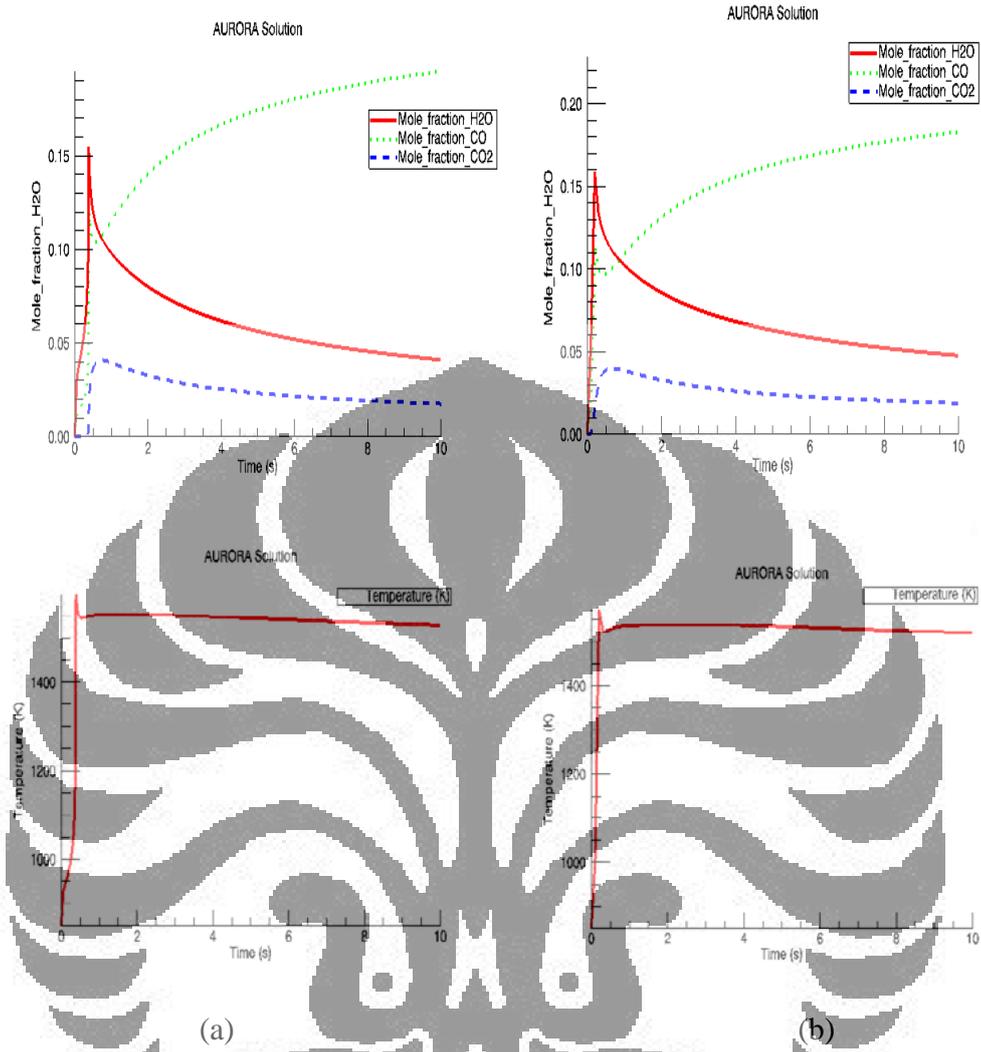


Gambar 6. 27 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal

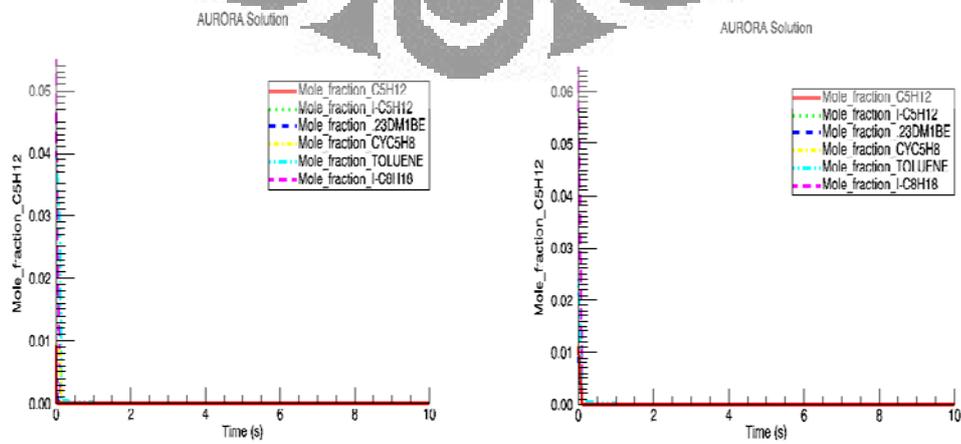
b) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 1,0 dan Temperatur Awal 850 K

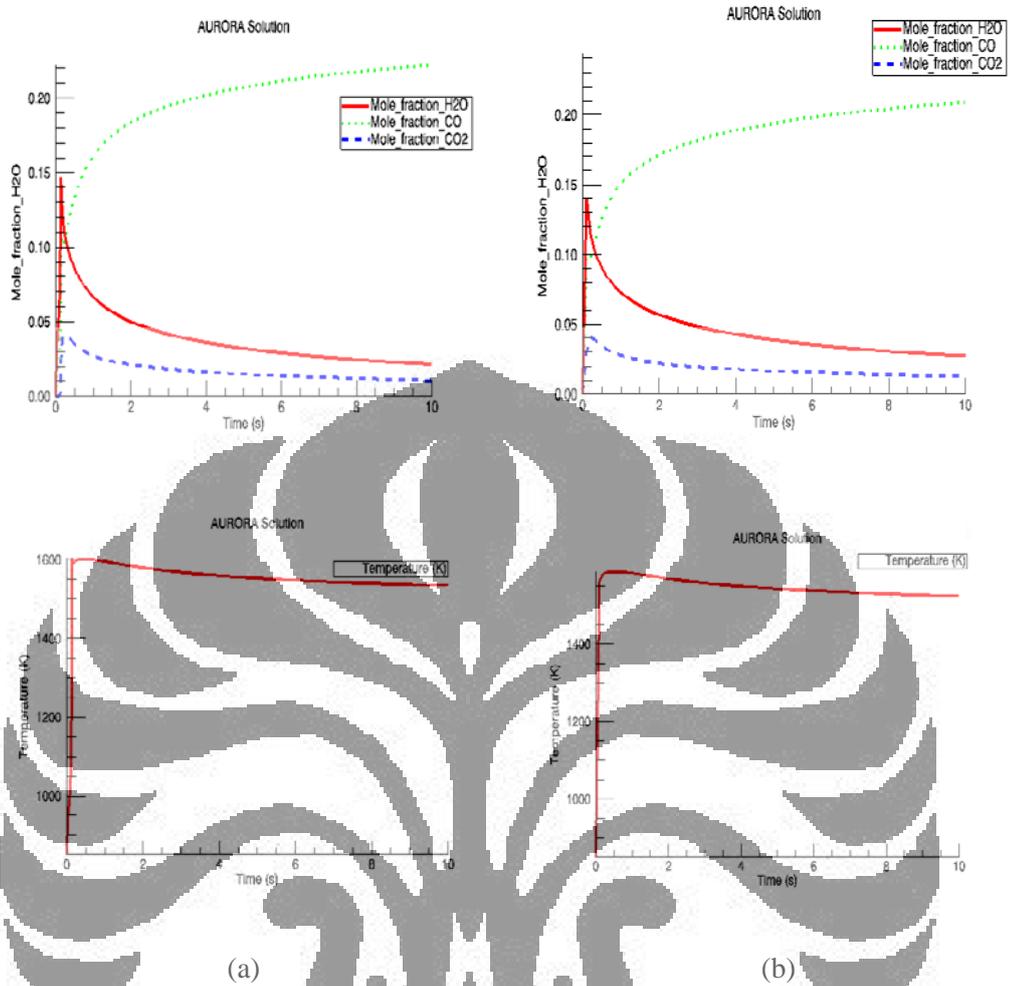
Gambar 6.28 – Gambar 6.30 menunjukkan hasil simulasi dengan variasi tekanan awal. Profil konsentrasi menunjukkan perbandingan antara profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran bahan bakar B-35 komposisi toluena awal dengan profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran bahan bakar B-35 komposisi toluena yang diturunkan 10% dari komposisi awal, serta memperlihatkan perbandingan energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.



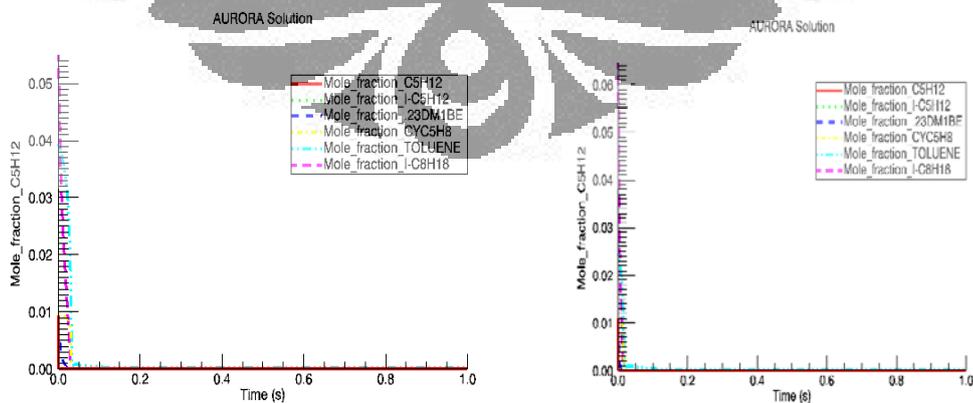


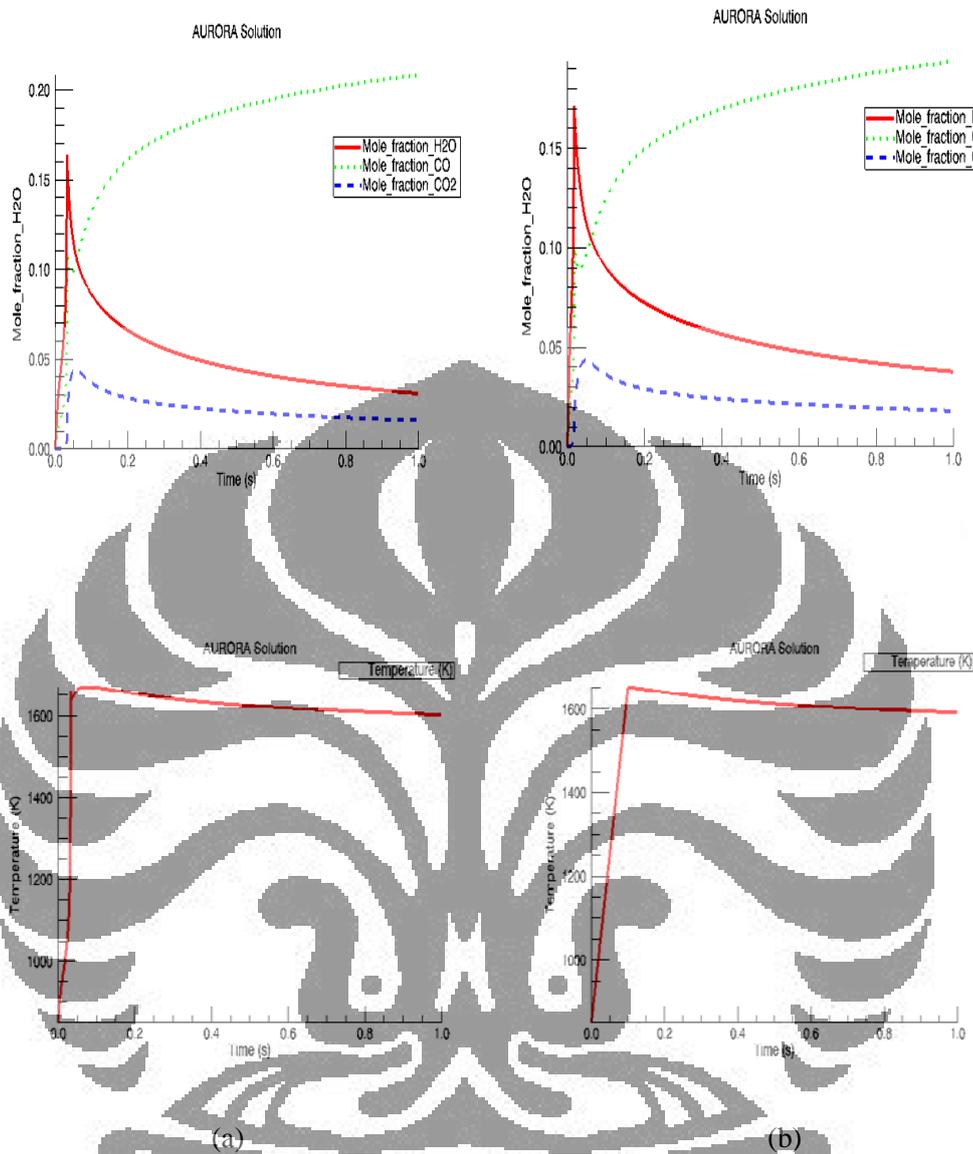
Gambar 6. 28 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal





Gambar 6. 29 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar, temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal



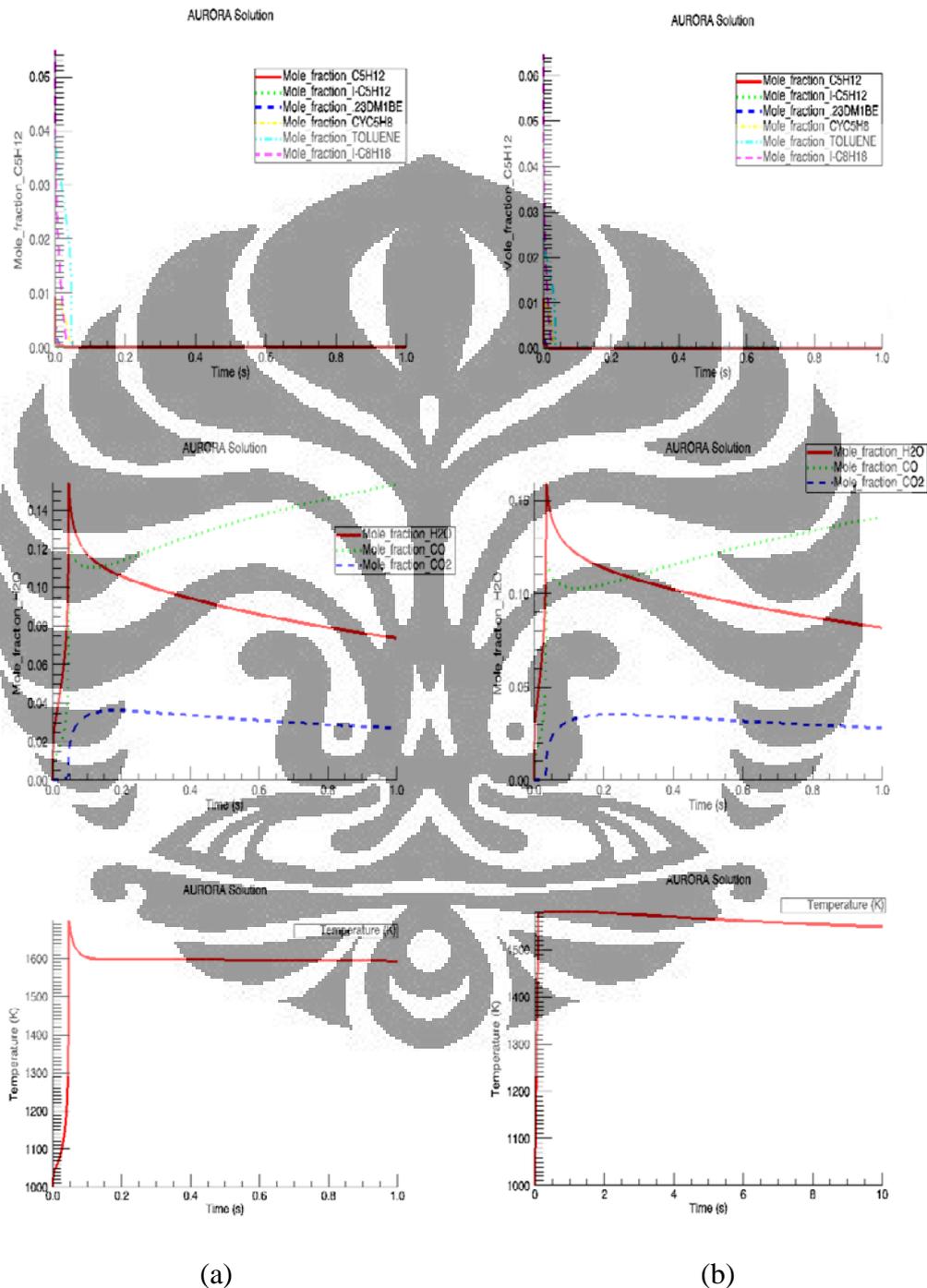


Gambar 6. 30 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal

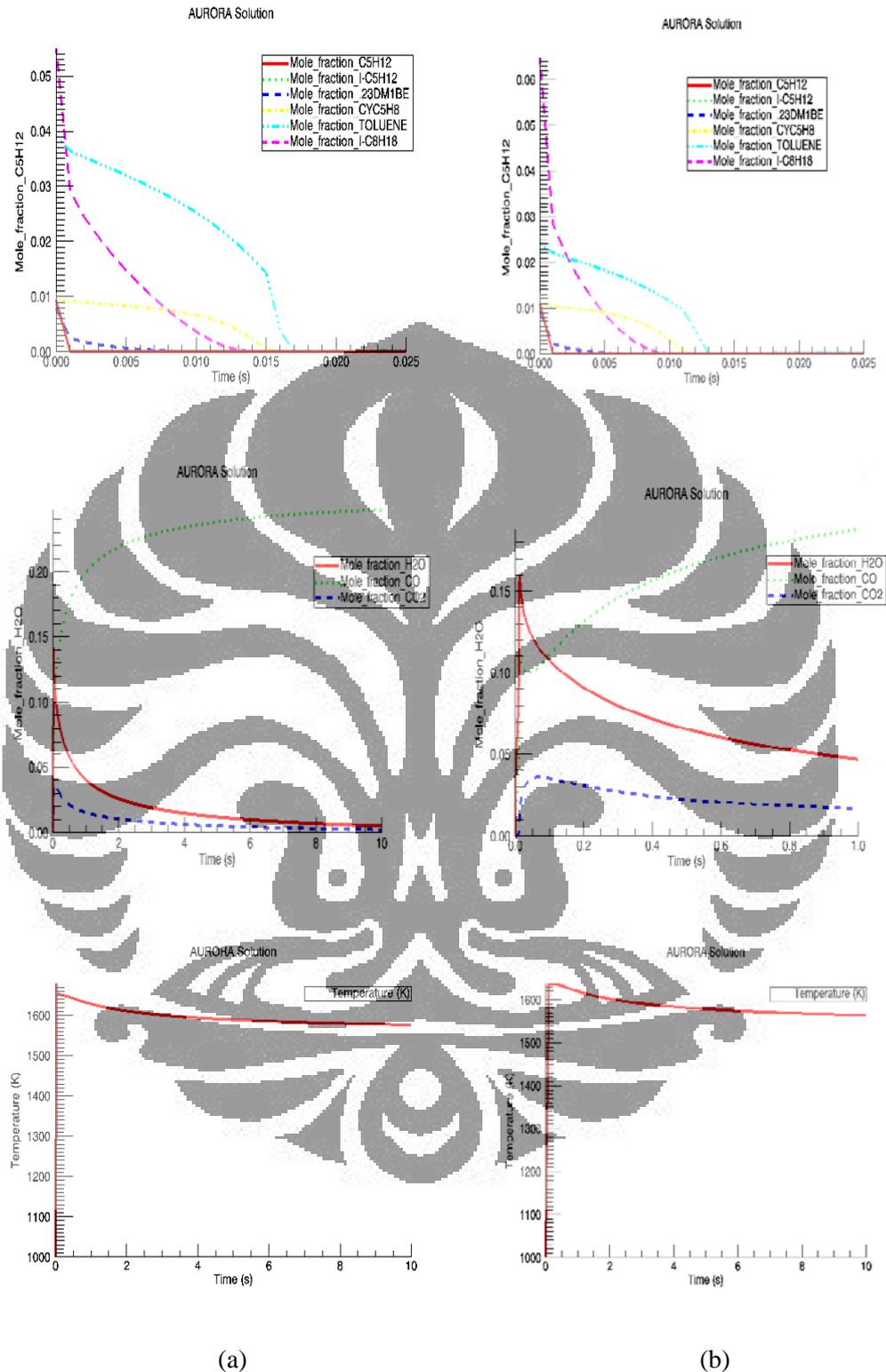
c) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 1,0 dan Temperatur Awal 1000 K

Gambar 6.31 – Gambar 6.33 menunjukkan hasil simulasi dengan variasi tekanan awal. Profil konsentrasi menunjukkan perbandingan antara profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran bahan bakar B-35 komposisi toluena awal dengan profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran

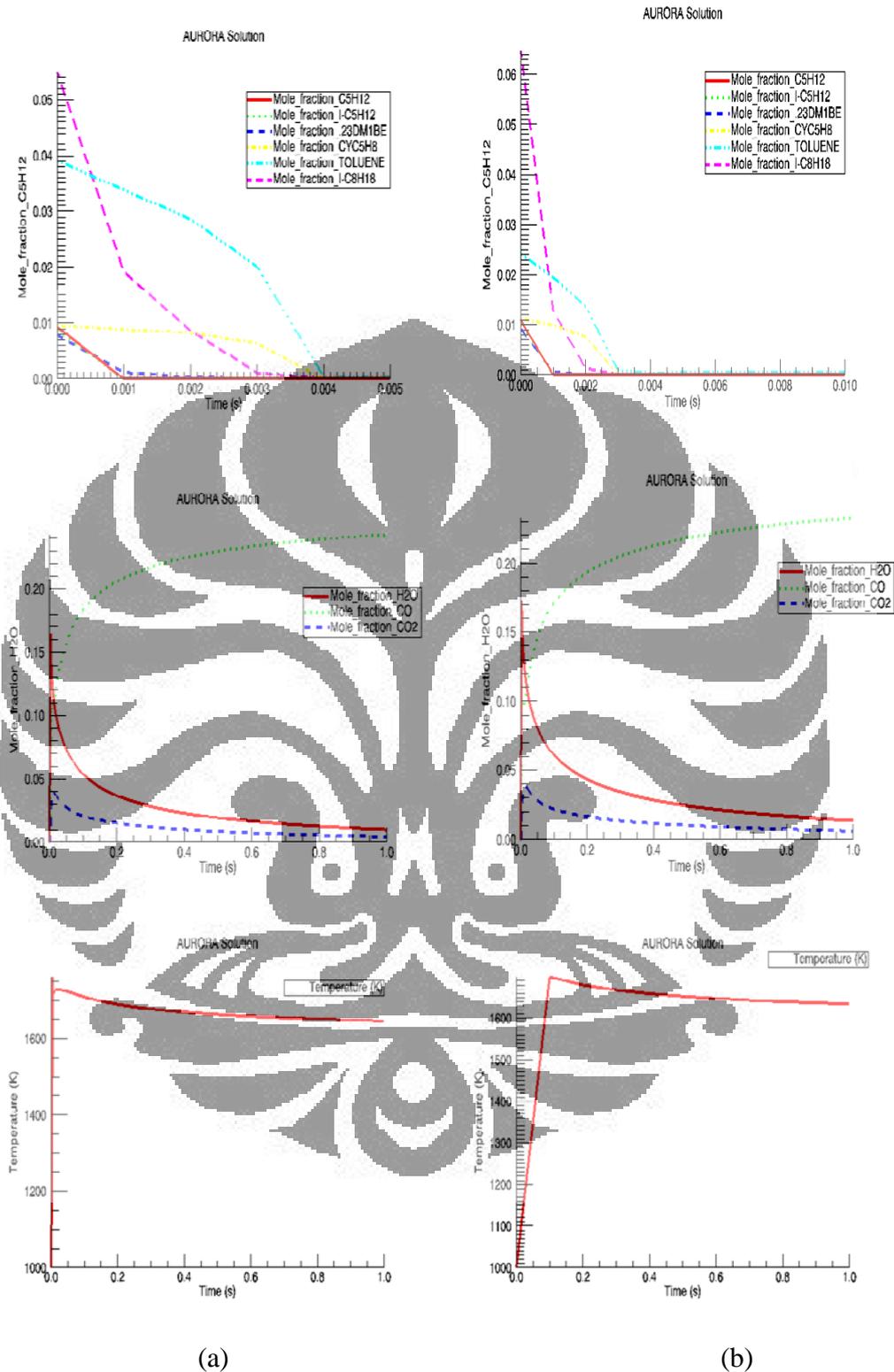
bahan bakar B-35 komposisi toluena yang diturunkan 10% dari komposisi awal, serta memperlihatkan perbandingan energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.



