



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PEMODELAN KINETIKA DAN OKSIDASI PEMBAKARAN  
BAHAN BAKAR BENSIN KOMERSIAL :  
PENGARUH ETANOL PADA KINERJA BAHAN BAKAR**

**SKRIPSI**

**ANTONIUS ALBERT (THEO)  
0405060148**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
JULI 2009**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PEMODELAN KINETIKA DAN OKSIDASI PEMBAKARAN  
BAHAN BAKAR BENSIN KOMERSIAL;  
PENGARUH ETANOL PADA KINERJA BAHAN BAKAR**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik**

**ANTONIUS ALBERT (THEO)  
0405060148**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
JULI 2009**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Antonius Albert (Theo)

NPM : 0405060148

Tanda tangan :



Tanggal : 26 Juni 2009

## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Antonius Albert (Theo)

NPM : 0405060148

Program Studi : Teknik Kimia

Judul Skripsi : **Pemodelan Kinetika Dan Oksidasi Pembakaran Bahan Bakar Bensin Komersial; Pengaruh Etanol Pada Kinerja Bahan Bakar**

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, M.Sc



Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 2 Juli 2009

## KATA PENGANTAR

Puji dan syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi dengan judul “**Pemodelan Kinetika dan Oksidasi Pembakaran Bahan Bakar Komersial; Pengaruh Etanol Pada Kinerja Bahan Bakar**” ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik Program Studi Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Saya menyadari bahwa sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak. Dalam kesempatan ini saya ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI dan pembimbing akademik.
2. Dr. rer. nat. Ir. Yuswan Muharam, MT selaku pembimbing skripsi yang telah memberikan bimbingan dan arahan selama proses penyusunan.
3. Ir. Yuliusman, M.Eng selaku kordinator mata kuliah skripsi Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
4. Orang tua dan keluarga yang mendukung secara materil dan moril dalam proses penulisan skripsi
5. Yendha dan Tri sebagai rekan kerja yang sudah membantu dalam pencarian sumber-sumber informasi.
6. Rekan-rekan mahasiswa Departemen Teknik Kimia angkatan 2005 atas bantuan dan hiburan dalam mengusir kejenuhan selama menulis skripsi.
7. Semua staf dan karyawan di Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia atas segala bantuannya.
8. Serta berbagai pihak yang tidak dapat disebutkan satu per satu untuk segala bantuan dan dukungannya

Dan akhirnya penulis berharap agar skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi pembaca untuk memajukan ilmu pengetahuan Indonesia.

Depok, 26 Juni 2009

Penulis

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

---

---

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

Nama : Antonius Albert (Theo)  
NPM : 0405060148  
Program Studi : Teknik Kimia  
Departemen : Teknik Kimia  
Fakultas : Teknik  
Jenis Karya : Skripsi

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

**“Pemodelan Kinetika dan Oksidasi Pembakaran Bahan Bakar Komersial;  
Pengaruh Etanol Pada Kinerja Bahan Bakar”**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia / formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan mempublikasikan 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 : 26 Juni 2009

Yang menyatakan



(Antonius Albert)

## ABSTRAK

Nama : Antonius Albert (Theo)  
Program Studi : Teknik Kimia  
Judul : Pemodelan Kinetika dan Oksidasi Pembakaran Bahan Bakar Komersial; Pengaruh Etanol Pada Kinerja Bahan Bakar

Penelitian pemodelan kinetika dan oksidasi pembakaran bahan bakar bensin komersial bertujuan untuk membuat suatu mekanisme pembakaran yang valid dan representatif sehingga dapat digunakan untuk memprediksi *ignition delay time*, polutan yang dihasilkan, serta pengaruh temperatur, tekanan dan rasio ekuivalensi pada reaksi oksidasi dan pembakaran suatu bahan bakar. Penambahan etanol berguna untuk menambah kandungan oksigen di dalam bahan bakar yang diharapkan mampu memperbaiki kualitas bahan bakar. Penyusunan mekanisme reaksi dilakukan dengan penelusuran literatur. Model yang telah disusun akan divalidasi dengan menggunakan data eksperimen yang dikeluarkan oleh Petrobras pada tahun 2005 yang diperoleh dengan *Rapid Compression Machine*, pada rentang temperatur 850-940 K dan tekanan 11 - 16 bar. Mekanisme yang telah divalidasi, digunakan untuk simulasi dengan variasi tekanan awal, rasio ekuivalensi, dan komposisi etanol. Perangkat lunak yang digunakan adalah Chemkin 3.7.1.

Mekanisme reaksi yang disusun berhasil memprediksi eksperimen. Pada variasi tekanan awal, saat suhu awal 865 K dan tekanan awal 13 bar ignisi terjadi pada saat 94,7 milidetik dan energi yang dihasilkan sebesar 54,01 kalori/cm<sup>3</sup>. Pada suhu yang sama, ketika tekanan diubah menjadi 5 bar dan 40 bar, idt menjadi 351 milidetik dan 22,3 mili detik serta energi panas sebesar 9,33 kalori/cm<sup>3</sup> dan 501,7 kalori/cm<sup>3</sup>. Untuk variasi rasio ekuivalensi, pada kondisi stoikiometri, suhu awal 865 K dan tekanan 13 bar, idt terjadi saat 94,7 milidetik dan energi yang dihasilkan sebesar 54,01 kalori/cm<sup>3</sup>. Ketika rasio ekuivalensi diubah menjadi 0,5 dan 1,2, maka idt menjadi 29,1 milidetik dan 152 milidetik serta panas masing-masing sebesar 328,1 kalori/cm<sup>3</sup> dan 18,3 kalori/cm<sup>3</sup>. Untuk variasi etanol, kondisi awal saat kandungan etanol 10% di dalam bahan bakar, tekanan awal 13 bar, dan suhu awal 865 K, idt masing-masing sebesar 94,7 milidetik dan energi 53,01 kalori/cm<sup>3</sup>. Ketika kandungan etanol diubah menjadi 5% dan 20%, maka idt masing-masing menjadi 104 milidetik dan 80 milidetik serta panas sebesar 69,3 kalori/cm<sup>3</sup> dan 50,1 kalori/cm<sup>3</sup>.

Kata Kunci : *ignition delay time*, *rapid compression machine*, etanol

## ABSTRACT

Name : Antonius Albert (Theo)  
Major of Study : Chemical Engineering  
Title : Modeling of Kinetic and Oxidation of Commercial Fuel;  
The Effect of Ethanol on Fuel Performance

The main goals of research on the modeling of kinetic and oxidation of commercial fuel are to create a valid and representative reaction mechanism that can be used to predict the profile of ignition delay time, exhaust pollutants, and behaviors of oxidation reaction. Additional ethanol as oxygenate in fuel blend could increase oxygen content in combustion process. Model is arranged by literature study and has to be validated with an experiment data from Petrobras in 2005. Experiment data was obtained from rapid compression machine with initial temperature range 850-940 K, initial pressure range 11-16 bar. That valid mechanism will be used for pressure, equivalent ratio, and ethanol variation simulation. The software will be used is Chemkin 3.7.1.

The new reaction mechanism can predict the experiment data successfully. In initial pressure variation, at initial temperature and pressure 865 K and 13 Bar, fuel will ignite at 94.7 msec with 54.01 cal/cm<sup>3</sup> heat production. On the same initial temperature, when pressure is changed to 5 bar and 40 bar, ignition becomes 351 msec and 22.3 msec with heat production 9.33 cal/cm<sup>3</sup> and 501.7 cal/cm<sup>3</sup>. In equivalent ratio variation, at stoichiometric condition, fuel will ignite in 94.7 msec with 54.01 cal/cm<sup>3</sup> heat production. When equivalent ratio is change to 0.5 and 1.2, the ignition becomes 29.1 msec and 152 msec with each heat production 328.1 cal/cm<sup>3</sup> dan 18.3 cal/cm<sup>3</sup>. In ethanol variation, at ethanol composition 10%, initial pressure 13 bar and initial temperature 865 K, fuel will ignite at 94,7 msec and 54.01 cal/cm<sup>3</sup> heat production. When ethanol composition is changed to 5% and 20%, the ignition becomes 104 msec dan 80 msec with heat production 69,3 cal/cm<sup>3</sup> and 50,1 cal/cm<sup>3</sup>.

Key words : ignition delay time, rapid compression machine, ethanol

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS .....</b>	<b>ii</b>
<b>HALAMAN PENGESAHAN.....</b>	<b>iii</b>
<b>KATA PENGANTAR.....</b>	<b>iv</b>
<b>HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS .....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRAK .....</b>	<b>vi</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>viii</b>
<b>DAFTAR TABEL .....</b>	<b>xii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR.....</b>	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR NOTASI.....</b>	<b>xvi</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN .....</b>	<b>xviii</b>
<b>BAB 1. PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Rumusan Masalah .....	4
1.3. Tujuan Penelitian .....	4
1.4. Batasan Masalah .....	5
1.5. Sistematika Penulisan .....	6
<b>BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>8</b>
2.1. Mesin Pembakaran Dalam ( <i>Internal Combustion Engine</i> ).....	8
2.2. Bahan Bakar Bensin.....	11
2.2.1. Produksi bensin dan Analisis Kimia .....	11
2.2.2. Volatilitas .....	13
2.2.3. Kandungan Energi.....	13
2.3. Angka Oktan .....	14
2.4. Oksigenat .....	16
2.5. Kinetika Kimia .....	17
2.5.1. Hukum Laju Reaksi Global.....	18
2.5.2. Reaksi Elementer .....	19
2.5.2.1. Hukum Aksi Massa .....	19
2.5.2.2. Tipe Reaksi Elementer .....	20
2.5.2.2.1. Reaksi unimolekular .....	20
2.5.2.2.2. Reaksi bimolekular .....	21
2.5.2.2.3. Reaksi trimolekular .....	21
2.5.2.3. Reaksi ke Kanan dan ke Kiri.....	21
2.5.3. Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Temperatur.....	22

2.5.4. Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Tekanan.....	22
2.5.5. Termodinamika dan Kinetika.....	25
2.5.6. Mekanisme Reaksi.....	27
2.5.6.1. Reaksi Rantai.....	27
2.5.6.2. Analisis Mekanisme Reaksi.....	28
2.5.6.2.1. Analisis sensitivitas.....	28
2.5.6.2.2. Analisis aliran reaksi.....	29
2.6. Aturan Reaksi.....	30
2.6.1. Reaksi Pada Temperatur Tinggi.....	31
2.6.1.1. Dekomposisi Unimolekular Dari Alkana.....	31
2.6.1.2. Abstraksi Atom H Dari Alkana.....	32
2.6.1.3. Dekomposisi Radikal Alkil.....	33
2.6.1.4. Isomerisasi Radikal Alkil.....	33
2.6.1.5. Oksidasi Radikal Alkil Membentuk Alkena.....	33
2.6.1.6. Dekomposisi Alkena.....	34
2.6.1.7. Abstraksi Atom H Alilik.....	34
2.6.1.8. Abstraksi Atom H Vinilik.....	35
2.6.1.9. Abstraksi Atom H Alkilik.....	35
2.6.1.10. Penambahan Atom H ke Dalam Ikatan Ganda.....	36
2.6.1.11. Penambahan Radikal CH <sub>3</sub> ke Dalam Ikatan Ganda.....	36
2.6.1.12. Penambahan Atom O ke Dalam Ikatan Ganda.....	36
2.6.1.13. Penambahan Radikal OH ke Dalam Ikatan Ganda.....	36
2.6.1.14. Penambahan Radikal H <sub>2</sub> O ke Dalam Ikatan Ganda.....	37
2.6.1.15. Reaksi Retro-ena.....	37
2.6.1.16. Isomerisasi Radikal Alkenil.....	37
2.6.1.17. Dekomposisi Radikal Alilik.....	37
2.6.1.18. Dekomposisi Radikal Vinilik.....	38
2.6.1.19. Dekomposisi Radikal Alkenil.....	38
2.6.2. Reaksi Pada Temperatur Rendah.....	39
2.6.2.1. Penambahan Radikal Alkil Pada Molekul Oksigen.....	39
2.6.2.2. Isomerisasi Radikal Alkilperoksi.....	39
2.6.2.3. Penghilangan Atom H Dari Alkana Dengan Radikal Alkilperoksi.....	40
2.6.2.4. Reaksi Antara Radikal Alkilperoksi Dengan H <sub>2</sub> O.....	40
2.6.2.5. Reaksi Radikal Alkilperoksi Dengan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	40
2.6.2.6. Pemotongan Homolisis O–O Pada Hidroperoksida.....	41
2.6.2.7. Dekomposisi Radikal Alkoksi.....	41
2.6.2.8. Penambahan Radikal Alkil Hidriperoksi ke Dalam Molekul Oksigen.....	41
2.6.2.9. Pemotongan Radikal Alkil Peroksi Pada Posisi β Yang Dibentuk Melalui Isomerisasi (1,4).....	41
2.6.2.10. Pemotongan Homolisis C–C Pada Radikal Alkil Hidroperoksi Dibentuk Melalui Isomerisasi (1,5).....	42
2.6.2.11. Pemotongan Homolisis C–C Radikal Alkil Hidroperoksi Yang Dibentuk Melalui Isomerisasi (1,6) dan (1,7).....	42
2.6.2.12. Pemotongan Homolisis O–O Radikal Alkil Hidroperoksi Dengan Posisi Radikal Pada Atom Karbon Yang Mengikat Atom Oksigen.....	43

2.6.2.13. Oksidasi Radikal Alkil Hidroperoksi.....	43
2.6.2.14. Pembentukan Siklik Eter Dari Radikal Alkil Hidroperoksi.....	43
2.6.2.15. Isomerisasi Radikal Alkil Peroksi Hidroperoksi.....	43
2.6.2.16. Pemotongan Homolisis O–O Radikal Alkil Hidroperoksi.....	44
2.6.2.17. Pembentukan Siklik Hidroperoksi Eter Dari Radikal Hidroperoksi.....	44
2.6.2.18. Dekomposisi Ketohidroperoksi.....	44
2.6.2.19. Dekomposisi O=R=O.....	44
2.6.2.20. Abstraksi Atom H Dari Siklik Eter.....	45
2.6.2.21. Dekomposisi Siklik Hidroperoksi Eter.....	45
2.6.2.22. Abstraksi Atom H Dari Aldehida Atau Keton.....	45
2.6.2.23. Dekomposisi Radikal Ketil.....	46
2.7. Reaksi Pembakaran Toluena.....	47
2.7.1. Reaksi C <sub>6</sub> .....	47
2.7.2. Reaksi Radikal Penil.....	48
2.7.3. Reaksi Radikal Penoksi.....	49
2.7.4. Reaksi-reaksi Penol.....	50
2.7.5. Reaksi Toluene.....	50
2.7.6. Reaksi Radikal Benzyl.....	51
2.7.7. Reaksi-reaksi Benzaldehid.....	52
2.7.8. Pertumbuhan Massa Molekuler.....	52
2.8. Oksidasi Alkohol.....	53
2.9. Knock Pada Mesin.....	55
2.9.1. Oksidasi pada Temperatur Tinggi.....	55
2.9.2. Oksidasi pada Temperatur Rendah.....	57
2.9.3. Kerusakan oleh <i>Knock</i> .....	59
<b>BAB 3. METODOLOGI PENELITIAN.....</b>	<b>60</b>
3.1. Rancangan Penelitian.....	60
3.2. Rincian Kegiatan Penelitian.....	62
3.2.1. Studi Literatur Mengenai Permodelan Kinetika dan Oksidasi.....	62
3.2.2. Pengumpulan data-data dan Menginvestigasi Reaksi-reaksi Elementer yang terlibat dalam oksidasi bahan bakar bensin komersial + etanol.....	62
3.2.3. Mengembangkan Model Kinetika.....	65
3.2.4. Memvalidasi Mekanisme.....	66
3.2.5. Menganalisis Mekanisme.....	66
3.2.4.1. Analisis Sensitivitas.....	66
3.2.6. Simulasi.....	66
<b>BAB 4. VALIDASI MEKANISME.....</b>	<b>68</b>
<b>BAB 5. ANALISIS SENSITIVITAS.....</b>	<b>72</b>
5.1. Analisis Sensitivitas pada Suhu Rendah (700 K).....	75
5.2. Analisis Sensitivitas pada Suhu Sedang (865 K).....	76
5.3. Analisis Sensitivitas pada Suhu Tinggi (1000 K).....	77

<b>BAB 6. SIMULASI.....</b>	<b>79</b>
6.1. Simulasi Waktu Tunda Ignisi.....	80
6.1.1. Variasi Tekanan Awal Pada Komposisi Etanol 10%.....	80
6.1.2. Variasi Rasio Ekuivalensi Pada Komposisi Etanol 10%.....	82
6.1.3. Variasi Komposisi Etanol Pada Rasio Ekuivalensi Stoikiometri.....	85
6.2. Simulasi Profil Konsentrasi.....	87
6.2.1. Profil Konsentrasi Pada Variasi Tekanan Awal Umpan.....	87
6.2.1.1. Variasi Tekanan Awal Umpan pada Suhu Awal 700 K.....	87
6.2.1.2. Variasi Tekanan Awal Umpan pada Suhu Awal 865 K.....	89
6.2.1.3. Variasi Tekanan Awal Umpan pada Suhu Awal 1000 K.....	90
6.2.2. Profil Konsentrasi Pada Variasi Rasio Ekuivalensi.....	94
6.2.2.1. Profil Konsentrasi Pada Rasio Ekuivalensi 0,5.....	94
6.2.2.2. Profil Konsentrasi Pada Rasio Ekuivalensi 1.....	96
6.2.2.3. Profil Konsentrasi Pada Rasio Ekuivalensi 1,2.....	97
6.2.3. Profil Konsentrasi Pada Variasi Komposisi Etanol.....	99
6.2.3.1. Profil Konsentrasi Pada Komposisi Etanol 5%.....	100
6.2.3.2. Profil Konsentrasi Pada Komposisi Etanol 10%.....	101
6.2.3.3. Profil Konsentrasi Pada Komposisi Etanol 20%.....	102
6.3. Karakterisasi Pembakaran Pada Mesin.....	104
6.3.1. Penerapan dari Variasi Tekanan Awal.....	105
6.3.2. Penerapan dari Variasi Rasio Ekuivalensi.....	107
6.3.3. Penerapan dari Variasi Komposisi Etanol.....	109
<b>BAB 7. KESIMPULAN.....</b>	<b>112</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	<b>114</b>

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Tabel Kandungan Energi dari Beberapa Jenis Bahan Bakar [9].....	13
Tabel 2.2. Bagan Ilustrasi Output Dari Suatu Analisis Aliran Reaksi [15] .....	30
Tabel 4.1. Komposisi Campuran Bahan Bakar Eksperimen.....	69
Tabel 4.2. Komposisi Campuran Bahan Bakar Simulasi.....	70
Tabel 4.3. Perbandingan Hasil Simulasi dengan Eksperimen.....	70
Tabel 5.1. Daftar 20 Reaksi yang Sensitif yang Dihasilkan Analisis Sensitivitas pada Suhu 700 K.....	75
Tabel 5.2. Daftar 20 Reaksi yang Sensitif yang Dihasilkan Analisis Sensitivitas pada Suhu 865 K.....	76
Tabel 5.3. Daftar 20 Reaksi yang Sensitif yang Dihasilkan Analisis Sensitivitas pada Suhu 1000K.....	77

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Ilustrasi Komponen Mesin Pembakaran Dalam dengan Siklus 4 langkah [7] .....	8
Gambar 2.2. Langkah hisap dalam siklus 4 langkah [8] .....	9
Gambar 2.3. Langkah Kompresi dalam siklus 4 langkah [8] .....	9
Gambar 2.4. Langkah Pembakaran dalam siklus 4 langkah [8] .....	10
Gambar 2.5. Langkah Buang dalam Siklus 4 langkah [8] .....	11
Gambar 2.6. Perubahan konsentrasi terhadap waktu pada reaksi orde pertama dan kedua. ....	19
Gambar 2.7. Kurva <i>Fall-Off</i> Untuk Reaksi Unimolekular $C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3$ [15] .....	25
Gambar 2.8. Atom H sekunder dan tersier pada isooktana .....	30
Gambar 2.9. Perbedaan jenis dalam penghilangan atom H dalam molekul 1-pentana [15] .....	35
Gambar 2.10. Skema alur reaksi pada temperatur tinggi [15] .....	38
Gambar 2.11. Radikal hidroperoksialkena dibentuk oleh isomerisasi (1,5) .....	42
Gambar 2.12. Contoh isomerisasi radikal alkil peroksi hidroperoksi .....	44
Gambar 2.13. Skema alur reaksi pada temperatur rendah [15] .....	46
Gambar 2.14. Pola sebaran spesi pada reaksi pembakaran toluena [5] .....	47
Gambar 2.15. Otoignisi pada siklus mesin yang mengalami <i>knock</i> dan tidak mengalami <i>knock</i> [13] .....	56
Gambar 2.16. Abstraksi internal atom H dalam radikal heptil peroksi melalui struktur cincin anggota 6-intermediet. Biradikal pada sisi kanan akan terisomerisasi membentuk aldehida stabil secara cepat seperti $C_4H_9-CHO$ [13] .....	58
Gambar 2.17. Pembentukan <i>Hot-spots</i> di <i>End-gas</i> pada mesin Otto [13] .....	59
Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian .....	61
Gambar 3.2. Contoh Format Penulisan Data Kinetika .....	63
Gambar 3.3. Contoh Format Penulisan Data Termodinamika .....	64
Gambar 3.4. Contoh Format Penulisan Masukan Aplikasi AURORA .....	65

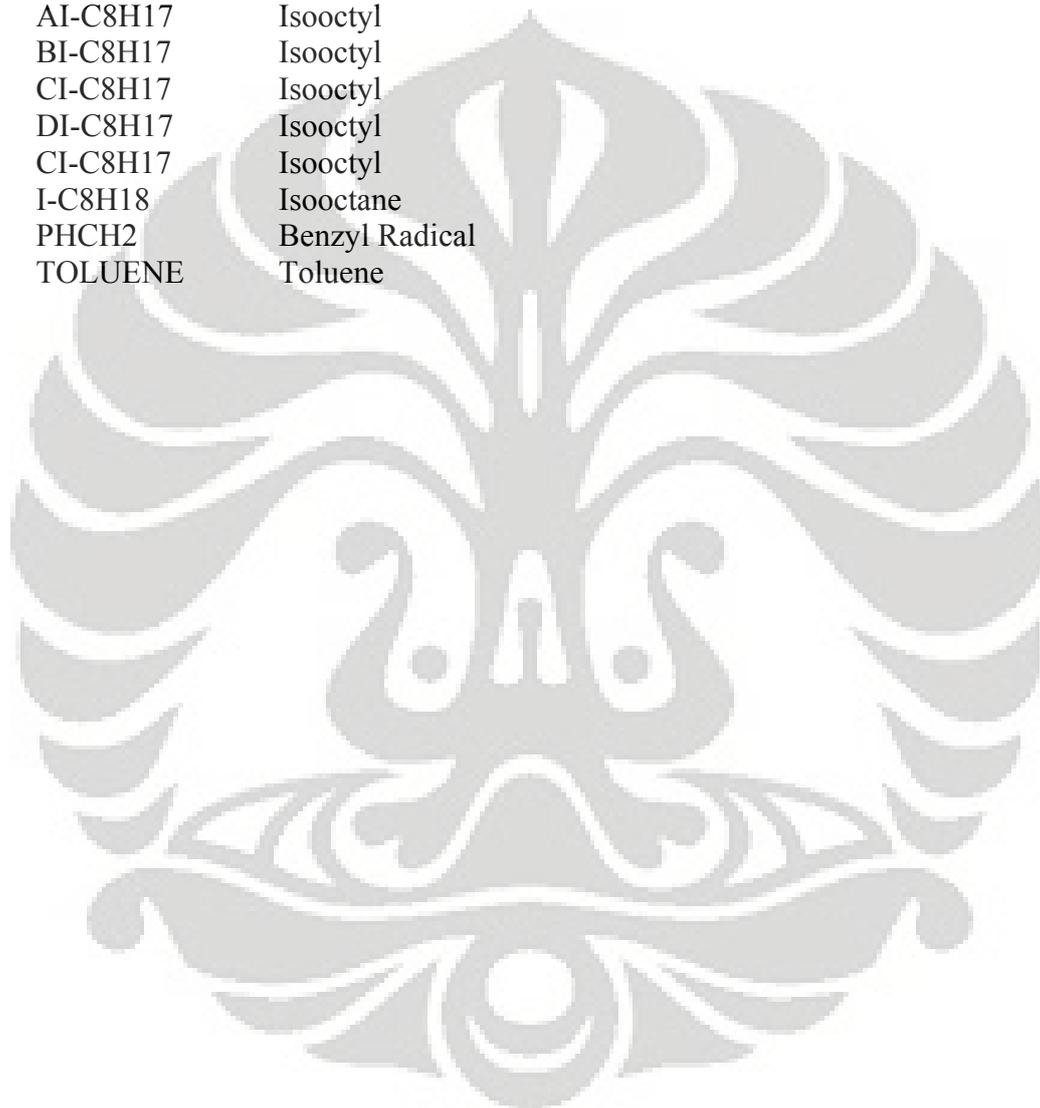
Gambar 4.1. Plot Data Simulasi dan Data Eksperimen .....	71
Gambar 5.1. Diagram Batang Analisis Sensitivitas yang Dilakukan pada tekanan 13 Bar dan Suhu 700 K, 865 K, dan 1000 K.....	74
Gambar 6.1. Variasi Tekanan Awal pada Komposisi Etanol 10% dan Rasio Ekuivalensi 0,5.....	80
Gambar 6.2. Variasi Tekanan Awal pada Komposisi Etanol 10% dan Rasio Ekuivalensi 1,0.....	80
Gambar 6.3. Variasi Tekanan Awal pada Komposisi Etanol 10% dan Rasio Ekuivalensi 1,2.....	81
Gambar 6.4. Variasi Rasio Ekuivalensi pada Komposisi Etanol 10% dan Tekanan Awal 5 Bar .....	83
Gambar 6.5. Variasi Rasio Ekuivalensi pada Komposisi Etanol 10% dan Tekanan Awal 13 Bar .....	83
Gambar 6.6. Variasi Rasio Ekuivalensi pada Komposisi Etanol 10% dan Tekanan Awal 40 Bar .....	84
Gambar 6.7. Variasi Etanol Pada Rasio Ekuivalensi 1 dan Tekanan Awal 5 Bar ..	85
Gambar 6.8. Variasi Etanol Pada Rasio Ekuivalensi 1 dan Tekanan Awal 13 Bar.....	86
Gambar 6.9. Variasi Etanol Pada Rasio Ekuivalensi 1 dan Tekanan Awal 40 Bar.....	86
Gambar 6.10. Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Tekanan Awal 13 bar, RE = 1, dan Suhu Awal 700 K.....	88
Gambar 6.11. Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Tekanan Awal 13 bar, RE = 1, dan Suhu Awal 865 K.....	89
Gambar 6.12. Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Tekanan Awal 13 bar, RE = 1, dan Suhu Awal 1000 K.....	90

Gambar 6.13. Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada RE = 0.5, Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K.....	95
Gambar 6.14. Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada RE = 1, Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K.....	96
Gambar 6.15. Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada RE = 1,2 , Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K.....	97
Gambar 6.16. Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Komposisi Etanol 5%, RE = 1 , Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K.....	100
Gambar 6.17. Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Komposisi Etanol 10%, RE = 1 , Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K.....	101
Gambar 6.18. Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Komposisi Etanol 20%, RE=1, Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K.....	102
Gambar 6.19. Ilustrasi kenaikan temperatur proses pembakaran .....	104
Gambar 6.20. Produksi Energi Panas untuk Tekanan Awal 5 Bar (a), 13 Bar (b), dan 40 Bar (c) pada Suhu Awal 865 K, Rasio Ekuivalensi Stoikiometri dan Komposisi Etanol 10%.....	106
Gambar 6.21. Produksi Energi Panas untuk Rasio Ekuivalensi Miskin Bahan Bakar (a), Stoikiometri (b), dan Kaya Bahan Bakar (c) pada Suhu Awal 865 K, Tekanan Awal 13 Bar dan komposisi etanol 10% ....	108
Gambar 6.22. Produksi Energi Panas untuk Variasi Komposisi Etanol 5% (a), 10% (b), dan 20% (c) pada Suhu Awal 865 K dan Tekanan Awal 13 Bar.....	110

## DAFTAR NOTASI

Notasi	Keterangan	Satuan
T	Temperatur	Kelvin
P	Tekanan	Atm
$\phi$	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 preekspensial	cm mol s
b	Exponen temperatur	
$K_p$	kesetimbangan tekanan	
$p^0$	Tekanan standar	Atm
$K_c$	Kesetimbangan konsentrasi	
$\Delta G^0$	Energi reaksi standar Gibbs	J/mol
$\Delta H^0$	Entalpi standar	J/mol
$\Delta S^0$	Entropi reaksi	J/mol K
$\Delta H_T^0$	Entalpi standar pada temperatur T	J/mol
$\Delta S_T^0$	Entropi reaksi standar pada temperatur T	J/mol K
Cp	Capacitas panas spesifik	J/mol K
$t$	Waktu	detik
$\nu_{rs}^{(c)}$	koefisien stoikiometri reaktan	
$\nu_{rs}^{(p)}$	koefisien stoikiometri produk	
$c_i$	Konsentrasi dari spesi $i$	$\text{cm}^3/\text{mol}$
$k_r$	Parameter sistem	$\text{cm}^3/\text{mol s}$
$c_i^0$	Konsentrasi awal dari spesi $i$	$\text{cm}^3/\text{mol}$
$E_{i,r}$	Sensitivitas absolut	
$E_{i,r}^{rel}$	Sensitivitas relatif	
$\tau$	Waktu tunda ignisi	detik
O2	Oxygen	
OH	Hydroxy Radical	
HO2	Hydroperoxy Radical	
HCO	Formyl Radical	
H2O2	Hydrogen Peroxide	
H2O	Water	
CH2O	Formaldehyde	
CH2OH	Alcohol Radical	
CH3	Methyl Radical	
CH3O2	Peroxy Methyl Radical	
CH3O	Methoxy Radical	
CH3O2	Peroxy Alkyl Radical	

CH <sub>3</sub> OOH	Hydroperoxy Alkane
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane
A-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	Allyl Radical
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propene
I-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Isobutene
I-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Isobuthyl Radical
T-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Tertier Buthyl Radical
I-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Isobutane
AI-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Isooctyl
BI-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Isooctyl
CI-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Isooctyl
DI-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Isooctyl
CI-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Isooctyl
I-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Isooctane
PHCH <sub>2</sub>	Benzyl Radical
TOLUENE	Toluene



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 : Perbandingan Profil Suhu, Konsentrasi Umpan, Dan Polutan Pada Variasi Tekanan Awal Umpan.....	117
Lampiran 2 : Perbandingan Profil Suhu, Konsentrasi Umpan, Dan Polutan Pada Variasi Rasio Ekuivalensi .....	123
Lampiran 3 : Perbandingan Profil Suhu, Konsentrasi Umpan, Dan Polutan Pada Variasi Komposisi Etanol .....	129



# **BAB 1**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1. Latar Belakang**

Bahan bakar merupakan suatu bagian yang tidak dapat dipisahkan dari kehidupan manusia karena merupakan sumber energi utama bagi manusia untuk melakukan kegiatan sehari-hari. Untuk mengambil energi yang terkandung dalam bahan bakar, diperlukan suatu proses yang disebut proses pembakaran. Banyak sekali kegiatan manusia yang membutuhkan energi yang dihasilkan melalui proses pembakaran seperti memasak, memanaskan ruangan, dan sebagainya. Selain itu, berbagai sektor di kehidupan manusia seperti di sektor transportasi merupakan konsumen energi terbesar. Sektor transportasi terutama transportasi darat merupakan salah satu konsumen terbesar dari bahan bakar minyak. Bentuk transportasi darat pun bermacam-macam, contohnya adalah mobil, sepeda motor, truk, dan bus. Untuk penjualan mobil, data dari Asosiasi Industri Kendaraan Bermotor Indonesia (GAIKINDO) pada triwulan pertama 2008 mencapai 135.603 unit. Berbeda dengan tahun 2009, untuk triwulan pertama 2009, penjualan mobil mencapai 100.250 unit. Berdasarkan data, memang ada penurunan penjualan mobil yang merupakan imbas dari krisis global yang melanda sejak akhir tahun 2008 yang lalu. Gaikindo sendiri memprediksikan penjualan mobil sampai akhir tahun 2009 mencapai 360.000 - 420.000 unit. [1] Angka tersebut tentu saja masih merupakan angka yang cukup besar untuk penjualan mobil. Populasi kendaraan yang terus meningkat tentu saja meningkatkan penggunaan bahan bakar minyak. Lantas, bagaimana dengan persediaan bahan bakar minyak di Indonesia?