Gambar 6. 31 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal



Gambar 6. 32 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal



Gambar 6. 33 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi toluena awal, (b) komposisi toluena diturunkan 10% dari keadaan awal

Berdasarkan hasil simulasi profil konsentrasi dari Gambar 6.25 – Gambar 6.33 dapat terlihat bahwa dengan menurunkan komposisi toluena sebesar 10% maka waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 akan menjadi lebih cepat dibandingkan dengan waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 dengan komposisi toluena awal. Perilaku tersebut tetap berlaku seiring dengan peningkatan tekanan dan temperatur awal operasi. Walaupun komposisi toluena berkurang sehingga menyebabkan komposisi spesi-spesi reaktan lainnya meningkat, toluena masih merupakan spesi yang menentukan waktu tunda ignisi karena toluena masih menjadi spesi reaktan yang paling akhir terbakar. Jadi dapat disimpulkan bahwa toluena merupakan spesi yang paling sulit terbakar atau terignisi apabila dibandingkan dengan spesi-spesi reaktan lainnya. Semakin meningkatnya tekanan dan temperatur maka waktu tunda ignisi akan semakin cepat pula berarti dengan kata lain spesi-spesi reaktan juga semakin cepat terbakar. Pada kondisi ketika komposisi toluena diturunkan 10% dari komposisi awal, waktu tunda ignisi menjadi lebih cepat karena semakin sedikit molekul toluena yang harus dibakar dan semakin sedikit molekul toluena yang menahan terjadinya ignisi bahan bakar.

Dari profil konsentrasi produk polutan dapat terlihat bahwa dengan diturunkannya komposisi toluena sebesar 10% menyebabkan polutan yang dihasilkan lebih ramah lingkungan dibandingkan dengan polutan yang dihasilkan pada kondisi komposisi toluena awal. Hal ini ditunjukkan dengan peningkatan konsentrasi air (H_2O) dan penurunan konsentrasi karbon monoksida (CO) yang ditandai dengan kurva peningkatan karbon monoksida menjadi lebih landai dibandingkan dengan kurva karbon monoksida yang dihasilkan dari bahan bakar dengan komposisi toluena awal. Namun kondisi perubahan komposisi toluena ini tidak berpengaruh secara signifikan terhadap konsentrasi karbon dioksida (CO_2) yang dihasilkan dari pembakaran karena konsentrasinya terlihat relatif hampir sama.

Pada kondisi tekanan dan temperatur awal yang rendah, *multi-stage ignition* tetap terjadi pada proses pembakaran bahan bakar B-35 ini walaupun komposisi toluena diturunkan sebesar 10%. Peristiwa ini tetap terjadi karena pada

kondisi komposisi apapun pada saat tekanan dan temperatur awal rendah maka spesi-spesi reaktan yang mudah terignisi akan terbakar terlebih dahulu dan spesi-spesi reaktan yang tidak mudah terignisi seperti toluena akan terbakar paling akhir sehingga menyebabkan terjadinya *multi-stage ignition*. Pada kondisi tekanan dan temperatur awal tinggi, *multi-stage ignition* cenderung tidak terjadi karena spesi-spesi reaktan hampir terignisi secara bersamaan.

Pada tekanan dan temperatur awal yang sama, profil temperatur yang dihasilkan oleh campuran bahan bakar dengan komposisi awal dan campuran bahan bakar dengan komposisi toluena diturunkan 10% memperlihatkan bahwa peningkatan temperatur pada bahan bakar komposisi toluena awal lebih tinggi daripada peningkatan temperatur pada bahan bakar komposisi toluena diturunkan 10%. Hal ini dapat terjadi karena pada bahan bakar dengan komposisi awal terdapat lebih banyak konsentrasi toluena yang dapat menahan bahan bakar agar tidak mudah terbakar sehingga pada kondisi ini dibutuhkan energi yang lebih tinggi yang diperlihatkan dengan kenaikan temperatur yang lebih tinggi untuk dapat membakar habis semua spesi reaktan terutama spesi toluena yang merupakan spesi reaktan yang paling terakhir terbakar. Oleh karena itu profil temperatur bahan bakar komposisi toluena awal memiliki kenaikan temperatur yang lebih tinggi dimana memang dibutuhkan energi pembakaran yang lebih tinggi dalam proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar tersebut. Perbedaan juga terlihat pada waktu terjadinya peningkatan temperatur tersebut, yaitu peningkatan temperatur pada komposisi bahan bakar dengan toluena yang diturunkan 10% terjadi lebih cepat dibandingkan dengan peningkatan temperatur pada komposisi bahan bakar dengan toluena awal. Hal ini disebabkan dengan penurunan komposisi toluena maka semakin sedikit molekul toluena yang harus dibakar dan semakin sedikit molekul toluena yang menahan terjadinya ignisi bahan bakar. Jadi penurunan komposisi toluena sebesar 10% mempengaruhi besarnya peningkatan temperatur yang dihasilkan dari proses pembakaran, dengan kata lain penurunan komposisi toluena sebesar 10% juga mempengaruhi besarnya energi yang dihasilkan pada proses pembakaran bahan bakar B-35. Dapat diambil

kesimpulan bahwa spesi toluena sangat mempengaruhi besarnya energi yang dihasilkan pada proses pembakaran.

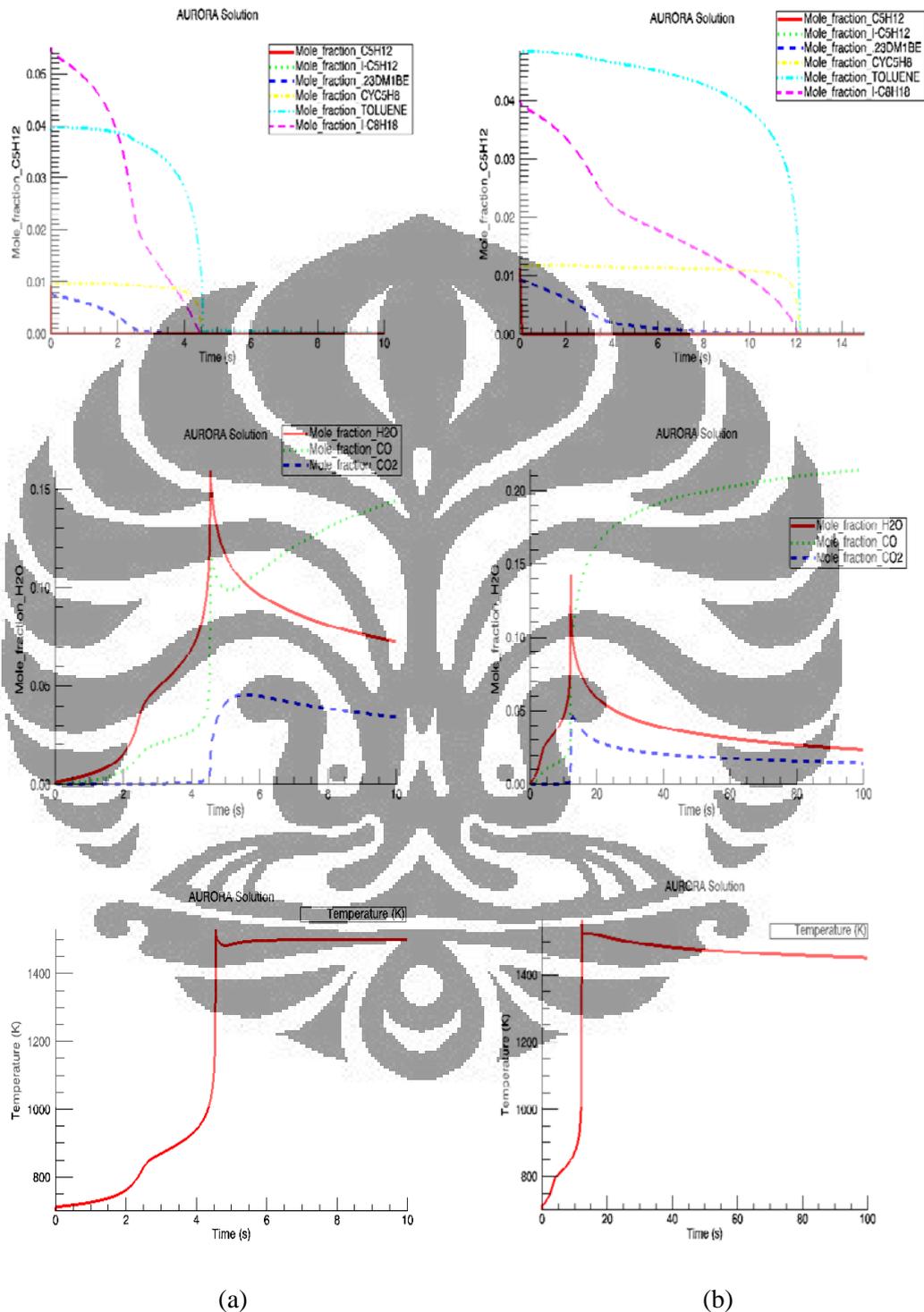
6.3.2 Simulasi variasi Komposisi Isooktana

Simulasi variasi komposisi isooktana ini dilakukan untuk melihat pengaruh isooktana terhadap proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35. Variasi komposisi isooktana dilakukan pada kondisi campuran bahan bakar-udara yang stokiometri (Rasio Ekuivalensi = 1). Variasi yang dilakukan ada dengan menurunkan komposisi spesi isooktana sebesar 10% pada campuran bahan bakar B-35. Untuk melihat pengaruh isooktana maka akan dilakukan perbandingan antara hasil simulasi pembakaran bahan bakar B-35 dengan komposisi isooktana yang normal dan hasil simulasi pembakaran bahan bakar B-35 dengan komposisi isooktana yang telah diturunkan sebesar 10% dari komposisi normal. Simulasi dilakukan pada variasi tekanan awal sebesar 5, 12 dan 40 bar, serta variasi temperatur awal sebesar 700, 850 dan 1000 K. Simulasi ini juga menghasilkan profil temperatur yang akan memperlihatkan perbandingan energi yang dihasilkan pada proses pembakaran bahan bakar B-35 dengan komposisi isooktana masing-masing. Hasil simulasi dapat terlihat pada gambar-gambar di bawah ini yang menunjukkan profil konsentrasi dari spesi-spesi yang terlibat pada saat pembakaran bahan bakar B-35 dan profil konsentrasi polutan yang dihasilkan oleh pembakaran, serta profil temperatur yang memperlihatkan besarnya energi yang dihasilkan dari pembakaran.

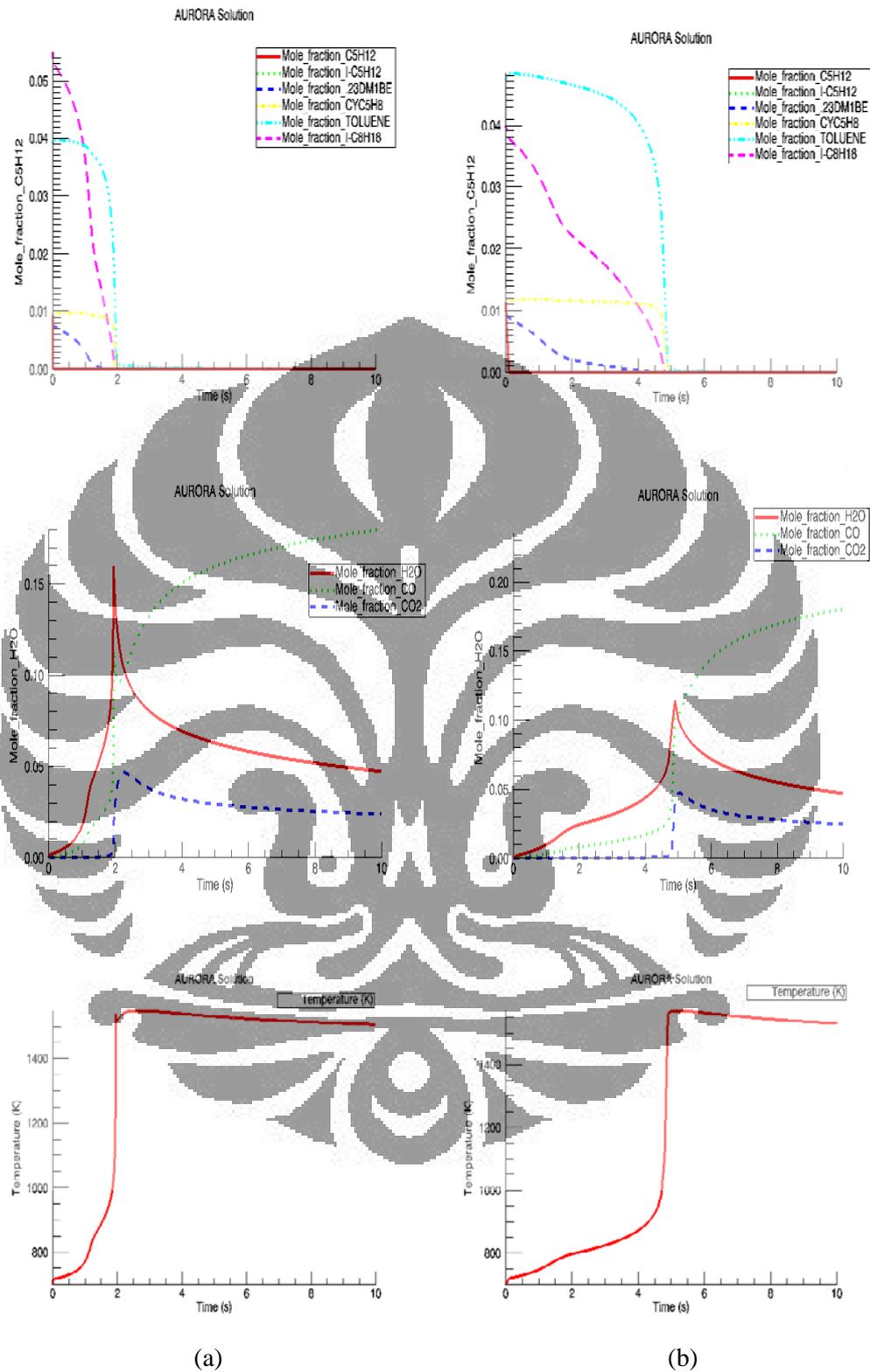
- a) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 1,0 dan Temperatur Awal 700 K

Gambar 6.34 – Gambar 6.36 menunjukkan hasil simulasi dengan variasi tekanan. Profil konsentrasi menunjukkan perbandingan antara profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran bahan bakar B-35 komposisi isooktana awal dengan profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran bahan bakar B-35 komposisi isooktana yang diturunkan 10% dari komposisi awal, serta

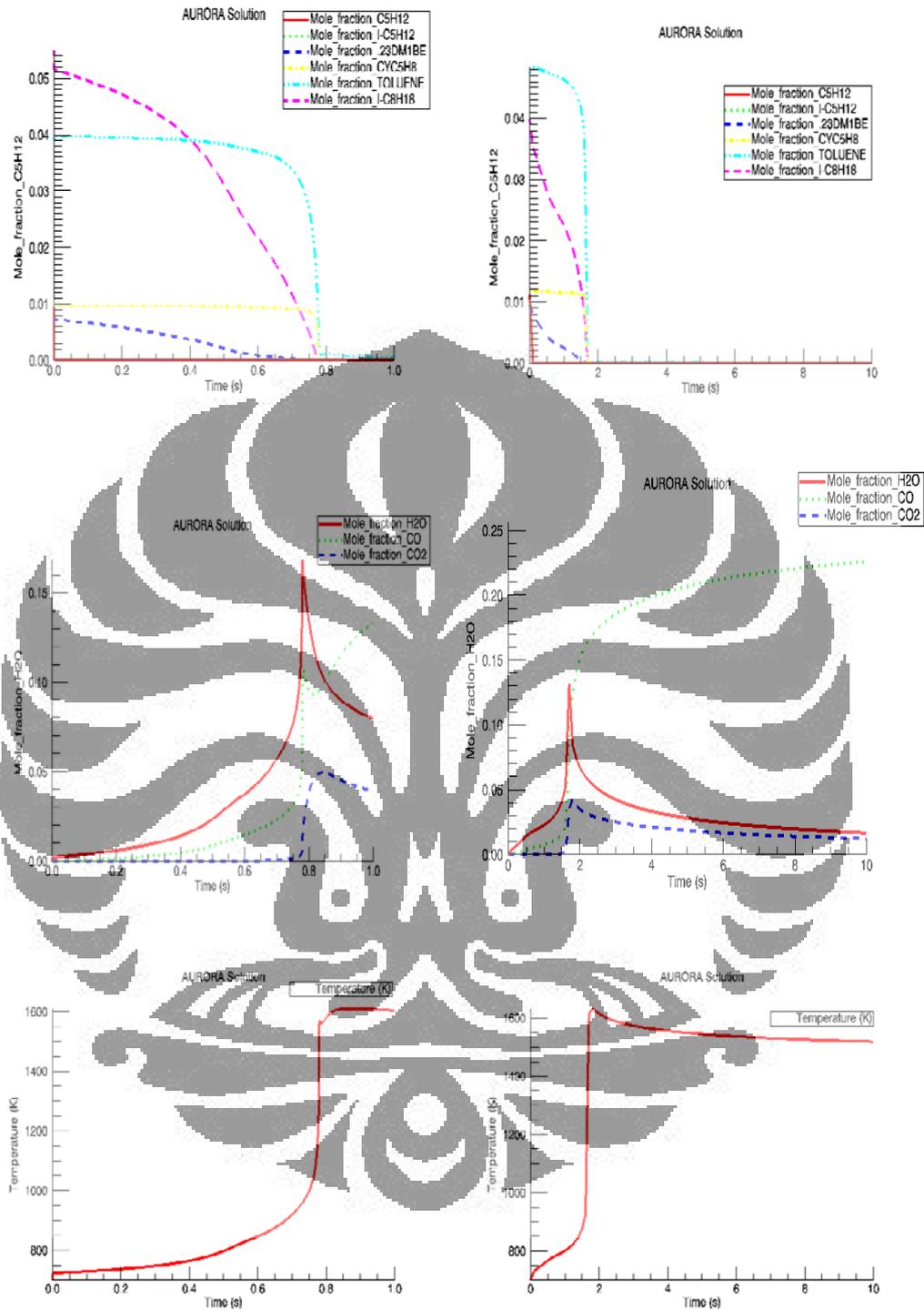
memperlihatkan perbandingan energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.