Penurunan produksi minyak bumi di Indonesia merupakan salah satu isu yang sedang berkembang saat ini. Berdasarkan data dari BP Statistical Review of World Energy bulan Juni 2008, pada tahun 2007, konsumsi minyak Indonesia sebesar 1.157 ribu barrel per hari. Pada tahun yang sama, produksi minyak Indonesia sekitar 969.000 barrel per hari. [2]. Penjualan kendaraan yang meningkat tentu saja menyumbang peningkatan konsumsi bahan bakar minyak. Akan tetapi, sampai tahun 2008 yang lalu, rata-rata produksi minyak Indonesia

masih di sekitar angka 900.000 barrel per hari. Dengan demikian, berdasarkan kondisi saat ini Indonesia telah menjadi salah negara *net importer* di dunia.

Untuk mencegah Indonesia terus menjadi negara pengimpor minyak, diperlukan beberapa upaya pencegahan. Ada beberapa cara yang dapat kita lakukan, antara lain dengan memanfaatkan energi alternatif dan melakukan penghematan energi.

Salah satu energi alternatif yang dapat diterapkan di Indonesia adalah dengan penggunaan gasohol yang merupakan campuran bensin dengan alkohol. [3] Umumnya, bensin yang digunakan pada kendaraan mengandung ratusan komponen hidrokarbon. Konsentrasi dari setiap komponen tersebut bervariasi tergantung dari sumber minyak mentahnya, proses pengilangannya, serta spesifikasi produk yang diinginkan. Rantai hidrokarbon yang biasa digunakan untuk bensin adalah  $C_4$  sampai  $C_{12}$  dengan komposisi alkana 4-8%, alkena 2-5%, isoalkana 25-40%, sikloalkana 3-7%, sikloalkena 1-4%, dan aromatik 20-50%.

Etanol memiliki keunggulan tersendiri karena dapat diproduksi dari berbagai sumber hidrokarbon selain minyak seperti dari padi, kentang, atau tanaman lainnya. Disamping faktor ketersediaan, etanol seringkali dipakai sebagai campuran bahan bakar karena kemampuannya memperbaiki kualitas bahan bakar. Etanol dapat dipakai untuk meningkatkan kualitas bahan bakar karena etanol merupakan senyawa yang mengandung oksigen. Oksigen yang terkandung di dalam etanol sangat berperan dalam proses pembakaran dan membantu menurunkan kadar polutan berbahaya yang dihasilkan dari proses pembakaran. Dukungan pemerintah Indonesia dalam penggunaan gasohol sebagai salah satu bahan bakar alternatif diwujudkan melalui Instruksi Presiden RI no 2 tahun 2008 mengenai penghematan energi dan Instruksi Presiden RI no.1 Tahun 2006 mengenai penyediaan dan pemanfaatan bahan bakar nabati (BBN).

Selain memanfaatkan energi alternatif, kita juga harus melakukan langkah penghematan. Untuk langkah penghematan itu banyak sekali cara-cara yang dapat dilakukan. Salah satu langkah tersebut adalah dengan mengoptimalkan proses pembakaran dari mesin. Kriteria dari proses pembakaran yang optimal itu antara

lain tidak menimbulkan ketukan (*anti knock*), berpolutan rendah, dan juga memiliki efisiensi pembakaran yang tinggi.

Pembakaran yang optimal dapat dicapai dengan melakukan beberapa cara seperti pengaturan komposisi bahan bakar dan variabel proses yang meliputi rasio ekuivalensi, serta tekanan dan suhu awal proses pembakaran. Untuk mencapainya tujuan tersebut diperlukan pengetahuan mengenai kimia pembakaran yang ada di dalam proses pembakaran. Kimia pembakaran adalah reaksi kimia yang terjadi di dalam proses pembakaran yang dilengkapi dengan data kinetika yang meliputi faktor praeksponensial, faktor eksponensial suhu, serta energi aktivasinya. Setelah mengetahui kimia pembakaran, selanjutnya kita dapat membuat suatu model mekanisme pembakaran. Mekanisme pembakaran merupakan sekumpulan reaksi elementer yang terlibat di dalam proses pembakaran. Reaksi pembakaran dapat melibatkan ribuan reaksi elementer. Persamaan-persamaan reaksi elementer itu kemudian diselesaikan dengan menggunakan perangkat lunak Chemkin 3.7.1. Perangkat lunak tersebut bekerja dengan mengubah persamaan reaksi elementer yang telah disusun menjadi persamaan diferensial dan diselesaikan secara numeris oleh komputer. Metode ini memiliki beberapa keunggulan, yaitu kevalidan atas data eksperimen, murah, dan cepat.

Untuk studi mengenai mekanisme kinetika kimia untuk reaksi oksidasi dan pembakaran iso-oktana, Yuli Aulia Yuhana pada bulan Desember 2007 berhasil memvalidasi studi kinetika ini. Studi yang dilakukan Yuli [4] bertujuan membuat mekanisme kinetika kimia untuk reaksi oksidasi dan pembakaran iso-oktana, mengetahui *ignition delay time*, polutan yang mungkin dihasilkan dan pengaruh temperatur, tekanan, dan rasio ekivalensi pada reaksi oksidasi dan pembakaran iso-oktana. Untuk itu, diperlukan suatu model kinetika kimia oksidasi dan pembakaran iso-oktana yang menyeluruh sehingga memiliki rentang validitas yang luas dan representatif terhadap kondisi oksidasi dan pembakaran yang sebenarnya.

Toluena merupakan salah satu campuran yang juga seringkali dipakai dalam bahan bakar komersial. Studi kinetika mengenai Toluena juga telah dilakukan oleh Sukirman [5] pada bulan Desember 2007. Studi yang dilakukan

Sukirman dilakukan pada campuran homogen dengan rentang rasio ekuivalensi tertentu, dimulai dengan tekanan dari 25 sampai 45 bar dan temperatur 920 K hingga 1100 K.

Etanol yang dalam percobaan ini berperan sebagai oksigenat, juga telah divalidasi oleh Nonni Soraya [6] pada bulan Juni 2007. Validasi dilakukan dengan menggunakan reaktor alir dan *shock tube* dengan rentang suhu dari 781-2128 K, tekanan dari 1-15 atm serta rasio ekivalen ( $\phi$ ) dari 0,42-2,59.

Percobaan yang dilakukan sebelumnya adalah permodelan kinetika dan oksidasi pada umpan yang berkomponen komponen tunggal dengan menggunakan mekanisme detail. Penelitian kali ini memiliki keistimewaan dan keistimewaannya itu antara lain penggunaan umpan berkomponen banyak (*multi component*) dengan menggunakan mekanisme detail yang masih sangat jarang dilakukan.

## 1.2. Rumusan Masalah

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

- Bagaimana memperoleh model kinetika oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin yang valid dan representatif.
- Bagaimana mendapatkan sifat antiketuk bahan bakar.
- Bagaimana mendapatkan perilaku bahan bakar dan polutan yang terbentuk selama proses pembakaran
- Bagaimana pengaruh variasi bioetanol di dalam proses pembakaran.

## 1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah :

- Dihasilkan model kinetika oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin yang valid dan representatif.
- Didapatkan profil *ignition delay* dari reaksi oksidasi dan pembakaran yang dapat menunjukkan perilaku anti ketuk dari bahan bakar.

- Didapatkan profil konsentrasi dari spesi-spesi yang terbentuk maupun senyawa polutan yang mungkin akan dihasilkan dari hasil reaksi oksidasi bahan bakar bensin komersial.
- Didapatkan perilaku pengaruh penambahan etanol di dalam bahan bakar.

#### 1.4. Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini antara lain :

- Inputan yang akan dimasukkan merupakan multikomponen yang kemudian dinormalisasi, antara lain :
  - Pentana
  - Iso - Pentana
  - Siklopentana
  - Toluena
  - Iso - Oktana
  - Etanol
  - Udara
- Reaksi berlangsung dalam fasa gas
- Data eksperimen waktu tunda ignisi (*idt*) menggunakan data bahan bakar diproduksi oleh PETROBRAS yang dilakukan di laboratorium termodinamika Universitas Karlsruhe, Jerman dengan menggunakan *Rapid Compression Machine* (RCM).
- Penyusunan mekanisme reaksi dilakukan berdasarkan penelusuran studi literatur.
- Penentuan kinerja dari bahan bakar bensin yang disimulasikan adalah profil *ignition delay time* dan profil konsentrasi yang terbentuk.
- Perangkat lunak yang digunakan adalah Chemkin versi 3.7.1 dengan menggunakan fasilitas AURORA yang dipakai untuk menunjukkan waktu tunda ignisi dan profil konsentrasi
- Polutan produk pembakaran yang diamati adalah karbon monooksida (CO).

## 1.5. Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan dalam laporan seminar ini adalah sebagai berikut:

### BAB I           Pendahuluan

Berisi tentang penjelasan mengenai latar belakang masalah, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, dan sistematika penulisan.

### BAB II           Tinjauan Pustaka

Berisi tentang penjelasan mengenai mesin pembakaran dalam, bahan bakar bensin, angka oktan, oksigenat, kinetika kimia secara umum yang meliputi hukum laju reaksi global, reaksi elementer, ketergantungan koefisien laju reaksi pada temperatur dan tekanan, termodinamika dan kinetika, mekanisme reaksi, analisis sensitivitas, dan analisis aliran reaksi, kemudian aturan reaksi, mekanisme pembakaran toluena dan alkohol.

### BAB III          Metodologi Penelitian

Berisi tentang penjelasan mengenai diagram alir penelitian, mulai dari investigasi reaksi-reaksi elementer dan data kinetika yang terkait pada sistem oksidasi B35-etanol, investigasi data termodinamika setiap spesi yang terlibat, mengembangkan model kinetika reaksi oksidasi B35-etanol, memvalidasi model dengan data eksperimen, analisis model yang diperoleh melalui analisis sensitivitas dan aliran reaksi, serta simulasi model yang telah dianalisis dan divalidasi dengan data eksperimen.

### BAB IV          Validasi

Berisi perbandingan antara data eksperimen terhadap simulasi numeris yang dilakukan dengan program Chemkin 3.7.1. Data eksperimen yang digunakan adalah data yang dikeluarkan oleh Petrobras untuk komposisi bahan bakar B35-etanol. Validasi yang

**Universitas Indonesia**

dilakukan adalah validasi terhadap waktu tunda nyala (*ignition delay time / IDT*).

## BAB VI Analisis Sensitivitas

Berisi tentang bagaimana pengaruh dari reaksi elementer yang terlibat di dalam reaksi pembakaran. Semakin besar nilainya, maka reaksi elementer itu memiliki pengaruh yang cukup besar terhadap reaksi pembakaran secara keseluruhan.

## BAB V Simulasi

Berisi variasi kondisi operasi bahan bakar. Meliputi variasi suhu awal, tekanan awal, rasio ekuivalensi, dan komposisi oksigenat (dalam percobaan ini adalah etanol sebagai oksigenatnya). Dari hasil variasi itu akan diambil bagaimana waktu tunda ignisi dan juga profil konsentrasi umpan dan polutan.

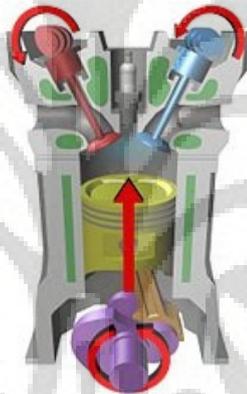
## BAB VII Kesimpulan

Berisi apa saja yang didapat dari simulasi terhadap waktu tunda ignisi dan profil konsentrasi. Variasi simulasi yang dimaksud seperti pengaruh perubahan komposisi, perubahan tekanan dan suhu awal, serta rasio ekuivalensi.

## BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Mesin Pembakaran Dalam (*Internal Combustion Engine*)

Mesin pembakaran [7] dalam adalah mesin dimana pembakaran bahan bakar dan *oxidizer* (biasanya udara) terjadi dalam ruang tertentu yang disebut ruang bakar (*combustion chamber*). Reaksi yang berlangsung secara eksotermis ini menghasilkan gas dengan tekanan dan temperatur tinggi. Keunggulan dari mesin pembakaran dalam ini adalah kinerja yang dilakukan dengan mengekspansi gas panas secara langsung untuk menggerakkan bagian-bagian padat dari mesin seperti piston atau rotor.



**Gambar 2.1.** Ilustrasi Komponen Mesin Pembakaran Dalam dengan Siklus 4 langkah [7]

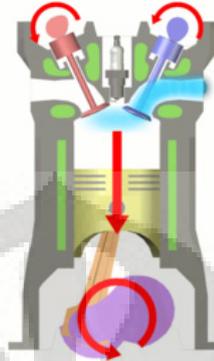
Mesin pembakaran dalam yang pertama kali diciptakan tidak menggunakan kompresi, melainkan dengan campuran udara dengan bahan bakar yang dihisap atau ditiupkan pada langkah hisap. Perbedaan yang cukup besar antara mesin pembakaran dalam modern dengan mesin pembakaran dalam awal adalah penggunaan kompresi di dalam setiap silindernya.

Mesin pembakaran dalam merupakan mesin yang paling sering digunakan sebagai sistem pendorong mobil, motor, lokomotif, dan sebagainya. Mesin ini juga memiliki keunggulan, yaitu karena mesin ini dapat menghasilkan rasio tenaga dan berat yang besar dengan densitas bahan bakar yang tepat.

Hampir semua mobil yang digunakan saat ini menggunakan siklus pembakaran 4 langkah untuk mengubah bahan bakar menjadi energi gerak. Siklus 4 langkah juga dikenal sebagai siklus Otto (sebagai penghargaan pada Nikolaus

Otto yang menemukannya pada tahun 1867). Siklus 4 langkah digambarkan pada gambar berikut ini :

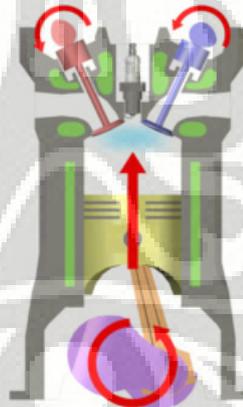
### 1. Langkah hisap (*Intake*)



**Gambar 2.2.** Langkah hisap dalam siklus 4 langkah [8]

Pada siklus ini, bahan bakar yang telah dikabutkan dan bercampur dengan udara akan dihisap masuk ke ruang bakar oleh piston melalui katup masuk (*Inlet Valve*). Gerakan piston ke arah bawah akan menghasilkan efek vakum yang menyebabkan campuran tersebut terhisap masuk.

### 2. Langkah kompresi (*Compression*)

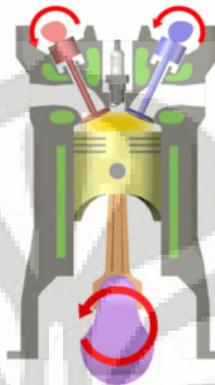


**Gambar 2.3.** Langkah Kompresi dalam siklus 4 langkah [8]

Pada langkah ini, katup masuk dan katup buang akan tertutup. Piston akan bergerak ke atas dan menekan campuran bahan bakar dan udara. Karena ditekan, maka tekanan dan suhu campuran tersebut akan naik secara drastis sebelum dipercik api oleh busi. Di dalam langkah ini, ada peristiwa yang tidak kalah pentingnya selain penekanan campuran udara dan bahan bakar. Peristiwa itu

adalah peristiwa otoignisi (*autoignition*). Peristiwa otoignisi terjadi karena bahan bakar yang ditekan piston, terbakar terlebih dahulu sebelum dipercik oleh busi. Pencegahannya adalah dengan menggunakan bahan bakar yang memiliki angka oktan tertentu yang akan dibahas pada sesi angka oktan.

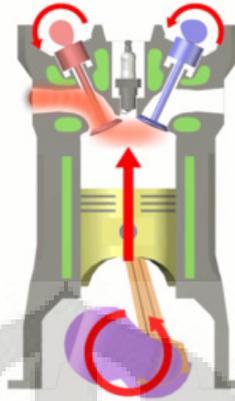
### 3. Langkah pembakaran (*Combustion*)



**Gambar 2.4.** Langkah Pembakaran dalam siklus 4 langkah [8]

Saat piston mencapai puncak dari pergerakannya, maka campuran bahan bakar dan udara akan dipercik api oleh busi. Bahan bakar yang terbakar tersebut akan tereksansi dengan suhu dan tekanan tinggi. Gas dengan suhu dan tekanan yang tinggi tersebut akan mendorong piston turun sekaligus menghasilkan tenaga gerak. Siklus akan memasuki langkah terakhir.

#### 4. Langkah buang (*Exhaust*)



**Gambar 2.5.** Langkah Buang dalam Siklus 4 langkah [8]

Pada langkah ini, setelah bahan bakar yang terbakar mendorong piston sampai posisi terendah, maka piston akan naik mendorong gas-gas hasil pembakaran keluar dari ruang bakar melalui katup buang (*exhaust valve*) dan siklus 4 langkah pun selesai.

### 2.2. Bahan Bakar Bensin

Bensin [9] merupakan turunan campuran dari minyak bumi yang biasa mengandung hidrokarbon alifatik yang ditambahkan dengan iso-oktan atau hidrokarbon aromatik seperti toluena atau benzena untuk meningkatkan angka oktan. Selain itu, bensin juga merupakan bahan bakar utama dari mesin pembakaran dalam.

Bensin yang merupakan campuran sejumlah hidrokarbon, kadangkala mengandung etanol yang cukup besar atau sejumlah kecil aditif seperti metil-tercier butil eter (MTBE) sebagai zat anti ketukan untuk menambah angka oktan. Campuran hidrokarbon tersebut merupakan campuran dari n-parafin, naftalen, olefin, dan aromatik. Naftalen, olefin, dan aromatik berperan dalam meningkatkan angka oktan. Akan tetapi, n-parafin berfungsi sebaliknya.

#### 2.2.1. Produksi bensin dan Analisis Kimia

Bensin dihasilkan dari kilang minyak [9]. Bahan yang dipisahkan dari minyak mentah melalui proses distilasi disebut sebagai *virgin* atau *straight run*

*gasoline* yang sangat tidak sesuai dengan spesifikasi mesin-mesin modern. Sebagian besar dari bensin biasanya mengandung hidrokarbon dengan jumlah atom antara 5 sampai 12 atom karbon per molekulnya.

Aliran-aliran dari pengilangan yang dicampur untuk membuat bensin memiliki karakteristik-karakteristik tersendiri. Beberapa aliran yang penting tersebut antara lain:

- *Reformate*, dihasilkan dalam reformer berkatalis (*catalytic reformer*) dengan angka oktan dan kandungan aromatik yang tinggi, serta olefin yang sangat rendah.
- *Catalytic Cracked Gasoline* atau *Catalytic Cracked Naphtha*, dihasilkan dari proses *catalytic cracker*, dengan angka oktan yang tidak terlalu tinggi, kandungan olefin yang tinggi, dan juga kandungan aromatik yang menengah.
- *Hydrocrackate*, dihasilkan dari sebuah *hydrocracker*, dengan angka oktan menengah sampai rendah dan juga kandungan aromatik yang menengah pula.
- *Virgin* atau *Straight-run Naphtha*, secara langsung dari minyak mentah dengan angka oktan yang rendah, kandungan aromatik yang rendah (tergantung pada minyak mentah yang digunakan), beberapa siloalkana dan tanpa olefin.
- *Alkylate*, dihasilkan dari unit alkilasi dengan angka oktan yang tinggi, dimana biasanya paraffin murni yang merupakan rantai bercabang.
- *Isomerate* yang biasanya diperoleh melalui proses isomerasi pentana dan heksana di dalam fraksi naphtha ringan yang murni untuk menghasilkan isomer yang berangka oktan lebih tinggi.

Secara keseluruhan, bensin secara umum didominasi dengan campuran paraffin (alkana), naphthalen (sikloalkana), dan olefin (alkena). Rasio perbandingan campuran tersebut bergantung pada beberapa hal, antara lain :

- Unit pengilangan minyak yang menghasilkan bensin, karena tidak semua kilang memiliki pengaturan sama dalam unit prosesnya.
- Minyak mentah yang digunakan sebagai umpan kilang

- Tingkatan dari bensin itu sendiri

Bensin juga kadangkala mengandung komponen organik, seperti organik eter, ditambah sejumlah kecil pengotor seperti sulfur. Beberapa pengotor seperti thiol dan dihidrogen sulfida harus dibuang karena menyebabkan korosi di dalam mesin.

### 2.2.2. Volatilitas

Bensin memiliki volatilitas yang lebih tinggi dibandingkan solar maupun kerosin [9]. Tidak hanya disebabkan karena bahan dasarnya, melainkan karena aditif-aditif yang ditambahkan ke dalam bensin tersebut. Pengendalian akhir dari volatilitas seringkali dilakukan dengan menambahkan butana. Volatilitas bensin yang diinginkan tergantung pada suhu *ambient*. Pada daerah panas, bensin akan memiliki berat molekul yang lebih berat. Sebaliknya, di daerah dingin, terlalu sedikit bensin yang menguap dapat menyebabkan mesin sulit dihidupkan.

### 2.2.3. Kandungan Energi

Bensin mengandung kira-kira 34,6 megajoule per liter (MJ/liter) [9]. Ini merupakan rata-rata kandungan energi di dalamnya. Bensin dicampur dengan dengan komposisi yang berbeda-beda. Akibatnya, energi yang dihasilkan juga akan berbeda pula

Berikut ini adalah perbandingan densitas energi volumetrik bensin dibandingkan dengan beberapa bahan bakar lainnya :

**Tabel 2.1.** Tabel Kandungan Energi dari Beberapa Jenis Bahan Bakar [9]

Jenis Bahan Bakar	MJ/liter	MJ/kg	Research octane number (RON)
Regular Gasoline	34,8	44,4	Min 91
Autogas (LPG) (60% Propana + 40% Butana)	26,8	46	108
Etanol	23,5	31,1	129
Metanol	17,9	19,9	123
Butanol	29,2		91-99
Gasohol (10% etanol + 90% bensin)	33,7		93/94
Solar (bahan bakar mesin diesel)	38,6	45,4	25 (angka cetane)
<i>Aviation gasoline</i> (high octane gasoline, not Jet fuel)	33,5	46,8	

Universitas Indonesia

Jet fuel (kerosene based)	35,1	43,8	
LNG	25,3	~55	
Hidrogen	25,7	121	130

### 2.3. Angka Oktan

Angka oktan [10] adalah pengukuran ketahanan otoignisi (*autoignition*) dari bensin atau bahan bakar lainnya yang dipakai untuk mesin pembakaran dalam. Semakin tinggi angka oktan, maka semakin tinggi energi aktivasi yang dibutuhkan. Energi aktivasi adalah sejumlah energi yang diperlukan untuk memulai reaksi kimia. Karena semakin tinggi angka oktan, semakin kecil kemungkinan kompresi dapat menyebabkan ketukan (*knocking*). (Catatan : kompresi merupakan tekanan absolut didalam ruang pembakaran dan bukan rasio kompresi).

Salah satu langkah dalam siklus 4 langkah adalah langkah kompresi dimana mesin akan menekan silinder penuh dengan udara dan bahan bakar agar volumenya lebih kecil sebelum dibakar oleh busi. Nilai dari tekanan atau kompresi maksimal yang dapat dicapai tersebut dinamakan rasio kompresi mesin

Kompresi secara langsung berhubungan dengan tenaga. Jadi mesin yang membutuhkan oktan tinggi biasanya akan menghasilkan tenaga yang lebih baik pula. Tenaga mesin merupakan fungsi dari bahan bakar seperti desain mesinnya dan berhubungan dengan angka oktan dari bahan bakar tersebut.

Rasio kompresi dari mesin menentukan angka oktan dari bahan bakar yang harus digunakan. Salah satu cara untuk meningkatkan tenaga mesin adalah dengan meningkatkan rasio kompresi. Peningkatan kompresi untuk mesin yang sama tentu saja membawa akibat, yaitu penggunaan bahan bakar dengan angka oktan yang lebih baik.

Angka oktan diperkirakan dengan membandingkan karakteristik dari bensin [11] terhadap iso-oktana (2,2,4-trimetil-pentana) dan heptana. Iso-oktana memiliki angka oktan sebesar 100. Hal ini disebabkan karena iso-oktana merupakan komponen dengan rantai bercabang yang terbakar dengan baik.

Berbeda dengan heptana. Heptana memiliki angka oktan nol karena merupakan komponen dengan rantai lurus dan merupakan penyebab ketukan.

Bahan bakar yang keluar dari kilang minyak tanpa pengolahan lebih lanjut memiliki angka oktan sekitar 70. Dengan kata lain, bensin ini memiliki campuran 70% iso-oktana dan 30% heptana. Proses *cracking*, isomerisasi, dan proses-proses lainnya dapat dipakai untuk meningkatkan angka oktan dari bensin.

Angka oktan tidak mempengaruhi secara langsung pada pembakaran campuran udara-bahan bakar dalam ruang pembakaran. Sifat-sifat dari bensin dan desain mesin turut mempengaruhi terjadinya pembakaran di dalam ruang bakar tersebut. Dengan kata lain, kecepatan nyala dari pembakaran campuran secara normal tidak secara langsung berhubungan dengan angka oktan. *Deflagration* merupakan jenis pembakaran yang terjadi dalam pembakaran normal. Detonasi (*detonation*) merupakan jenis pembakaran lain yang dihindari di dalam mesin bensin. Angka oktan merupakan pengukuran terhadap tahanan detonasi.

Dengan demikian, nampak bahwa bahan bakar dengan angka oktan yang lebih tinggi lebih sulit terbakar dan akibatnya lebih bertenaga. Ada penjelasan singkat untuk hal ini. Semakin tinggi tingkat kompresi pada bahan bakar, maka dengan demikian terjadi peningkatan panas per satuan pengukuran bahan bakar. Bahan bakar dengan tekanan atmosfer menghasilkan energi lebih kecil dibandingkan bahan bakar yang dibakar sebelum titik nyalanya. Energi tekanan (rasio kompresi) terbaik untuk bahan bakar adalah titik dimana mesin *pings*. Setiap bahan bakar dengan ketahanannya terhadap pre-ignisi dibutuhkan rasio kompresi tersendiri.

Penjelasan lainnya adalah sebagai berikut. Ikatan karbon-karbon (*C-C bond*) mengandung energi yang lebih tinggi daripada ikatan karbon-hidrogen (*C-H bond*). Akibatnya, bahan bakar dengan jumlah ikatan karbon lebih banyak akan membawa energi yang lebih banyak pula tanpa memperhatikan nilai oktannya. Bahan bakar yang berkualitas baik akan diformulasikan untuk memiliki angka oktan yang baik sebaik energi yang dihasilkan.