Gambar 6. 34 Perbandingan profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal



Gambar 6. 35 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal



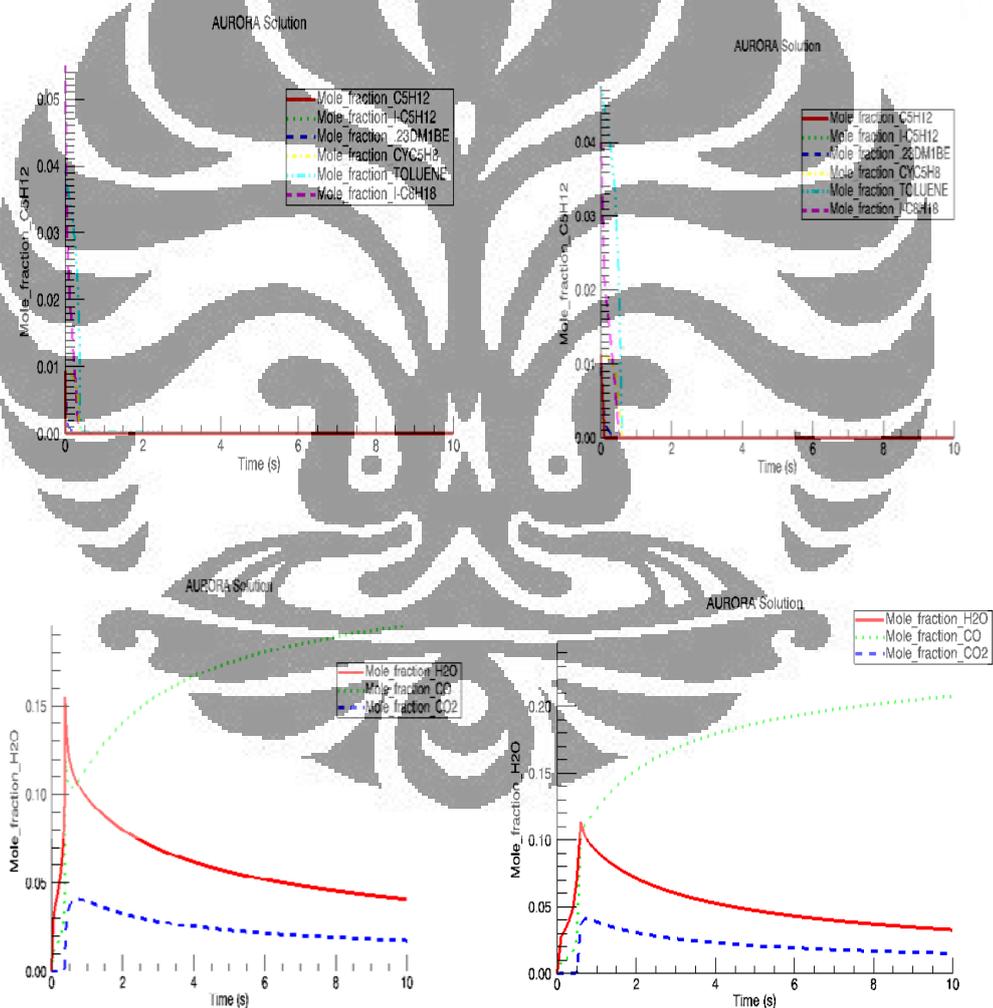
(a)

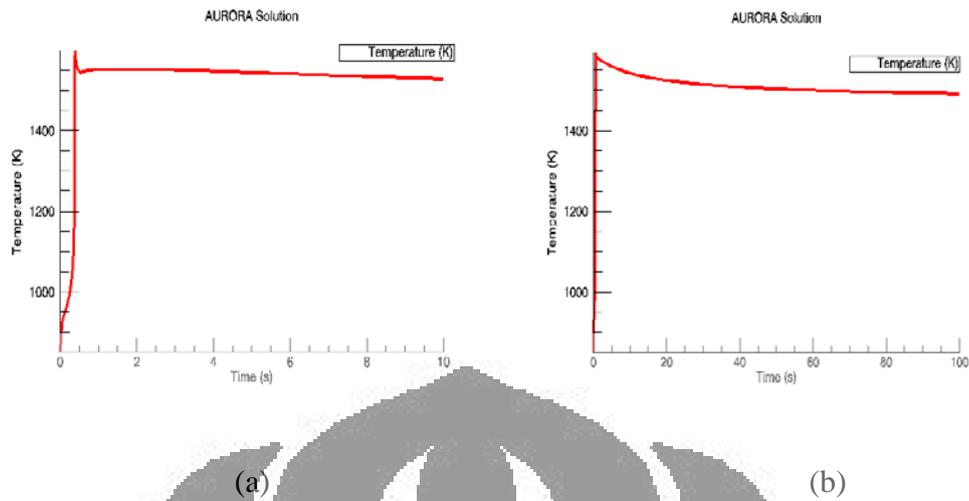
(b)

Gambar 6. 36 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal

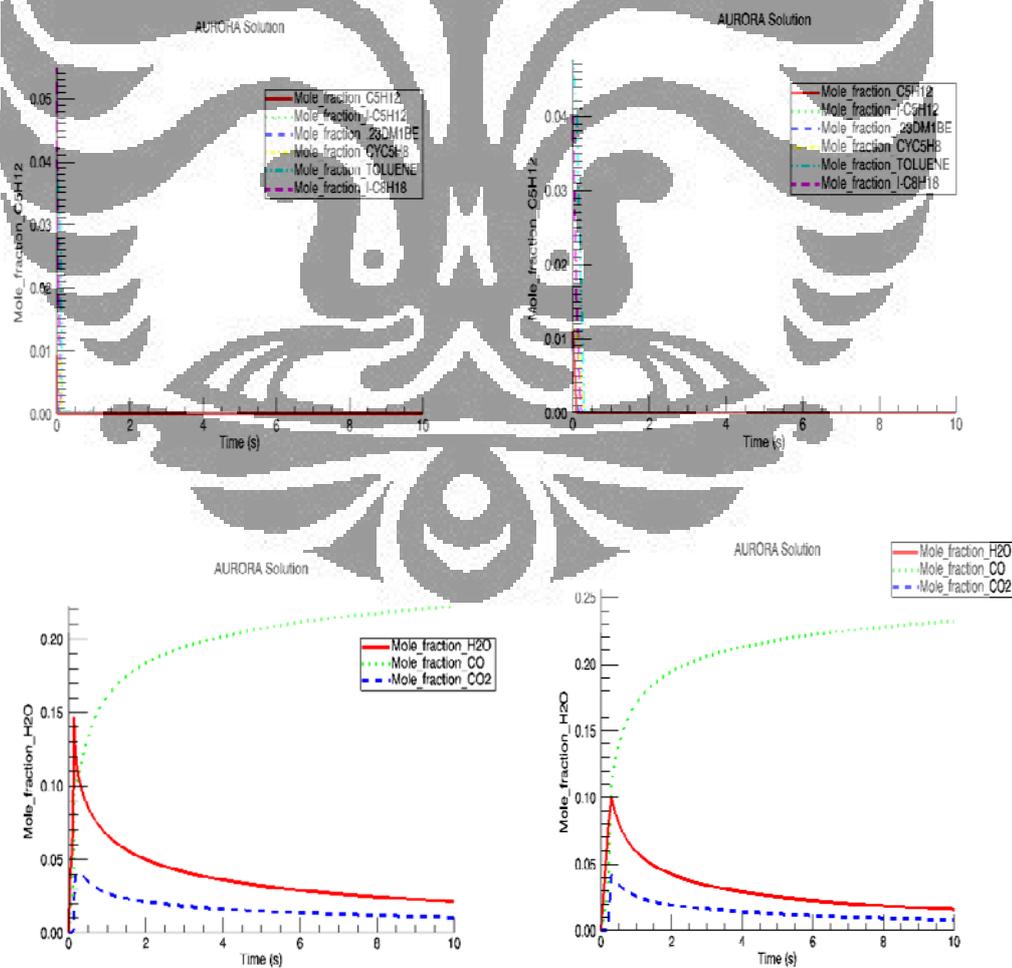
b) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 1,0 dan Temperatur Awal 850 K

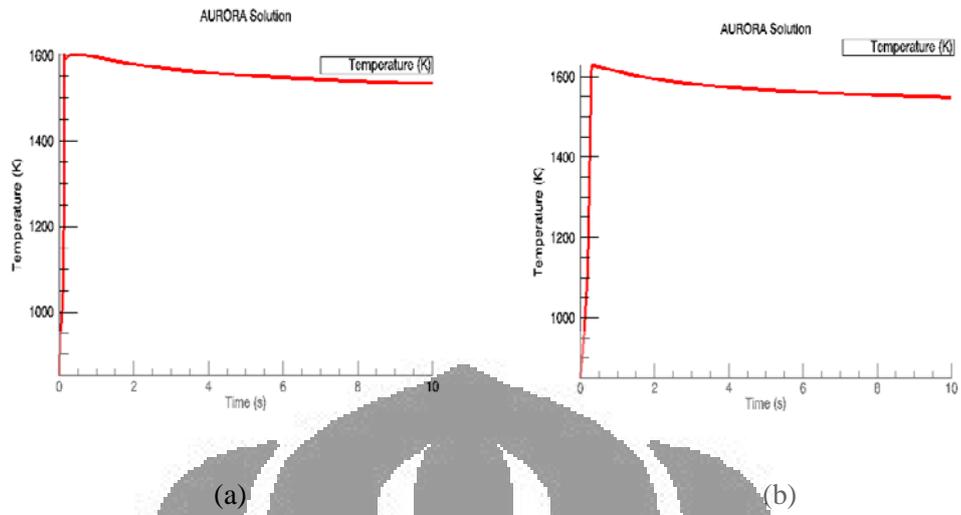
Gambar 6.37 – Gambar 6.39 menunjukkan hasil simulasi dengan variasi tekanan awal. Profil konsentrasi menunjukkan perbandingan antara profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran bahan bakar B-35 komposisi isooktana awal dengan profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran bahan bakar B-35 komposisi isooktana yang diturunkan 10% dari komposisi awal, serta memperlihatkan perbandingan energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.



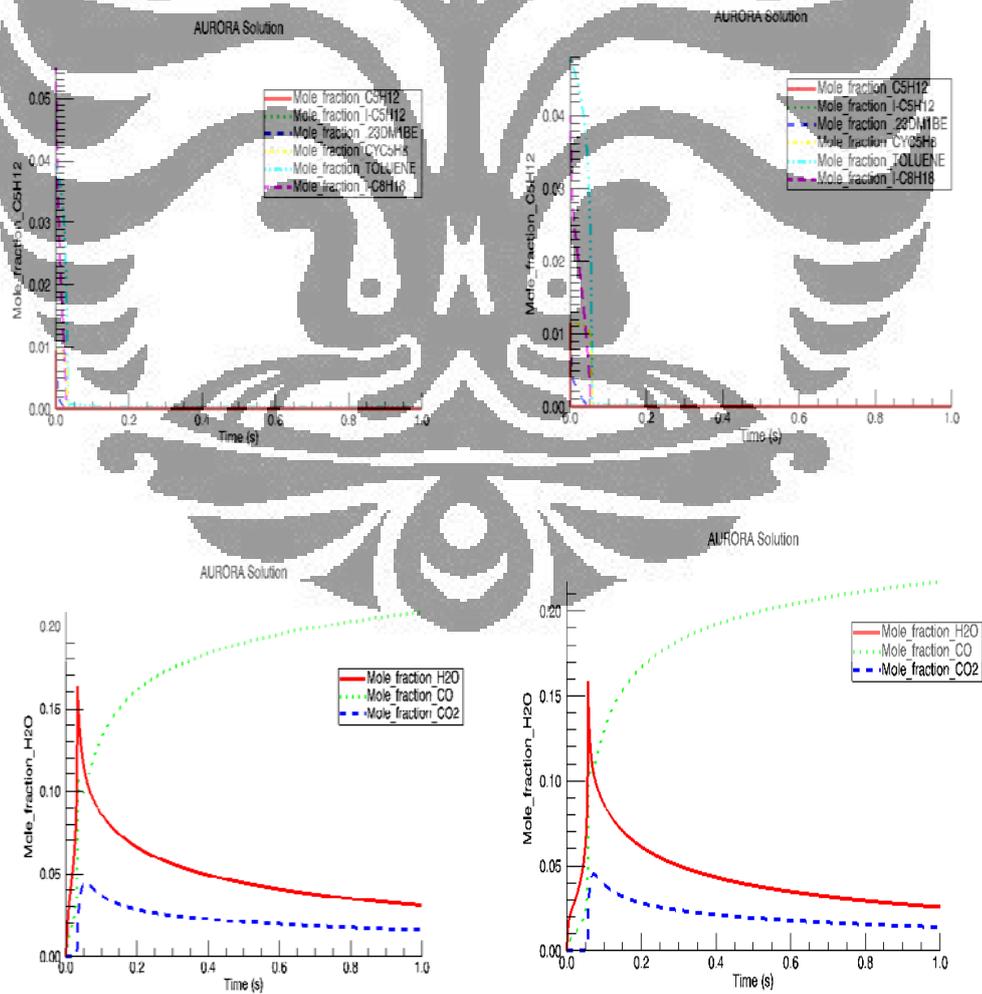


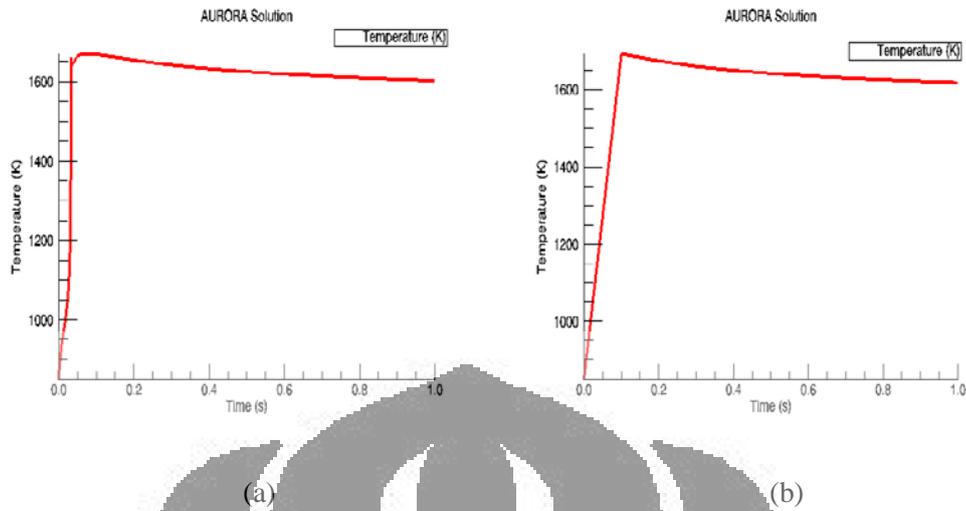
Gambar 6. 37 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal





Gambar 6.38 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal

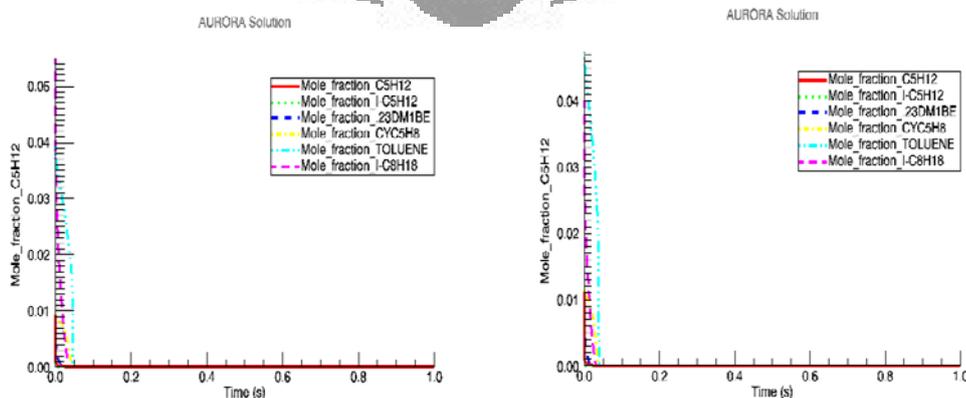


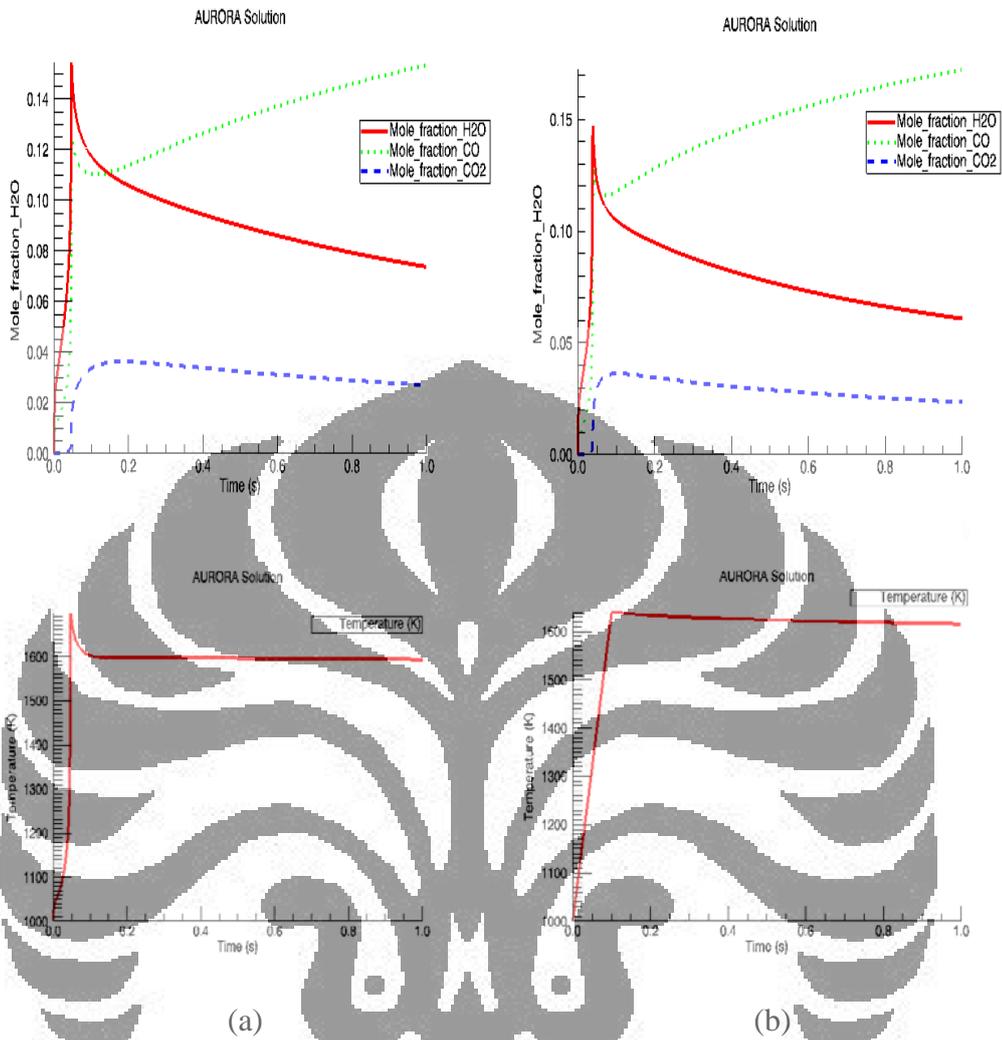


Gambar 6. 39 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal

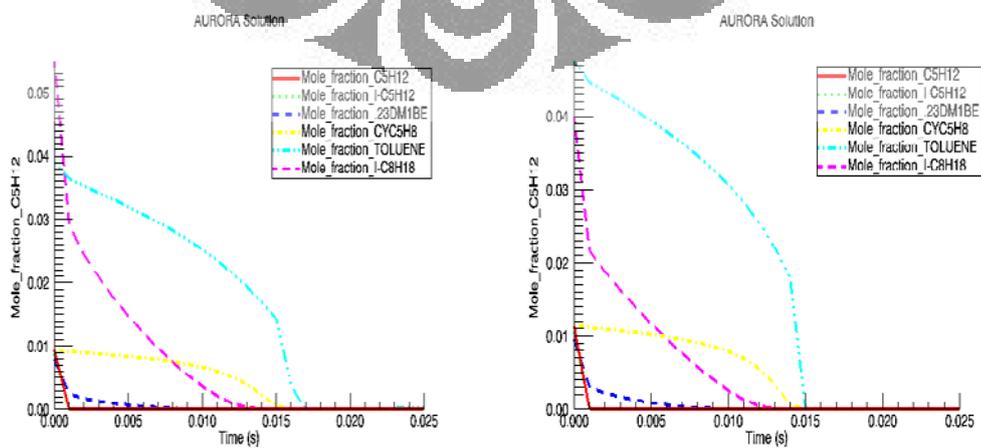
c) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 1,0 dan Temperatur Awal 1000 K

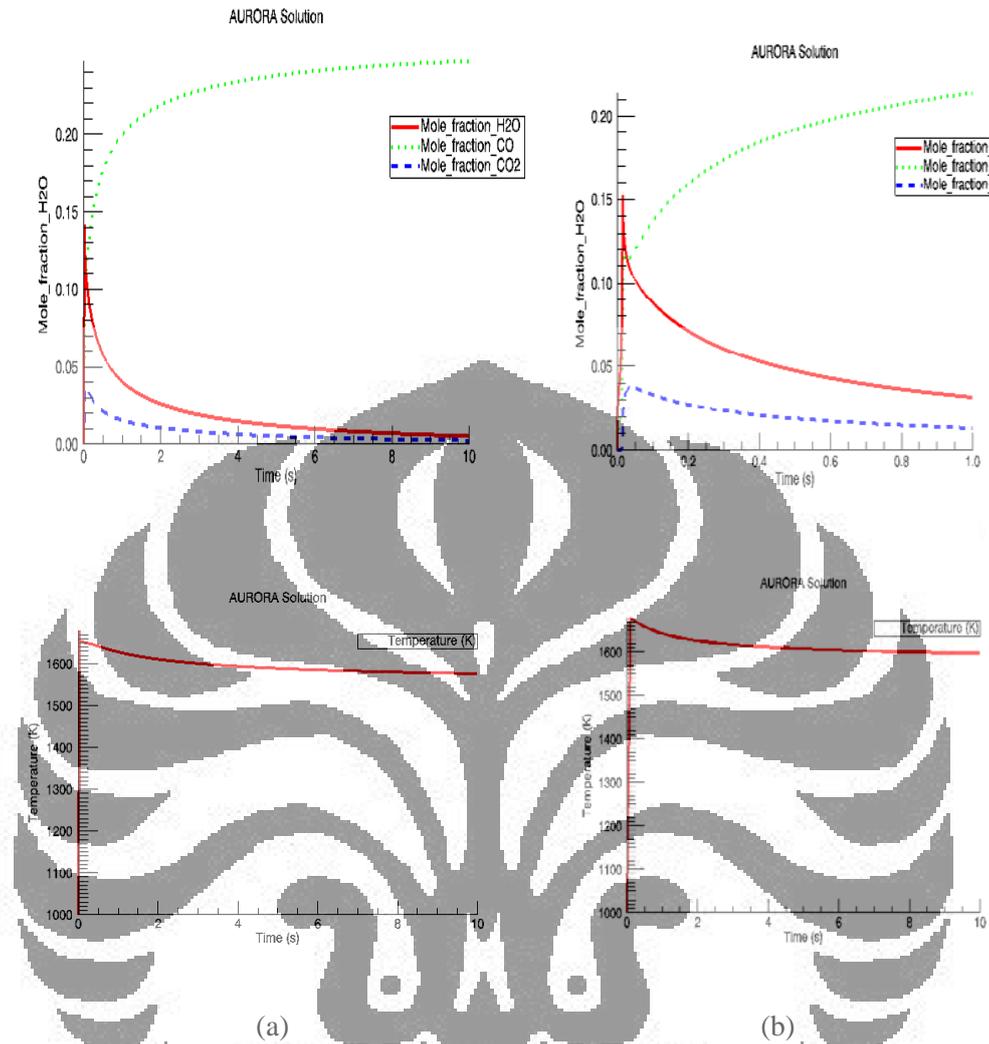
Gambar 6.40 – Gambar 6.42 menunjukkan hasil simulasi dengan variasi tekanan. Profil konsentrasi menunjukkan perbandingan antara profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran bahan bakar B-35 komposisi isooktana awal dengan profil konsentrasi reaktan dan produk hasil pembakaran bahan bakar B-35 komposisi isooktana yang diturunkan 10% dari komposisi awal, serta memperlihatkan perbandingan energi yang dihasilkan dari proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35.