Berbeda dengan etanol. Pencampuran etanol memang akan meningkatkan angka oktan. Akan tetapi, energi yang dihasilkan akan berkurang. Hal ini disebabkan karena etanol merupakan hidrokarbon yang teroksidasi secara parsial yang dapat dilihat dengan kehadiran oksigen dalam rumus kimianya.

Bahan bakar alkohol seperti metanol dan etanol merupakan bahan bakar yang teroksidasi sebagian dan perlu dipakai dengan komposisi yang lebih banyak daripada bensin. Sebagai akibatnya, volume total yang perlu dibakar setiap siklusnya lebih banyak untuk menutupi rendahnya energi yang dihasilkan per satuan volumenya. Jika bensin dibakar dengan perbandingan udara / bahan bakar adalah 12,5:1, maka bensin akan menghasilkan energi sebesar 20 MJoule. Berbeda dengan etanol memerlukan perbandingan 6,5:1 untuk menghasilkan energi sebesar 25,7 MJoule dan untuk metanol, dengan perbandingan 4,5:1 energi yang dihasilkannya adalah sebesar 29,1 MJoule. Dengan menggunakan bensin beroktan tinggi, memungkinkan mesin bekerja dengan rasio kompresi tinggi tanpa bermasalah dengan ketukan (*knocking*).

#### 2.4. Oksigenat

Oksigenat [12] adalah senyawa yang mengandung oksigen, yang tidak dapat menghasilkan energi, tetapi struktur dari oksigenat tersebut dapat meningkatkan nilai antiketukan (*antiknock*). Akibatnya, penggunaan oksigenat sangat baik untuk mensubstitusi aromatik. Selain sebagai antiketuk, oksigenat juga dapat mereduksi pembentukan beberapa polutan dari gas buangan. Kebanyakan oksigenat yang dipakai dalam bahan bakar baik itu alkohol maupun eter mengandung 1 sampai 6 karbon. Alkohol telah digunakan sebagai campuran dalam bahan bakar sejak tahun 1930 dan MTBE dipakai dalam bahan bakar komersial pada tahun 1973 di Italia.

Ethanol	C-C-O-H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
	C	
Methyl tertiary butyl ether (atau tertiary butyl methyl ether )	C-C-O-C	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	C	

Universitas Indonesia

Oksigenat ini dapat dihasilkan dari bahan bakar fosil seperti metanol, *metil tersier butyl eter* (MTBE), *tersier amil metal eter* (TAME), atau dari biomassa seperti etanol, dan *etil tersier butyl eter* (ETBE). MTBE dihasilkan dengan mereaksikan methanol dengan isobutilena dalam fasa cair melalui pertukaran ion asam didalam katalis resin pada suhu 100 °C. Isobutilena dihasilkan dari kilang *catalytic crackers* atau olefin dari pabrik petrokimia. Tetapi, dewasa ini pabrik-pabrik yang lebih besar memproduksinya dari butana.

Oksigenat ditambahkan pada bahan bakar untuk mengurangi reaktivitas emisi. Akan tetapi, oksigenat ini hanya efektif jika fraksi hidrokarbon diubah untuk menggunakan oktana dan sifat volatilitas dari oksigenat. Jika fraksi hidrokarbon yang diubah tidak tepat, oksigenat dapat meningkatkan emisi-emisi yang tidak diinginkan dan bersifat racun.

Oksigenat ditambahkan dalam bahan bakar dengan 2 cara. Pertama, campuran yang kaya oktan, sehingga oksigenat dapat menggantikan aromatik di dalam bahan bakar. Aromatik ini berperan untuk menyeimbangkan jumlah emisi CO dan HC. Oksigenat juga menyebabkan mesin, tanpa perubahan sistem manajemen mesin yang drastis, berada dalam keadaan miskin bahan bakar. Akibatnya oksigenat tersebut dapat mereduksi CO (2% oksigen dapat mereduksi CO sebanyak 16%) dan hidrokarbon atau HC (2% oksigen dapat mereduksi HC sebanyak 10%). Akan tetapi, keadaan ini juga menyebabkan peningkatan NOx.

Ada sejumlah besar mekanisme reaksi kimia yang terjadi di sebelum reaksi pembakaran bensin. Meskipun alkil timbal dan oksigenat secara efektif dapat mengurangi ketukan (*knocking*), akan tetapi cara kerjanya berbeda. MTBE bekerja dengan memperlambat progress dari temperatur rendah atau reaksi *cool-flame*, mengkonsumsi spesies radikal, sedikit radikal OH dan menghasilkan isobutene. Isobutene kemudian bergantian mengkonsumsi radikal OH dan menghasilkan radikal yang tidak reaktif dan stabil seperti alil dan metal alil.

## 2.5. 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 [13].

### 2.5.1. 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 [13] :



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

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_{\text{eff}}(t - t_0) \quad (2.5)$$

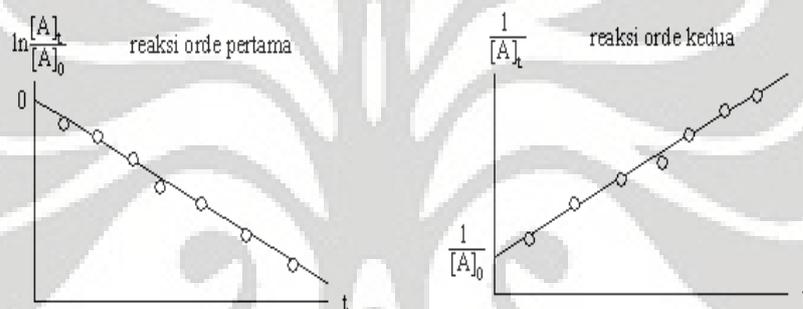
Kemudian, untuk reaksi orde kedua ( $a = 2$ ), hasil integrasinya adalah

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k_{\text{eff}}(t - t_0) \quad (2.6)$$

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

$$\frac{1}{[A]_t^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_{\text{eff}}(t - t_0) \quad (2.7)$$

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:



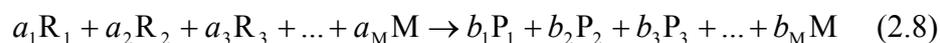
**Gambar 2.6.** Perubahan konsentrasi terhadap waktu pada reaksi orde pertama dan kedua.

## 2.5.2. Reaksi Elementer

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

### 2.5.2.1. 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 [13] :



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:

$$\begin{aligned} \frac{d[R_1]}{dt} = -a_1 r, \quad \frac{d[R_2]}{dt} = -a_2 r, \quad \frac{d[R_3]}{dt} = -a_3 r, \dots \\ \frac{d[P_1]}{dt} = b_1 r, \quad \frac{d[P_2]}{dt} = b_2 r, \quad \frac{d[P_3]}{dt} = b_3 r, \dots \\ \frac{d[M]}{dt} = b_M r - a_M r \end{aligned} \quad (2.9)$$

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  $b_M = a_M$ , 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.

### 2.5.2.2. 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 [13] :

#### 2.5.2.2.1. 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,  $r = -k [R_1]$  dan  $k$  merupakan koefisien laju reaksi dengan satuan (1/s).

### 2.5.2.2.2. 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  $(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-1}\text{s}^{-1}$ .

### 2.5.2.2.3. 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  $(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-2}\text{s}^{-1}$ .

### 2.5.2.3. 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

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

### 2.5.3. Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Temperatur

Berdasarkan hukum Arrhenius, untuk mendapatkan koefisien laju reaksi dapat digunakan persamaan sebagai berikut [16] :

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

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.

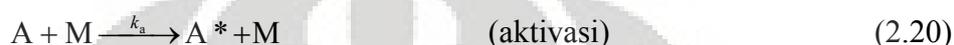
Karena reaksi biner elementer menunjukkan kesesuaian dengan hukum Arrhenius pada rentang temperatur sedang, ketergantungan temperatur biasanya digabungkan dengan eksponen tersendiri. Akan tetapi untuk rentang temperatur yang luas yang ditemukan dalam pembakaran, perilaku “non-Arrhenius” pada koefisien 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 [17],

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

### 2.5.4. 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 [16],



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

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

dan

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

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

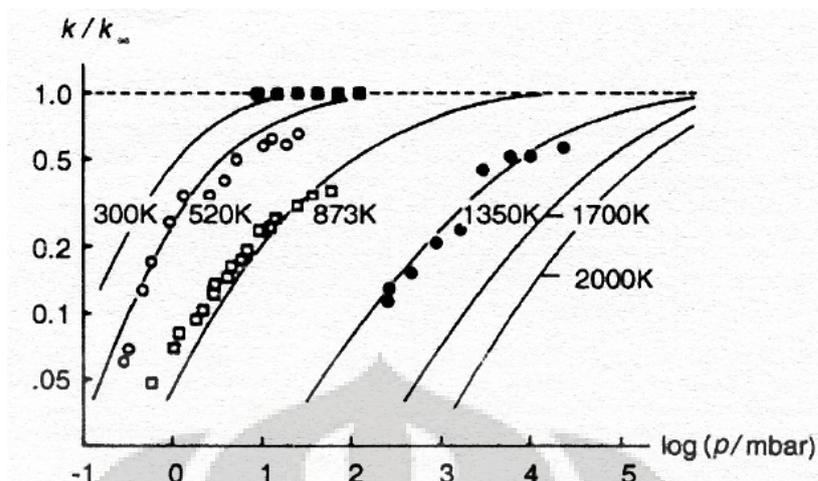
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_u k_a}{k_{-a}} [A] = k_{\infty} [A]. \quad (2.29)$$

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.

Jika laju suatu reaksi unimolekular dihitung sebagai  $d[P]/dt = k_a[A]$ , koefisien laju  $k$  bergantung pada tekanan dan temperatur. Teori reaksi unimolekular menghasilkan kurva *fall-off*, yang menggambarkan ketergantungan  $k$  pada tekanan berbeda. Logaritma koefisien laju biasanya diplot terhadap logaritma tekanan.

Kecenderungan kurva *fall-off* ditunjukkan pada Gambar 2.7. Pada tekanan yang sangat tinggi,  $k = k_u k_a [M] / (k_{-a} [M] + k_u)$  mendekati limit  $k_{\infty}$ , koefisien laju menjadi tidak tergantung pada tekanan. Pada tekanan yang sangat rendah, koefisien laju  $k$  sebanding dengan  $[M] = p/RT$ , yang menghasilkan ketergantungan linear. Hal yang sama juga berlaku, jika energi aktivasi efektif rendah, koefisien laju reaksi  $k$  akan menurun dengan menurunnya temperatur.



Gambar 2.7. Kurva *Fall-Off* Untuk Reaksi Unimolekular  $C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3$  [15]

Gambar 2.7 menunjukkan kurva *fall-off* untuk reaksi unimolekular yang sangat bergantung pada temperatur, dan bahwa koefisien laju menunjukkan perbedaan ketergantungan temperatur pada nilai tekanan yang berbeda [13].

### 2.5.5. 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 [13]



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  $K_p$  (konstanta kesetimbangan yang dinyatakan dalam bentuk kesetimbangan tekanan) melalui

$$K_c = \frac{K_p}{p^0 RT}, \quad (2.36)$$

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  $K_p/p^0$  dan perubahan pada energi reaksi standar Gibbs,  $\Delta G^0$

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

dan hubungan antara  $\Delta G^0$  dan perubahan pada entalpi standar dan entropi reaksi,  $\Delta H^0$  dan  $\Delta S^0$

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

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  $\Delta H_T^0$  dan  $\Delta S_T^0$  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  $\Delta H_{fT}^0$  dan  $S_T^0$  adalah entalpi molar standar pembentukan dan hukum ketiga entropi molar untuk spesi tertentu pada temperatur T.

### 2.5.6. 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  $R$  reaksi elementer, yang tersusun dari  $S$  spesi, yang diberikan oleh [18]



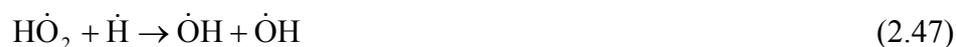
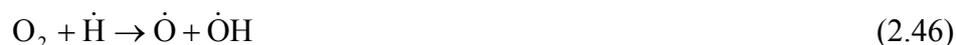
dimana  $r=1, 2, \dots, R$ ,  $\nu_{rs}^{(e)}$  dan  $\nu_{rs}^{(p)}$  menunjukkan koefisien stoikiometri reaktan dan produk, laju pembentukan suatu spesi  $i$  diperoleh dari penambahan seluruh persamaan laju dimana spesi  $i$  terlibat,

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

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

#### 2.5.6.1. 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 [19].



Reaksi (2.45) adalah reaksi inisiasi rantai, dimana suatu intermediet 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.

#### 2.5.6.2. 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 [16].

##### 2.5.6.2.1. 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 [18],

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

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

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 ( $E_{i,r}^{\text{rel}}$ ) dapat didefinisikan sebagai

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

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

#### 2.5.6.2.2. 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 2.2.

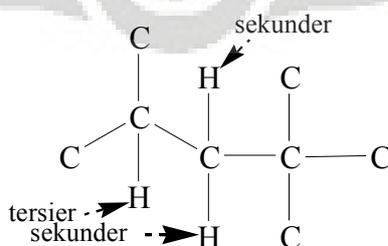
**Tabel 2.2.** Bagan Ilustrasi Output Dari Suatu Analisis Aliran Reaksi [15]

Reaksi	Spesi					
	1	2	3	...	<i>S</i> -1	<i>S</i>
1	20%	3%	0	...	0	0
2	0	0	0	...	0	0
3	2%	5%	0	...	100%	90%
.	.	.	.		.	.
.	.	.	.		.	.
.	.	.	.		.	.
<i>R</i> -1	78%	90%	100%	...	0	5%
<i>R</i>	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.

## 2.6. Aturan Reaksi

Walaupun mekanisme kinetika kimia yang detail 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.

### 2.6.1. Reaksi Pada Temperatur Tinggi

Untuk mensimulasikan aplikasi dari reaksi oksidasi dan pembakaran dari alkana dan alkena melalui 19 aturan reaksi, yaitu [15, 17] :

#### 2.6.1.1. 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 kinetika kedua reaksi tersebut sensitif terhadap stabilitas dari radikal yang terlibat, sebab merupakan reaksi reversibel yang sangat eksotermik, kombinasi radikal-radikal, secara kinetik tidak diaktifkan (tidak adanya efek sterik),  $E_{\text{balik}} = E_c \approx 0$ .

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.

### 2.6.1.2. 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, H<sub>2</sub>O dan CH<sub>3</sub>, kita mempertimbangkan juga radikal alkilperoksi, yang pembentukannya akan dibahas pada point 2.6.2.1, 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.

### 2.6.1.3. Dekomposisi Radikal Alkil

Dekomposisi radikal alkil terjadi dengan pemecahan ikatan yang berada pada lokasi  $\beta$  menjadi lokasi radikal (persilangan  $\beta$ ) 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 ( $T > 900\text{K}$ ). Penambahan radikal alkil pada temperatur rendah yang radikal ke dalam molekul oksigen lebih cepat dari persilangan  $\beta$ . 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.

### 2.6.1.4. 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

### 2.6.1.5. 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 (aturan 2.6.2.1). yang mana tidak mempunyai penghalang energi. Aturan 2.6.1.5 efektif untuk

irreversibel dan mempunyai energi aktivasi yang signifikan untuk memulai pembentukan konjugasi alkena dan radikal HO<sub>2</sub>.



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<sub>2</sub> untuk menghasilkan radikal alkilperoksi terjadi secara bolak-balik dan untuk mempercepat menghasilkan alkena, sehingga alkena yang dihasilkan meningkat.

#### 2.6.1.6. 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.



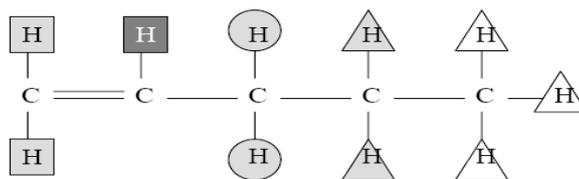
Koefisien laju reaksi telah dijelaskan pada studi sebelumnya [15,16].

#### 2.6.1.7. 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  $\beta$  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 [15]

Pada Gambar 2.9 tentang perbedaan jenis dalam penghilangan atom H dalam molekul 1-pentana di atas, segitiga mewakili atom H alkilik, 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.

#### 2.6.1.8. 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.

#### 2.6.1.9. 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 alkena untuk membentuk radikal alkenil dan tergantung pada jenis atom H yang dihilangkan dan banyaknya padanan tersedia untuk atom H

#### 2.6.1.10. 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  $\beta$  sampai letak radikal (Aturan 2.6.1.3)



#### 2.6.1.11. Penambahan Radikal $CH_3$ ke Dalam Ikatan Ganda

Penambahan radikal  $CH_3$  ke dalam ikatan ganda dalam alkena disarankan sebagai reaksi balik dari dekomposisi radikal alkil (Aturan 2.6.1.3)



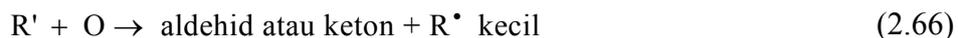
#### 2.6.1.12. Penambahan Atom O ke Dalam Ikatan Ganda

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



#### 2.6.1.13. Penambahan Radikal OH ke Dalam Ikatan Ganda

Sama seperti Aturan 2.6.1.12, penambahan sebuah radikal OH ke dalam ikatan ganda dalam alkena merupakan suatu reaksi yang baru. Reaksi ini merupakan awal dalam pembentukan sebuah aldehid atau keton,



#### 2.6.1.14. Penambahan Radikal H<sub>2</sub>O ke Dalam Ikatan Ganda

Penambahan radikal H<sub>2</sub>O ke dalam ikatan ganda dalam alkena mengawali pembentukan radikal alkil hidroperoksi, R'OOH, yang mana akan terdekomposisi membentuk eter siklik, aldehid atau keton,



#### 2.6.1.15 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.

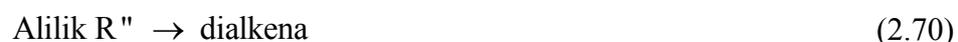
#### 2.6.1.16. Isomerisasi Radikal Alkenil

Isomerisasi radikal alkenil, yang merupakan reaksi baru dalam kode MOLEC, 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.



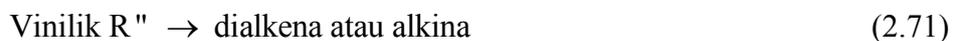
#### 2.6.1.17. Dekomposisi Radikal Alilik

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,



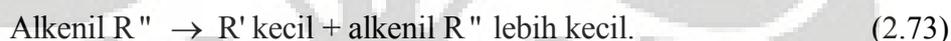
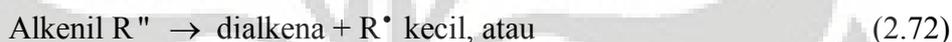
### 2.6.1.18. Dekomposisi Radikal Vinilik

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

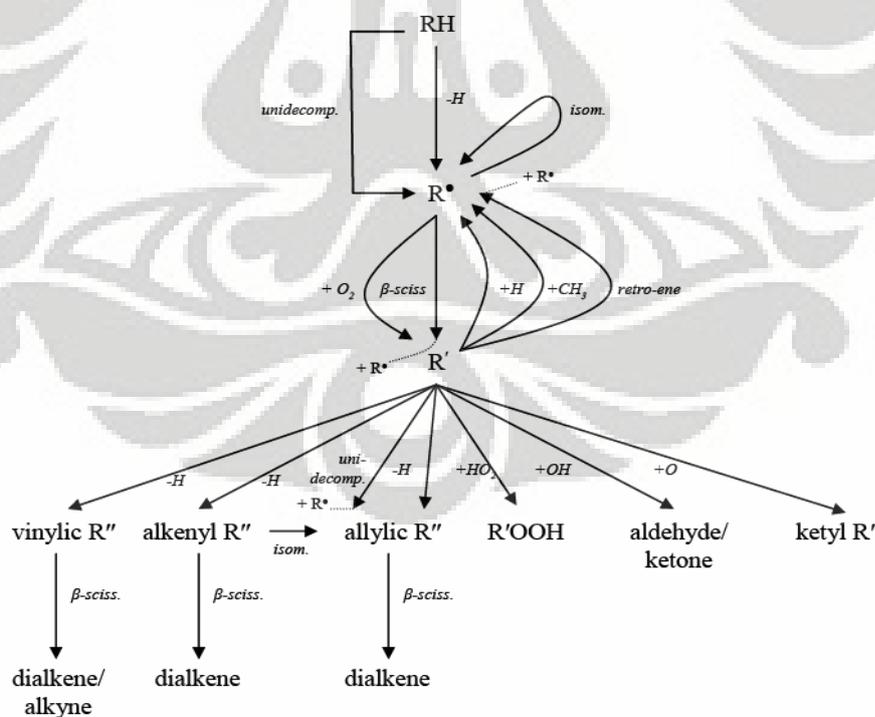


### 2.6.1.19. Dekomposisi Radikal Alkenil

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  $\beta$  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 [15]

## 2.6.2. Reaksi Pada Temperatur Rendah

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

### 2.6.2.1. Penambahan Radikal Alkil Pada Molekul Oksigen

Pada temperatur rendah, energi aktivasi tinggi (113-167 kJ/mol) dihubungkan dengan persilangan  $\beta$  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,  $RO_2^\bullet$ , dilepas secara acak dan konsentrasi dari  $RO_2^\bullet$  sangat kecil.

### 2.6.2.2. 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 hilang (primer, sekunder atau tersier) dan banyaknya padanan yang tersedia untuk atom H.

### 2.6.2.3. 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.

### 2.6.2.4. Reaksi Antara Radikal Alkilperoksi Dengan H<sub>2</sub>O

Hasil dari reaksi ini adalah hidroperoksi dan oksigen,



Reaksi di atas termasuk ke dalam reaksi bimolekuler, laju reaksi bergantung pada konsentrasi  $\text{RO}_2^*$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ . Konsentrasi radikal  $\text{H}_2\text{O}$ , walaupun relatifitas tinggi terhadap jenis radikal lain dalam proses oksidasi, akan memberikan angka  $10^6 \text{ mol cm}^{-3}$  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.

### 2.6.2.5. Reaksi Radikal Alkilperoksi Dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

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



Keanehan 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ROOH diuraikan pada temperatur yang lebih rendah dibanding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Konversi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> menjadi ROOH merupakan awal peningkatan tingkat reaksi secara keseluruhan pada temperatur yang lebih rendah.

### 2.6.2.6. 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 2.6.2.3) sedemikian rupa sehingga reaksi ini menjadi penting.

### 2.6.2.7. 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,



### 2.6.2.8. Penambahan Radikal Alkil Hidriperoksi ke Dalam Molekul Oksigen

Penambahan bagian kedua ke dalam molekul oksigen dalam urutan reaksi ini merupakan penambahan radikal alkil hidroperoksi untuk membentuk radikal alkil hidroperoksi peroksi,



Koefisien laju reaksi pada reaksi ini diperoleh dari studi sebelumnya [15,20]

### 2.6.2.9. Pemotongan Radikal Alkil Peroksi Pada Posisi $\beta$ Yang Dibentuk Melalui Isomerisasi (1,4)

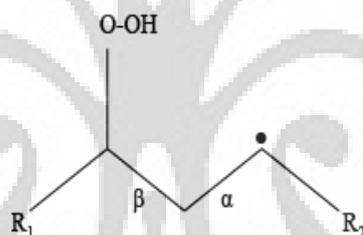
Radikal alkil hidroperoksi mempengaruhi posisi radikal dalam posisi  $\beta$  sampai kelompok hidroperoksi dapat mengalami pemotongan C–O atau pemotongan C–C untuk menghasilkan konjugasi alkena dan  $\text{H}_2\text{O}$ , atau hidroperoksialkena dan sedikit radikal alkil, reaksinya,



Reaksi pertama pada aturan lebih sensitif dan kemungkinan memiliki kisaran NTC yang lebar pada oksidasi n-heptana [21].

#### 2.6.2.10. 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  $\beta$  ke dalam dua alur: untuk menghasilkan alkena dan sedikit radikal alkil hidroperoksi dengan posisi radikal pada atom karbon yang mengikat atom oksigen (Gambar 2.11 pemutusan ikatan  $\beta$ ), 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.

#### 2.6.2.11. 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  $\beta$  ke dalam dua alur; untuk menghasilkan alkena dan sedikit radikal alkil hidroperoksi, atau menghasilkan hidriperoksialkena dan sedikit radikal alkil,





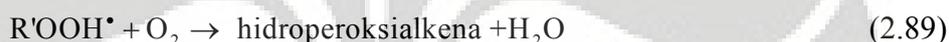
#### 2.6.2.12. Pemotongan Homolisis O–O Radikal Alkil Hidroperoksi Dengan Posisi Radikal Pada Atom Karbon Yang Mengikat Atom Oksigen

Radikal alkil hidroperoksi diperoleh dari reaksi pertama pada aturan di atas (Aturan 2.2.2.10), yang didekomposisi untuk menghasikan aldehida atau keton,



#### 2.6.2.13. Oksidasi Radikal Alkil Hidroperoksi

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



#### 2.6.2.14. 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,

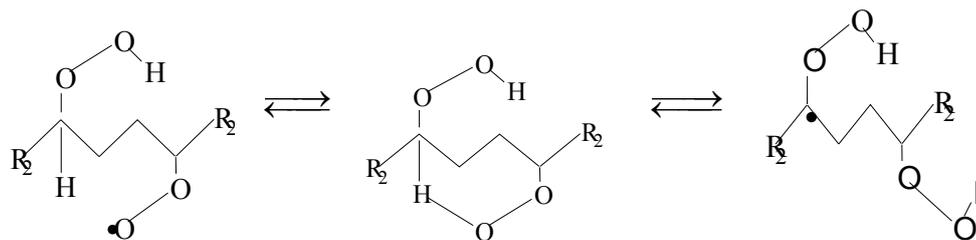


#### 2.6.2.15. Isomerisasi Radikal Alkil Peroksi Hidroperoksi

Isomerisasi radikal alkil peroksi hidroperoksi terjadi melalui perpindahan atom H yang terikat dengan atom karbon yang mengikat group 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.

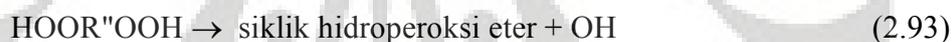
#### 2.6.2.16. Pemotongan Homolisis O–O Radikal Alkil Hidroperoksi

Reaksi ini merupakan awal dari pembentukan ketonhidroperoksi dan radikal hidriperoksi,



#### 2.6.2.17. 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,



#### 2.6.2.18. Dekomposisi Ketohidroperoksi

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



#### 2.6.2.19. Dekomposisi O=R=O

Radikal karbonil dapat terdekomposisi membentuk aldehida dan radikal ketil,



#### 2.6.2.20. Abstraksi Atom H Dari Siklik Eter

Memutuskan bahwa hanya hidrokarbon yang lebih besar dari C<sub>4</sub> 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 [22]. Urutan reaksi siklik eter diasumsikan terjadi melalui abstraksi atom H oleh spesies radikal aktif, diikuti oleh pembukaan cincin intermediet, yang mengawali pembentukan radikal ketil,

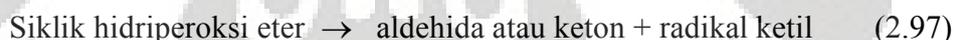


Keterangan : X = radikal aktif

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.

#### 2.6.2.21. Dekomposisi Siklik Hidroperoksi Eter

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



#### 2.6.2.22. 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,



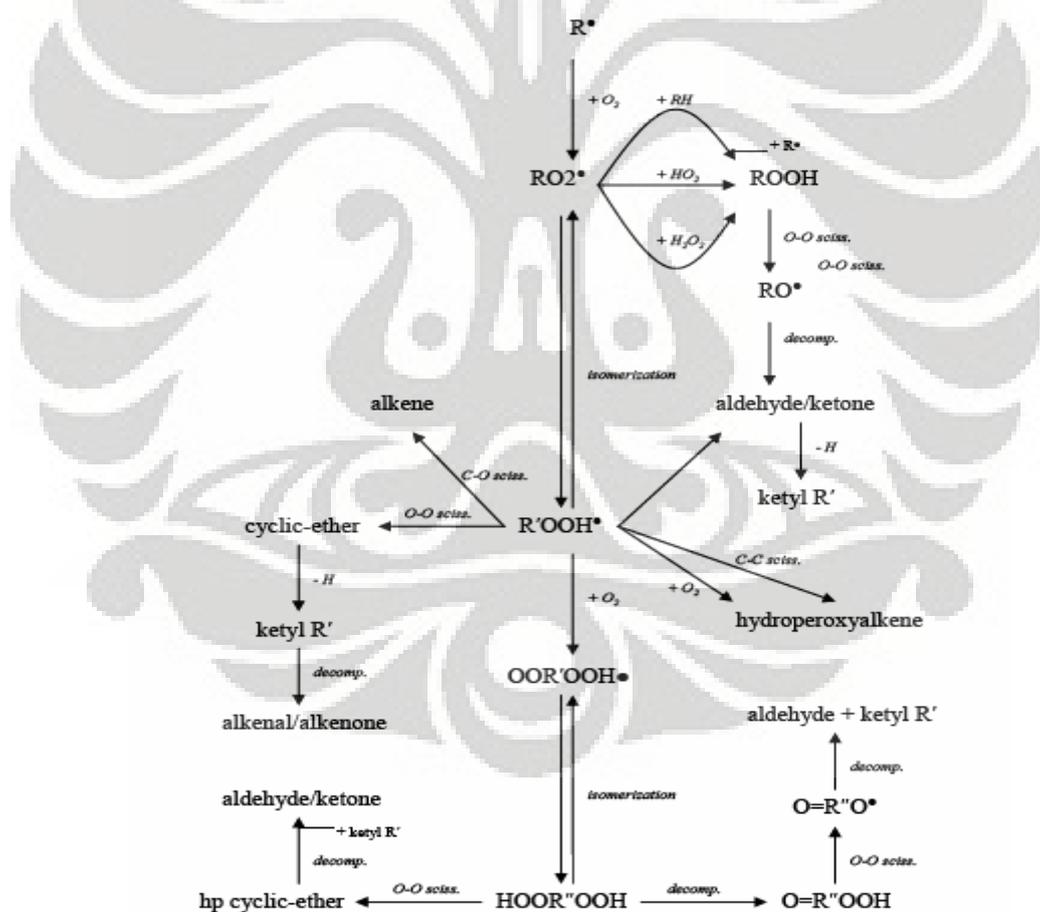
Koefisien laju reaksi bergantung pada jenis atom H yang diabstraksi dan jumlah ekuivalen atom. Sebagai tambahan, atom H yang terikat dengan atom karbon yang mengikat atom oksigen lebih mudah di abstraksi.