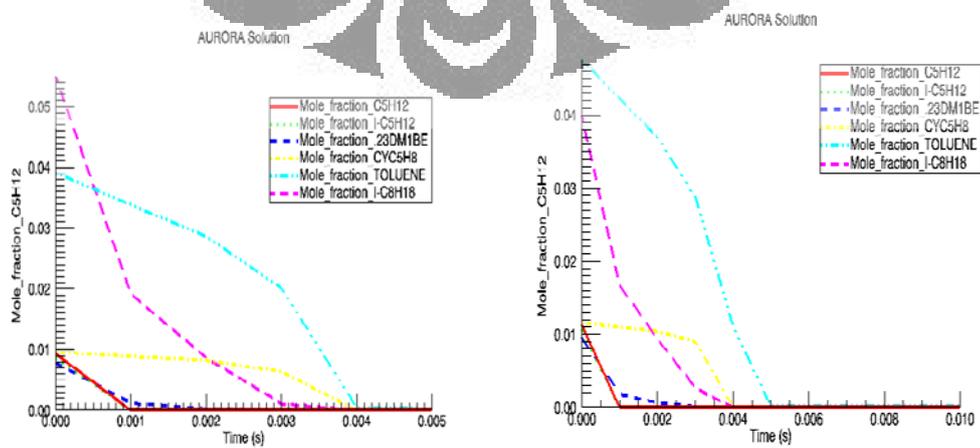


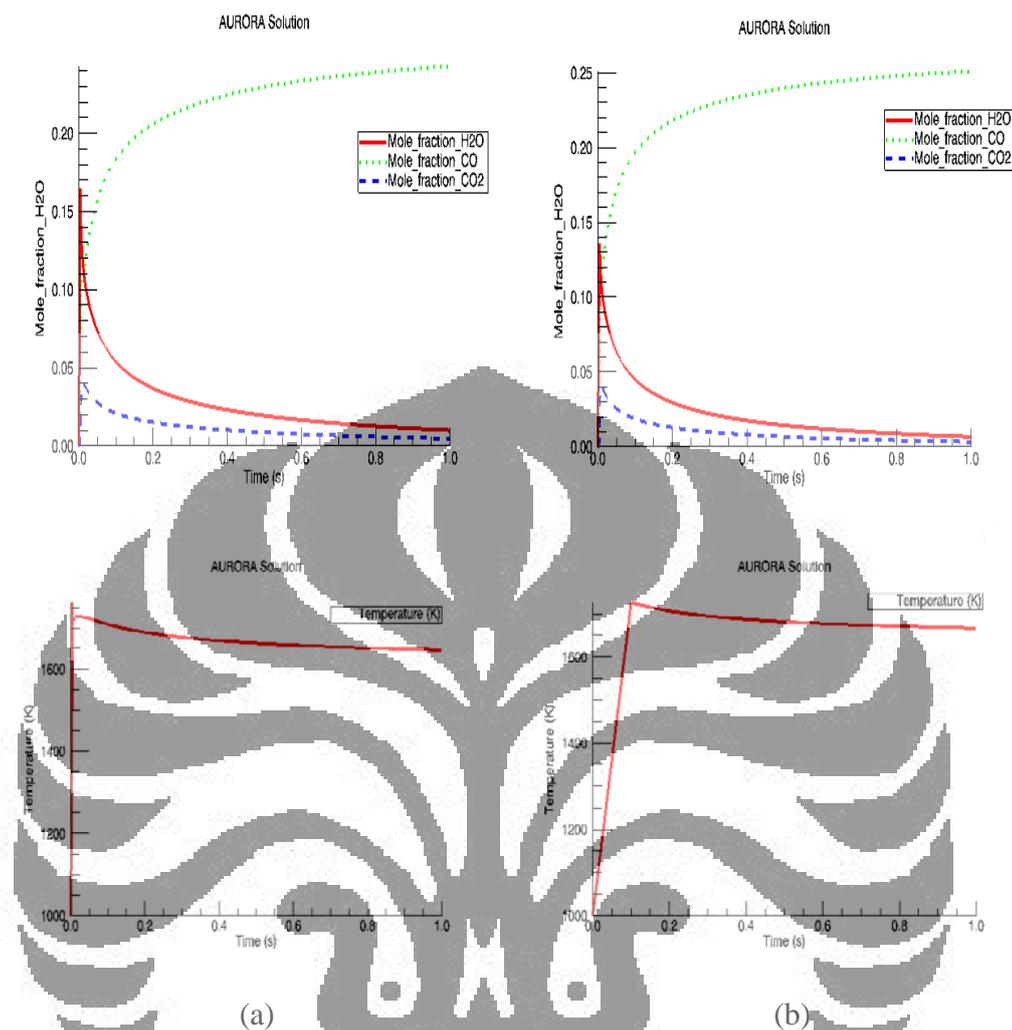
Gambar 6. 40 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooctana awal, (b) komposisi isooctana diturunkan 10% dari keadaan awal





Gambar 6. 41 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal





Gambar 6.42 Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan perbandingan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,0$. (a) komposisi isooktana awal, (b) komposisi isooktana diturunkan 10% dari keadaan awal

Berdasarkan hasil simulasi profil konsentrasi dari Gambar 6.34 – Gambar 6.42 dapat terlihat bahwa dengan menurunkan komposisi isooktana sebesar 10% maka waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 akan menjadi lebih lambat dibandingkan dengan waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 dengan komposisi isooktana awal. Perilaku tersebut tetap berlaku seiring dengan peningkatan tekanan dan temperatur awal operasi. Penurunan komposisi isooktana sebesar 10% mengakibatkan adanya peningkatan komposisi pada spesi-spesi reaktan lainnya terutama komposisi toluena. Peningkatan komposisi toluena ini

menyebabkan waktu tunda ignisi proses pembakaran bahan bakar B-35 pada kondisi ini menjadi lambat. Toluena merupakan spesi reaktan yang paling sulit terignisi maka seiring dengan peningkatan komposisi toluena akibat penurunan komposisi isooktana dalam bahan bakar maka waktu tunda ignisi juga akan semakin lambat. Semakin meningkatnya tekanan dan temperatur maka waktu tunda ignisi juga akan semakin cepat berarti dengan kata lain spesi-spesi reaktan juga semakin cepat terbakar. Pada kondisi ketika komposisi isooktana diturunkan 10% dari komposisi awal, waktu tunda ignisi menjadi agak cepat karena tekanan dan temperatur awal yang tinggi membantu untuk lebih cepat mengignisi spesi toluena yang jumlahnya lebih banyak.

Pada kondisi tekanan dan temperatur awal yang rendah, *multi-stage ignition* tetap terjadi pada proses pembakaran bahan bakar B-35 ini walaupun komposisi isooktana diturunkan sebesar 10%. Peristiwa ini tetap terjadi karena pada kondisi komposisi apapun pada saat tekanan dan temperatur awal rendah maka spesi-spesi reaktan yang mudah terignisi akan terbakar terlebih dahulu dan spesi-spesi reaktan yang tidak mudah terignisi seperti toluena akan terbakar paling akhir sehingga menyebabkan terjadinya *multi-stage ignition*. Pada kondisi tekanan dan temperatur awal tinggi, *multi-stage ignition* cenderung tidak terjadi karena spesi-spesi reaktan hampir terignisi secara bersamaan.

Pada tekanan dan temperatur awal yang sama, profil temperatur yang dihasilkan oleh campuran bahan bakar dengan komposisi awal dan campuran bahan bakar dengan komposisi isooktana diturunkan 10% memperlihatkan bahwa peningkatan temperatur pada bahan bakar komposisi isooktana diturunkan 10% lebih tinggi daripada peningkatan temperatur pada bahan bakar komposisi isooktana awal. Hal ini dapat terjadi sebab penurunan komposisi isooktana akan meningkatkan jumlah spesi reaktan lainnya terutama jumlah spesi toluena dalam bahan bakar sehingga semakin banyak molekul toluena yang menahan terjadinya ignisi bahan bakar. Oleh karena itu dibutuhkan energi yang lebih tinggi yang ditandai dengan peningkatan temperatur yang lebih tinggi agar semua spesi reaktan dapat terbakar habis terutama spesi toluena yang jumlahnya lebih banyak itu yang merupakan spesi yang paling akhir terbakar. Perbedaan juga terlihat pada

waktu terjadinya peningkatan temperatur tersebut, yaitu peningkatan temperatur pada komposisi bahan bakar dengan isooktana yang diturunkan 10% terjadi lebih lambat dibandingkan dengan peningkatan temperatur pada komposisi bahan bakar dengan isooktana awal. Hal ini disebabkan dengan penurunan komposisi isooktana maka akan meningkatkan jumlah spesi reaktan lainnya terutama jumlah spesi toluena sehingga semakin banyak molekul toluena yang harus dibakar dan semakin banyak molekul toluena yang menahan terjadinya ignisi bahan bakar. Jadi penurunan komposisi isooktana sebesar 10% mempengaruhi besarnya peningkatan temperatur yang dihasilkan dari proses pembakaran, dengan kata lain penurunan komposisi isooktana sebesar 10% juga mempengaruhi besarnya energi yang dihasilkan pada proses pembakaran bahan bakar B-35. Dapat diambil kesimpulan bahwa spesi isooktana juga mempengaruhi besarnya energi yang dihasilkan pada proses pembakaran.

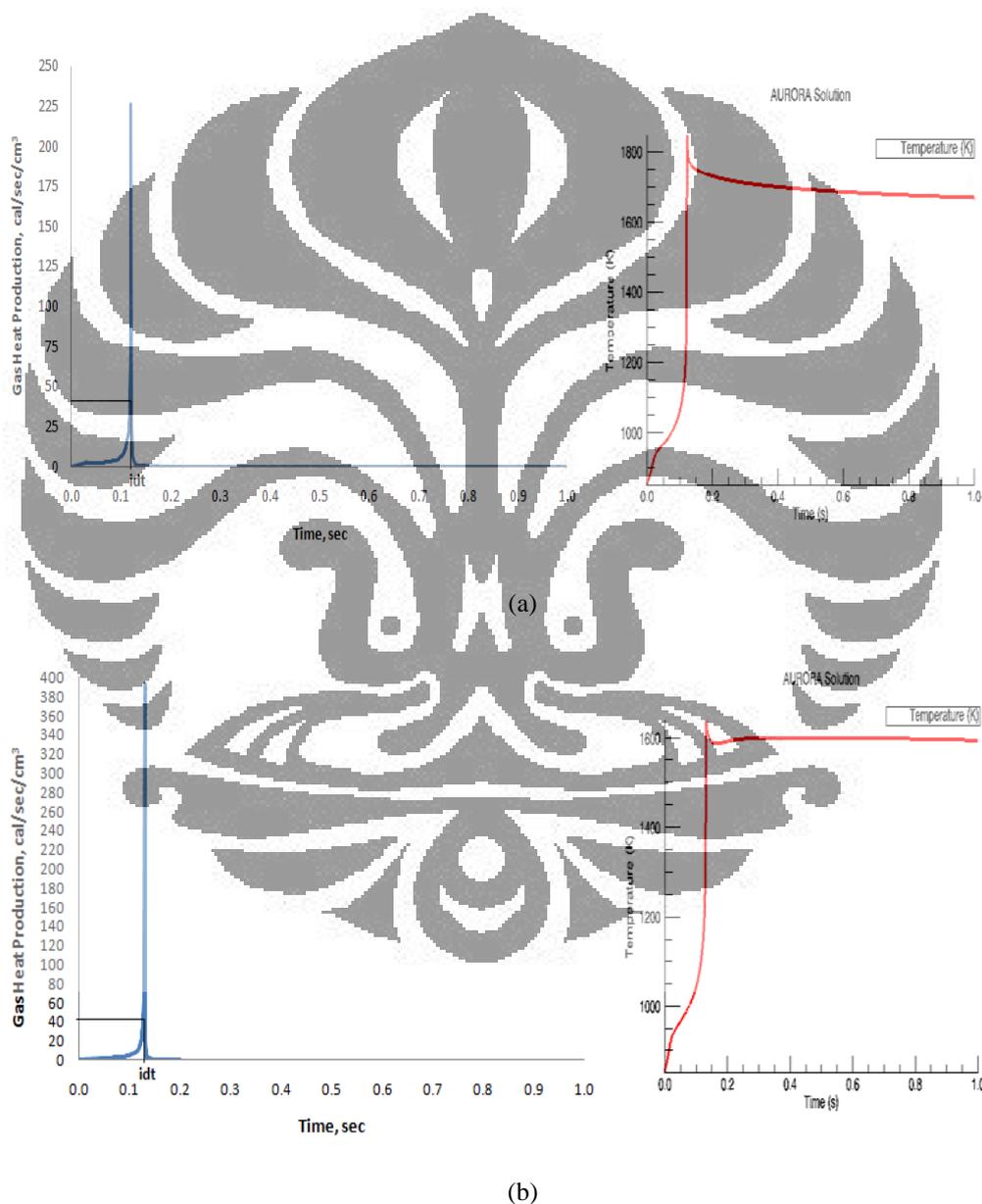
6.4 KARAKTERISTIK PEMBAKARAN PADA MESIN

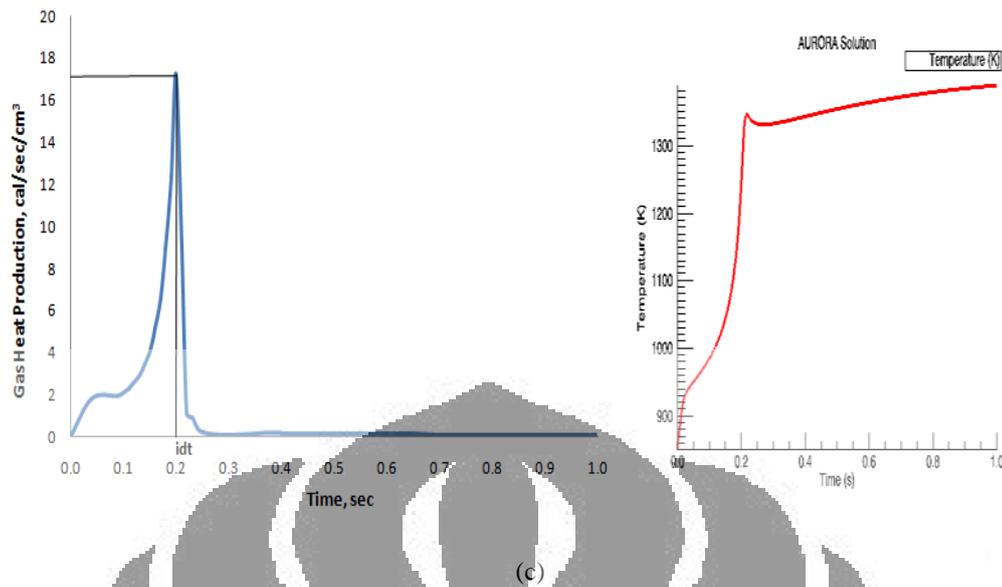
Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menghasilkan bahan bakar bensin yang memiliki energi yang maksimal dan aman untuk mesin. Hal ini berkaitan dengan hubungan antara hasil simulasi proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin dengan aplikasi pada mesin kendaraan. Kedua hal tersebut sangat penting untuk dibahas, terutama dalam kaitannya dengan kinerja mesin dalam kendaraan. Pertama, dalam subbab ini akan dibahas kaitan kondisi hasil simulasi oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin ini yang dapat menghasilkan energi yang maksimal pada mesin. Lalu kedua, dalam subbab ini akan dibahas cara untuk menghindari terjadinya knocking di dalam mesin dengan memanfaatkan hasil simulasi oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin yang telah dilakukan.

6.4.1 Karakteristik Pembakaran: Bahan Bakar yang Menghasilkan Energi Maksimal

Pada pembahasan sebelumnya, energi pembakaran yang maksimal hanya ditunjukkan dengan profil temperatur nyala adiabatik yang memperlihatkan

peningkatan temperatur adiabatik yang paling tinggi. Untuk melengkapi pembahasan tersebut, maka di dalam subbab ini akan dibahas melalui grafik produksi panas gas (*gas heat production*) yang dihasilkan pada setiap campuran bahan bakar *lean fuel* (Rasio Ekivalensi 0,8) , stokiometri (Rasio Ekivalensi 1,0) dan *rich fuel* (Rasio Ekivalensi 1,5). Di bawah ini merupakan perbandingan grafik *gas heat production* yang dihasilkan pada setiap campuran bahan bakar tersebut.





Gambar 6.43. Profil *Gas Heat Production* dan Profil Temperatur Nyala Adiabatik pada Tekanan Awal 12 bar dan Temperatur Awal 850 K; (a) Campuran *lean fuel* RE = 0,8; (b) Campuran Stokiometri RE = 1,0; (c) Campuran *rich fuel* RE = 1,5

Berdasarkan Gambar 6.43 (a) – (c), pada saat waktu tunda ignisi (*ignition delay time*) terjadi dapat terlihat bahwa kondisi campuran bahan bakar *lean fuel* (Rasio Ekivalensi 0,8) menghasilkan energi panas yang lebih besar daripada campuran bahan bakar stokiometri dan *rich fuel*. Nilai masing-masing energi panas yang dihasilkan pada setiap kondisi campuran bahan bakar dapat terlihat pada tabel di bawah ini.

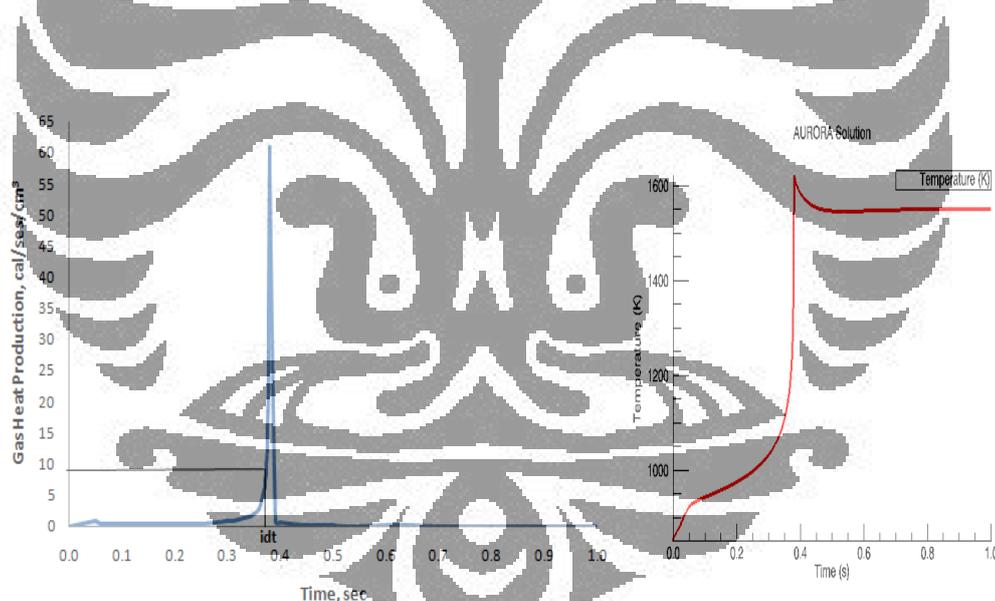
Tabel 6. 11 Nilai *Gas Heat Production* pada Tekanan Awal 12 bar dan Temperatur Awal 850 K di Setiap Kondisi Campuran Bahan Bakar

Rasio Ekivalensi	Gas Heat Production (cal/sec/cm ³)
0,8 (<i>lean fuel</i>)	46,5
1,0 (stokiometri)	46,2
1,5 (<i>rich fuel</i>)	17,2

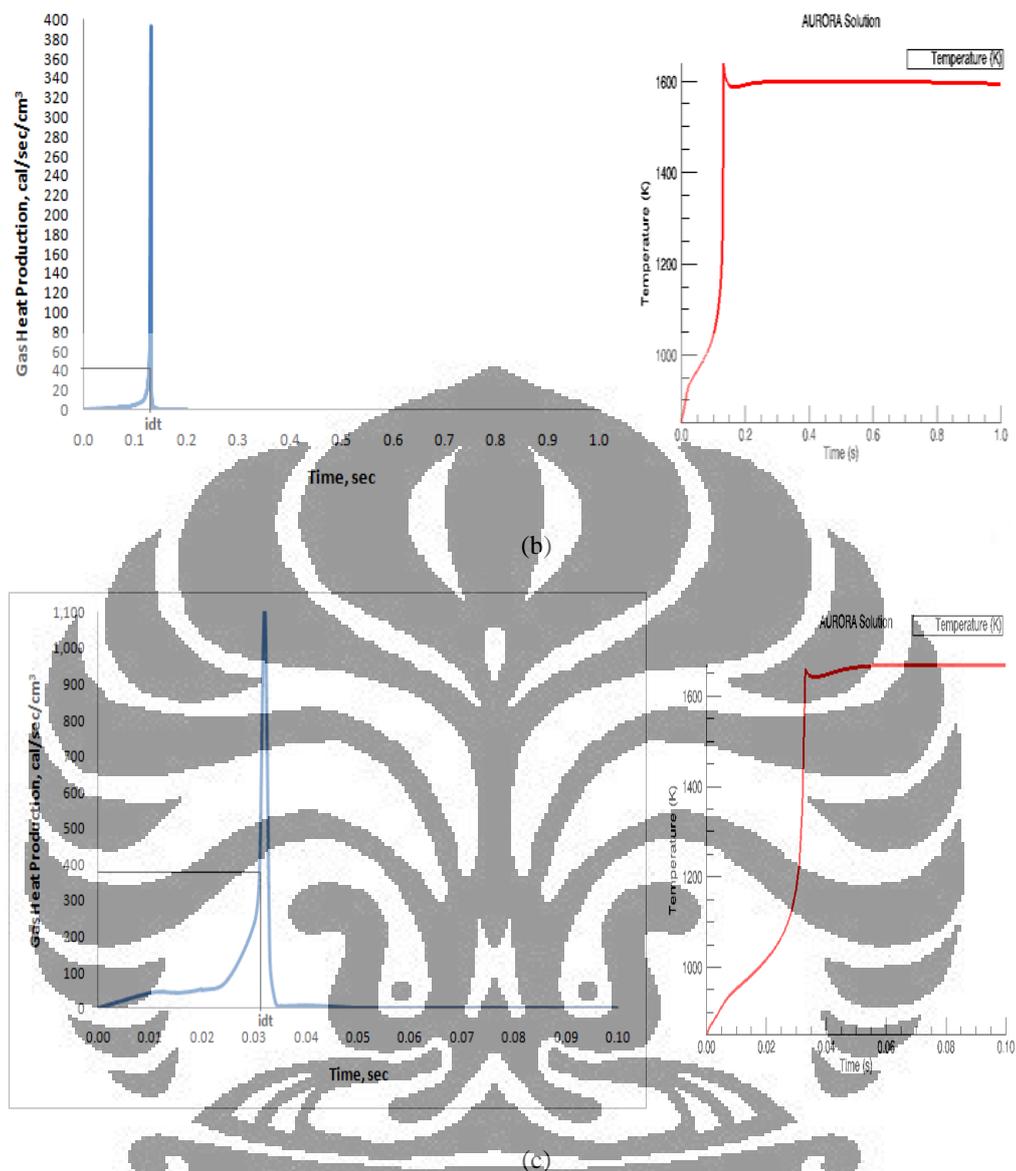
Hal ini dapat menguatkan analisis pada pembahasan sebelumnya bahwa pada kondisi campuran *lean fuel* akan menghasilkan energi yang paling tinggi

yang ditandai dengan peningkatan temperatur adiabatik yang paling tinggi pula. Kondisi campuran *lean fuel* dapat menghasilkan energi paling tinggi karena pada kondisi ini campuran memiliki oksigen berlebih untuk dapat membakar habis semua spesi reaktan, sedangkan kondisi campuran *rich fuel* menghasilkan energi paling rendah karena tidak memiliki cukup oksigen untuk membakar habis semua spesi reaktan sehingga ada spesi reaktan toluena yang bersisa (tidak terbakar habis). Jadi dapat diambil kesimpulan bahwa pada kondisi campuran bahan bakar *lean fuel* diharapkan dapat menghasilkan pembakaran yang sempurna sehingga menghasilkan energi yang maksimal pula di dalam mesin kendaraan.