### 2.6.2.23. Dekomposisi Radikal Ketil

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



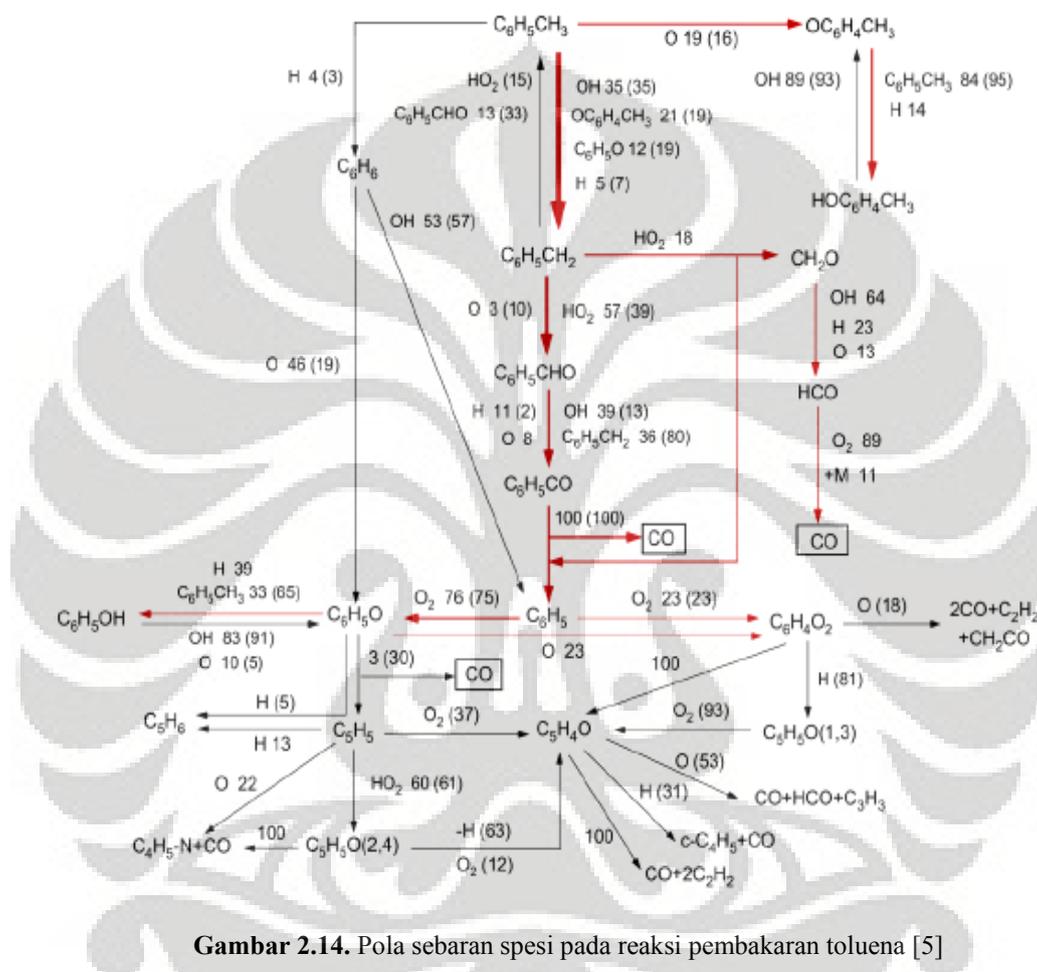
Reaksi alkenal, alkenon, hidroperoksi alkena, okso-hidroperoksi alkena, radikal alkoksi, radikal alkil hidroperoksi dan spesies lain dengan ikatan ganda C–C diperlukan karena analog atau sama dengan ikatan tunggal C–C. Semua alur reaksi pada temperatur rendah digambarkan secara skematik pada gambar 2.13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



Gambar 2.13. Skema alur reaksi pada temperatur rendah [15]

## 2.7. Reaksi Pembakaran Toluena

Subab ini membahas mekanisme untuk reaksi-reaksi yang melibatkan toluena dan oksidasi pada cincin aromatik termasuk rantai sampingnya. Ringkasan dari keseluruhan reaksi-reaksi yang terjadi pada pembakaran toluena dipaparkan pada Gambar 2.14.

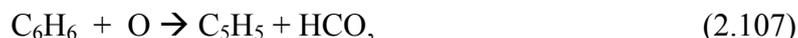
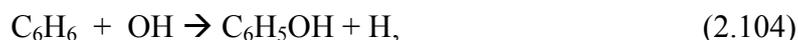
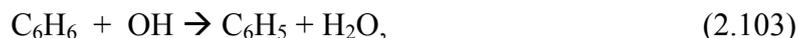


### 2.7.1. Reaksi C<sub>6</sub>

Telah disetujui bahwa pada sistem homogen, pada saat awal oksigen akan menarik hidrogen dari benzena,



yang menghasilkan spesies radikal bebas. Segera setelah kumpulan radikal (*radikal pool*) terbentuk, peluluhan (*destruction*) benzena berlangsung melalui abstraksi (*abstraction*) hidrogen atau serangan atom Oksigen untuk menghasilkan radikal penil (*phenyl*) dan radikal penoksi (*phenoxy*) dan penol (*phenol*) :



Walaupun reaksi oksidasi benzena secara percobaan telah diteliti, namun hanya laju keseluruhan yang bisa ditentukan. Dalam studi ini, diasumsikan bahwa setiap tiga ikatan pertama akan menyumbang 1/3 dari keseluruhan reaksi.

Untuk abstraksi oleh atom H :



koefisien laju reaksi ditentukan oleh beberapa hasil studi *shock tube* pada temperatur tinggi (Fuji dan Asaba, 1971). Sedangkan hasil studi teoritis telah dilakukan oleh Mebel (1997) untuk menguji data hasil percobaan dan menentukan koefisien laju reaksi pada rentang temperatur 300 – 5000 K. Mebel juga mempelajari reaksi addisi hidrogen dengan benzena yang menghasilkan radikal sikloheksadienil (*cyclohexadienyl*). Sebagaimana juga telah dipelajari oleh Nicovich dan Ravishankara (1984), reaksi ini penting pada temperaur rendah, tetapi pada temperatur diatas 600 K reaksi balik akan mendominasi, dalam hal ini hanya reaksi abstraksi yang terjadi.

### 2.7.2. Reaksi Radikal Penil

Radikal penil bereaksi dengan molekul oksigen yang menghasilkan elemen penoksi dan benzokuinon (*benzoquinone*) :



Hasil penelitian Lintedt [20] menunjukkan bahwa rasio percabangan kearah produk benzokuinon adalah 3:1. Sedangkan Burcat [23] melakukan percobaan reaksi  $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2$  pada rentang 297 - 473 K. Mereka mendapatkan korelasi kesesuaian antara koefisien laju reaksi antara perhitungan teori RRKM

dengan data percobaannya pada temperatur rendah maupun hasil penelitian Lintedt [21] pada temperatur tinggi.

Menurut Frank (1994), radikal penil bereaksi dengan radikal Oksigen secara cepat dengan melepaskan CO dan mengasilkan radikal siklopentadienil :



Penil dan radikal hidrogen bergabung kembali untuk membentuk benzena setelah stabilnya tumbukan :



Koeffisien laju reaksi yang bergantung pada tekanan diperoleh dari hasil penelitian Davis (1996).

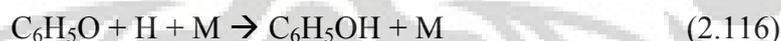
Terkait dengan reaksi yang melibatkan OH dan HO<sub>2</sub>, penil dapat dirubah menjadi penoksi :



Data kinetika dari percobaan untuk reaksi diatas belum tersedia, sedangkan koeffisien laju reaksi adalah ditentukan secara perkiraan.

### 2.7.3. Reaksi Radikal Penoksi

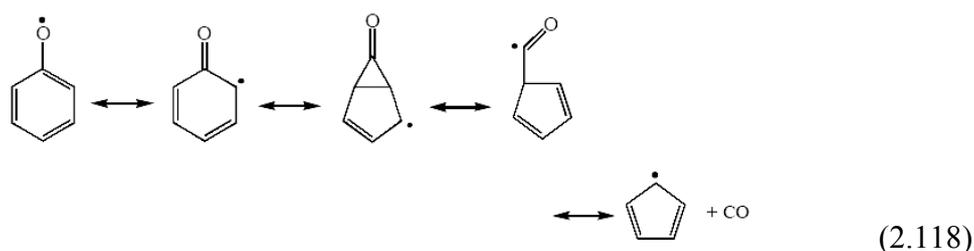
Radikal penoksi dapat menggabungkan hidrogen untuk membentuk penol dengan mengadopsi parameter RRKM hasil percobaan Davis (1996) :



Sedangkan menurut Buth (1996), oksigen dapat menggantikan *p*-hidrogen dari radikal penoksi dimana dari reaksi ini akan dihasilkan benzokinon :



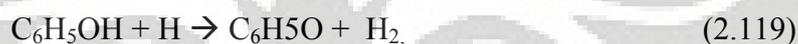
Hasil studi percobaan dan teoritis menunjukkan bahwa elektron tak berpasangan (*unpaired*) pada radikal penoksi secara nyata digantikan dari atom oksigen kearah cincin sistem Phi, mensyaratkan bahwa ikatan CO bisa menyerupai karbonil yang berikatan ganda. Hal ini bersesuaian bahwa dekomposisi termal dari penil akan mengarah pada pembentukan radikal siklopentadienil dan karbon monoksida :



Hasil perhitungan laju reaksi model RRKM untuk dekomposisi penoksi yang didasarkan pada hasil penelitian oleh Wing Tsang [24] bersesuaian dengan hasil perhitungan dan data hasil percobaannya. Sedangkan koefisien laju yang digunakan adalah diadopsi dari Linstedt [21].

#### 2.7.4. Reaksi-reaksi Penol

Hidrogen yang terikat secara lemah pada grup penol dapat secara mudah dilepaskan (abstraksi) oleh radikal-radikal H, OH atau O untuk menghasilkan radikal penoksi :

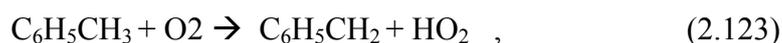


Korelasi laju reaksi hasil penelitian D.F. Davidson [25] untuk abstraksi oleh OH telah dipelajari lebih jauh yang diaplikasikan pada kondisi temperatur rendah. Radikal hidrogen dapat juga menggantikan grup hidroksi untuk menghasilkan benzena (studi He 1988) :

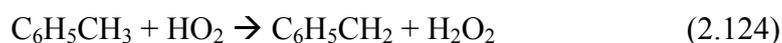


#### 2.7.5. Reaksi Toluene

Pada mulanya, hidrogen yang berikatan dengan benzena dilepaskan dari toluena oleh  $\text{O}_2$  yang menghasilkan radikal benzyl yang terstabilkan secara resonansinya :

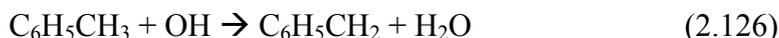


dan selanjutnya

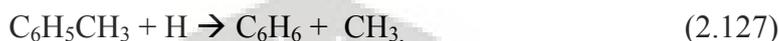


Laju reaksi untuk reaksi diatas telah diamati oleh Burcat [23] pada tekanan moderat dan dengan rentang temperature 1050 – 1400 K.

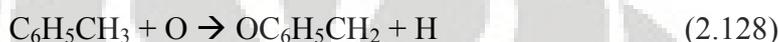
Saat kumpulan radikal telah terbentuk, *benzylic hydrogen* dapat diabstraksi oleh H maupun OH :



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



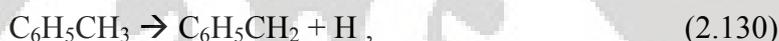
atau terjadi reaksi addisi elektropilik dengan radikal oksigen :



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:



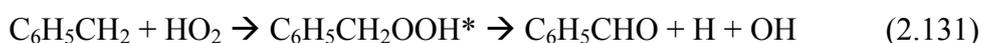
yang menunjukkan reaksi lebih cepat, tetapi hal ini disebabkan laju reaksi penggabungan ulang yang cepat dari penil dengan metal.

#### 2.7.6. Reaksi Radikal Benzyl

Pengecualian untuk dekomposisi termal, data kinetika kimia dari radikal benzyl masih sangat terbatas. Model yang ada dari Emdee [20] kebanyakan masih merupakan data estimasi untuk mendapatkan kesesuaian dengan kumpulan data eksperimen tertentu.

D.F. Davidson [25] mengamati oksidasi radikal benzyl pada percobaan *shock tube* pada rentang temperatur 1200 – 1500 K, dimana ditemukan tidak ada bukti reaksi moluler oksigen dengan radikal benzyl, malahan teramati peluruha O<sub>2</sub> pada reaksi sekunder. Pengamatan selanjutnya oleh Burcat [21] menyatakan bahwa reaksi penggabungan (*adduct*) tampak pada temperature dibawah 600 K, tetapi pada temperatur diatas 1000 K akan terdisosiasi seluruhnya.

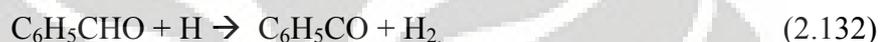
D. F. Davidson [25] juga mengamati oksidasi radikal benzyl oleh radikal hidroperoksida, menyarankan bahwa hal ini adalah merupakan reaksi yang teraktivasi secara kimia yang melibatkan benzylhidroperoksida sebagai produk intermediat :



dan menentukan koefisien laju reaksi yang dibatasi tekanan tinggi untuk reaksi gabungan disosiasi tersebut.

### 2.7.7. Reaksi-reaksi Benzaldehid

Sebagaimana telah diusulkan oleh Wing Tsang [24], *benzoyl hydrogen* dapat diabstraksi oleh radikal-radikal H, O, OH, HO<sub>2</sub>, metal maupun penil :



Dekomposisi termal radikal *benzoyl* merupakan hasil eksperimen:



Sedangkan radikal H dapat menggantikan gugus *formyl* yang menghasilkan benzena:



Data hasil percobaan untuk laju reaksi benzaldehyde pada kondisi reaksi pembakaran tidak tersedia, dalam hal ini diadopsi dari hasil estimasi dari model EBG.

### 2.7.8. Pertumbuhan Massa Molekuler

Pada kondisi reaksi yang melibatkan kandungan kaya bahan bakar, diharapkan reaksi antara molekul bahan bakar dengan 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 kandunga 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 [27]:



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 intermediet 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, CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O. Ringkasan beberapa reaksi penting pada proses pembakaran toluena termasuk besaran kontribusinya sebagaimana telah dijabarkan pada Gambar 2.14.

## 2.8. Oksidasi Alkohol

Adanya gugus OH pada alkohol menjadikan ilmu kimia pembakaran alkohol menjadi salah satu hal yang menarik untuk dipelajari sama halnya dengan hidokarbon parafin. Dua tahapan dasar terjadi melalui penyerangan awal pada alkohol. Pertama, gugus OH dapat dipindahkan sedangkan radikal alkil juga tetap sebagai produk. Kedua, alkohol diserang pada posisi yang berbeda dan membentuk spesi intermediet yang mengandung oksigen, khususnya aldehida. *Pathways* yang dominan tergantung pada kekuatan ikatan di dalam molekul alkohol dan tergantung pada stoikiometri keseluruhan yang menentukan kelimpahan relatif radikal reaktif.

Untuk metanol, tahapan inisiasi utama adalah proses beraktivasi tinggi yang sedikit mendukung produk dalam rentang temperatur intermediet (~1000K). Reaksinya sebagai berikut [28]:



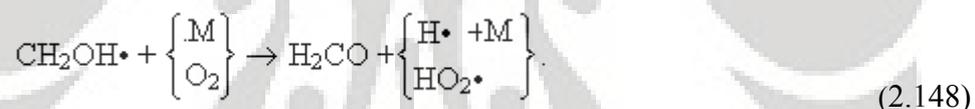
Kemudian, pemutusan OH dengan atom H• [27]:



dapat terjadi pada kondisi *fuel-rich* (kaya akan bahan bakar) dengan 20 % kehilangan metanol. Sistem percabangan rantai berasal dari reaksi [27]:



Sebagaimana proses hidrokarbon, tahapan oksidasi utama adalah dengan abstraksi radikal. Pada metanol, tahapan ini menghasilkan radikal hidroksimetil dan akhirnya aldehida melalui



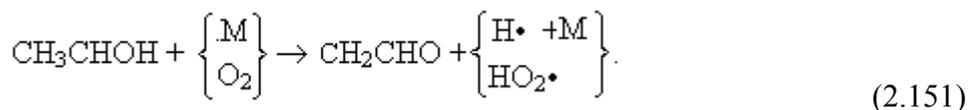
dengan X menunjukkan radikal dalam sistem. Penyerangan radikal pada CH<sub>2</sub>OH berlangsung lambat karena konsentrasi kedua radikal tersebut kecil karena cepatnya laju reaksi (2.148).

Mekanisme oksidasi etanol melibatkan 2 tahap mekanisme yang sama penting untuk menuju asetaldehid dan etena sebagai spesi intermediet utama. Meskipun didalam penelitian pada *flow reactor* asetaldehid muncul lebih awal dalam reaksi daripada etena, kedua spesi diasumsikan dibentuk langsung dari etanol. Penelitian oksidasi asetaldehid tidak menunjukkan suatu mekanisme langsung untuk pembentukan etena dari asetaldehid.

Karena ikatan C-C lebih lemah daripada ikatan C-OH, etanol tidak seperti metanol, tidak kehilangan gugus OH pada tahap inisiasi. Tahap inisiasi utamanya adalah [29]:



Rangkaian reaksi menuju aldehida sebagai berikut [29]:



Sumber utama etena berasal dari reaksi abstraksi OH oleh radikal H menjadi radikal etil yang akan membentuk etena pada reaksi-reaksi selanjutnya. Reaksi pembentukan radikal etil sebagai berikut [29]:



Karena konsentrasi oksigen mula-mula menentukan kelimpahan radikal pengabstraksi, maka oksidasi etanol, seperti halnya oksidasi metanol menunjukkan variasi konsentrasi spesi intermediet sesuai dengan stoikiometri keseluruhan. Rasio asetaldehida menjadi etena meningkat pada campuran yang kaya akan oksigen [29].

## 2.9. Knock Pada Mesin

Gas tidak terbakar yang terakhir disebut *end-gas*. Jika tekanan dan temperatur *end-gas* tidak terlalu tinggi, *end-gas* akan terbakar oleh bagian depan nyala sebelum *knock* muncul. *End-gas* pertama kali terignisi 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 [13].

### 2.9.1. Oksidasi pada Temperatur Tinggi

Pada temperatur tinggi, ketukan (*knock*) terjadi pada temperatur sekitar 1100 K. Reaksi percabangan rantai [13],



yang mendominasi pembakaran pada temperatur tinggi berlangsung sangat lambat (karena energi aktivasinya besar). Reaksi (2.153) digunakan 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 [13]



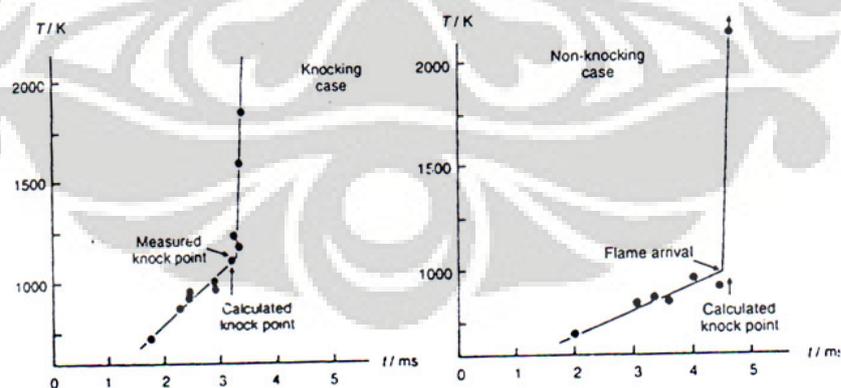
ditunjukkan oleh reaksi (2.155) dan (2.156),



dimana  $\text{R}\cdot$  adalah radikal hidrokarbon. Radikal  $\text{OH}\cdot$  dapat menghasilkan kembali  $\text{HO}_2\cdot$ , melalui reaksi (2.157) dan (2.158)



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



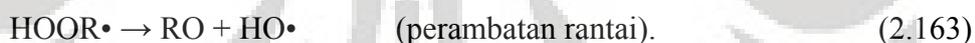
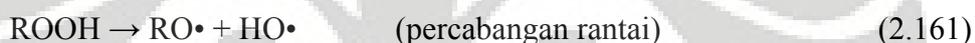
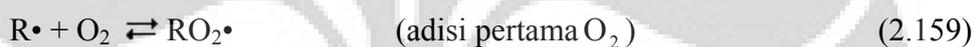
**Gambar 2.15.** Otoignisi pada siklus mesin yang mengalami *knock* dan tidak mengalami *knock*[13]

Gambar 2.15 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

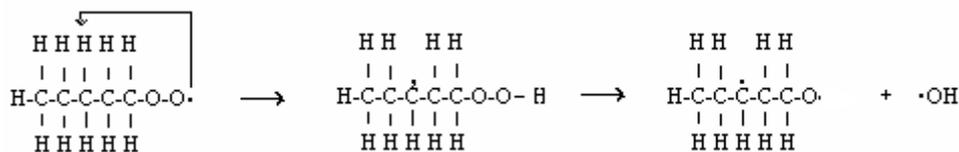
perhitungan temperatur. Pada kasus *knocking*, perhitungan waktu ignisi sesuai dengan waktu ignisi dari hasil percobaan. Pada kasus tanpa *knocking* waktu otoignisi lebih besar dari pada waktu timbulnya nyala. Oleh karena itu, pembakaran umumnya sudah sempurna sebelum otoignisi terjadi. Akan tetapi, hasil ini tidaklah umum [13].

### 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 [13]:

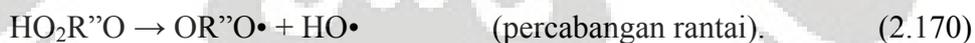
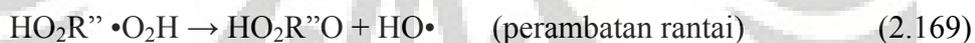
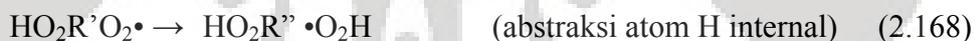
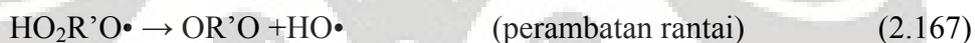
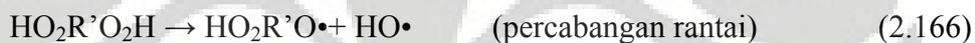
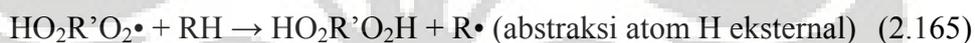
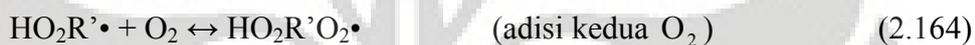


Pada langkah pertama, radikal hidrokarbon ( $R\cdot$ ) bereaksi dengan oksigen dan membentuk radikal peroksi ( $RO_2\cdot$ ). Radikal ini dapat mengabstrak atom hidrogen dan membentuk senyawa hidroperoksi ( $ROOH$ ). Setelah abstraksi atom hidrogen eksternal (reaksi dengan molekul lainnya), senyawa hidroperoksi terdekomposisi menjadi radikal oksidasi ( $RO\cdot$ ) dan  $HO\cdot$ . Sebagai alternatif, abstraksi hidrogen internal dapat menggantikan abstraksi hidrogen eksternal, jika  $R\cdot$  dapat membentuk intermediet cincin 5-, 6- atau 7- yang relatif stabil, dimana terdapat dua atom oksigen dan transfer atom H pada pembentukan cincin (dapat dilihat pada Gambar 2.16. Kemudian, radikal  $R'O_2H\cdot$  (valensi bebas berada pada posisi dimana atom hidrogen telah diabstrak) bereaksi membentuk senyawa yang tidak memiliki valensi bebas (aldehida, keton) dan  $HO\cdot$ , menurut perambatan rantai,



**Gambar 2.16.** Abstraksi internal atom H dalam radikal heptil peroksi melalui struktur cincin anggota 6-intermediet. Biradikal pada sisi kanan akan terisomerisasi membentuk aldehida stabil secara cepat seperti  $C_4H_9-CHO$  [13]

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  $R'O_2H\cdot$ , yang dibentuk setelah adisi  $O_2$  pertama [13]:

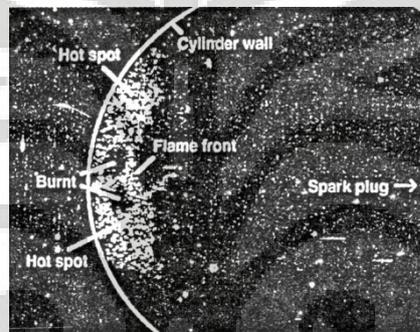


Mekanisme ini dapat menjelaskan ignisi dua tahap dan koefisien temperatur negatif dari *ignition delay time*. *Precursor* percabangan rantai, yang terbentuk oleh adisi oksigen, terdekomposisi balik menuju reaktan pada temperatur tinggi karena ketidakstabilannya (*degenerate chain branching*).

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* [13].

### 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 2.17. 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 tanpa pelepasan logam dari dinding atau piston [13].



Gambar 2.17. Pembentukan *Hot-spots* di *End-gas* pada mesin Otto [13]

## BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

### 3.1. Rancangan Penelitian

Penelitian mengenai permodelan kinetika dan oksidasi bahan bakar bensin komersial dengan oksigenat etanol ini akan dibagi menjadi 6 tahap, yaitu :

1. Studi literatur mengenai permodelan kinetika dan oksidasi.

Pada tahap ini, akan dilakukan studi-studi literatur yang terkait dalam pembuatan mekanisme reaksi, berbagai definisi yang terkait dalam sebuah pembakaran, serta informasi-informasi yang terkait dengan judul penelitian ini.

2. Mengumpulkan data-data dan menginvestigasi reaksi-reaksi elementer yang terlibat dalam oksidasi bahan bakar bensin komersial dengan campuran etanol.

Pada tahapan ini, akan dilakukan pengumpulan literatur mengenai reaksi elementer yang terjadi dalam pembakaran bahan bakar bensin komersial dengan campuran etanol dan menemukan keterkaitan diantara reaksi-reaksi tersebut, dan dilanjutkan dengan pengumpulan data-data termodinamika dari setiap spesi yang terlibat dalam reaksi elementer tersebut.

3. Mengembangkan model kinetika

Pada tahapan ini akan dibuat suatu mekanisme oksidasi bahan bakar bensin komersial + etanol sesuai dengan format *chemkin* 3.7.1

4. Memvalidasikan mekanisme

Setelah model kinetika selesai, maka model itu akan divalidasi terhadap data eksperimen.

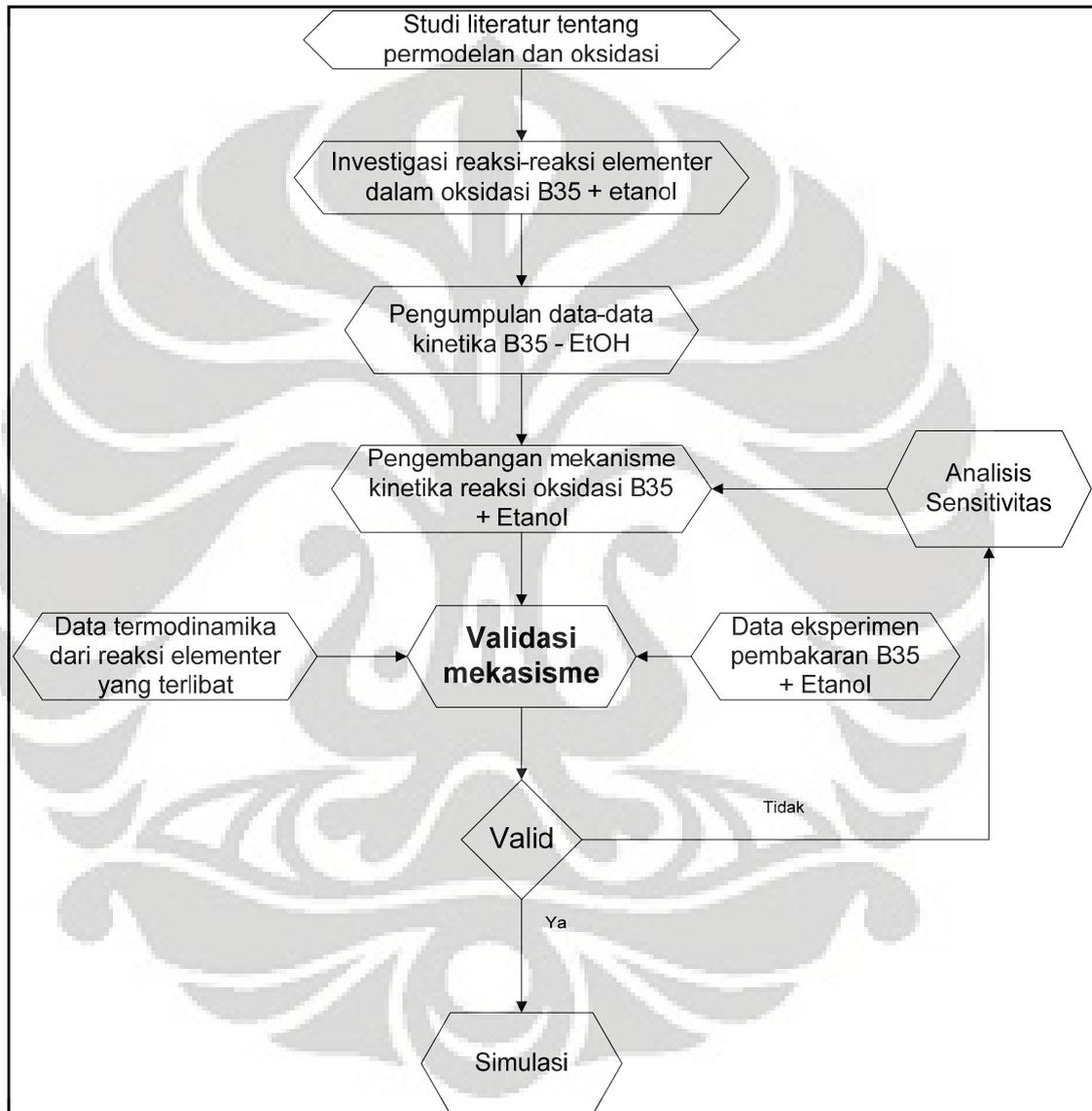
5. Analisis mekanisme

Untuk menganalisis mekanisme dari permodelan, maka akan dilakukan analisis sensitivitas.

## 6. Simulasi

Mensimulasikan model yang telah valid tersebut dengan program Chemkin versi 3.7.1 dengan variasi suhu, tekanan, dan rasio ekuivalensi tertentu.

Gambar berikut merupakan diagram alir dari penelitian ini :



**Gambar 3.1.** Diagram Alir Penelitian

## 3.2. Rincian Kegiatan Penelitian

### 3.2.1. Studi Literatur Mengenai Permodelan Kinetika dan Oksidasi

Pada tahapan ini, penulis melakukan berbagai studi dasar dari sebuah pembakaran. Di dalamnya penulis lebih banyak melakukan studi-studi literatur mengenai apa itu pembakaran, polutan-polutan apa saja yang terbentuk dari pembakaran, mekanisme-mekanisme yang terjadi dalam sebuah pembakaran, bagaimana menekan emisi dari pembakaran, dan sebagainya. Tahapan ini dilakukan agar penulis memiliki dasar yang kuat dalam menjalankan penelitiannya.

### 3.2.2. Pengumpulan data-data dan Menginvestigasi Reaksi-reaksi Elementer yang terlibat dalam oksidasi bahan bakar bensin komersial + etanol.

Pada tahapan ini, penulis kembali melakukan studi pustaka untuk mengumpulkan data dari reaksi-reaksi elementer dalam pembakaran campuran bahan bakar bensin komersial dengan campuran etanol. Selain reaksi-reaksi elementer yang terlibat, penulis juga mengumpulkan nilai koefisien-koefisien dan juga data-data kinetika yang terlibat dalam pembakaran tersebut. Data kinetika yang dimaksud adalah koefisien laju reaksi ( $k$ ) dari persamaan Arrhenius yang terdiri dari faktor pre-exponensial,  $A$ , eksponen temperatur,  $b$ , dan energi aktivasi,  $E_a$ .

Data elemen, spesi, dan mekanisme reaksi yang dikumpulkan tersebut kemudian digunakan sebagai masukan *Gas-Phase Kinetics* yang merupakan salah satu utilitas *Chem* dalam *software* Chemkin. Contoh format penulisan masukan dari *Gas-Phase Kinetics* adalah sebagai berikut :

```

ELEMENTS
H O C N AR
END

SPECIES
H H2 O O2 N2 AR
OH H2O HO2 H2O2 C CO
CO2 CH CH2 SCH2 CH3 CH4
CH3O CH2OH CH3OH CHO CH2O C2H
C2H2 C2H3 C2H4 C2H5 C2H6 C2O
END

REACTIONS
O2 +H =OH +O 9.700E+13 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
O +H +M =OH +M 5.000E+17 -1 0

```

Universitas Indonesia

H	+O2	+O2	=HO2	+O2	3.000E+20	-1.72	0
H	+O2	+H2O	=HO2	+H2O	1.652E+19	-0.76	0
H	+O2	+N2	=HO2	+N2	2.600E+19	-1.24	0
H	+O2	+AR	=HO2	+AR	7.000E+17	-0.8	0
H	+H	+M	=H2	+M	1.800E+18	-1.000	0.000
O	+O	+M	=O2	+M	1.200E+17	-1	0
H	+OH	+M	=H2O	+M	5.530E+22	-2.000	0.000
H	+H	+H2	=H2	+H2	9.000E+16	-0.6	0
H	+H	+H2O	=H2	+H2O	6.000E+19	-1.25	0
H	+H	+CO2	=H2	+CO2	5.500E+20	-2	0
H	+O2	+M	=HO2	+M	2.100E+18	-0.800	0.0
H	+O2	+H2	=HO2	+H2	4.520E+13	0.0	0.0
HO2	+H	=OH	+OH		1.500E+14	0.0	3.800
HO2	+H	=H2	+O2		3.000E+13	0.0	4.000
HO2	+H	=H2O	+O		3.000E+13	0.0	7.200
HO2	+O	=OH	+O2		2.000E+13	0.0	0.0
HO2	+OH	=H2O	+O2		6.000E+13	0.0	0.0
HO2	+HO2	=H2O2	+O2		1.680E+14	0.0	50.140
DUPLICATE							
HO2	+HO2	=H2O2	+O2		1.320E+11	0.0	-6.820
DUPLICATE							
END							

**Gambar 3.2.** Contoh Format Penulisan Data Kinetika

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 adalah reversibel, 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,  $A$ , eksponen temperatur,  $b$ , dan energi aktivasi,  $E_a$ . 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.

Persamaan laju Arrhenius dapat dilihat pada Persamaan 2.19 untuk memperoleh koefisien laju ( $k$ ). Suatu laju reaksi terkadang lebih mudah diukur pada satu arah (misalnya laju reaksi ke ke kanan,  $k_2$ ) daripada arah lainnya. Oleh karena itu, untuk menghitung koefisien laju arah lainnya (misalnya laju ke kiri,

$k_{-2}$ ) dengan menggunakan nilai terukur  $k_2$  dan konstanta kesetimbangan  $K_c$  pada Persamaan 2.36. Kemudian menggunakan dengan Persamaan 2.36-2.40 akan diperoleh nilai  $k_{-2}$  (koefisien laju ke kiri).

Selanjutnya, format penulisan masukan data termodinamika sebagai masukan *properties database* di software Chemkin dapat dilihat pada Gambar 3.3.

```

THERMO
 300.000 1000.000 5000.000
H      8/12/99 thermH 10 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
 2.54747466e+04 -4.65341317e-01 2.50104422e+00 0.00000000e+00 0.00000000e+00
 0.00000000e+00 0.00000000e+00 2.54747466e+04 -4.65341317e-01
O      1201860 1 1 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
 0.02542060e+02 -0.02755062e-03 -0.03102803e-07 0.04551067e-10 -0.04368052e-14
 0.02923080e+06 0.04920308e+02 0.02946429e+02 -0.01638166e-01 0.02421032e-04
-0.01602843e-07 0.03890696e-11 0.02914764e+06 0.02963995e+02
H2     121286H 2 1 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
 0.02991423e+02 0.07000644e-02 -0.05633829e-06 -0.09231578e-10 0.01582752e-13
-0.08350340e+04 -0.01355110e+02 0.03298124e+02 0.08249442e-02 -0.08143015e-05
-0.09475434e-09 0.04134872e-11 -0.01012521e+05 -0.03294094e+02
O2     121386O 2 1 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
 0.03697578e+02 0.06135197e-02 -0.01258842e-05 0.01775281e-09 -0.01136435e-13
-0.01233930e+05 0.03189166e+02 0.03212936e+02 0.01127486e-01 -0.05756150e-05
 0.01313877e-07 -0.08768554e-11 -0.01005249e+05 0.06034738e+02
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
 4.12085374e+03 7.10667307e+00 3.43586219e+00 2.02235804e-04 -1.13546412e-07
 2.42445149e-10 -7.43651031e-14 3.74321252e+03 2.45014127e+00
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
-0.02989921e+06 0.06862817e+02 0.03386842e+02 0.03474982e-01 -0.06354696e-04
 0.06968581e-07 -0.02506588e-10 -0.03020811e+06 0.02590233e+02
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
 3.98127689e+02 3.12515836e+00 3.18310656e+00 3.66767950e-03 -9.32385122e-07
-3.25852919e-10 1.51139912e-13 8.09181013e+02 8.39371099e+00
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
-0.01800696e+06 0.05011370e+01 0.03388754e+02 0.06569226e-01 -0.01485013e-05
-0.04625806e-07 0.02471515e-10 -0.01766315e+06 0.06785363e+02
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
-0.01426835e+06 0.06108218e+02 0.03262452e+02 0.01511941e-01 -0.03881755e-04
 0.05581944e-07 -0.02474951e-10 -0.01431054e+06 0.04848897e+02
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
-0.04896696e+06 -0.09553959e+01 0.02275725e+02 0.09922072e-01 -0.01040911e-03
 0.06866687e-07 -0.02117280e-10 -0.04837314e+06 0.01018849e+03

```

**Gambar 3.3.** Contoh Format Penulisan Data Termodinamika

Baris pertama terdiri dari nama spesi seperti H, O, H<sub>2</sub>, dan seterusnya. 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 ( $S^0$ ).

### 3.2.3. Mengembangkan Model Kinetika

Tahap pengembangan model kinetika dilakukan dengan menggunakan salah satu aplikasi yang tersedia di *software* Chemkin yaitu aplikasi AURORA. Aplikasi ini dapat dipakai untuk memprediksi bagaimana waktu tunda ignisi (idt) dari proses pembakaran dan juga dapat memprediksi profil konsentrasi dari proses pembakaran tersebut. Aplikasi AURORA membutuhkan beberapa masukan, yaitu mekanisme reaksi dan data termodinamika dengan format penulisan seperti yang telah dijelaskan pada bagian 3.2.2 di atas. Sedangkan masukan khusus untuk kondisi pada aplikasi AURORA berdasarkan pada kondisi penelitian. Secara garis besar masukan khusus ini berupa kondisi tekanan, temperatur, dan fraksi mol reaktan. Salah satu contoh penulisan masukan AURORA dapat dilihat pada Gambar 3.4.

```

TRAN
ENRG
QLOS 0.0
PRES 10
TEMP 865
REAC I-C5H12      0.0094
REAC C5H12       0.0101
REAC .23DM1BE    0.0093
REAC CYC5H8      0.0106
REAC TOLUENE     0.0500
REAC I-C8H18     0.0694
REAC C2H5OH      0.0167
REAC O2           0.2192
REAC AR           0.6053
TIME 1
DELT 1.E-3
END

```

**Gambar 3.4.** Contoh Format Penulisan Masukan Aplikasi AURORA

Istilah-istilah yang ada pada Gambar 3.4 dapat dijelaskan sebagai berikut.

TRAN : sistem bekerja secara transien

ENRG : sistem akan menyelesaikan persamaan energi

QLOS : asumsi untuk kehilangan energi

TEMP : temperatur awal

PRES : tekanan awal

REAC : fraksi mol reaktan

DELT : waktu untuk mencetak diagnosis file keluaran

END : kata kunci akhir untuk file masukan

### 3.2.4. Memvalidasi Mekanisme

Tahap ini dilakukan dengan membandingkan hasil perhitungan dengan data penelitian. Data penelitian yang digunakan mengenai profil *ignition delay time* untuk sistem oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin komersial dengan etanol berasal dari percobaan yang dilakukan oleh PETROBRAS yang dilakukan dengan menggunakan *Rapid Compression Machine* (RCM) di laboratorium termodinamika milik Universitas Karlsruhe, Jerman.

### 3.2.5. Menganalisis Mekanisme

#### 3.2.5.1. 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 berpengaruh untuk oksidasi bahan bakar.

### 3.2.6. Simulasi

Tahap ini dilakukan dengan mensimulasikan mekanisme B35-etanol dengan memvariasikan kondisi operasi seperti tekanan awal, temperatur awal, rasio ekivalensi ( $\phi$ ), dan komposisi etanol di dalam campuran. Simulasi dilakukan dengan menggunakan program yang tersedia dalam *software Chemkin 3.7.1*.

Untuk setiap variasi, hasil simulasi yang diambil adalah waktu tunda ignisi (idt), profil temperatur, profil konsentrasi umpan, dan profil konsentrasi polutan. Profil temperatur, konsentrasi umpan dan polutan diperoleh dengan memanfaatkan fitur *post process* yang ada di dalam Chemkin.

Profil temperatur yang diambil mewakili dari suhu adiabatik dari proses pembakaran. Selain itu, suhu adiabatik akan memberi gambaran mengenai energi yang dihasilkan dari proses pembakaran bahan bakar tersebut. Profil konsentrasi umpan yang diambil adalah spesi-spesi reaktan yang akan direaksikan dalam bahan bakar, antara lain :

- Pentana
- Iso - Pentana
- Siklopentana
- Toluena
- Iso - Oktana
- Etanol

Sedangkan untuk profil konsentrasi polutan yang akan diamati, antara lain:

- Karbon monoksida (CO)
- Karbon dioksida (CO<sub>2</sub>)
- Uap air (H<sub>2</sub>O)

Waktu tinggal di dalam reaktor yang dipakai untuk mengamati profil temperatur, profil konsentrasi umpan dan polutan adalah 10 detik.

## BAB 4 VALIDASI MEKANISME

Pada bab ini, validasi mekanisme yang akan dibahas adalah mekanisme reaksi B35 yang mengandung etanol. Validasi yang dilakukan hanya validasi terhadap waktu tunda ignisi (idt). Untuk data eksperimen, data yang diambil berasal dari hasil kerjasama riset antara Universitas Karlsruhe-Jerman dengan Petrobras-Brazil.

Validasi mekanisme merupakan perbandingan hasil simulasi komputer terhadap data-data yang dihasilkan dari eksperimen di laboratorium. Validasi mekanisme ini dilakukan dengan kondisi yang sama dengan kondisi eksperimen (suhu awal, tekanan, tekanan awal, komposisi bahan bakar, dan rasio ekuivalensi). Mekanisme reaksi yang valid diharapkan memiliki hasil simulasi yang mendekati kondisi eksperimen.

Bahan bakar yang digunakan sebagai bahan bakar eksperimen adalah B35 dengan campuran etanol. B35 merupakan campuran bahan bakar yang diproduksi oleh Petrobras yang terdiri dari :

- *Catalytic Cracked Naptha*
- *Straight Run Naptha*
- *Reformate*
- Alkilat

Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya bahwa bahan bakar kendaraan bermotor terdiri dari berbagai jenis hidrokarbon seperti alkana, alkena, dan aromatik. Keempat jenis hidrokarbon tersebut dipilih untuk sebagai campuran bahan bakar eksperimen karena mewakili campuran bahan bakar yang digunakan biasa digunakan secara komersial.

Untuk memvalidasi, mekanisme reaksi yang telah disusun akan disimulasikan pada rentang suhu 850 - 940 K dan tekanan dengan rentang 10 - 17 bar. Rentang ini dipilih demikian karena uji eksperimen laboratorium dilakukan pada kondisi tersebut. Simulasi mekanisme reaksi B35 dengan campuran etanol terdiri dari 1314 reaksi elementer dan melibatkan 1006 spesi. Eksperimen

laboratorium dilakukan dengan menggunakan *Rapid Compression Machine* (RCM). Alat RCM ini sering kali digunakan untuk memperkirakan waktu tunda ignisi (idt) untuk campuran bahan bakar. Campuran bahan bakar tersebut ditempatkan di dalam sebuah silinder yang kemudian ditekan secara cepat oleh sebuah piston.

Komposisi bahan bakar yang digunakan dalam percobaan adalah sebagai berikut ini :

**Tabel 4.1.** Komposisi Campuran Bahan Bakar Eksperimen

Komponen	B35-EtOH
	Fraksi Massa (%)
Butane, 2-methyl-	4,52
1-Butene, 2-methyl-	2,13
Pentane	4,84
2-Pentene, (E)-	3,38
1-Butene, 2,3-dimethyl-	4,48
Cyclopentene	5,10
Cyclopentane	1,45
Hexane, 2,5-dimethyl-	1,65
Hexane, 2,4-dimethyl-	1,74
Toluene	24,05
1,1,2-Trimethylcyclopentane	1,70
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1,33
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	2,17
Ethanol	8,05
Pentane, 2,2,4-trimethyl-	22,07
Pentane, 2,3,4-trimethyl-	6,97
Pentane, 2,3,3-trimethyl-	4,36

Untuk menyederhanakan simulasi, maka dari beberapa komponen diatas, kemudian diambil komponen yang jumlahnya cukup besar. Selain itu jumlah komponen yang dimasukkan dalam simulasi dihitung dengan menggunakan fraksi mol. Dengan demikian, komponen-komponen yang digunakan dalam perhitungan dan jumlah fraksi mol dari komponen-komponen tersebut disajikan dalam tabel berikut ini :

**Tabel 4.2.** Komposisi Campuran Bahan Bakar Simulasi

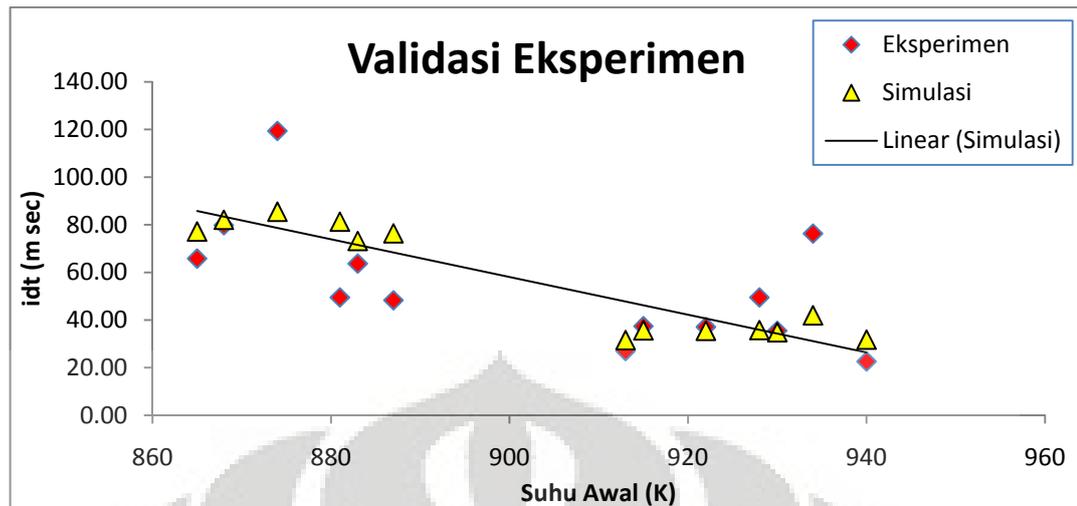
Komponen	B35-EtOH
	Fraksi Mol
Butane, 2-methyl-	0,0094
Pentane	0,0101
1-Butene, 2,3-dimethyl-	0,0093
Cyclopentene	0,0106
Toluene	0,0500
Iso-Octane	0,0694
Ethanol	0,0176

Eksperimen dilakukan pada kondisi rasio ekuivalensi 1 dengan suhu dan tekanan tertentu. Setelah dilakukan simulasi komputer dengan kondisi yang sama dengan kondisi eksperimen, maka diperoleh data sebagai berikut ini :

**Tabel 4.3.** Perbandingan Hasil Simulasi dengan Eksperimen

Tekanan Awal (bar)	Suhu Awal (K)	Idt Eksperimen (m sec)	idt Simulasi (m sec)
12,6	883	63,70	73,20
11,63	887	48,30	76,40
15,14	865	65,80	77,20
13,92	868	79,80	82,10
12,54	874	119,40	85,50
11,95	881	49,50	81,30
11,97	940	22,60	31,80
13,52	922	37,10	35,50
14,62	915	37,40	35,70
16,41	913	27,00	31,60
12,55	928	49,50	35,80
10,42	934	76,30	42,00
12,52	930	35,50	34,90

Ketika data-data hasil eksperimen dan simulasi diplotkan dalam sebuah grafik, maka akan diperoleh grafik validasi simulasi terhadap eksperimen sebagai berikut.



**Gambar 4.1.** Plot Data Simulasi dan Data Eksperimen

Dari hasil simulasi, terlihat bahwa mekanisme reaksi B35-EtOH dapat dinyatakan valid. Hal ini terlihat di grafik maupun persentase perbedaan yang cukup kecil. Jika mengambil deviasi maksimal sebesar 30%, hanya ada 5 titik dari 13 titik yang tidak memenuhi kriteria tersebut.

## **BAB 5**

### **ANALISIS SENSITIVITAS**

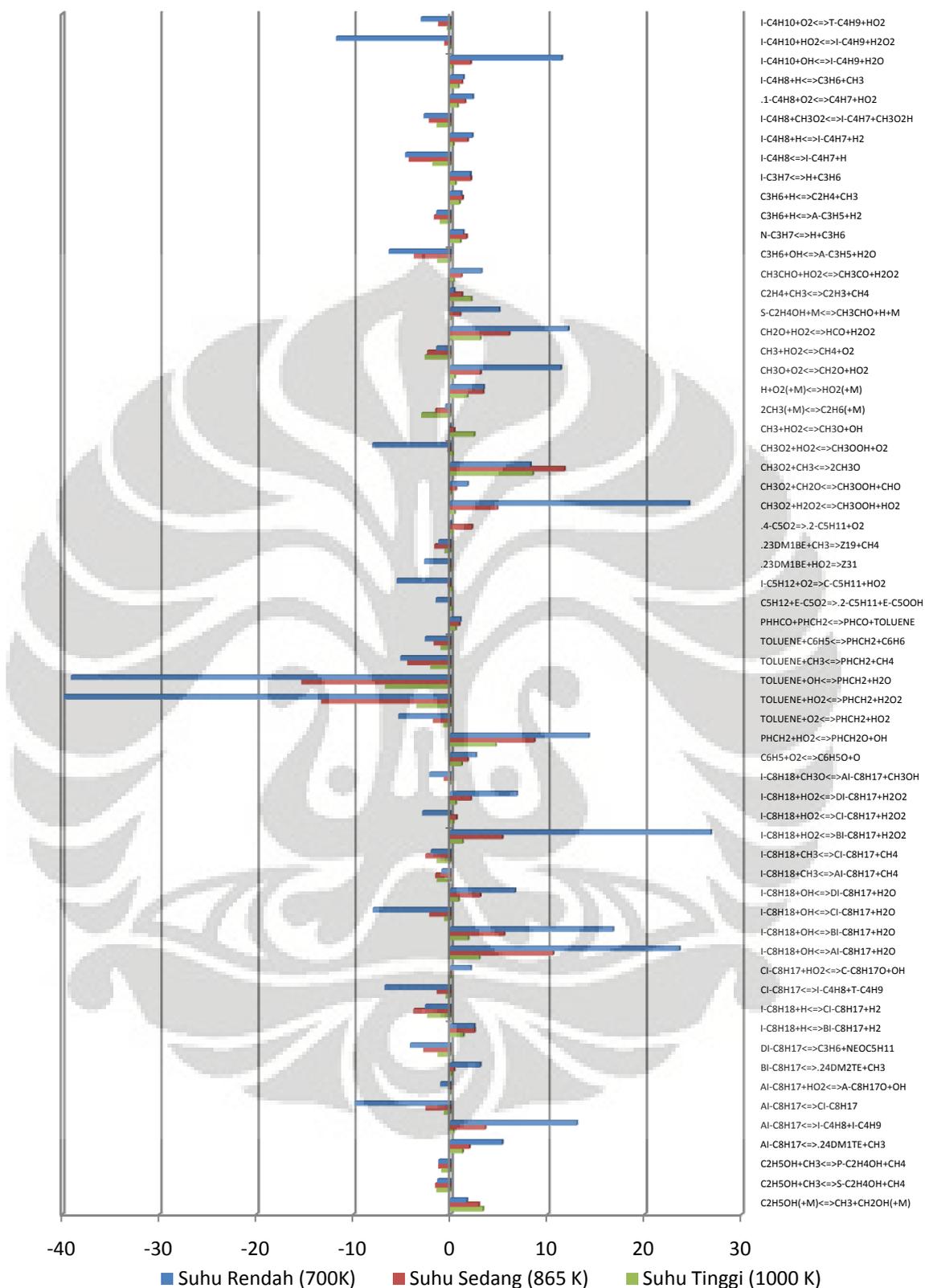
Mekanisme reaksi yang lengkap untuk sistem oksidasi dan pembakaran hidrokarbon terdiri dari ribuan reaksi elementer. Untuk memvalidasi mekanisme reaksi yang dibuat, maka harus dilakukan pengaturan nilai-nilai dari parameter kinetika dari setiap reaksi. Beberapa dari reaksi elementer itu memiliki kemungkinan termasuk dalam reaksi yang tidak penting sehingga dapat diabaikan dalam pengaturan parameter kinetika tersebut. Oleh karena itu, diperlukan suatu sistem analisis mekanisme reaksi untuk mengeliminasi reaksi-reaksi yang tidak penting itu. Salah satu dari analisis mekanisme itu adalah analisis sensitivitas.

Analisis sensitivitas digunakan untuk mengidentifikasi reaksi-reaksi pembatas yang terlibat dalam mekanisme reaksi pembakaran. Mengidentifikasi reaksi-reaksi yang penting bukan berarti reaksi-reaksi yang tidak penting dapat dieliminasi. Mengeliminasi reaksi-reaksi yang tidak penting dapat berakibat hilangnya jalur reaksi dari seluruh reaksi berantai yang telah disusun. Dengan melakukan analisis sensitivitas diharapkan dapat mempermudah untuk mengatur parameter-parameter kinetika reaksi agar hasil simulasi yang diperoleh sesuai dengan data eksperimen.

Perhitungan numeris untuk analisis sensitivitas dilakukan dengan mengubah koefisien laju reaksi tertentu dan kemudian menghitung konsentrasi OH. Perubahan konsentrasi OH sebelum dan sesudah perubahan koefisien laju reaksi kemudian dihitung. Hasil ini kemudian dibandingkan dengan perbedaan terbesar yang diperoleh dari sistem. Inilah yang disebut dengan koefisien sensitivitas. Koefisien sensitivitas dapat bernilai positif atau negatif. Koefisien yang bernilai positif mengindikasikan ketika nilai parameter kinetika dinaikkan, maka akan meningkatkan laju reaksi keseluruhan. Sebaliknya, koefisien sensitivitas yang bernilai negatif akan berakibat ketika kita menaikkan nilai parameter kinetika, maka laju reaksi secara keseluruhan akan berkurang. Koefisien sensitivitas didalam sistem biasa digambarkan kedalam bentuk diagram batang.

Analisis sensitivitas yang dilakukan untuk campuran B35 – EtOH dilakukan pada tekanan 13 bar dan rasio ekuivalensi 1. Rentang suhu yang digunakan adalah mulai dari suhu rendah (700 K), sedang (865 K), dan tinggi (1000 K). Berikut ini adalah diagram batang analisis sensitivitas yang dilakukan pada kondisi operasi seperti yang telah dijabarkan sebelumnya :





Gambar 5.1. Diagram Batang Analisis Sensitivitas yang Dilakukan pada tekanan 13 Bar dan Suhu 700 K, 865 K, dan 1000 K.

### 5.1. Analisis Sensitivitas pada Suhu Rendah (700 K)

Berikut ini adalah 20 reaksi-reaksi yang sensitif pada suhu rendah yang diperoleh dari analisis sensitivitas:

**Tabel 5.1.** Daftar 20 Reaksi yang Sensitif yang Dihasilkan Analisis Sensitivitas pada Suhu 700 K

Nomor Reaksi	Reaksi	Koefisien Sensitivitas
69	AI-C8H17 $\rightleftharpoons$ CI-C8H17	-9,866
63	AI-C8H17 $\rightleftharpoons$ I-C4H8+I-C4H9	13,044
1080	CH2O+HO2 $\rightleftharpoons$ HCO+H2O2	12,128
1070	CH3O+O2 $\rightleftharpoons$ CH2O+HO2	11,371
1028	CH3O2+CH3 $\rightleftharpoons$ 2CH3O	8,24
957	CH3O2+H2O2 $\rightleftharpoons$ CH3OOH+HO2	24,625
1029	CH3O2+HO2 $\rightleftharpoons$ CH3OOH+O2	-8,024
107	CI-C8H17 $\rightleftharpoons$ I-C4H8+T-C4H9	-6,759
1283	I-C4H10+HO2 $\rightleftharpoons$ I-C4H9+H2O2	-11,756
1280	I-C4H10+OH $\rightleftharpoons$ I-C4H9+H2O	11,502
139	I-C8H18+HO2 $\rightleftharpoons$ BI-C8H17+H2O2	26,855
141	I-C8H18+HO2 $\rightleftharpoons$ DI-C8H17+H2O2	6,864
130	I-C8H18+OH $\rightleftharpoons$ AI-C8H17+H2O	23,589
131	I-C8H18+OH $\rightleftharpoons$ BI-C8H17+H2O	16,755
132	I-C8H18+OH $\rightleftharpoons$ CI-C8H17+H2O	-7,973
133	I-C8H18+OH $\rightleftharpoons$ DI-C8H17+H2O	6,631
190	PHCH2+HO2 $\rightleftharpoons$ PHCH2O+OH	14,245
198	TOLUENE+HO2 $\rightleftharpoons$ PHCH2+H2O2	-39,825
199	TOLUENE+OH $\rightleftharpoons$ PHCH2+H2O	-39,075

Berdasarkan tabel hasil analisis sensitivitas yang dilakukan pada suhu rendah (700 K), terlihat banyak sekali reaksi-reaksi yang sensitif pada suhu ini. Nilai koefisien sensitivitas dari beberapa reaksi seperti reaksi nomor 130, 139, 198, 199, dan 957 menunjukkan angka yang cukup besar.