Pada subbab ini juga akan dibahas grafik produksi panas gas (*gas heat production*) yang dihasilkan pada setiap variasi tekanan awal, yaitu 5 bar, 12 bar dan 40 bar. Di bawah ini merupakan perbandingan grafik *gas heat production* yang dihasilkan pada setiap tekanan awal tersebut.



(a)



Gambar 6.44 Profil *Gas Heat Production* dan Profil Temperatur Nyala Adiabatik pada Rasio Ekivalensi 1,0 bar dan Temperatur Awal 850 K; (a) Tekanan awal 5 bar; (b) Tekanan awal 12 bar; (c) Tekanan awal 40 bar

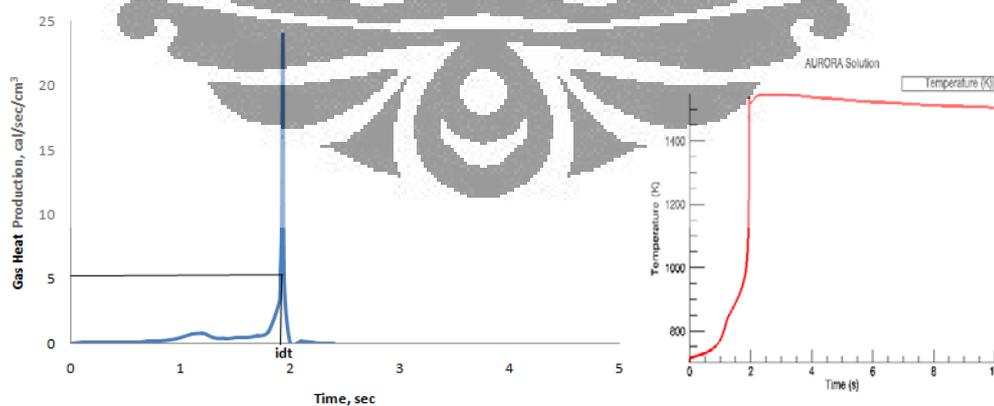
Berdasarkan Gambar 6.44 (a) – (c), pada saat waktu tunda ignisi (*ignition delay time*) terjadi dapat terlihat bahwa kondisi tekanan awal 40 bar akan menghasilkan energi panas yang lebih besar daripada tekanan awal 5 bar dan 12 bar. Nilai masing-masing energi panas yang dihasilkan pada setiap tekanan awal dapat terlihat pada tabel di bawah ini.

Tabel 6.12 Nilai Gas Heat Production pada Rasio Ekivalensi 1,0 dan Temperatur Awal 850 K di Setiap Kondisi Tekanan Awal

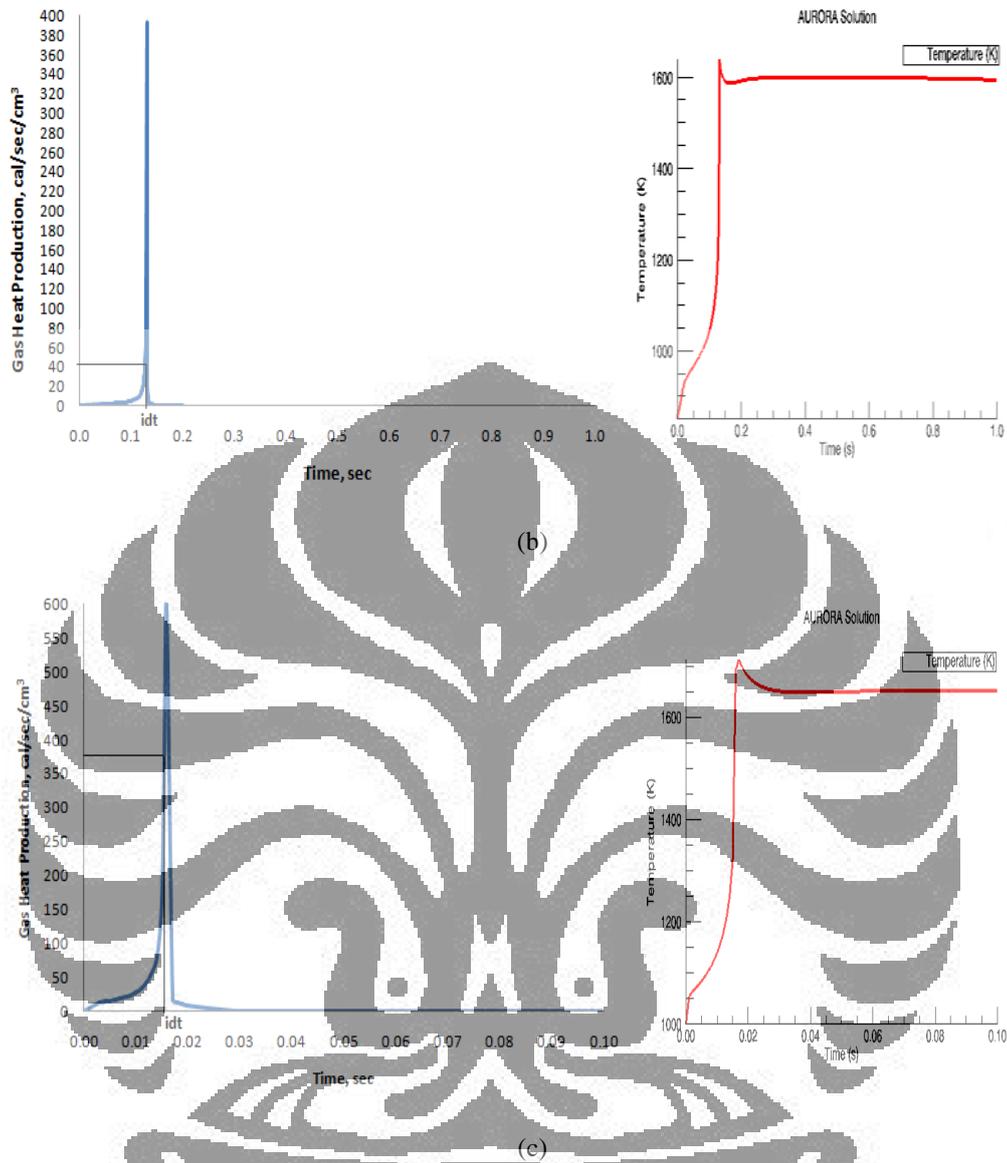
Tekanan Awal (bar)	Gas Heat Production (cal/sec/cm ³)
5	9,96
12	46,2
40	391

Hal ini dapat menguatkan analisis pada pembahasan sebelumnya bahwa pada tekanan awal 40 bar akan menghasilkan energi panas yang paling tinggi yang ditandai dengan peningkatan temperatur adiabatik yang paling tinggi pula. Tekanan awal 40 bar dapat menghasilkan energi paling tinggi karena semakin tinggi tekanan maka akan meningkatkan rekan tumbukan molekul M (*third body*) sehingga akan menghasilkan radikal-radikal aktif yang lebih banyak. Semakin banyaknya radikal aktif ini juga akan meningkatkan energi panas yang dihasilkan pada pembakaran bahan bakar tersebut sehingga pada tekanan awal 40 bar dapat dihasilkan energi panas yang paling tinggi.

Pada subbab ini juga akan dibahas grafik produksi panas gas (*gas heat production*) yang dihasilkan pada setiap variasi temperatur awal, yaitu 700 K, 12 850 K dan 1000 K. Di bawah ini merupakan perbandingan grafik *gas heat production* yang dihasilkan pada setiap temperatur awal tersebut.



(a)



Gambar 6.45 Profil *Gas Heat Production* dan Profil Temperatur Nyala Adiabatik pada Rasio Ekuivalensi 1,0 bar dan Tekanan Awal 12 bar; (a) Temperatur awal 700 K; (b) Temperatur awal 850 K; (c) Temperatur awal 1000K

Berdasarkan Gambar 6.45 (a) – (c), pada saat waktu tunda ignisi (*ignition delay time*) terjadi dapat terlihat bahwa pada temperatur awal 1000 K menghasilkan energi panas yang lebih besar daripada temperatur awal 700 K dan 850 K. Nilai masing-masing energi panas yang dihasilkan pada setiap temperatur awal dapat terlihat pada tabel di bawah ini.

Tabel 6.13 Nilai Gas Heat Production pada Rasio Ekivalensi 1,0 dan Tekanan Awal 12 bar di Setiap Kondisi Campuran Bahan Bakar

Temperatur Awal (K)	Gas Heat Production (cal/sec/cm ³)
700	5,64
850	46,2
1000	378

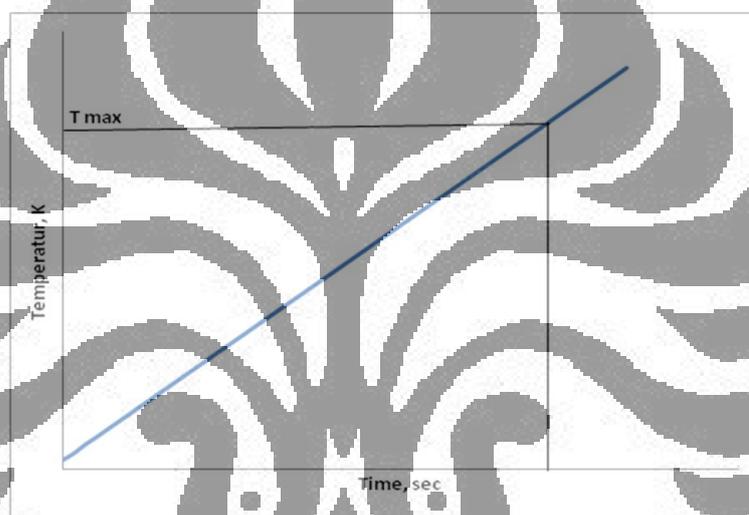
Hal ini dapat menguatkan analisis pada pembahasan sebelumnya bahwa pada temperatur awal 1000 K akan menghasilkan energi panas yang paling tinggi yang ditandai dengan peningkatan temperatur adiabatik yang paling tinggi pula. Tekanan awal 1000 K dapat menghasilkan energi paling tinggi karena semakin tinggi temperatur awal maka energi kinetik juga akan semakin meningkat juga sehingga akan terjadi semakin banyak tumbukan molekul yang menghasilkan radikal-radikal aktif. Semakin banyak jumlah radikal aktif maka akan menghasilkan energi panas yang tinggi pula pada temperatur awal yang tinggi tersebut.

6.4.2 Karakteristik Pembakaran: Bahan Bakar Aman untuk Mesin

Salah satu tujuan dari penelitian ini adalah untuk menghasilkan bahan bakar yang aman untuk mesin. Kriteria aman disini adalah dengan tidak terjadinya knocking pada mesin kendaraan tersebut. Knocking dapat terjadi karena bahan bakar terbakar terlebih dahulu bukan karena percikan nyala dari busi (*spark plug*), melainkan karena tekanan yang tinggi. Hal ini dapat merusak mesin kendaraan tersebut, oleh karena itu knocking harus dihindari terjadi pada mesin. Berdasarkan hasil penelitian ini, maka di dalam subbab ini akan dibahas beberapa cara yang dapat dilakukan untuk menghindari terjadinya knocking pada mesin kendaraan.

Pada mesin pembakaran dalam (*internal combustion engine*) bekerja secara empat langkah dimana salah satu tahapnya adalah tahap kompresi. Pada tahap kompresi ini, piston akan menekan campuran bahan bakar sehingga

dihasilkan tekanan yang tinggi dan selanjutnya bahan bakar tersebut akan terbakar oleh percikan nyala busi sehingga menghasilkan energi untuk kerja mesin kendaraan. Seiring waktu dengan kerja piston pada mesin tersebut, maka tekanan dan temperatur di ruang pembakaran akan semakin meningkat. Keadaan inilah yang dapat menimbulkan knocking apabila bahan bakar yang digunakan tidak memiliki ketahanan yang cukup baik terhadap tekanan tersebut. Sketsa gambar di bawah ini menunjukkan profil peningkatan temperatur di dalam mesin pembakaran seiring waktu kerja piston dalam siklus empat langkah tahap kompresi.



Gambar 6.46 Sketsa peningkatan temperatur di mesin

Semakin meningkatnya tekanan akan diiringi dengan semakin meningkatnya temperatur. Pada tekanan dan temperatur yang tinggi, knocking dapat terjadi apabila campuran bahan bakar terbakar lebih cepat karena tekanan yang tinggi sebelum tercapainya waktu tunda ignisi sebenarnya atau campuran bahan bakar terbakar oleh percikan nyala busi. Berdasarkan analisis ini, knocking dapat dihindari menurut dua kriteria, yaitu waktu pengapian busi dan komposisi bahan bakar.

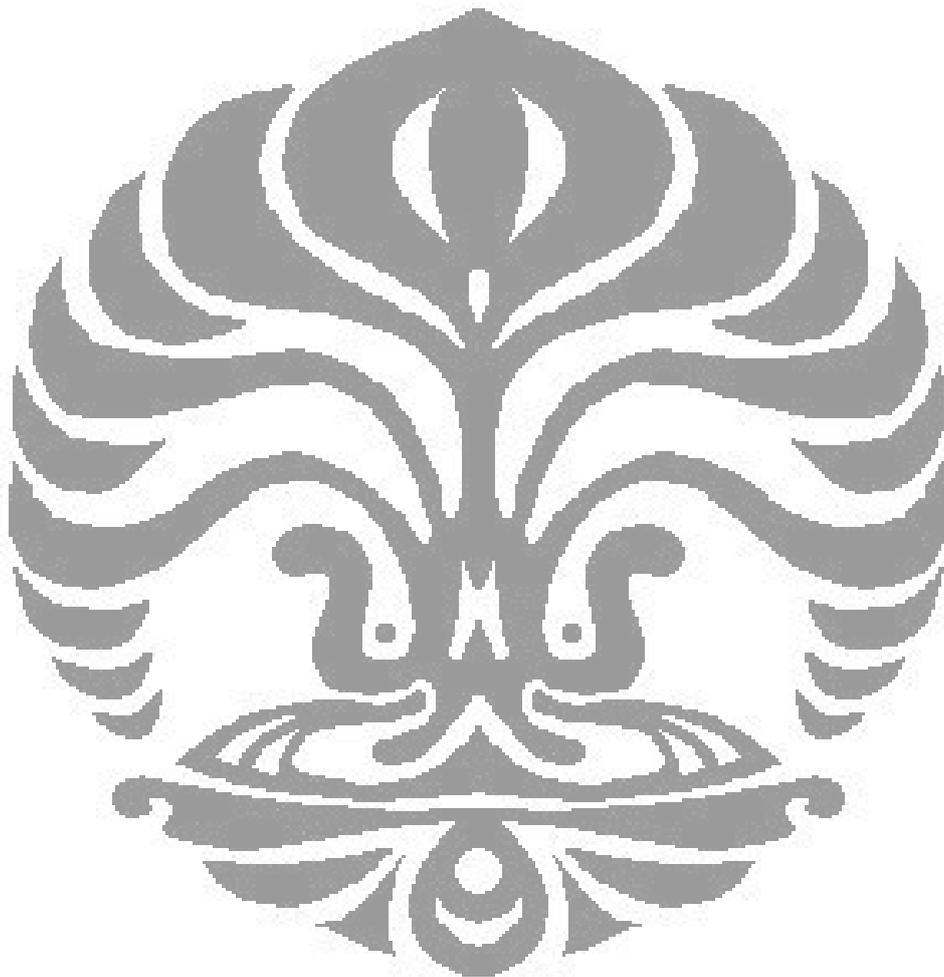
Cara pertama yang dapat dilakukan untuk menghindari terjadinya knocking adalah dengan mengatur waktu pengapian busi. Pada saat tercapainya temperatur maksimal seperti yang diperlihatkan dalam gambar 6.44, maka

dibutuhkan waktu pengapian yang lebih cepat agar tidak terjadi knocking. Waktu pengapian busi harus dibuat lebih cepat agar campuran bahan bakar dalam mesin tidak terbakar terlebih dahulu akibat tekanan dan temperatur yang tinggi. Dengan cara ini, maka knocking dapat dihindari terjadi pada mesin kendaraan. Di dalam mesin kendaraan juga diperlukan adanya pendingin agar tidak terjadi kelebihan panas (*over heat*) di dalam mesin setelah tercapainya temperatur maksimal. *Over heat* ini juga dapat merusak mesin kendaraan jika panas yang dihasilkan terlalu berlebihan, oleh karena itu diperlukan suatu sistem pendingin di dalam mesin kendaraan.

Lalu, cara kedua yang dapat dilakukan untuk menghindari terjadinya knocking di dalam mesin kendaraan adalah dengan cara mengatur komposisi bahan bakar yang digunakan. Hal ini dapat dilakukan dengan cara mengatur komposisi komponen-komponen di dalam bahan bakar tersebut. Dalam bahan bakar tersebut perlu ditingkatkan kandungan spesi bahan bakar yang memiliki kemampuan untuk menahan tekanan agar dapat menghindari terjadinya knocking tersebut. Dengan kemampuan tersebut, maka bahan bakar dapat tahan terhadap tekanan dan temperatur yang tinggi sehingga tidak mudah terbakar sebelum terbakar oleh percikan api busi. Kandungan spesi bahan bakar yang biasanya ditingkatkan adalah kandungan spesi isooktana atau toluena. Isooktana atau toluena merupakan komponen-komponen bahan bakar bensin yang memiliki kemampuan untuk menahan tekanan, oleh karena itu untuk menghindari terjadinya knocking biasanya kandungan isooktana atau toluena ditingkatkan di dalam bahan bakar bensin.

Pada saat ini banyak orang yang melakukan pengaturan rasio ekivalensi campuran bahan bakar bensin dengan tujuan untuk melakukan penghematan bahan bakar tersebut. Cara yang dilakukan adalah dengan cara membuat campuran bahan bakar tersebut menjadi *lean fuel*. Berdasarkan pembahasan-pembahasan sebelumnya dapat diketahui bahwa memang campuran bahan bakar *lean fuel* menghasilkan energi pembakaran yang tinggi sehingga dapat menghemat penggunaan bahan bakar dan menghasilkan polutan karbon monoksida paling rendah. Namun kondisi ini juga perlu ditinjau dari segi waktu

tunda ignisi karena campuran bahan bakar *lean fuel* memiliki waktu tunda ignisi yang sangat cepat. Hal ini dapat mengindikasikan terjadinya knocking di mesin pada saat tekanan dan temperatur mesin sangat tinggi. Untuk menghindari terjadinya knocking, apabila waktu tunda ignisi campuran *lean fuel* lebih cepat maka waktu pengapian busi harus dibuat lebih cepat lagi.



BAB 7 KESIMPULAN

Berdasarkan pembahasan pada bab-bab sebelumnya, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Mekanisme reaksi B-35 yang akurat diperoleh dari ekstraksi reaksi MTBE atau reaksi ethanol dari mekanisme reaksi B-35 MTBE atau mekanisme reaksi B-35 ethanol yang sudah valid.
2. Analisis sensitivitas pada mekanisme reaksi B-35 menunjukkan bahwa reaksi yang paling sensitif dalam reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 yaitu :
 - a. Pada temperatur rendah (700 K), reaksi yang memiliki koefisien sensitivitas paling positif adalah reaksi $I-C_8H_{18}+HO_2 \rightleftharpoons BI-C_8H_{17}+H_2O_2$ dan $I-C_8H_{18}+OH \rightleftharpoons BI-C_8H_{17}+H_2O$.
 - b. Pada temperatur *intermediate* (850 K), reaksi yang paling memiliki koefisien sensitivitas paling positif adalah reaksi $PHCH_2+HO_2 \rightleftharpoons PHCH_2O+OH$, dan reaksi yang memberikan sensitivitas paling negatif adalah $TOLUENE+OH \rightleftharpoons PHCH_2+H_2O$.
 - c. Pada temperatur tinggi (1000 K), reaksi yang paling memiliki koefisien sensitivitas paling positif adalah reaksi $CH_3O_2+CH_3 \rightleftharpoons 2CH_3O$ dan reaksi $PHCH_2+HO_2 \rightleftharpoons PHCH_2O+OH$, serta reaksi yang memiliki koefisien sensitivitas paling negatif adalah reaksi $TOLUENE+OH \rightleftharpoons PHCH_2+H_2O$.
3. Hasil simulasi waktu tunda ignisi pada variasi rasio ekivalensi menunjukkan bahwa campuran bahan bakar *lean fuel* (Rasio Ekivalensi 0,8) akan memiliki waktu tunda ignisi yang paling cepat apabila dibandingkan dengan campuran bahan bakar stokiometri (Rasio Ekivalensi 1,0) dan *rich fuel* (Rasio Ekivalensi 1,5).