Reaksi-reaksi isooktana seperti reaksi nomor 139, 131, dan 133 memberikan nilai positif pada koefisien sensitivitasnya, sedangkan reaksi toluena memberikan nilai negatif. Hal ini berarti untuk memvalidasi data eksperimen, parameter-parameter kinetika yang harus diubah adalah dari reaksi-reaksi isooktana dan toluena. Selain itu, ketika mengubah parameter sensitivitas dari reaksi-reaksi tersebut harus dilakukan seakurat mungkin karena nilai koefisien sensitivitasnya yang sangat besar.

## 5.2. Analisis Sensitivitas pada Suhu Sedang (865 K)

Untuk suhu 865 K, berikut ini adalah 20 reaksi-reaksi yang sensitif yang diperoleh melalui analisis sensitivitas :

**Tabel 5.2.** Daftar 20 Reaksi yang Sensitif yang Dihasilkan Analisis Sensitivitas pada Suhu 865 K

Nomor Reaksi	Reaksi	Koefisien Sensitivitas
63	$\text{Al-C8H17} \rightleftharpoons \text{I-C4H8} + \text{I-C4H9}$	3,582
1	$\text{C2H5OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH3} + \text{CH2OH} + \text{M}$	2,933
1166	$\text{C3H6} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{A-C3H5} + \text{H2O}$	-3,726
1080	$\text{CH2O} + \text{HO2} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H2O2}$	6,075
1070	$\text{CH3O} + \text{O2} \rightleftharpoons \text{CH2O} + \text{HO2}$	3,115
1028	$\text{CH3O2} + \text{CH3} \rightleftharpoons 2\text{CH3O}$	11,775
957	$\text{CH3O2} + \text{H2O2} \rightleftharpoons \text{CH3OOH} + \text{HO2}$	4,817
86	$\text{DI-C8H17} \rightleftharpoons \text{C3H6} + \text{NEOC5H11}$	-2,756
1052	$\text{H} + \text{O2} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO2} + \text{M}$	3,404
1214	$\text{I-C4H8} \rightleftharpoons \text{I-C4H7} + \text{H}$	-4,255
136	$\text{I-C8H18} + \text{CH3} \rightleftharpoons \text{CI-C8H17} + \text{CH4}$	-2,545
106	$\text{I-C8H18} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CI-C8H17} + \text{H2}$	-3,78
139	$\text{I-C8H18} + \text{HO2} \rightleftharpoons \text{BI-C8H17} + \text{H2O2}$	5,342
130	$\text{I-C8H18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{AI-C8H17} + \text{H2O}$	10,586
131	$\text{I-C8H18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{BI-C8H17} + \text{H2O}$	5,55
133	$\text{I-C8H18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{DI-C8H17} + \text{H2O}$	3,07
190	$\text{PHCH2} + \text{HO2} \rightleftharpoons \text{PHCH2O} + \text{OH}$	8,651
219	$\text{TOLUENE} + \text{CH3} \rightleftharpoons \text{PHCH2} + \text{CH4}$	-4,411
198	$\text{TOLUENE} + \text{HO2} \rightleftharpoons \text{PHCH2} + \text{H2O2}$	-13,268
199	$\text{TOLUENE} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{PHCH2} + \text{H2O}$	-15,323

Pada suhu ini, ada beberapa koefisien sensitivitas yang nilainya berkurang dibandingkan ketika dilakukan analisis sensitivitas pada suhu rendah. Contohnya adalah reaksi nomor 198 dan 199. Kedua reaksi diatas merupakan reaksi toluena dan isooktana. Berdasarkan tabel hasil analisis sensitivitas yang dilakukan pada suhu sedang (865 K), juga terlihat banyak sekali reaksi-reaksi yang sensitif seperti pada suhu 700 K. Nilai koefisien sensitivitas dari beberapa reaksi seperti reaksi nomor 130, 139, 198, 199, dan 957 juga masih menunjukkan angka yang cukup besar walaupun tidak sebesar seperti pada suhu rendah. Menurunnya sensitivitas reaksi - reaksi pada suhu yang lebih tinggi disebabkan karena beberapa reaksi bereaksi lambat pada suhu rendah menjadi lebih reaktif pada suhu yang lebih

tinggi. Contoh dari reaksi itu adalah reaksi etanol yang ditunjukkan dalam reaksi nomor 1. Pada suhu yang lebih tinggi reaksi etanol mampu berkontribusi dalam menentukan kecepatan laju reaksi secara keseluruhan yang ditandai dengan nilai koefisien sensitivitasnya yang semakin besar dibandingkan dengan tingkat suhu sebelumnya. Dengan demikian, untuk memvalidasi data eksperimen, parameter-parameter kinetika yang harus diubah adalah dari reaksi-reaksi isooktana, etanol dan toluena.

### 5.3. Analisis Sensitivitas pada Suhu Tinggi (1000 K)

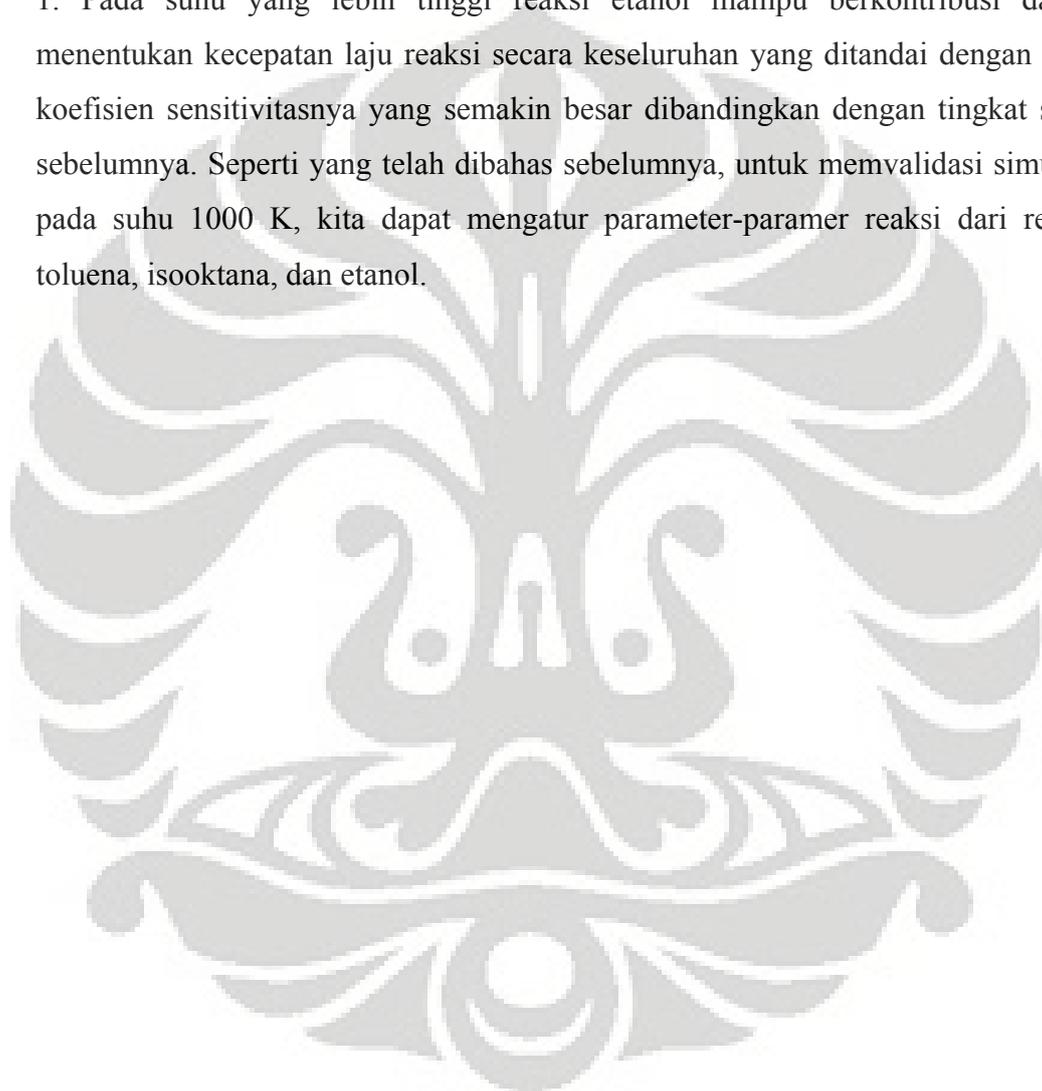
Berikut ini adalah koefisien sensitivitas dari 20 reaksi yang paling sensitif pada suhu 1000 K :

**Tabel 5.3.** Daftar 20 Reaksi yang Sensitif yang Dihasilkan Analisis Sensitivitas pada Suhu 1000K

Nomor Reaksi	Reaksi	Koefisien Sensitivitas
1050	$2\text{CH}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	-2,971
1142	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	2,165
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}(+\text{M})$	3,356
31	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{CH}_4$	-1,408
1080	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,092
1048	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	2,45
1071	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{O}_2$	-2,61
1028	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{O}$	8,496
1052	$\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{HO}_2(+\text{M})$	1,718
1223	$\text{I-C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{I-C}_4\text{H}_7 + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	-1,388
1214	$\text{I-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{I-C}_4\text{H}_7 + \text{H}$	-1,824
134	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{AI-C}_8\text{H}_{17} + \text{CH}_4$	-1,373
136	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CI-C}_8\text{H}_{17} + \text{CH}_4$	-1,388
106	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2$	-2,357
130	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{AI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	2,986
131	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{BI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	1,846
190	$\text{PHCH}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2\text{O} + \text{OH}$	4,68
219	$\text{TOLUENE} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{CH}_4$	-2,033
198	$\text{TOLUENE} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	-3,469
199	$\text{TOLUENE} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{PHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-6,716

Berdasarkan tabel hasil analisis sensitivitas yang dilakukan pada suhu tinggi (1000 K), sensitivitas-sensitivitas reaksi seperti reaksi nomor 130, 139, 198, 199, dan 957 yang telah dijelaskan pada 2 rentang suhu sebelumnya kembali

mengalami penurunan. Akan tetapi, nilai koefisien sensitivitas dari beberapa reaksi juga ada mengalami kenaikan seperti reaksi - reaksi etanol yang ditunjukkan dalam reaksi nomor 1 dan 31. Perubahan nilai sensitivitas reaksi - reaksi pada suhu yang lebih tinggi disebabkan karena beberapa reaksi bereaksi lambat pada suhu rendah menjadi semakin reaktif pada suhu yang lebih tinggi. Contoh dari reaksi itu adalah reaksi etanol yang ditunjukkan dalam reaksi nomor 1. Pada suhu yang lebih tinggi reaksi etanol mampu berkontribusi dalam menentukan kecepatan laju reaksi secara keseluruhan yang ditandai dengan nilai koefisien sensitivitasnya yang semakin besar dibandingkan dengan tingkat suhu sebelumnya. Seperti yang telah dibahas sebelumnya, untuk memvalidasi simulasi pada suhu 1000 K, kita dapat mengatur parameter-parameter reaksi dari reaksi toluena, isooktana, dan etanol.



## BAB 6 SIMULASI

Simulasi dilakukan setelah mekanisme reaksi yang digunakan untuk memvalidasi data eksperimen dinyatakan valid. Simulasi ini dilakukan pada berbagai variasi kondisi operasi yang meliputi variasi tekanan awal, suhu awal, rasio ekuivalensi, dan komposisi oksidat etanol. Tujuan dari dilakukannya simulasi ini adalah untuk mengetahui bagaimana perilaku dari reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B35-Etanol tanpa harus mengujinya di laboratorium. Perilaku yang akan dipelajari adalah waktu tunda ignisi dan profil konsentrasi dari proses pembakaran tersebut. Proses simulasi sendiri dibantu dengan perangkat lunak Chemkin 3.7.1.

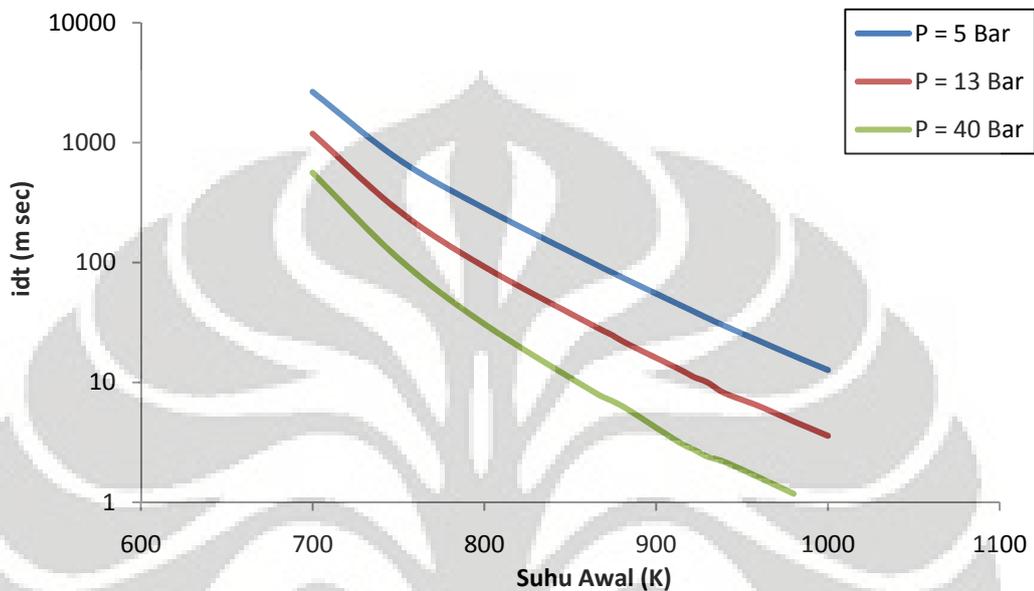
Pada tahap simulasi ini, ada beberapa variabel yang divariasikan dimana parameter yang diambil adalah waktu tunda ignisi (*ignition delay time / idt*) dan profil konsentrasi. Profil konsentrasi itu sendiri meliputi konsentrasi bahan bakar, CO<sub>2</sub>, CO, dan H<sub>2</sub>O. Variabel yang divariasikan antara lain :

- Variasi tekanan awal  
Untuk variasi tekanan awal, tekanan yang diambil adalah 5, 13, dan 40 bar
- Variasi rasio ekuivalensi  
Untuk variasi rasio ekuivalensi, kondisi yang diambil adalah rasio ekuivalensi 0,5 (*lean fuel*), 1 (stoikiometri), dan 1,2 (*rich fuel*)
- Variasi komposisi etanol  
Untuk variasi komposisi etanol, variasi yang digunakan antara lain jumlah etanol 5%, 10%, dan 20% dari campuran keseluruhan.

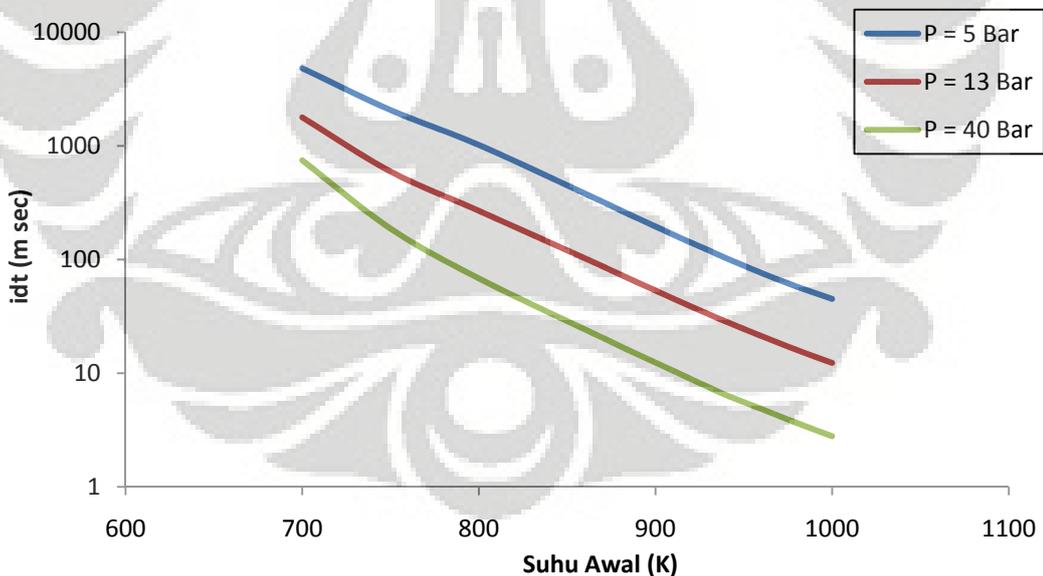
### 6.1. Simulasi Waktu Tunda Ignisi

#### 6.1.1. Variasi Tekanan Awal Pada Komposisi Etanol 10%

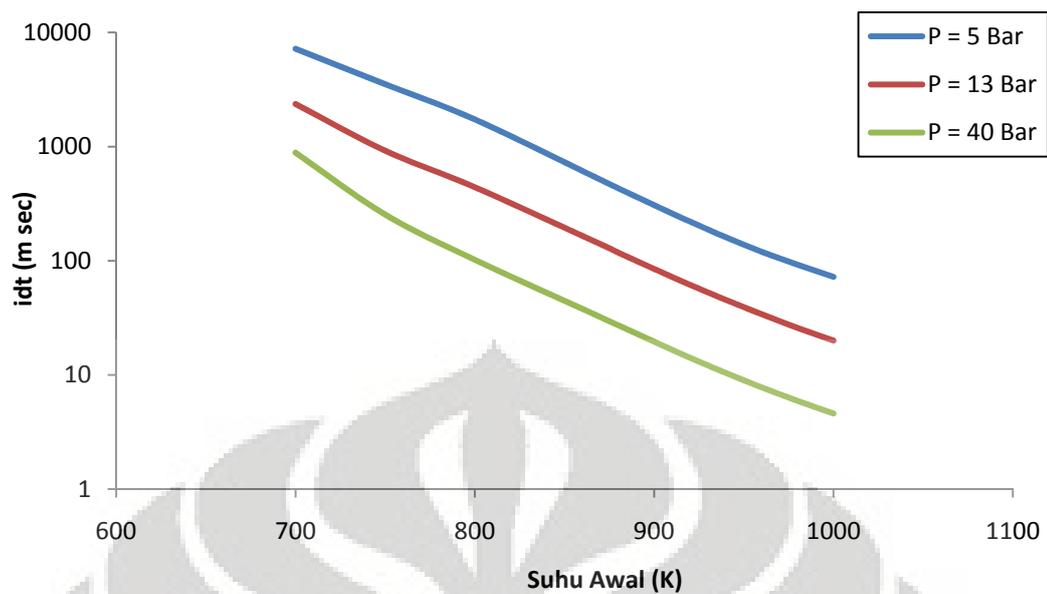
Berikut ini adalah grafik hasil simulasi dengan variasi tekanan awal untuk bahan bakar B35 dengan kandungan etanol 10% :



Gambar 6.1. Variasi Tekanan Awal pada Komposisi Etanol 10% dan Rasio Ekuivalensi 0,5



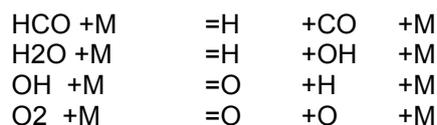
Gambar 6.2. Variasi Tekanan Awal pada Komposisi Etanol 10% dan Rasio Ekuivalensi 1,0



**Gambar 6.3.** Variasi Tekanan Awal pada Komposisi Etanol 10% dan Rasio Ekuivalensi 1,2

Dari gambar 6.1 sampai 6.3, untuk komposisi etanol 10% dan variasi rasio ekuivalensi mulai dari 0,5; 1; dan 1,2 terlihat bahwa bahan bakar yang dimasukkan dengan tekanan awal 5 bar akan memiliki waktu tunda ignisi yang lebih lambat. Berbeda ketika tekanan awal dinaikkan menjadi 13 bar, bahan bakar memiliki waktu tunda ignisi yang lebih cepat dibandingkan ketika dimasukkan dengan tekanan awal 5 bar. Fenomena ini terjadi pula dimana ketika tekanan awal dinaikkan lagi menjadi 40 bar, maka bahan bakar akan semakin cepat terignisi. Dengan demikian, semakin besar tekanan awal yang diberikan pada reaktan, maka reaksi yang terjadi akan semakin cepat. Peningkatan kecepatan reaksi dapat terlihat dari semakin pendeknya waktu tunda ignisi ketika tekanan awal dinaikkan

Untuk fenomena pengaruh tekanan awal dapat dijelaskan dengan menggunakan teori Lindemann. Didalam mekanisme B35 - etanol ini, terdapat beberapa mekanisme sebagai berikut ini :



Dari contoh mekanisme diatas, terlihat bahwa reaksi terjadi secara unimolekular dan melibatkan spesi M yang biasa disebut sebagai *third body*.

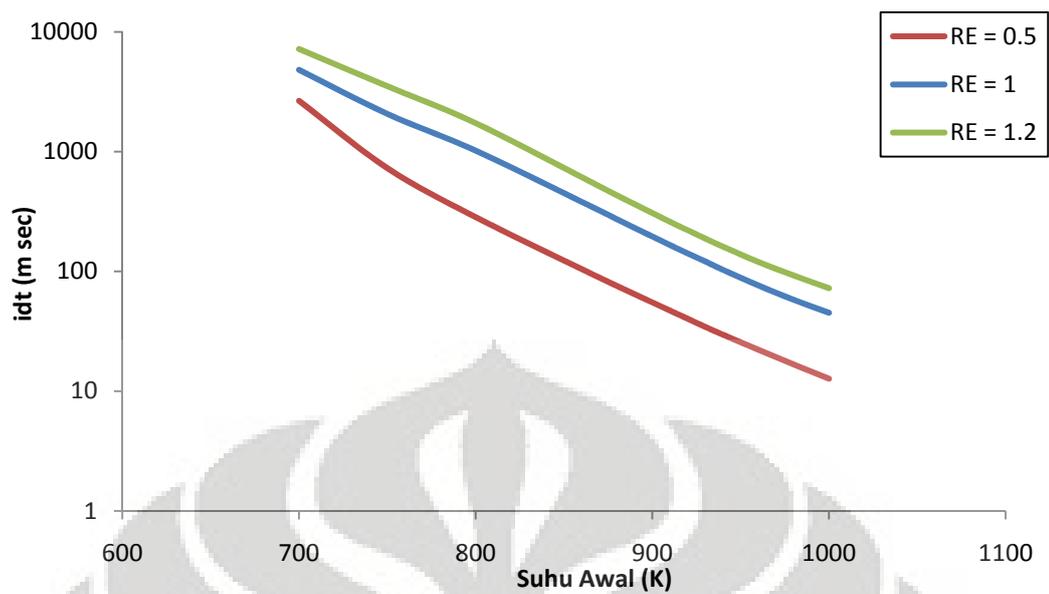
*Third body* ini merupakan spesi selain reaktan, yang membawa energi pada molekul saat terjadi pada proses dekomposisi unimolekular. Pada kondisi awal, ketika sistem diberikan tekanan dengan nilai tertentu, maka besarnya tekanan awal yang diterima oleh *third body* itu sama dengan tekanan awal yang diterima oleh sistem tersebut.

Tekanan awal itu sendiri merupakan suatu bentuk energi yang akan dipindahkan pada reaktan. Dengan demikian, saat reaktan bertemu dengan *third body*, maka akan terjadi suatu perpindahan energi dari *third body* ke reaktan. Energi yang diterima akan meningkatkan gerakan molekul. Tumbukan antar molekul pun akan semakin sering seiring dengan meningkatnya tekanan di dalam sistem. Tumbukan ini pula yang menyebabkan reaktan terdekomposisi secara unimolekular ketika energi yang diterima cukup untuk memutuskan ikatan kimia dari molekul itu sendiri.

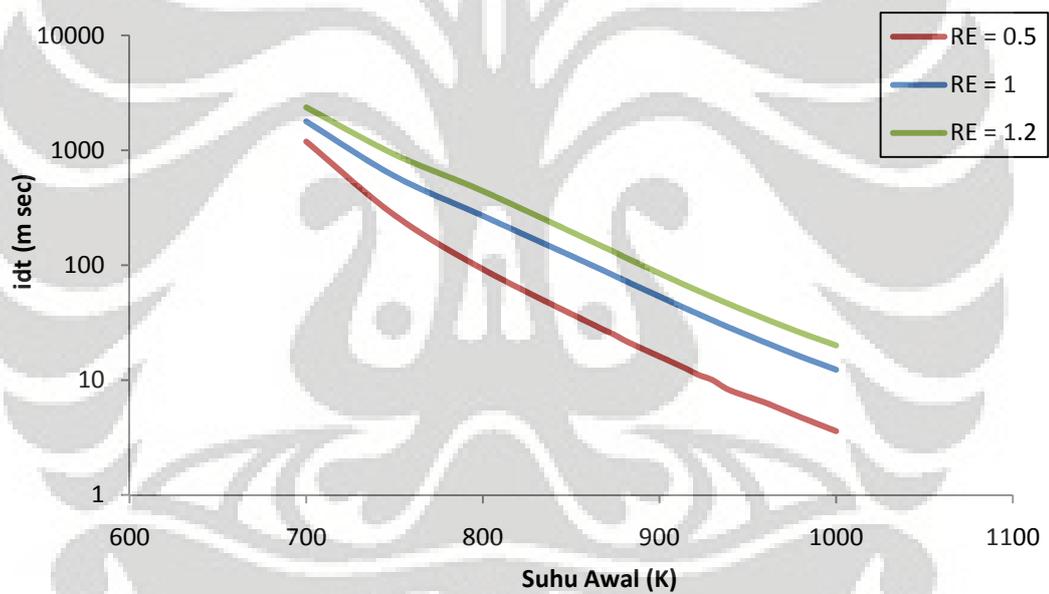
Dekomposisi unimolekular ini biasa terjadi di awal tahapan reaksi berantai. Selain itu, dekomposisi unimolekular pada umumnya menghasilkan radikal-radikal yang aktif mengkonsumsi bahan bakar. Semakin cepat radikal-radikal mengkonsumsi bahan bakar ini terbentuk, maka semakin cepat pula reaksi berlangsung. Dan salah satu cara untuk mempercepat reaksi berantai tersebut adalah dengan menaikkan tekanan awal.

#### **6.1.2. Variasi Rasio Ekuivalensi Pada Komposisi Etanol 10%**

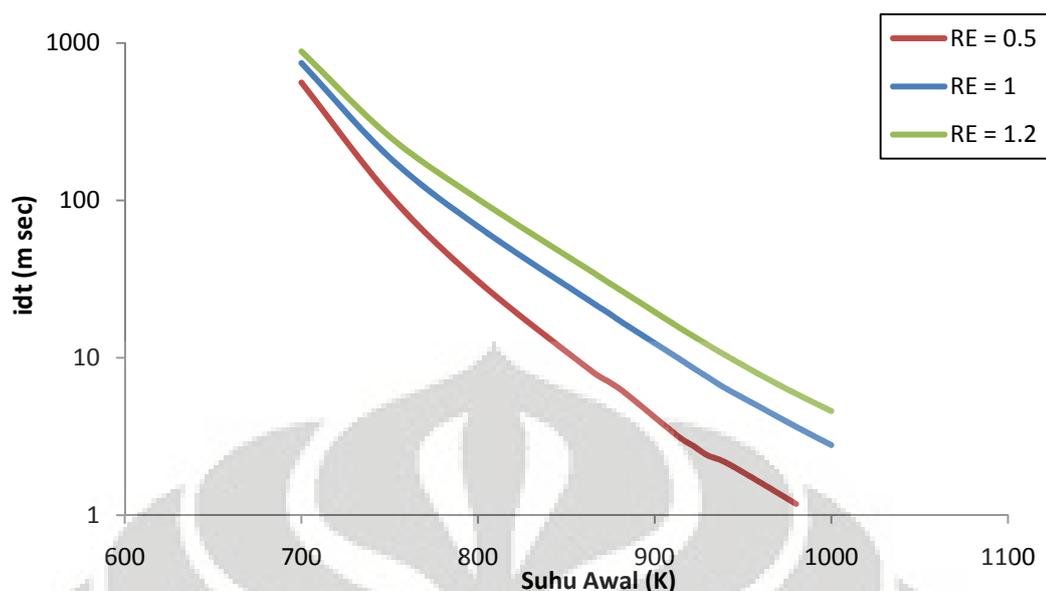
Berikut ini adalah grafik hasil simulasi dengan variasi rasio ekuivalensi untuk bahan bakar B35 dengan kandungan etanol 10% :



**Gambar 6.4.** Variasi Rasio Ekuivalensi pada Komposisi Etanol 10% dan Tekanan Awal 5 Bar



**Gambar 6.5.** Variasi Rasio Ekuivalensi pada Komposisi Etanol 10% dan Tekanan Awal 13 Bar



**Gambar 6.6.** Variasi Rasio Ekuivalensi pada Komposisi Etanol 10% dan Tekanan Awal 40 Bar

Berdasarkan data, untuk bahan bakar dengan komposisi etanol 10%, dan tekanan awal diubah mulai dari 5 bar sampai 40 bar, terlihat bahwa bahan bakar dengan kondisi rasio ekuivalensi melebihi kondisi stoikiometri ( $RE = 1,2$  / *rich fuel*) memiliki waktu ignisi yang lebih lambat. Berbeda ketika rasio ekuivalensi dibawah kondisi stoikiometri ( $RE = 0,5$  / *lean fuel*), maka bahan bakar tersebut memiliki waktu tunda ignisi yang lebih cepat.

Rasio ekuivalensi merupakan kondisi perbandingan antara bahan bakar dengan oksidator pada kondisi aktual terhadap bahan bakar dan oksidator pada kondisi stoikiometri. Ketika suatu komposisi bahan bakar dinyatakan dalam kondisi stoikiometri, maka perbandingan bahan bakar dengan oksigen itu pada saat aktual akan sama dengan perhitungan secara stoikiometri. Berbeda ketika komposisi bahan bakar dinyatakan sebagai bahan bakar miskin (*lean fuel*), pada kondisi ini, perbandingan komposisi oksigen lebih banyak dibandingkan bahan bakar. Sebaliknya, ketika komposisi dinyatakan sebagai bahan bakar kaya (*rich fuel*), maka komposisi oksigen lebih sedikit dibandingkan bahan bakarnya.

Oksigen merupakan oksidator utama untuk proses pembakaran. Untuk suhu yang diujikan pada kondisi eksperimen, reaksi antara reaktan dengan oksigen merupakan reaksi yang berjalan lambat dan terjadi pada tahap awal dari

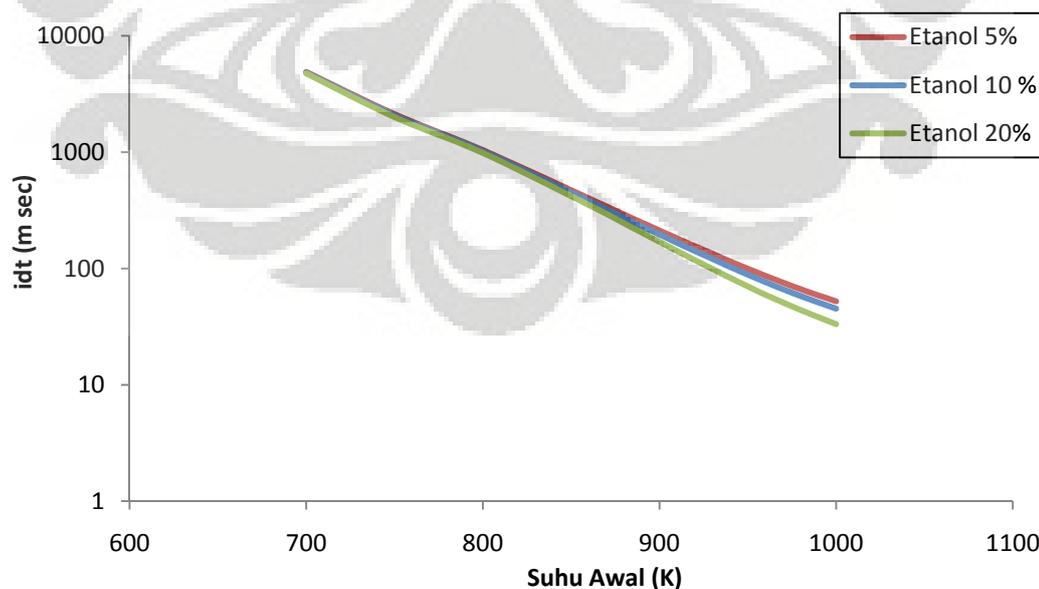
mekanisme reaksi berantai. Meskipun berjalan lambat, reaksi ini merupakan reaksi yang penting karena reaksi dengan oksigen akan menghasilkan radikal-radikal bebas pengonsumsi bahan bakar.

Dari data hasil simulasi terlihat bahwa pada kondisi miskin bahan bakar, waktu tunda ignisi berjalan paling cepat. Hal ini dikarenakan oksigen tersedia secara berlebih. Radikal-radikal pengonsumsi bahan bakar pun terbentuk lebih cepat dan mengakibatkan reaksi pembakaran berjalan secara cepat.

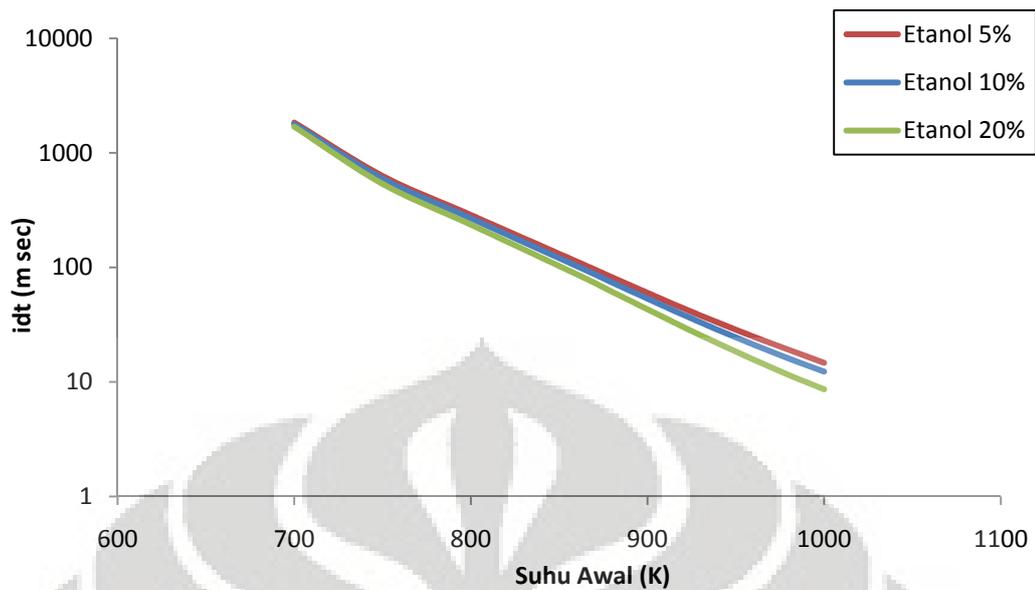
Berbeda ketika reaksi berjalan secara kaya bahan bakar. Pada kondisi ini, oksigen yang tersedia yang akan bereaksi dengan bahan bakar jauh lebih sedikit dibandingkan dengan yang diperlukan oleh bahan bakar. Akibatnya, radikal-radikal yang berperan untuk mengonsumsi bahan bakar terbentuk sangat sedikit di awal reaksi pembakaran dan berdampak pada melambatnya reaksi pembakaran. Melambatnya reaksi pembakaran ini tentu saja berdampak pada ignisi yang lebih lama.

### 6.1.3. Variasi Komposisi Etanol Pada Rasio Ekuivalensi Stoikiometri

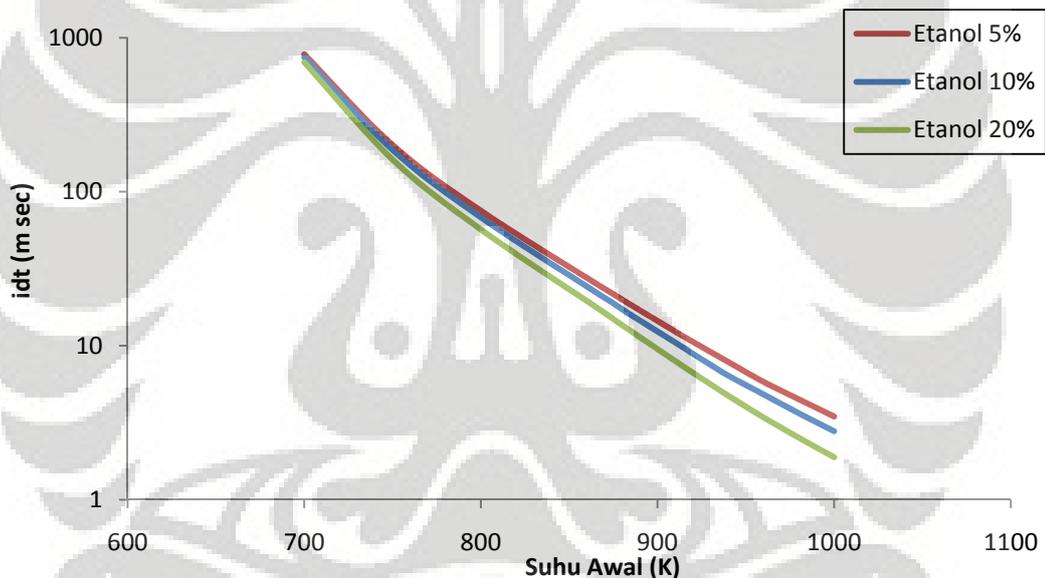
Berikut ini adalah grafik hasil simulasi dengan variasi komposisi etanol untuk bahan bakar B35 yang mengandung etanol pada rasio ekuivalensi stoikiometri :



**Gambar 6.7.** Variasi Etanol Pada Rasio Ekuivalensi 1 dan Tekanan Awal 5 Bar



**Gambar 6.8.** Variasi Etanol Pada Rasio Ekuivalensi 1 dan Tekanan Awal 13 Bar



**Gambar 6.9.** Variasi Etanol Pada Rasio Ekuivalensi 1 dan Tekanan Awal 40 Bar

Dari data-data hasil simulasi di atas, variasi etanol yang dilakukan pada 3 tekanan yang berbeda menghasilkan tren data yang sama dimana etanol dengan komposisi terkecil (komposisi 5% dari campuran) akan terignisi lebih lebih lama, sedangkan etanol dengan komposisi terbesar (20% dari campuran) akan terignisi lebih cepat.

Hal ini disebabkan karena sifat etanol itu sendiri sebagai oksigenat. Oksigenat itu sendiri merupakan senyawa yang mengandung oksigen namun tidak

dapat menghasilkan energi. Kadar etanol yang lebih banyak tentu saja berdampak pada meningkatnya kecepatan waktu ignisi bahan bakar. Hal ini disebabkan karena kehadiran oksigen yang terkandung dalam oksigenat lebih banyak. Radikal oksigen merupakan salah satu radikal aktif yang berperan dalam mengkonsumsi bahan bakar. Semakin banyak kandungan oksigen yang terkandung dalam bahan bakar tentu saja mempercepat proses reaksi pembakaran.

Sebaliknya, ketika oksigenat yang terkandung sedikit, maka reaksi pembakaran berjalan sedikit lambat. Hal ini dapat dilihat dari waktu tunda ignisi yang sedikit lebih lama dibandingkan komposisi oksigenat yang lebih banyak. Kandungan oksigen yang lebih sedikit tentu saja berdampak pada sedikitnya radikal oksigen yang terbentuk dan tentu saja berdampak pada waktu tunda ignisi yang semakin lama.

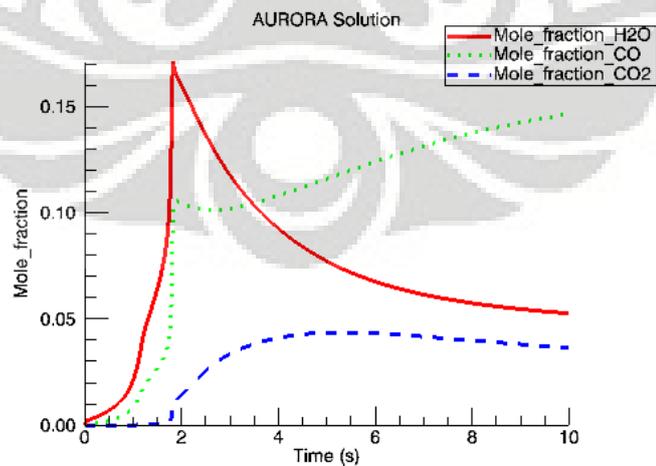
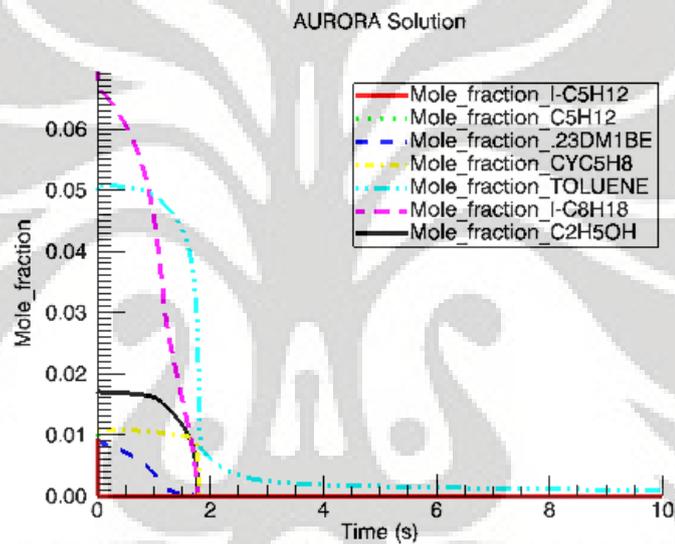
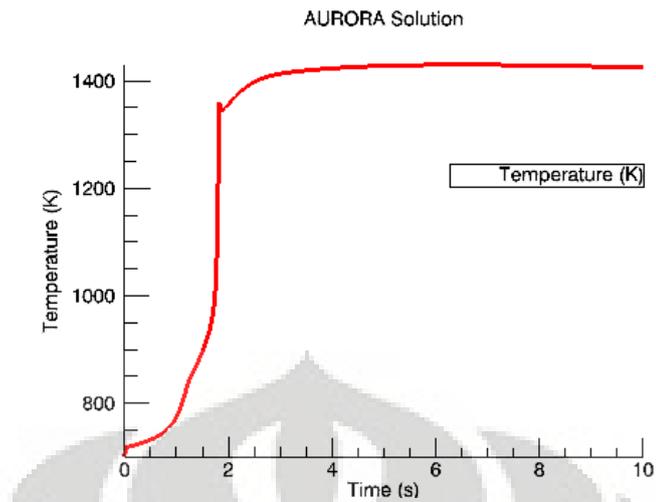
## **6.2. Simulasi Profil Konsentrasi**

### **6.2.1. Profil Konsentrasi Pada Variasi Tekanan Awal Umpa**

Tekanan awal merupakan bagian yang tidak terpisahkan dari kimia pembakaran. Berikut ini adalah beberapa simulasi yang dilakukan untuk mempelajari dampak variasi tekanan pada profil konsentrasi umpa maupun polutan. Suhu umpa yang dipakai ada 3 titik, yaitu pada suhu rendah (700 K), suhu sedang (865 K), dan suhu tinggi (1000 K). Campuran bahan bakar yang dipakai memiliki komposisi etanol 10% dengan rasio ekuivalensi 1.

#### **6.2.1.1. Variasi Tekanan Awal Umpa pada Suhu Awal 700 K**

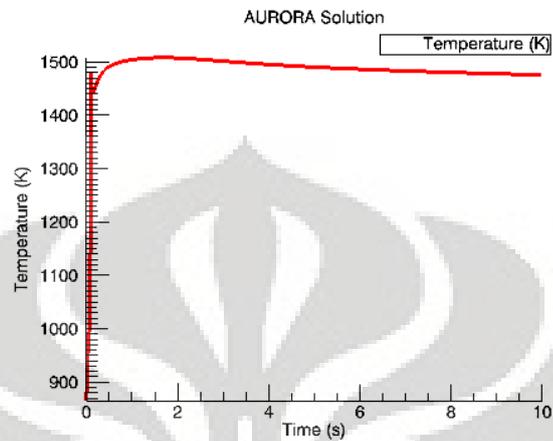
Berikut ini adalah profil konsentrasi umpa dan polutan untuk variasi tekanan yang dilakukan pada suhu awal 700 K :



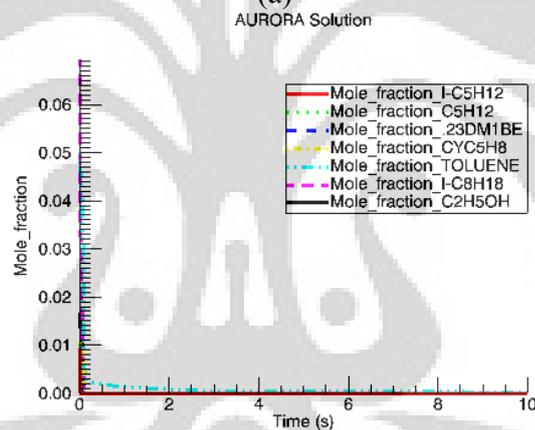
**Gambar 6.10.** Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Tekanan Awal 13 bar, RE = 1, dan Suhu Awal 700 K

### 6.2.1.2. Variasi Tekanan Awal Umpan pada Suhu Awal 865 K

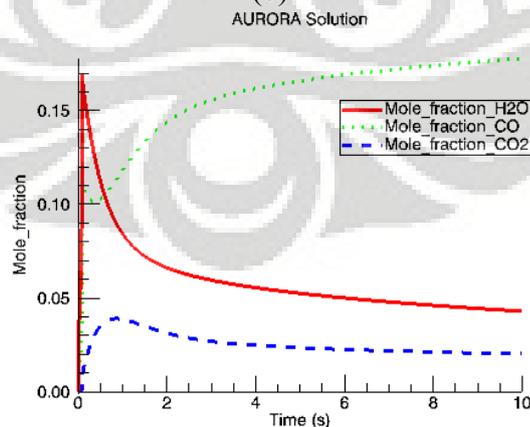
Berikut ini adalah profil konsentrasi umpan dan polutan untuk variasi tekanan yang dilakukan pada suhu awal 865 K :



(a)



(b)

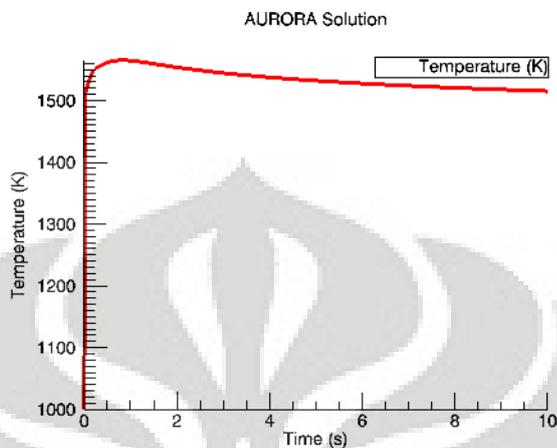


(c)

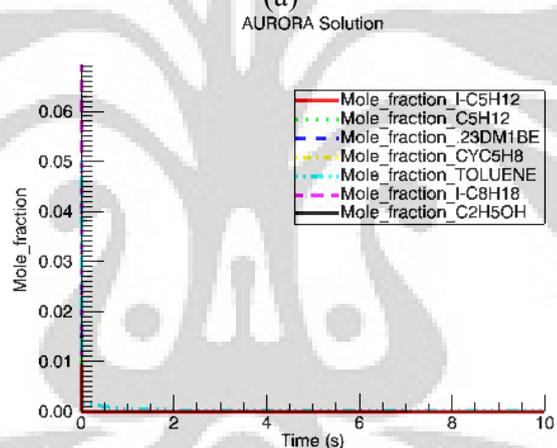
**Gambar 6.11.** Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Tekanan Awal 13 bar, RE = 1, dan Suhu Awal 865 K

### 6.2.1.3. Variasi Tekanan Awal Umpan pada Suhu Awal 1000 K

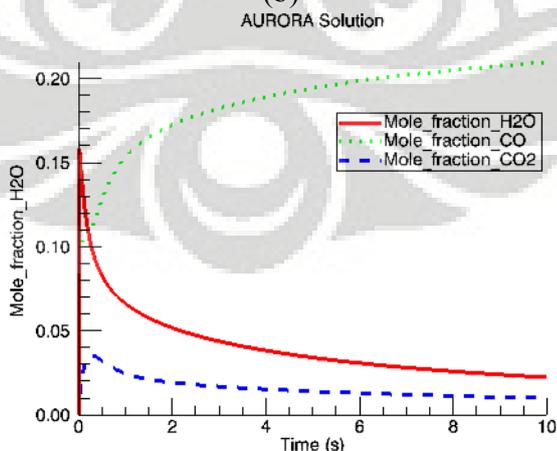
Berikut ini adalah profil konsentrasi umpan dan polutan untuk variasi tekanan yang dilakukan pada suhu awal 1000 K :



(a)



(b)



(c)

**Gambar 6.12.** Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Tekanan Awal 13 bar, RE = 1, dan Suhu Awal 1000 K

Performa dari suatu bahan bakar dapat dilihat dari energi dan polutan yang dihasilkan dari proses pembakarannya. Energi yang dihasilkan dari proses pembakaran dapat dilihat dari besarnya temperatur nyala adiabatik. Temperatur nyala adiabatik adalah suhu yang dihasilkan dari proses pembakaran dimana kehilangan panas ke lingkungan diabaikan. Temperatur nyala adiabatik ini pula merupakan suhu tertinggi yang dihasilkan dari proses pembakaran.

Pada variasi tekanan dan suhu, terlihat pada suhu rendah dan tekanan rendah (suhu 700 K dan tekanan 5 Bar), suhu nyala tertinggi adalah sekitar 1380 K. Ketika tekanan dinaikkan terus sampai 13 bar, pada suhu yang sama (700 K) suhu nyala tertinggi adalah 1470 K. Hal serupa juga terjadi pada rentang suhu sedang (865 K) dan tinggi (1000 K). Berdasarkan teori yang dikemukakan oleh Lindemann, tekanan berperan untuk menyediakan energi pada *third body*. Energi yang terkandung dalam *third body* ini kemudian akan dipindahkan ke reaktan. Semakin tinggi tekanan awal yang diberikan pada sistem pembakaran, maka energi yang dibawa oleh *third body* tentu saja akan semakin tinggi. Selain itu, dengan adanya energi yang semakin tinggi akan mengakibatkan reaksi pembakaran akan berjalan semakin cepat dan sempurna. Reaksi yang semakin sempurna ini tentu saja akan berdampak dengan meningkatnya suhu nyala adiabatik dari proses pembakaran tersebut.

Untuk profil konsentrasi umpan, ketika waktu ignisi tercapai, maka semua reaktan akan habis bereaksi. Akan tetapi, dari kurva yang dihasilkan terlihat pola penurunan komposisi yang cukup menarik. Ada beberapa reaktan yang habis bereaksi sebelum mencapai waktu ignisi. Reaktan itu antara lain pentana yang termasuk ke dalam golongan paraffin rantai pendek, isopentana yang termasuk ke dalam iso paraffin, dan 2,3-dimetil 1-butena yang termasuk ke dalam golongan iso-olefin. Rantai parafin dan isoparafin tidak memiliki ketahanan yang baik terhadap ignisi. Hal ini dikarenakan strukturnya dari molekul hidrokarbon itu sendiri dan keberadaan cabang pada rantai utamanya. Semakin panjang dan bercabang suatu rantai hidrokarbon, maka hidrokarbon itu akan semakin sulit untuk bereaksi.

Toluena, isooktana, dan siklopentana merupakan senyawa yang sulit bereaksi. Isooktana merupakan senyawa paraffin yang bercabang, sedangkan toluena dan siklopentana termasuk golongan naphta dan aromatik. Selain itu, kedua senyawa tersebut memiliki struktur cincin. Struktur yang berbentuk cincin seperti yang dimiliki oleh golongan naphta dan aromatik sangat berperan sebagai penghambat reaksi pembakaran.

Untuk Toluena dan Iso-oktana, ada fenomena yang menarik. Sebelum bereaksi, iso-oktana memiliki komposisi yang terbesar yang kemudian diikuti oleh toluena. Akan tetapi, menjelang ignisi iso-oktana mengalami penurunan yang lebih cepat dibandingkan dengan toluena. Fenomena ini dapat dijelaskan dengan memperhatikan mekanisme reaksi yang terlibat dalam proses pembakaran.

Spesi Reaktan	Spesi Produk	A (mol cm det K)	B	Energi Aktivasi (kal/mol)
Mekanisme Iso-oktana				
I-C8H18 + H	= BI-C8H17 + H2	5,736E+05	2,49	4,124E+03
I-C8H18 + H	= CI-C8H17 + H2	5,418E+05	2,40	2,583E+03
Mekanisme Toluena				
TOLUENE + H	= PHCH2 + H2	1,200E+13	0	8235
TOLUENE + H	= C6H6 + CH3	1,200E+11	0	5148

Berdasarkan mekanisme reaksi diatas, terlihat dari data kinetika, toluena membutuhkan energi aktivasi yang lebih tinggi daripada iso-oktana. Dengan kata lain, toluena membutuhkan energi yang lebih besar untuk bereaksi dibandingkan dengan isooktana. Akibatnya, isooktana lebih mudah bereaksi dibandingkan dengan toluena yang ditandai dengan penurunan konsentrasi isooktana yang lebih cepat dibandingkan dengan toluena.

Adanya bahan bakar yang terbakar lebih dahulu menyebabkan adanya suatu fenomena lain yang disebut dengan *multi-ignition*, yaitu fenomena dimana ada spesi bahan bakar yang menyala secara bertahap. Bahan bakar yang tidak memiliki ketahanan terhadap ignisi, seperti pentana dan isopentana, akan terbakar terlebih dahulu, sedangkan bahan bakar yang disulit bereaksi seperti toluena, siklopentana, dan isooktana akan habis ketika mendekati waktu ignisi. Berdasarkan hasil simulasi, fenomena multi ignisi ini hanya terjadi pada suhu dan tekanan rendah. Hal ini dapat dijelaskan dengan energi aktivasi yang dimiliki oleh masing-masing reaktan. Pentana dan isooktana memiliki kecenderungan memiliki

**Universitas Indonesia**

energi aktivasi yang rendah. Sebaliknya, toluena, siklopentana, dan isooktana memiliki energi aktivasi yang tinggi. Pada suhu dan tekanan rendah, energi yang tersedia hanya cukup untuk mereaksikan pentana dan isooktana, sedangkan toluena, siklopentana, dan isooktana bereaksi lambat. Karena proses pembakaran berjalan secara berevolusi, bahan bakar yang sulit terbakar tersebut kemudian akan memiliki energi yang cukup untuk bereaksi secara cepat seiring dengan meningkatnya suhu dan tekanan di dalam ruang bakar.

Berbeda ketika reaksi berjalan pada suhu dan tekanan yang lebih tinggi, fenomena multi ignisi ini tidak terlihat. Hal ini disebabkan karena energi untuk bereaksi untuk reaktan terutama reaktan yang sulit terbakar telah tersedia secara cukup.

Toluena merupakan salah satu reaktan yang sulit untuk bereaksi. Hal ini dapat dilihat pada kurva-kurva profil konsentrasi umpan dimana kurva toluena selalu menurun paling akhir (saat waktu tunda ignisi). Dengan demikian, toluena dapat dikatakan sebagai salah satu senyawa yang menentukan waktu ignisi.

Untuk produk polutan, spesi produk yang diamati adalah  $H_2O$ ,  $CO$ , dan  $CO_2$ . Produk-produk proses pembakaran akan mengalami kenaikan yang cukup drastis saat terjadi ignisi karena pada saat itu bahan bakar akan habis bereaksi dan menghasilkan produk bahan bakar seperti  $H_2O$ ,  $CO_2$ , dan  $CO$ .

Dari semua variasi tekanan, saat terjadi ignisi, terlihat  $H_2O$  merupakan produk yang paling dominan, kemudian  $CO$ , dan terakhir adalah  $CO_2$ .  $H_2O$  merupakan produk yang dominan dari proses pembakaran karena spesi ini merupakan spesi yang paling stabil.  $CO$  merupakan produk yang kurang stabil dibandingkan  $CO_2$ . Akan tetapi, produk  $CO$  memiliki konsentrasi yang lebih tinggi daripada  $CO_2$ . Hal ini disebabkan karena reaksi kurang mendapatkan asupan oksigen. Jika kita melihat profil konsentrasi umpan dan polutan, kondisi dimana kekurangan oksigen disebabkan karena oksigen yang tersedia habis dipakai untuk mengoksidasi toluena. Hal ini terlihat dari profil konsentrasi umpan. Setelah melewati titik idt, profil konsentrasi toluena tidak langsung habis, melainkan tersisa sedikit dan seiring dengan bertambahnya waktu, maka toluena yang tersisa secara perlahan akan habis. Profil konsentrasi polutan juga menunjukkan

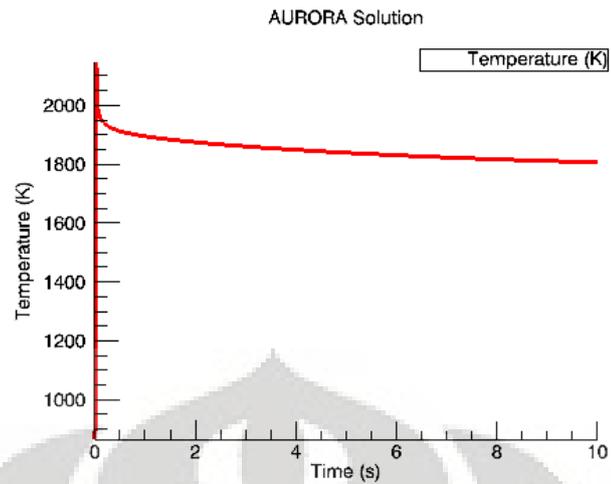
konsentrasi CO semakin meningkat seiring dengan menurunnya konsentrasi toluena pada profil konsentrasi umpan. Jadi, meningkatnya konsentrasi CO tanpa diimbangi dengan kenaikan CO<sub>2</sub> disebabkan karena oksigen yang tersedia habis untuk mengoksidasi toluena.