4. Hasil simulasi waktu tunda ignisi pada bahan bakar B-35 menunjukkan bahwa semakin tinggi tekanan dan temperatur awal proses pembakaran, maka waktu tunda ignisi proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 akan semakin cepat pula. Waktu tunda ignisi paling cepat terjadi pada tekanan 40 bar dan temperatur 1000 K.
5. Profil konsentrasi spesi reaktan menunjukkan bahwa semakin tinggi tekanan dan temperatur awal maka spesi-spesi reaktan akan lebih cepat terbakar habis. Spesi-spesi reaktan paling cepat terbakar pada tekanan 40 bar dan temperatur 1000 K.
6. Pada keadaan tekanan dan temperatur awal yang semakin tinggi, berdasarkan profil temperatur dapat terlihat bahwa peningkatan temperatur akan semakin tinggi dan semakin cepat sehingga dihasilkan energi pembakaran yang semakin tinggi pula. Energi paling tinggi dihasilkan pada kondisi tekanan 40 bar dan temperatur 1000 K.
7. Pada kondisi campuran bahan bakar *rich fuel* (Rasio Ekivalensi 1,5) dihasilkan karbon monoksida (CO) yang lebih rendah dan karbon dioksida yang lebih tinggi (CO₂) dibandingkan dengan campuran bahan bakar *lean fuel* (Rasio Ekivalensi 0,8), tetapi disaat bersamaan *rich fuel* (Rasio Ekivalensi 1,5) juga menghasilkan polutan toluena yang merupakan sisa spesi reaktan toluena yang tidak terbakar.
8. Campuran bahan bakar *lean fuel* (Rasio Ekivalensi 0,8) menghasilkan energi pembakaran yang paling tinggi karena bahan bakar *lean fuel* menghasilkan peningkatan temperatur yang lebih cepat dan lebih tinggi bila dibandingkan dengan bahan bakar *stokiometri* (Rasio Ekivalensi 1,0) dan *rich fuel* (Rasio Ekivalensi 1,5).
9. Toluena merupakan spesi reaktan yang menentukan waktu tunda ignisi proses pembakaran bahan bakar B-35 karena toluena merupakan spesi reaktan yang paling akhir dapat terbakar.
10. Penurunan komposisi toluena sebesar 10% menyebabkan waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 akan menjadi lebih cepat dibandingkan dengan waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 dengan komposisi toluena awal. Hal ini berlaku seiring dengan peningkatan tekanan dan temperatur awal.

11. Penurunan komposisi toluena sebesar 10% menghasilkan polutan yang lebih ramah lingkungan yang ditandai dengan konsentrasi karbon monoksida (CO) yang lebih kecil bila dibandingkan dengan konsentrasi karbon monoksida (CO) pada bahan bakar B-35 dengan komposisi toluena awal.
12. Penurunan komposisi toluena sebesar 10% mempengaruhi pada energi yang dihasilkan dari pembakaran bahan bakar B-35 karena peningkatan temperatur yang dihasilkan bahan bakar komposisi toluena diturunkan 10% menjadi lebih rendah daripada peningkatan temperatur bahan bakar komposisi toluena awal.
13. Penurunan komposisi isooktana sebesar 10% menyebabkan waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 akan menjadi lebih lambat dibandingkan dengan waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 dengan komposisi isooktana awal. Perilaku ini tetap berlaku seiring dengan peningkatan tekanan dan temperatur awal operasi.
14. Penurunan komposisi isooktana sebesar 10% mempengaruhi besarnya energi yang dihasilkan pada proses pembakaran bahan bakar B-35, yaitu energi yang dihasilkan lebih besar dari energi yang dihasilkan pada bahan bakar komposisi isooktana awal.

DAFTAR REFERENSI

- [1] Charles E. Ophardt (2003). *What is Gasoline?*. 25 Mei 2008. <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/514gasoline.html>
- [2] M. Lutfi Firdaus. (n.d.). *Bensin, Cairan Penggerak Ekonomi*. 25 Mei 2008. <http://www.chem-is-try.org/?sect=fokus&ext=17>
- [3] *Oktan*. (n.d.). 25 Mei 2008. <http://id.wikipedia.org/wiki/Oktan>
- [4] J. Purwosutrisno Sudarmadi. (n.d.). *Angka Oktan dan Pencemaran Udara*. 25 Mei 2008. <http://www.kpbb.org/download/Angka%20Oktan%20dan%20Pencemaran%20Udara.pdf>.
- [5] Dahono Fitrianto dan Lusiana Indriasari (2008). *Mitos di Balik Oktan*. 25 Mei 2008. http://www.surya.co.id/web/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=33130.
- [6] *Mesin Pembakaran Dalam*. (n.d.). 25 Mei 2008. http://id.wikipedia.org/wiki/Mesin_pembakaran_dalam.
- [7] Okasatria Novyanto (2007). *Mengenal Motor Bakar*. 25 Mei 2008. <http://okasatria.blogspot.com/2007/11/otomotive-info-mengenal-motor-bakar.html>
- [8] Okasatria Novyanto (2007). *Cara Kerja Motor Bensin Empat Langkah*. 25 Mei 2008. <http://okasatria.blogspot.com/2007/11/otomotive-info-mengenal-motor-bakar.html>
- [9] *Siklus Mesin 4 Tak*. (n.d.). 25 Mei 2008. <http://forum.mesinunila.org/viewtopic.php?t=17&start=0&postdays=0&postorder=asc&highlight=&sid=6451fa2af08758ad3bb55cb67ff5631d>

- [10] J. Warnatz, U. Maas & Dibble, R.W. (2001). *Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation, 3rd ed.* Springer. Heidelberg: University of Heidelberg.
- [11] H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz & C.K. Westbrook. (1997). *A Comprehensive Modeling Study of Iso-Octane Oxidation*. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory.
- [12] C. Chevalier, W.J. Pitz, J. Warnatz, C.K. Westbrook & H. Melenk. (1992) *Hydrocarbon Ignition: Automatic Generation Of Reaction Mechanisms And Applications To Modelling Of Engine Knock, Twenty-Fourth Symposium (International) On Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Institute.
- [13] M. Nehse, J. Warnatz & C. Chevalier. (1996). *Kinetic Modelling Of The Oxidation of Large Aliphatic Hydrocarbons, Twenty-Sixth Symposium (International) On Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Institute.
- [14] H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz & C.K. Westbrook. (1997). *A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation*. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory.
- [15] Mittal, Gaurav & Sung, Chih-Jen. (2006). *Autoignition of Benzene and Toluene at Elevated Pressure in a Rapid Compression Machine*. Cleveland OH: Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Case Western Reserve University.
- [16] Lindstedt, R.P. & L.Q. Maurice. (1996). *Detailed Kinetic Modeling of Toluene Combustion*. London SW: Department of Mechanical Engineering, Imperial College of Science.
- [17] Burcat, A., Farmer, R.C., Espinoza, R.L., & Matula, R.A. (1979). *Combust. Flame*.
- [18] Tsang, Wing. (2003). *Workshop on Combustion Simulation Databases for Real Transportation Fuels*. National Institute of Standard and Technology.

- [19] Vasudevan, D.F. Davidson & Hanson, R.K. (2005). *Shock Tube Measurements of Toluene Ignition Times and OH Concentration Time Histories*. Proceedings of the Combustion Institute.
- [20] Emdee, J.J., Brezinsky, K., & Glassman, I. (1992). *J. Phys. Chem*, 96, 2151-2161.
- [21] K.A, Bhaskaran & Roth, P. (2002). The Shock Tube as Wave Reactor for Kinetic Studies and Material Systems. *Program Energy Combustion Science*, 28, 151.
- [22] Muharam, Yuswan. (2005). Detailed Kinetic Modelling of the Oxidation and Combustion of Large Hydrocarbons Using an Automatic Generation of Mechanisms. *Disertasi*. Heidelberg: University of Heidelberg.
- [23] C.I., Heghes. (2006). *C1-C4 Hydrocarbon Oxidation Mechanism*. *Disertasi*. Heidelberg : University of Heidelberg.
- [24] Dongreen, J. W. (2001). *Chemical Engineering Handbook* (7th ed.). New York: Mc Graw Hill.
- [25] Pilling, MJ .(Ed). (1997). *Low Temperature Combustion and Ignition*. Amsterdam: Elsevier.
- [26] T.S, Norton & Dryer, F.L. (1992). An Experimental and Modeling Study Of Toluene Oxidation Kinetics in an Atmospheric Pressure Flow Reactor. *International Journal Chemical Kinetic*, 24, 319–344.
- [27] Mittal, Gaurav & Sung, Chih-Jen. (2006). *Autoignition of Benzene and Toluene at Elevated Pressure in a Rapid Compression Machine*. Cleveland OH: Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Case Western Reserve University.
- [28] Malte P.C, *et al.* (1980). *Behavior of OH and NO_x in a Mixing Influenced Jet Stirred Reactor* (Vol. 5). AIAA 18th Aerospace Sciences Meeting.

- [29] R.J. Kee, dkk. (2003). *Chemkin Collection, Release 3.7.1*. San Diego: Reaction Design, Inc.
- [30] Alfredo, M. Niko. (2008). *Pemodelan Kinetika Oksidasi dan Pembakaran Campuran Isooktana dan N-heptana dengan Menggunakan Kode Generasi Mekanisme secara Otomatis*. *Skripsi*. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.
- [31] Yuhana, Yuli Aulia. (2007). *Pemodelan Kinetika Oksidasi dan Pembakaran Isooktana dengan Menggunakan Kode Generasi Mekanisme secara Otomatis*. *Skripsi*. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.
- [32] Purnomo, Tri Wahyudi. (2008). *Pemodelan Pembakaran dan Oksidasi Bahan Bakar B-35 yang Mengandung MTBE*. *Skripsi*. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.
- [33] Theo, Antonius Albert. (2009). *Pemodelan Kinetika Oksidasi dan Pembakaran Bahan Bakar B-35 yang Mengandung Ethanol*. *Skripsi*. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.

LAMPIRAN

Lampiran 1: Inputan Aurora pada setiap Rasio Ekivalensi

a) Inputan Aurora pada Rasio Ekivalensi *Lean Fuel*

```
TRAN
ENRG
QLOS 0.0
PRES 12
TEMP 1000
REAC I-C5H12 0.0070
REAC C5H12 0.0075
REAC .23DM1BE 0.0062
REAC CYC5H8 0.0077
REAC TOLUENE 0.0312
REAC I-C8H18 0.0440
REAC O2 0.2383
REAC AR 0.6581
TIME 10
DELT 1.E-2
DTSV 1.E-2
END
```

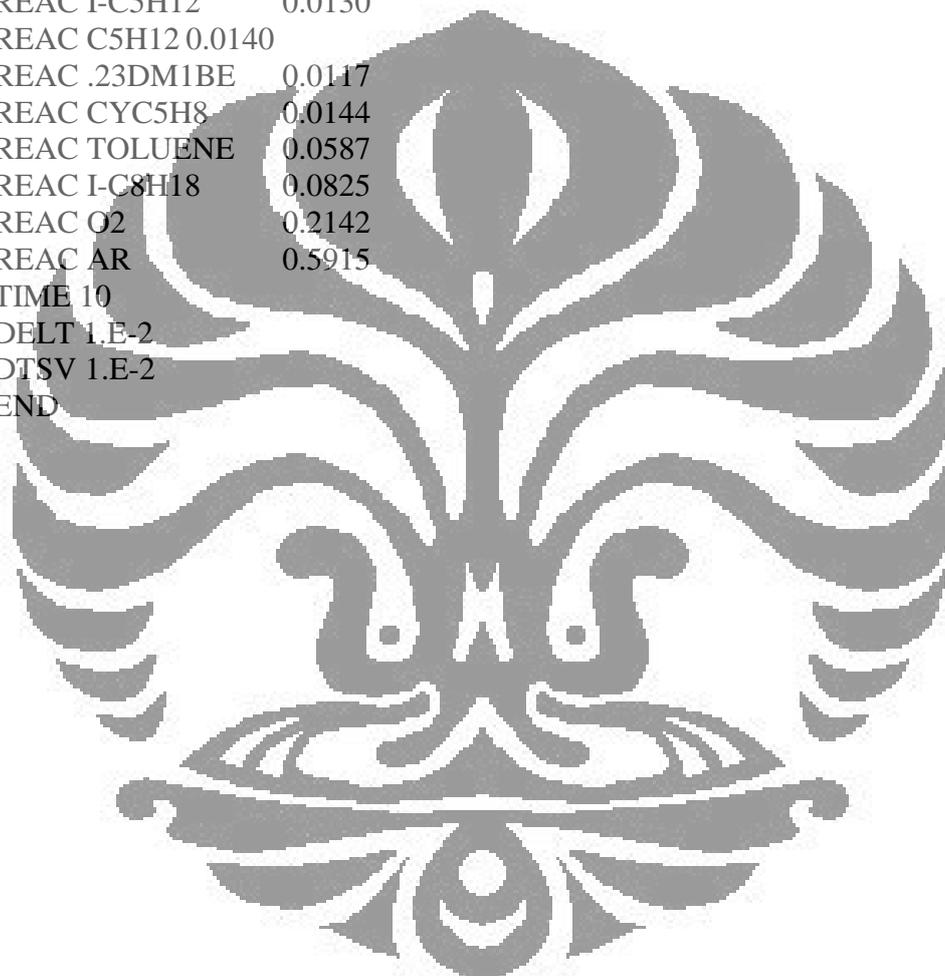
b) Inputan Aurora pada Rasio Ekivalensi *Stokiometri*

```
TRAN
ENRG
QLOS 0.0
SEN OH
PRES 12
TEMP 850
REAC I-C5H12 0.0087
REAC C5H12 0.0093
REAC .23DM1BE 0.0078
REAC CYC5H8 0.0096
REAC TOLUENE 0.0391
REAC I-C8H18 0.0550
REAC O2 0.2314
REAC AR 0.6391
TIME 1
DELT 1.E-3
DTSV 1.E-3
END
```

Lampiran 1: Inputan Aurora pada setiap Rasio Ekivalensi (Lanjutan)

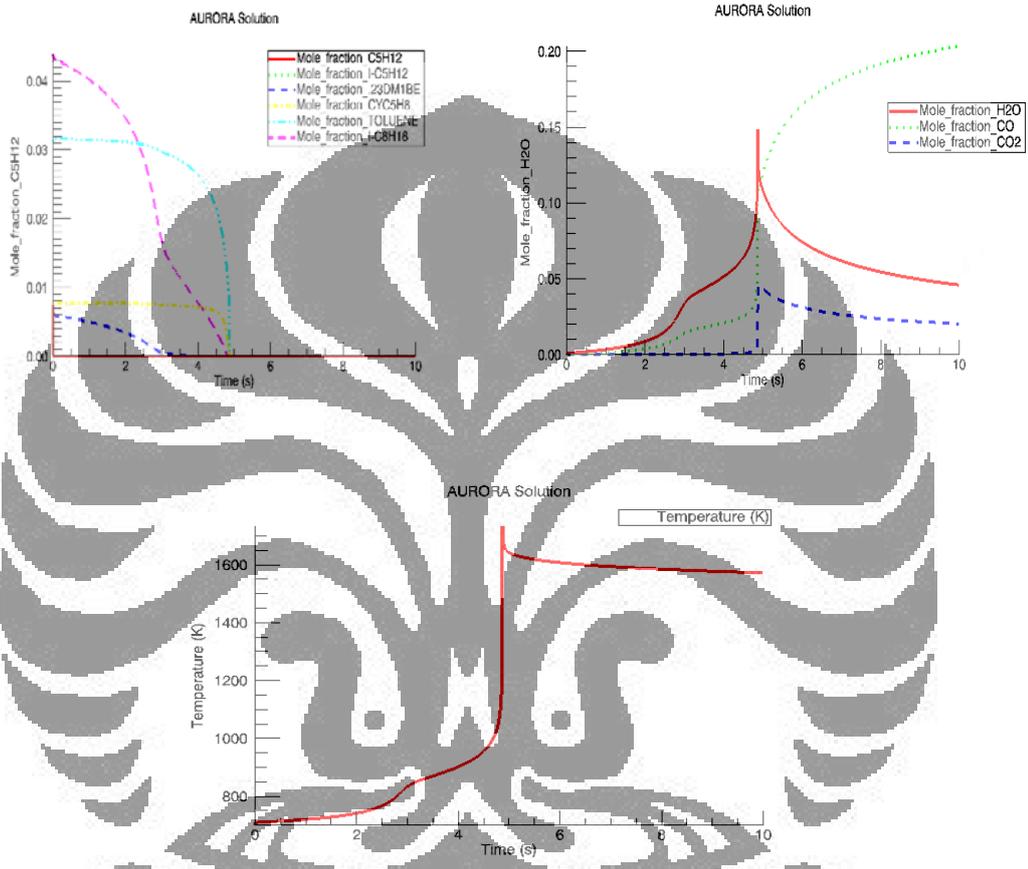
c) Inputan Aurora pada Rasio Ekivalensi *Rich Fuel*

```
TRAN
ENRG
QLOS 0.0
PRES 12
TEMP 1000
REAC I-C5H12      0.0130
REAC C5H12 0.0140
REAC .23DM1BE    0.0117
REAC CYC5H8      0.0144
REAC TOLUENE     0.0587
REAC I-C8H18     0.0825
REAC O2           0.2142
REAC AR          0.5915
TIME 10
DELT 1.E-2
DTSV 1.E-2
END
```

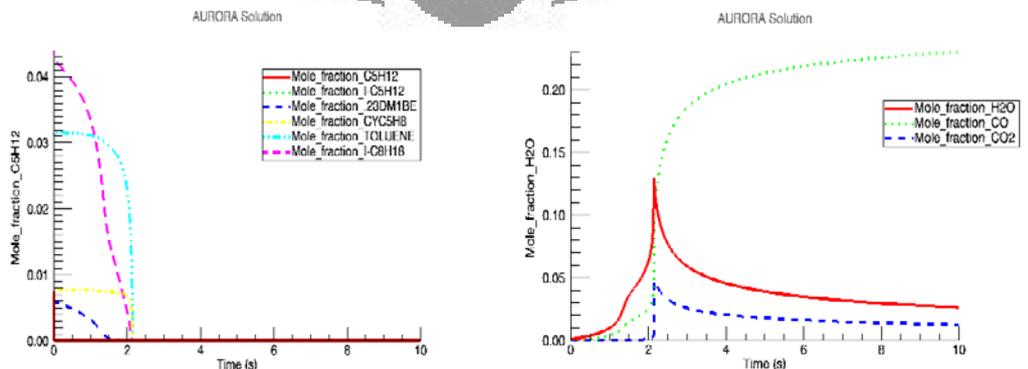


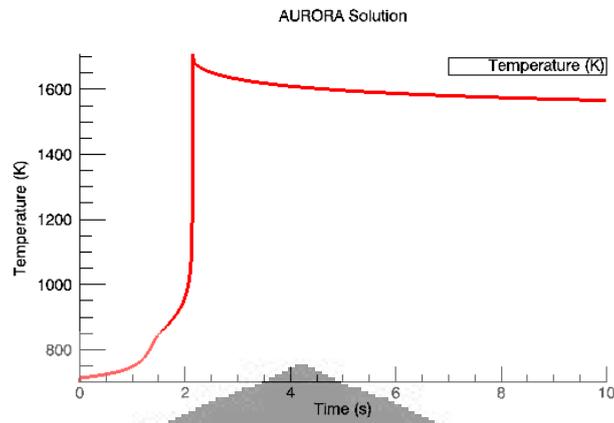
Lampiran 2: Profil Konsentrasi dan Profil Temperatur

a) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 0,8 dan Temperatur Awal 700 K

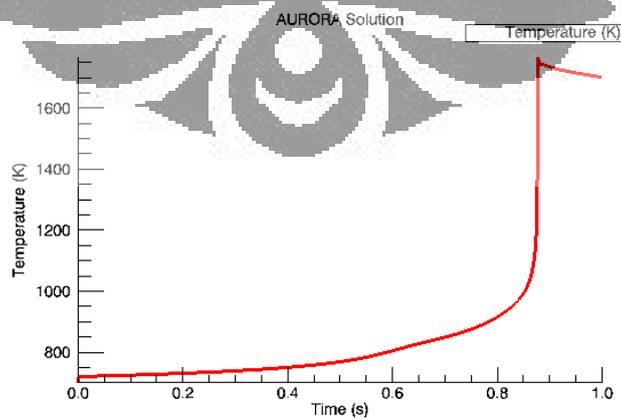
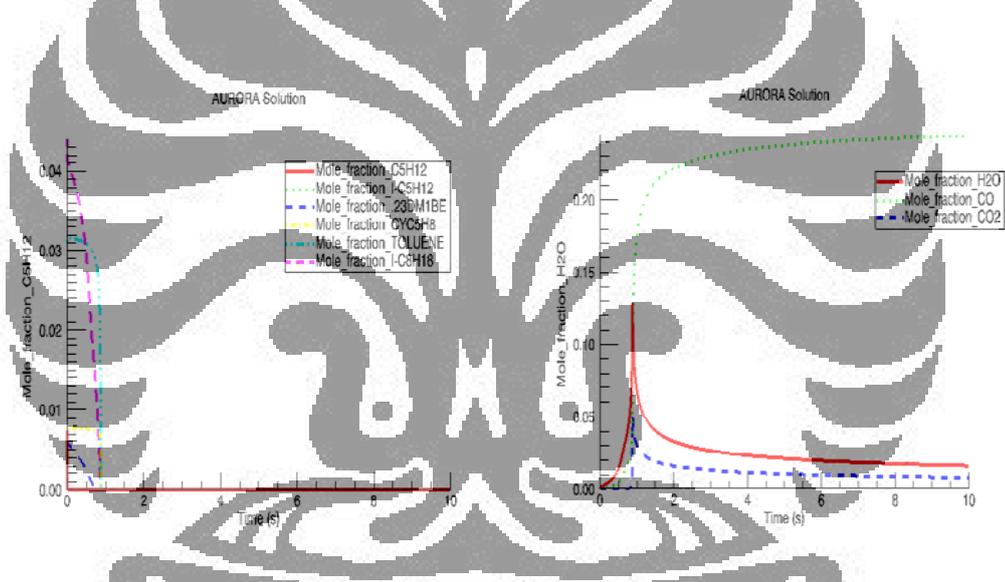


Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar ; temperatur awal 700 K ; $\Phi=0,8$



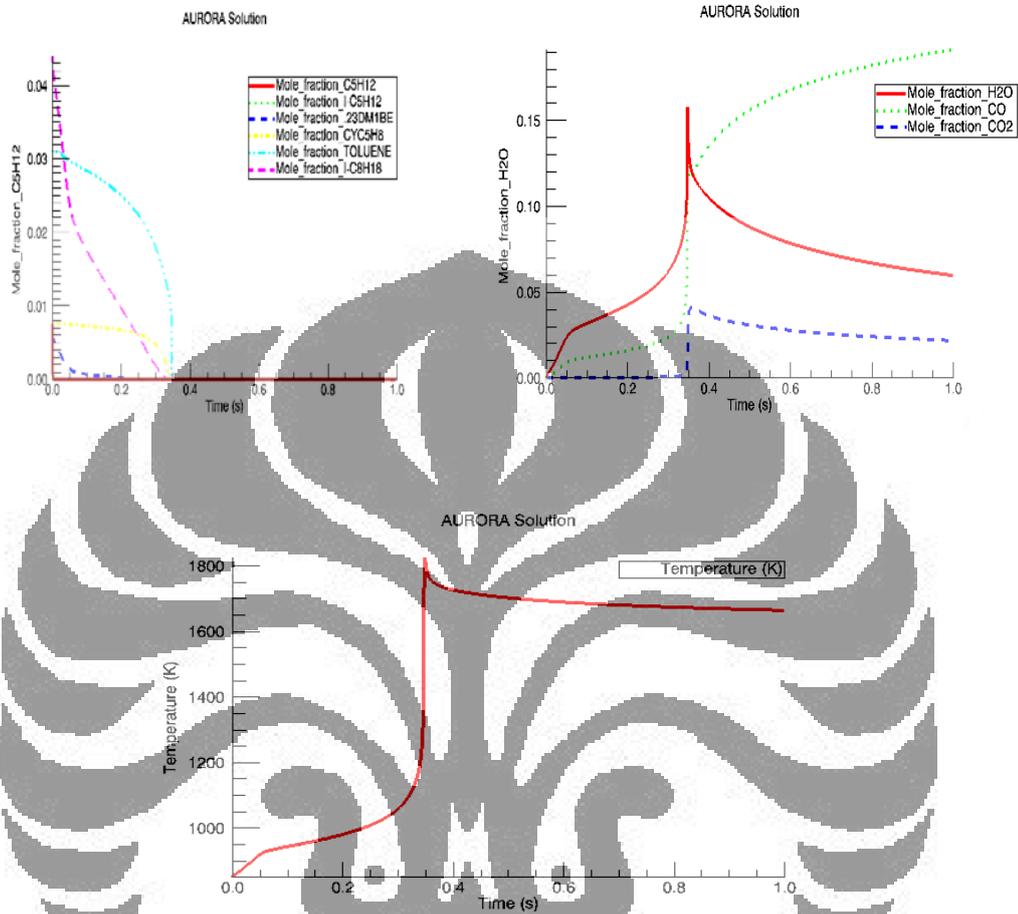


Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=0,8$

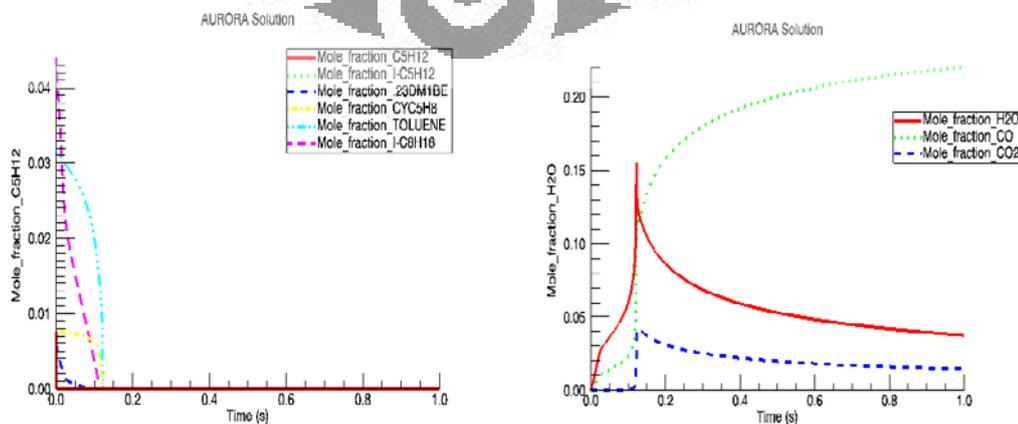


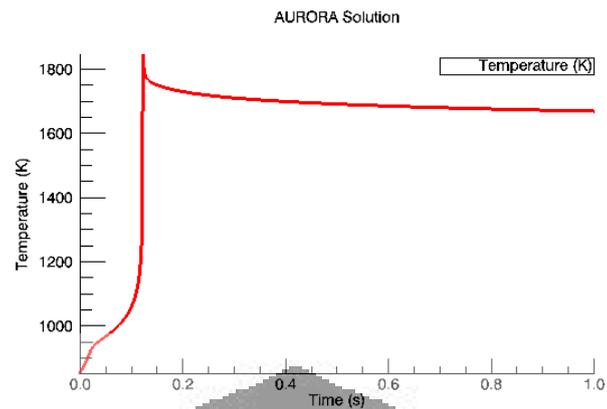
Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=0,8$

b) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 0,8 dan Temperatur Awal 850 K

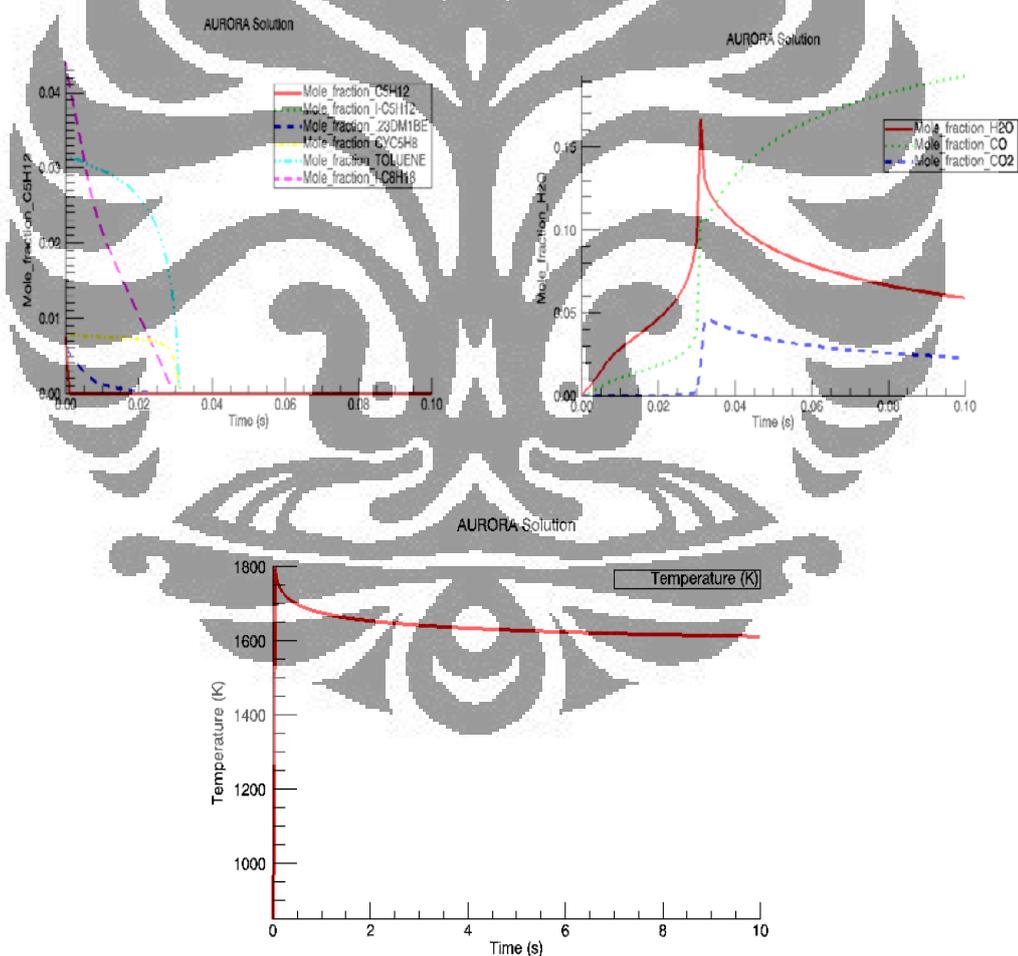


Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur 850 K ; $\Phi=0,8$



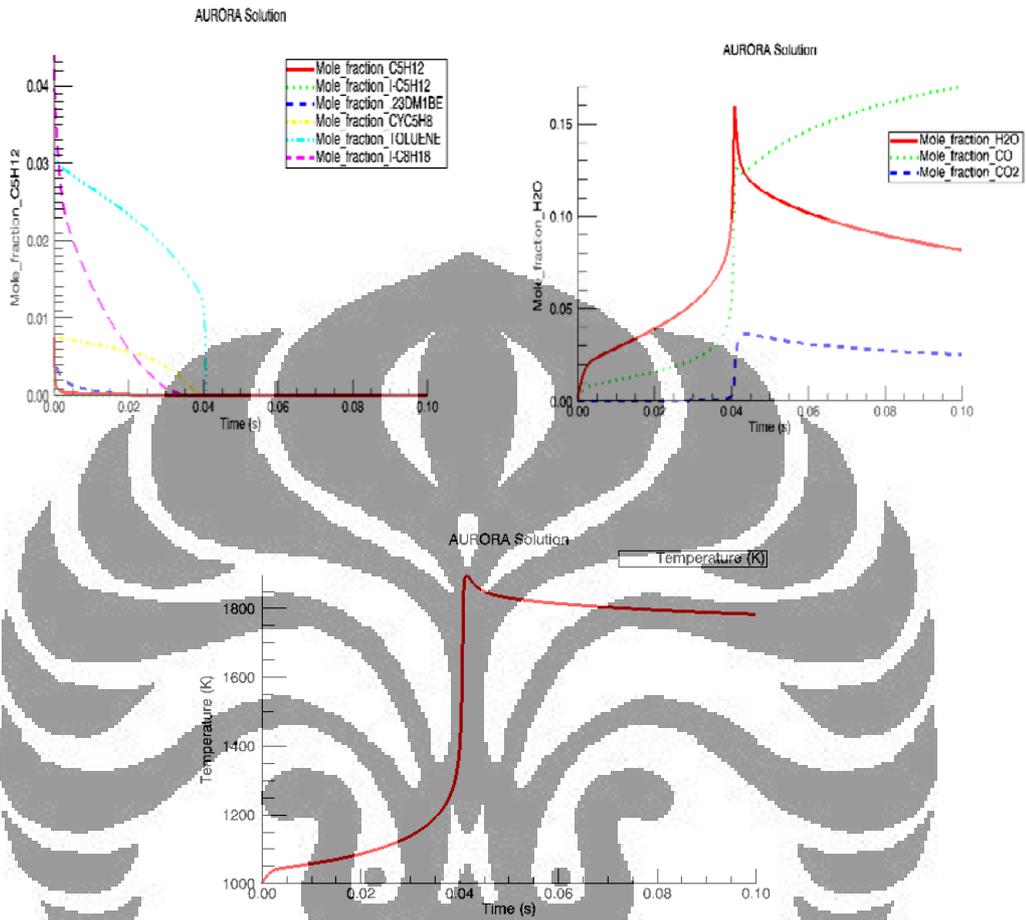


Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi = 0,8$

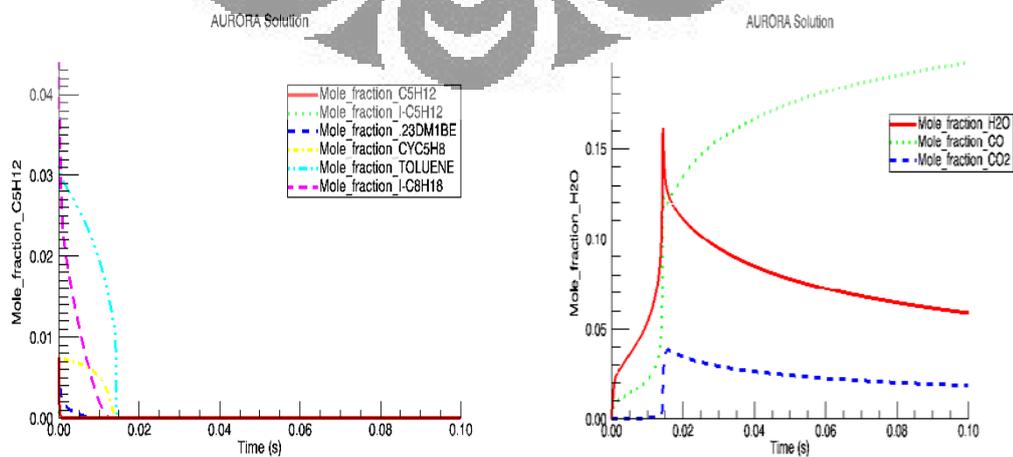


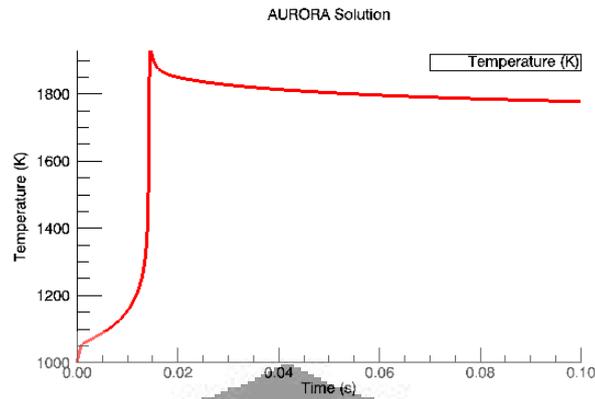
Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi = 0,8$

c) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 0,8 dan Temperatur Awal 1000 K

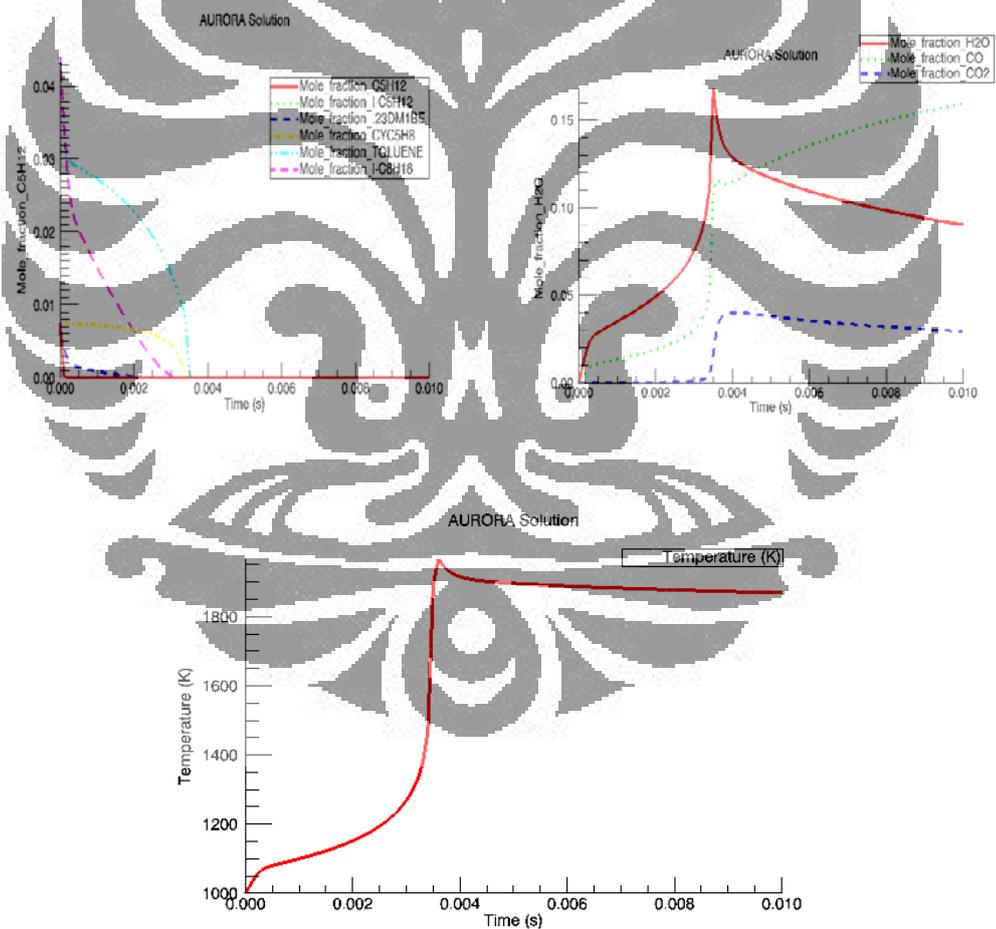


Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 1000 K; $\Phi=0,8$



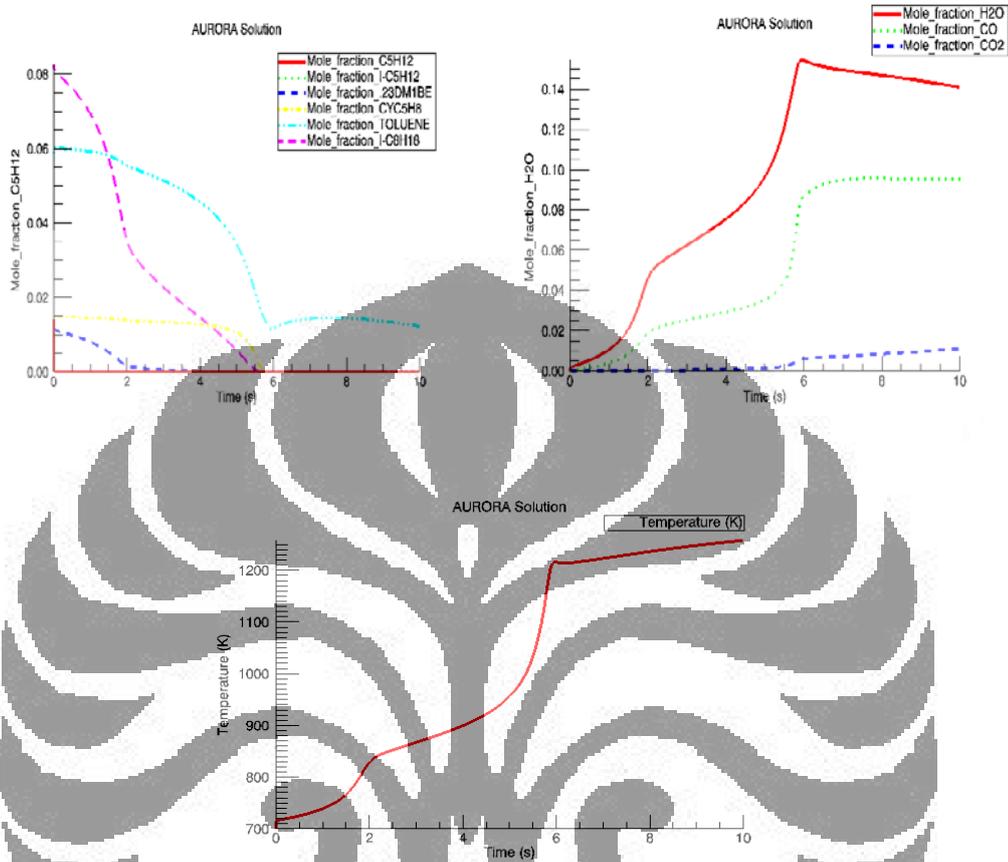


Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K; $\Phi=0,8$

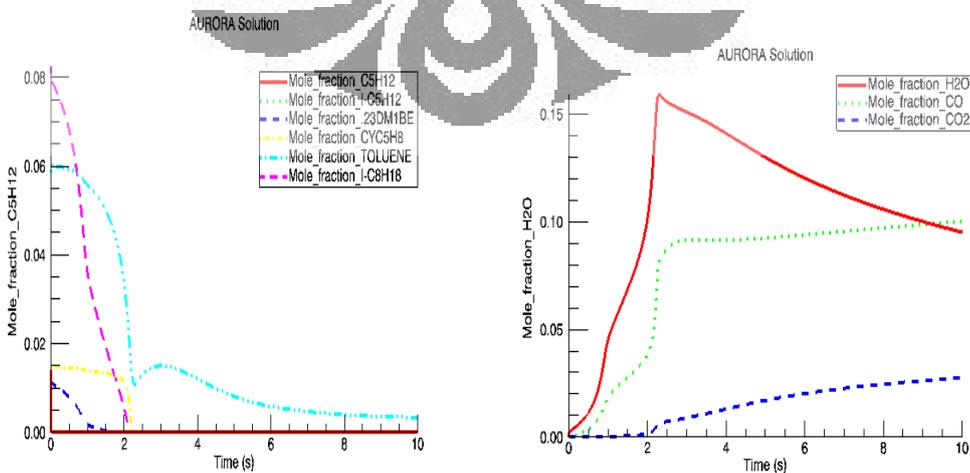


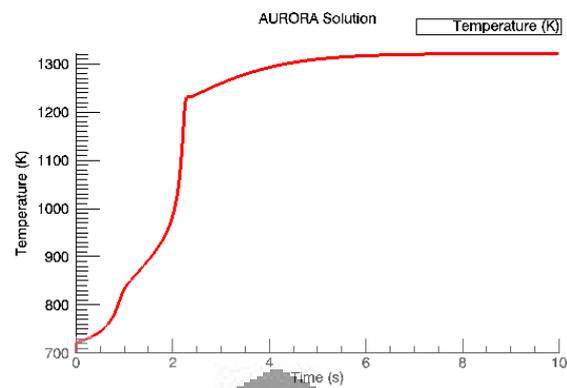
Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=0,8$

d) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 1,5 dan Temperatur Awal 700 K

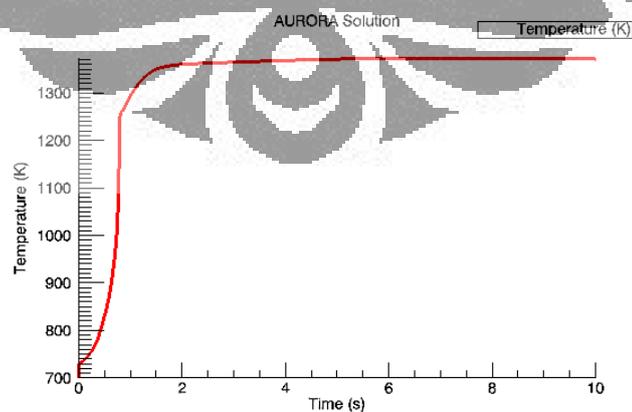
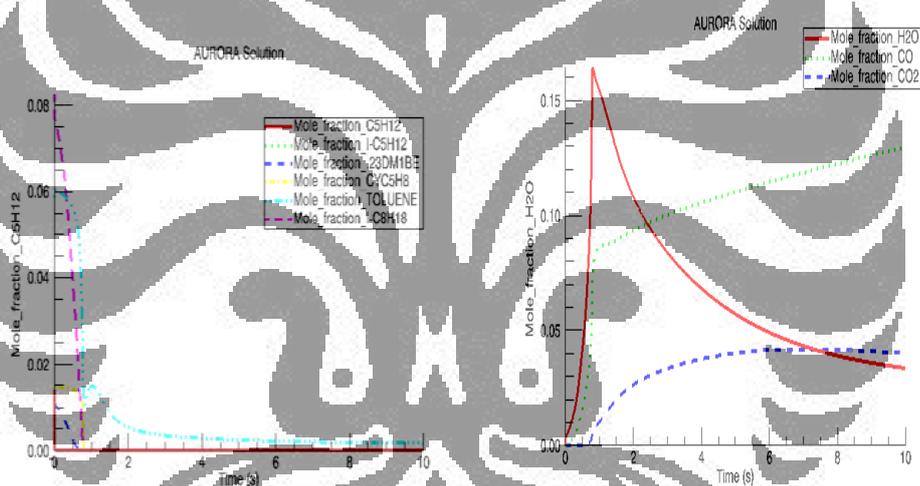


Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,5$



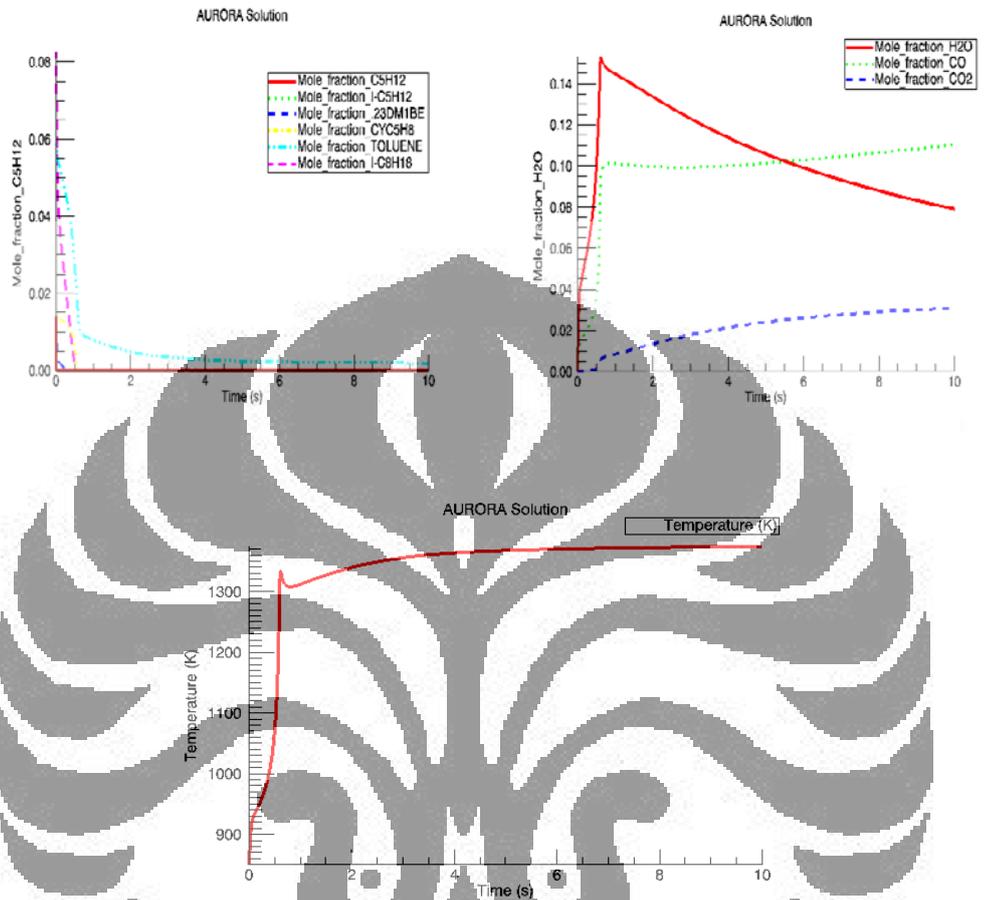


Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,5$

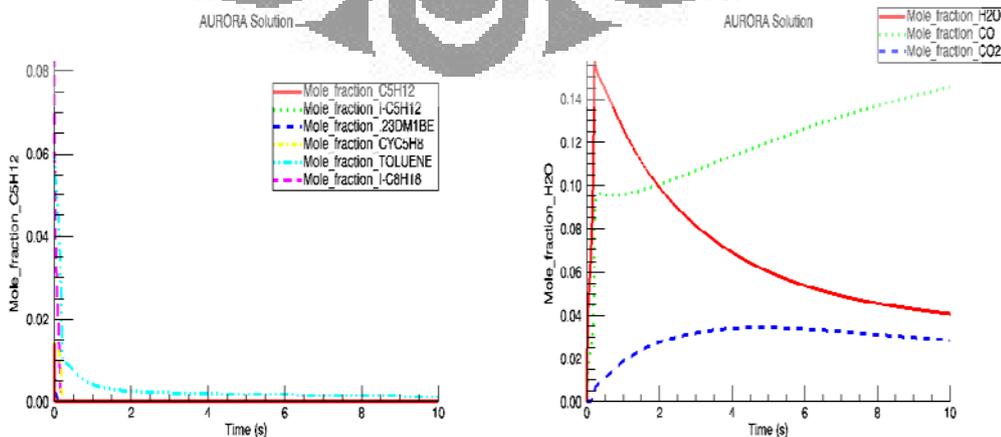


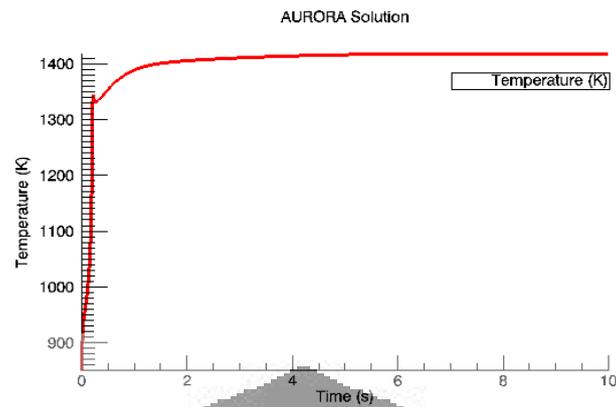
Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 700 K ; $\Phi=1,5$

e) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 1,5 dan Temperatur Awal 850 K

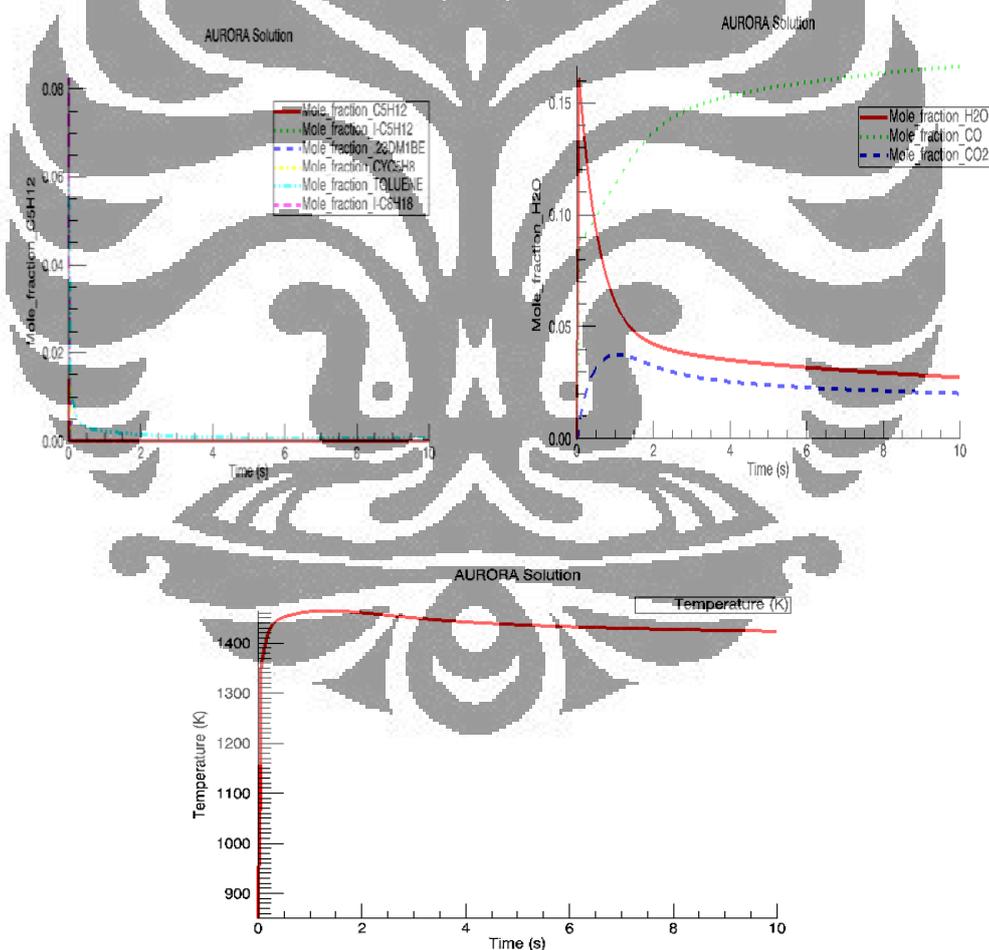


Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 850 K; $\Phi=1,5$



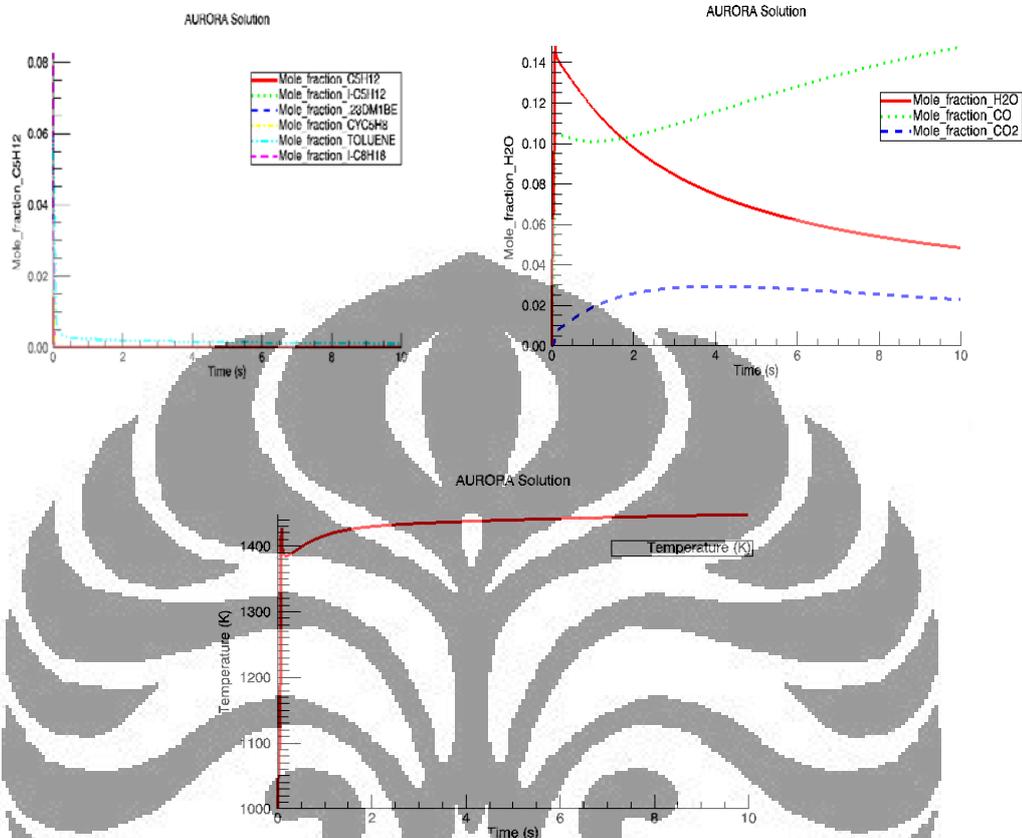


Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,5$

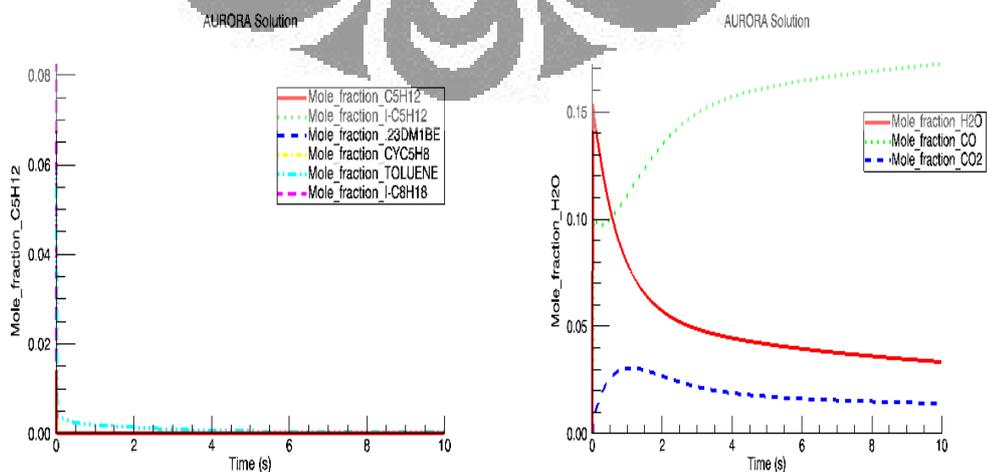


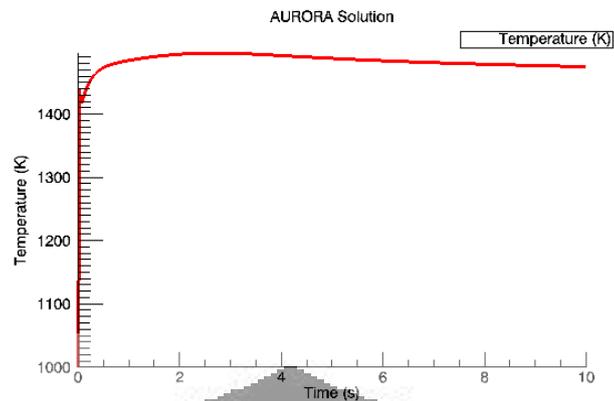
Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 850 K ; $\Phi=1,5$

f) Simulasi Profil Konsentrasi pada Rasio Ekuivalensi 1,5 dan Temperatur Awal 1000 K

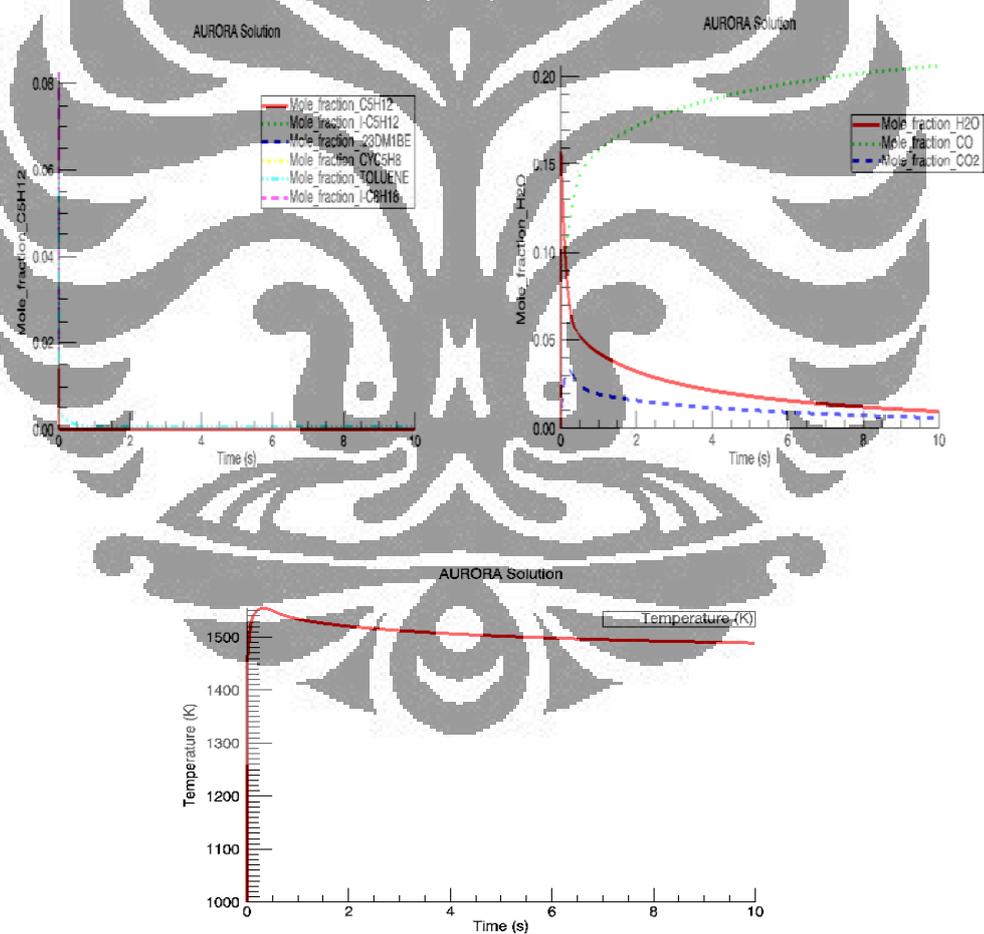


Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 5 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,5$





Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 12 bar; temperatur awal 1000 K; $\Phi=1,5$



Profil konsentrasi konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35, dan profil temperatur pada tekanan awal 40 bar; temperatur awal 1000 K ; $\Phi=1,5$

Lampiran 3: Database Beberapa Nama Spesies

Spesies	Nama Spesies	Struktur Spesies
I-C ₅ H ₁₂	Isopentana	$\begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
C ₅ H ₁₂	Pentana	$\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}$
.23DM1BE	2,3 Dimetilbutena	$\begin{array}{c} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$
CYC ₅ H ₈	Siklopentena	
I-C ₈ H ₁₈	Isooktana	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
AI-C ₈ H ₁₇	Radikal primer isooktil	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
BI-C ₈ H ₁₇	Radikal sekunder isooktil	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$
CI-C ₈ H ₁₇	Radikal tersier isooktil	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$
DI-C ₈ H ₁₇	Radikal isooktil	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$
I-C ₄ H ₈	Isoalkena	$\begin{array}{c} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
I-C ₄ H ₉	Radikal isobutil	$\begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
T-C ₄ H ₉	Radikal tersier butil	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
A-C ₅ H ₁₁	Radikal primer pentil	$\begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \end{array}$

$C-C_5H_{11}$	Radikal tersier pentil	$\begin{array}{c} \ominus C \\ \quad \\ C-C-C-C \end{array}$
$NEOC_5H_{11}$	Radikal pentil	$\begin{array}{c} C \\ \\ \ominus-C-C-C \\ \\ C \end{array}$
$A-C_3H_5$	Radikal primer propenil	$\begin{array}{c} C=C \\ \\ \ominus \end{array}$
.24DMITE	2,4 Dimetil pentena	$\begin{array}{c} C \quad C \\ \quad \\ C=C-C-C-C \end{array}$
CH_3O_2	Radikal metal peroksi	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-O-O-\ominus \\ \\ H \end{array}$
CH_2O	Formaldehida	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C=O \\ \\ H \end{array}$
C_3H_6	Propena	$C=C-C$
CH_3O	Radikal metoksi	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-O-\ominus \\ \\ H \end{array}$
CH_3OH	Metil alkohol	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-O-H \\ \\ H \end{array}$
C_6H_5	Radikal phenil	
C_6H_5O	Radikal phenoksi	
C_6H_6	Benzena	
$I-C_4H_7$	Radikal isobutenil	
HCO	Radikal formil	

Lampiran 4 : Rangkuman Hasil Simulasi Oksidasi dan Pembakaran B-35

Rasio Ekivalensi	Tekanan Awal (bar)	Temperatur Awal (K)	Waktu tunda ignisi (detik)	Temperatur nyala adiabatik (K)	Komposisi Polutan CO (fraksi mol)
0,8 (<i>lean fuel</i>)	5	700	4350	1600	0,20
		850	343	1750	0,20
		1000	40	1900	0,22
	12	700	1900	1700	0,22
		850	119	1850	0,22
		1000	13,9	1900	0,22
	40	700	680	1750	0,24
		850	30	1800	0,24
		1000	3,33	1950	0,24
1,0 (<i>stokiometri</i>)	5	700	4490	1500	0,145
		850	374	1600	0,19
		1000	45,2	1700	0,20
	12	700	1920	1550	0,18
		850	128	1650	0,22
		1000	15,5	1700	0,24
	40	700	691	1600	0,2
		850	31,2	1650	0,21
		1000	3,63	1750	0,24
1,5 (<i>rich fuel</i>)	5	700	5690	1250	0,09
		850	585	1350	0,11
		1000	72,1	1450	0,14
	12	700	2170	1300	0,10
		850	200	1400	0,14
		1000	24,4	1500	0,17
	40	700	771	1350	0,125
		850	47,6	1450	0,16
		1000	5,7	1550	0,20