### **6.2.2. Profil Konsentrasi Pada Variasi Rasio Ekuivalensi**

Setelah memvariasikan tekanan awal, berikutnya akan dibahas pengaruh rasio ekuivalensi terhadap spesi-spesi bahan bakar dan produk dari proses pembakaran. Berikut ini adalah beberapa simulasi yang dilakukan untuk mempelajari variasi tekanan. Suhu awal umpan yang dipakai ada 3 titik, yaitu pada suhu rendah (700 K), suhu sedang (865 K), dan suhu tinggi (1000 K). Campuran bahan bakar yang dipakai memiliki komposisi etanol 10% dengan tekanan awal 13 bar.

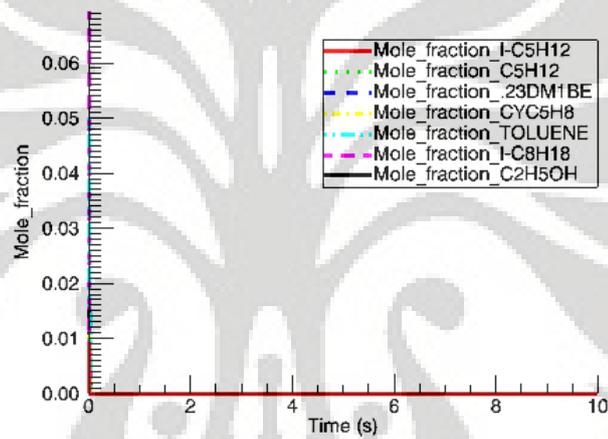
#### **6.2.2.1. Profil Konsentrasi Pada Rasio Ekuivalensi 0,5**

Berikut ini adalah profil konsentrasi umpan dan polutan untuk variasi rasio ekuivalensi 0,5 :



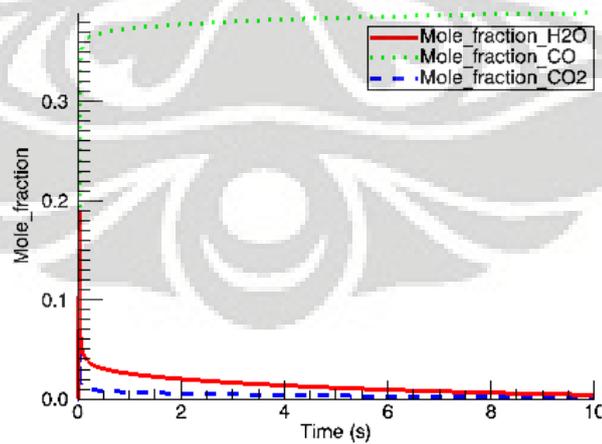
(a)

AURORA Solution



(b)

AURORA Solution

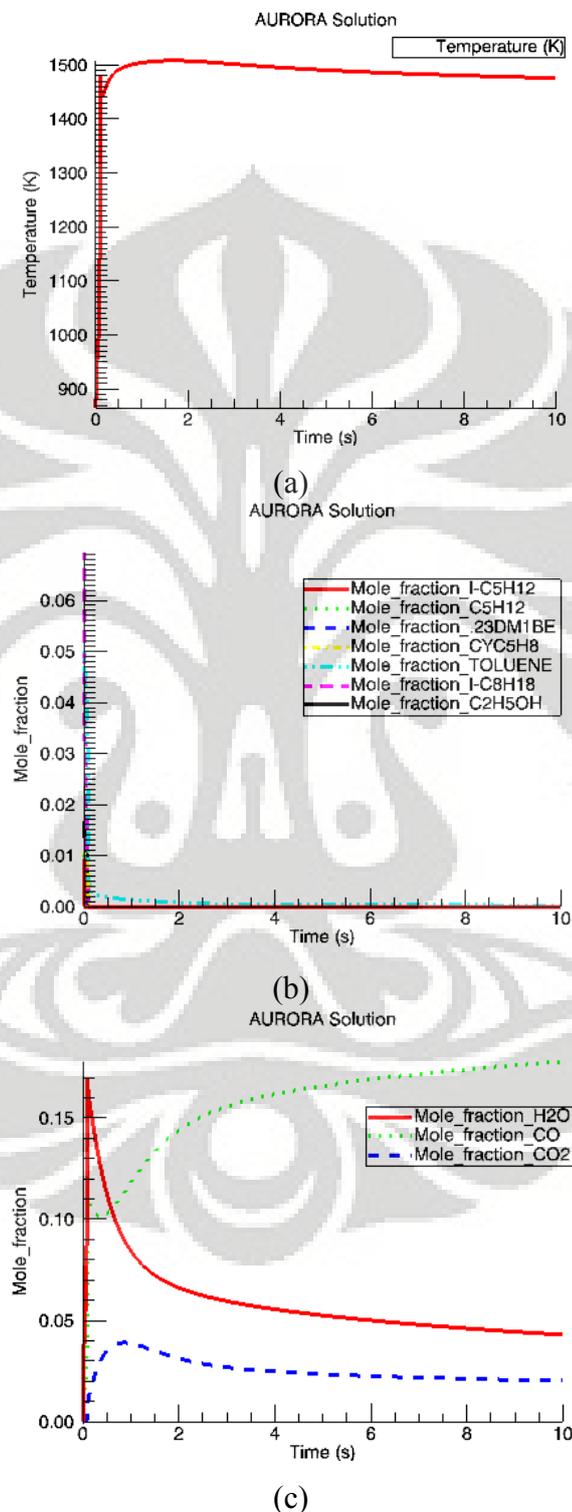


(c)

**Gambar 6.13.** Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada  $RE = 0.5$ , Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K

### 6.2.2.2. Profil Konsentrasi Pada Rasio Ekuivalensi 1

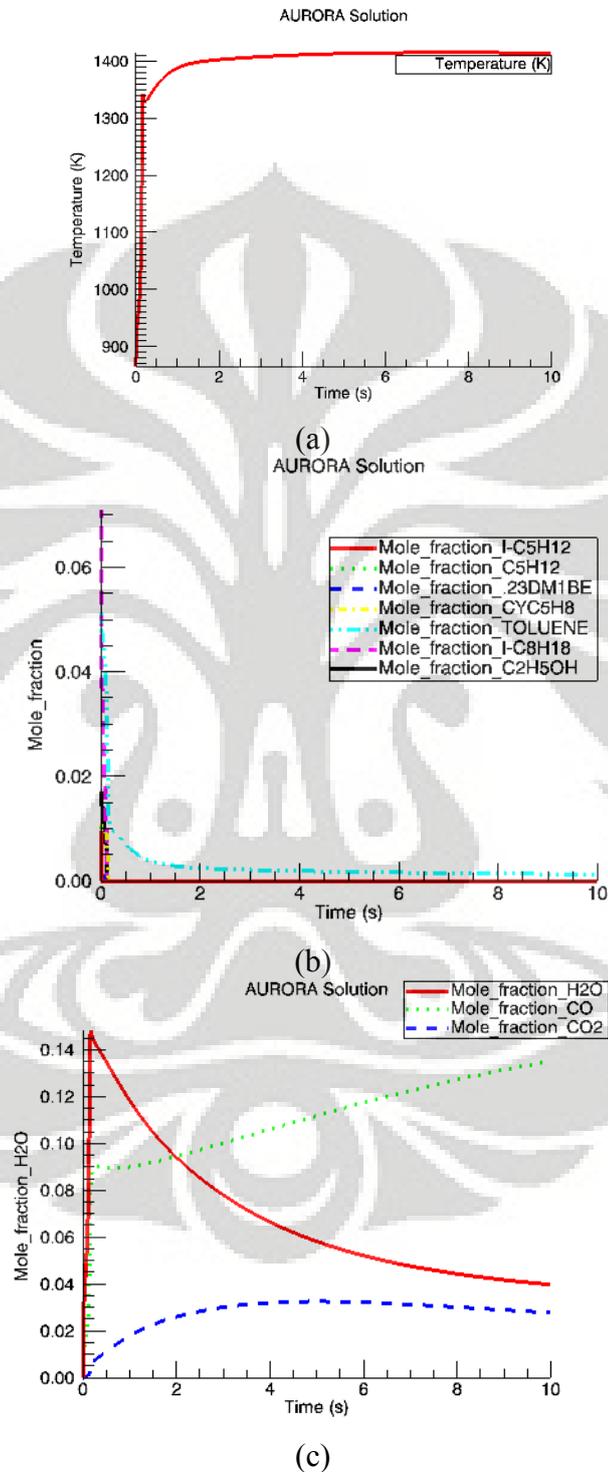
Berikut ini adalah profil konsentrasi umpan dan polutan untuk variasi rasio ekuivalensi 1 :



**Gambar 6.14.** Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada RE = 1, Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K

### 6.2.2.3. Profil Konsentrasi Pada Rasio Ekuivalensi 1,2

Berikut ini adalah profil konsentrasi umpan dan polutan untuk variasi rasio ekuivalensi 1,2 :



**Gambar 6.15.** Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada RE = 1,2 , Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K

Untuk variasi rasio ekuivalensi, ada beberapa hal yang dapat dibahas seperti yang telah dilakukan pada bahasan sebelumnya.

Dari segi energi yang dihasilkan, kita dapat melihat dari temperatur nyala adiabatik dari proses pembakaran. Temperatur nyala adiabatik paling tinggi dicapai ketika bahan bakar direaksi dengan kondisi *fuel lean*, sedangkan pada kondisi *fuel rich*, temperatur nyala adiabatik yang dicapai paling rendah diantara ketiga variasi rasio ekuivalensi yang dilakukan. Pada kondisi *fuel lean*, oksigen yang tersedia dalam proses pembakaran tersedia secara berlebih. Oleh karena ketersediaan oksigen maka bahan bakar dapat bereaksi secara sempurna. Kondisi rasio ekuivalensi memang memungkinkan suatu campuran bahan bakar untuk bereaksi secara sempurna. Semakin sempurna bahan bakar itu bereaksi, maka tentu saja energi yang dihasilkan akan semakin tinggi.

Berbeda ketika proses pembakaran berlangsung pada kondisi *fuel rich*. Pada kondisi ini, oksigen yang tersedia untuk mengoksidasi bahan bakar tersedia lebih sedikit daripada yang dibutuhkan. Bahan bakar pun tidak terbakar habis saat terignisi. Spesi-spesi bahan bakar yang tidak terbakar inilah yang menyebabkan temperatur nyala adiabatik menjadi lebih rendah. Hal ini disebabkan karena panas yang dihasilkan dari reaksi pembakaran diserap oleh bahan bakar yang tidak terbakar tersebut dan berdampak pada rendahnya energi yang dihasilkan dari proses pembakaran ini.

Untuk profil konsentrasi umpan, pada kondisi *fuel lean*, semua spesi bahan bakar habis dikonsumsi. Hal ini disebabkan karena komposisi oksigen yang berlebih dan menyebabkan semua spesi bahan bakar dapat habis bereaksi. Pada profil konsentrasi umpan, terlihat semua bahan bakar habis secara bersamaan saat terjadi ignisi. Berbeda dengan kondisi *fuel rich*, pada kondisi ini komposisi bahan bakar lebih banyak dibandingkan dengan oksigen. Akibatnya, ada pada akhir waktu ignisi, ada beberapa spesi yang tidak habis bereaksi terutama spesi-spesi dari golongan naphta dan aromatik.

Untuk profil konsentrasi polutan, ada beberapa perilaku yang cukup menarik untuk dibahas. Pada kondisi *fuel lean*, spesi CO akan meningkat dengan cepat saat terjadi ignisi. Spesi CO<sub>2</sub> juga juga mengalami peningkatan sesaat

setelah terjadi ignisi. Setelah melewati waktu ignisi, profil  $\text{CO}_2$  mengalami penurunan. Untuk spesi  $\text{H}_2\text{O}$ , perilaku profil konsentrasi yang dihasilkan dari simulasi memiliki kemiripan dengan profil konsentrasi  $\text{CO}_2$ . Menjelang waktu ignisi,  $\text{H}_2\text{O}$  akan meningkat pesat sampai waktu ignisi. Setelah melewati waktu ignisi, profil konsentrasi  $\text{H}_2\text{O}$  akan mengalami penurunan. Hal serupa terjadi di semua variasi rasio ekuivalensi.

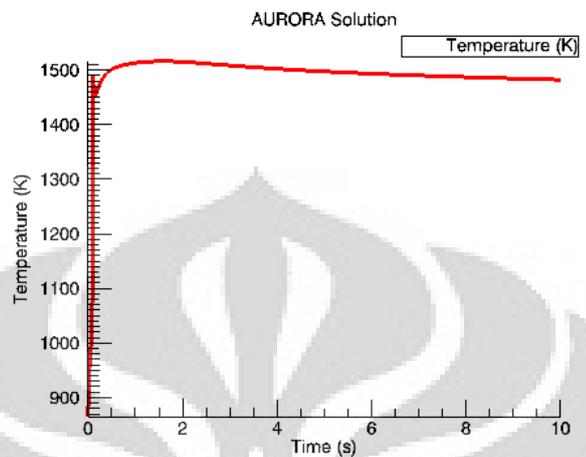
Dari simulasi pengaruh rasio ekuivalensi (terutama pada kondisi stoikiometri dan *fuel rich*) terlihat bahwa spesi polutan seperti  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ , dan  $\text{CO}_2$  memiliki keterkaitan. Penurunan konsentrasi  $\text{H}_2\text{O}$  setelah ignisi diikuti dengan menurunnya jumlah  $\text{CO}$  yang terbentuk. Sebaliknya, profil konsentrasi  $\text{CO}_2$  akan mengalami kenaikan. Molekul  $\text{H}_2\text{O}$  merupakan molekul yang mengandung oksigen. Oksigen yang terkandung di dalam  $\text{H}_2\text{O}$  digunakan untuk mengoksidasi  $\text{CO}$  menjadi  $\text{CO}_2$ . Karena digunakan untuk mengoksidasi, maka konsentrasi  $\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{CO}$  menurun dan terjadi kenaikan pada konsentrasi  $\text{CO}_2$ . Penurunan spesi  $\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{CO}_2$  pada waktu setelah ignisi disebabkan karena adanya reaksi balik. Pada suhu yang lebih tinggi, reaksi balik  $\text{H}_2\text{O}$  akan kembali menghasilkan radikal  $\text{OH}$  yang sangat reaktif untuk mengkonsumsi spesi-spesi umpan yang tersisa. Ketika bereaksi balik,  $\text{CO}_2$  akan menghasilkan radikal  $\text{O}$  yang kemudian akan bereaksi dengan  $\text{H}_2\text{O}$  dan menghasilkan 2 buah radikal  $\text{OH}$ . Hal-hal itulah yang menyebabkan konsentrasi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  akan menurun sesaat setelah melewati batas ignisi.

### 6.2.3. Profil Konsentrasi Pada Variasi Komposisi Etanol

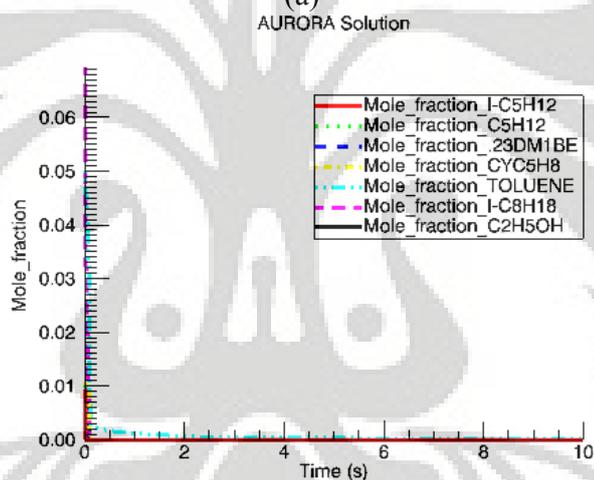
Setelah membahas pengaruh pada tekanan awal dan rasio ekuivalensi, berikutnya akan dibahas pengaruh rasio komposisi etanol sebagai oksigenat terhadap spesi-spesi bahan bakar dan produk dari proses pembakaran. Berikut ini adalah beberapa simulasi yang dilakukan untuk mempelajari variasi tekanan. Suhu awal umpan yang dipakai ada 3 titik, yaitu pada suhu rendah (700 K), suhu sedang (865 K), dan suhu tinggi (1000 K). Campuran bahan bakar yang dipakai memiliki rasio ekuivalensi 1 dengan tekanan awal 13 bar.

### 6.2.3.1. Profil Konsentrasi Pada Komposisi Etanol 5%

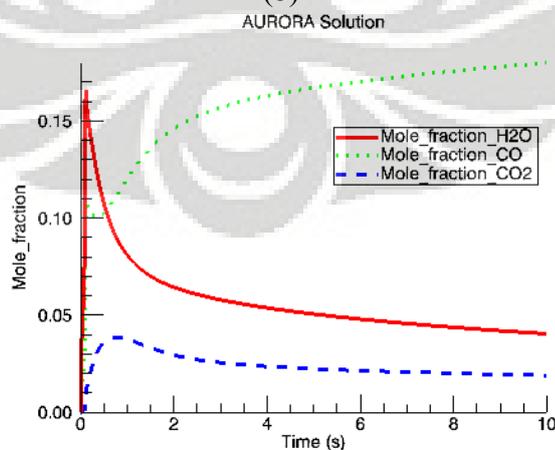
Berikut ini adalah profil konsentrasi umpan dan polutan untuk variasi komposisi etanol 5% :



(a)



(b)

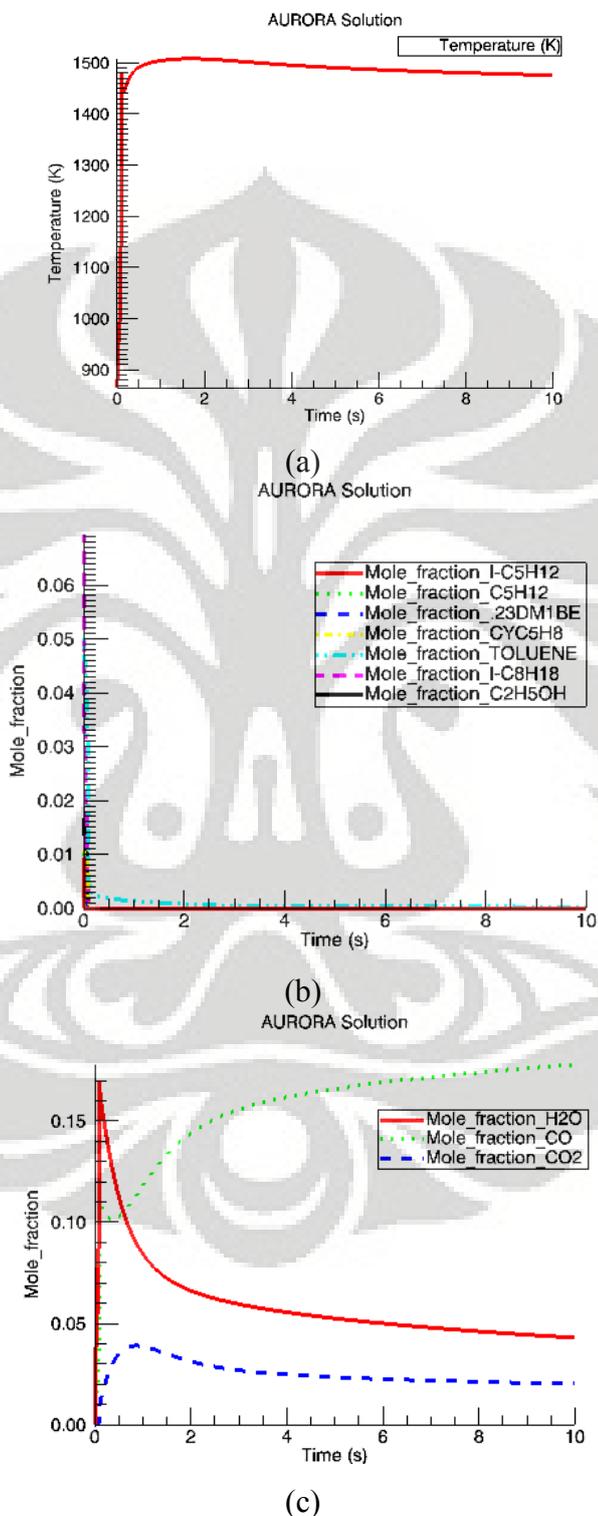


(c)

**Gambar 6.16.** Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Komposisi Etanol 5%, RE = 1, Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K

### 6.2.3.2. Profil Konsentrasi Pada Komposisi Etanol 10%

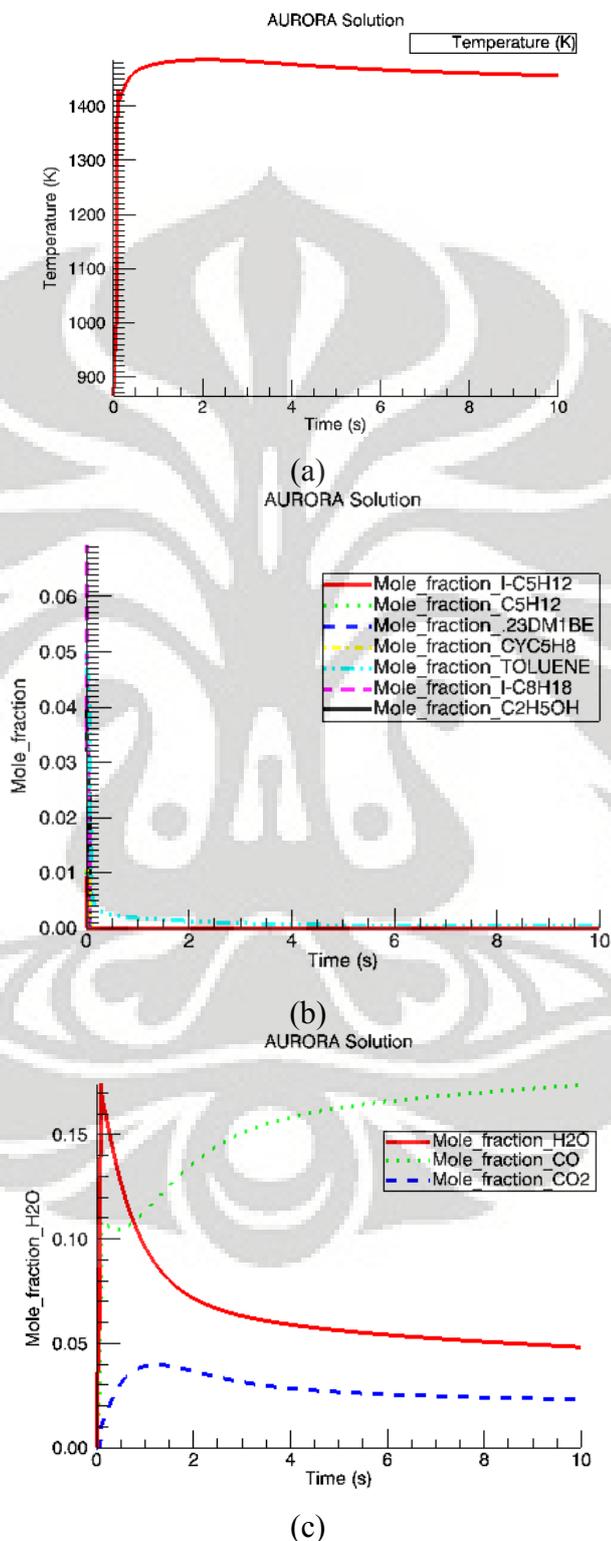
Berikut ini adalah profil konsentrasi umpan dan polutan untuk variasi komposisi etanol 10% :



**Gambar 6.17.** Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Komposisi Etanol 10%, RE = 1 , Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K

### 6.2.3.3. Profil Konsentrasi Pada Komposisi Etanol 20%

Berikut ini adalah profil konsentrasi umpan dan polutan untuk variasi komposisi etanol 20% :



**Gambar 6.18.** Profil Temperatur (a), Profil Konsentrasi Umpan (b), dan Profil Polutan (c) pada Komposisi Etanol 20%, RE=1, Tekanan Awal 13 bar, dan Suhu Awal 865 K

Ketika dilakukan perubahan komposisi, ada beberapa hal yang menarik untuk dibahas. Hasil simulasi profil temperatur, penambahan fraksi etanol pada bahan bakar akan menurunkan temperatur nyala adiabatik ketika disimulasikan pada kondisi operasi yang sama. Semakin sedikit fraksi etanol di dalam campuran bahan bakar, maka energi yang akan dihasilkannya akan semakin baik, dan sebaliknya, ketika fraksi etanol di dalam campuran bahan bakar semakin banyak, maka energi yang dihasilkannya semakin berkurang. Hal ini disebabkan karena sifat etanol itu sebagai oksigenat. Berdasarkan define yang telah dibahas pada subbab 2.4, oksigenat adalah senyawa yang mengandung oksigen, yang tidak dapat menghasilkan energi, tetapi struktur dari oksigenat tersebut dapat meningkatkan nilai antiketukan. Pembakaran etanol tidak menghasilkan energi. Akan tetapi, etanol tetap memerlukan energi untuk bereaksi. Dengan demikian, semakin banyak fraksi etanol di dalam bahan bakar, maka energi yang dihasilkan akan semakin berkurang.

Untuk pengaruh variasi perubahan komposisi etanol di dalam bahan bakar, untuk profil konsentrasi umpan bahan bakar masih memperlihatkan perilaku yang sama seperti variasi-variasi lainnya. Yang menarik adalah perilaku dari spesi konsentrasi polutan yang dihasilkannya.

Pada kondisi operasi tekanan 13 bar, suhu 865 K, dan rasio ekuivalensi stoikiometri, penambahan etanol akan menurunkan konsentrasi polutan CO. Hal ini terlihat dari profil konsentrasi CO dimana untuk komposisi etanol 5%, CO yang dihasilkan adalah sebesar 0.1799 fraksi mol untuk waktu tinggal 10 detik. Sedangkan pada waktu tinggal yang sama, polutan CO untuk komposisi etanol 10% dan 20% masing-masing adalah sebesar 0.1779 dan 0.1737 fraksi mol.

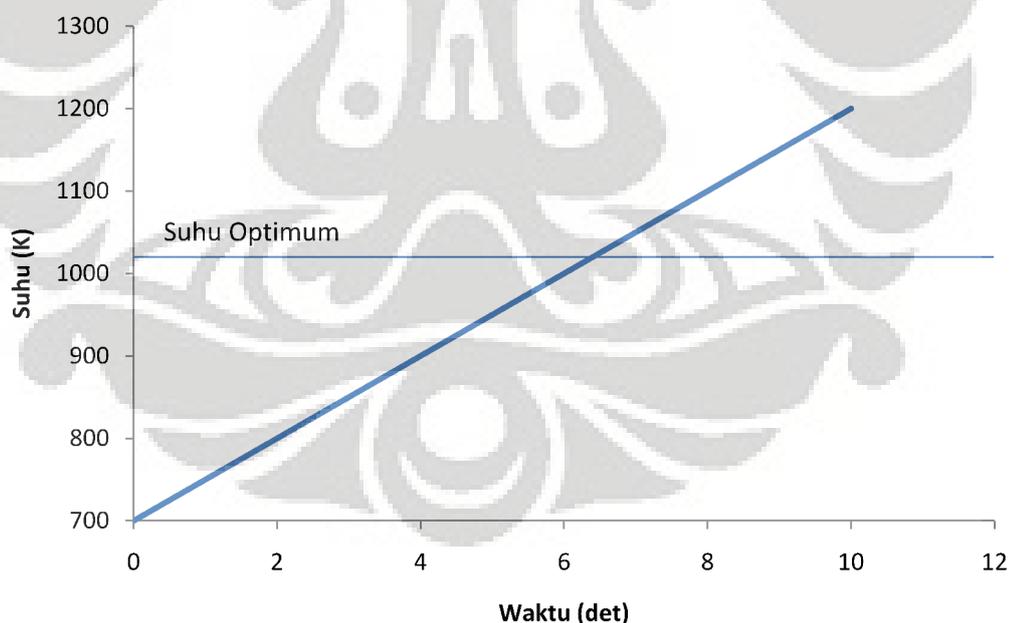
Berbeda dengan CO yang mengalami penurunan, spesi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O mengalami kenaikan ketika fraksi etanol di dalam campuran dinaikan. Dengan kondisi yang sama, pada komposisi etanol 5%, produk CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O adalah masing-masing sebesar 0,01904 dan 0,04047 fraksi mol. Ketika komposisi etanol dinaikan menjadi 10%, produk CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O adalah masing-masing sebesar 0,02019 dan 0,04295 fraksi mol. Hal serupa juga terjadi ketika fraksi etanol

dinaikan kembali menjadi 20%. Produk  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  yang dihasilkan dengan komposisi ini adalah masing-masing sebesar 0,02313 dan 0,04822 mol

Fenomena diatas terjadi karena adanya pengaruh etanol sebagai oksigenat. Sebagai oksigenat, etanol berperan untuk membawa oksigen ke dalam campuran bahan bakar. Tambahan oksigen di dalam bahan bakar maka akan mengakibatkan proses oksidasi CO menjadi  $\text{CO}_2$  berjalan lebih mudah. Hal inilah yang membuat peningkatan profil konsentrasi  $\text{CO}_2$  saat komposisi etanol di dalam bahan bakar dinaikkan. Dengan demikian, penggunaan etanol berperan dalam memperbaiki kualitas emisi dari suatu campuran bahan bakar.

### 6.3. Karakterisasi Pembakaran Pada Mesin

Dari hasil simulasi, ada beberapa hal yang dapat diterapkan pada mesin kendaraan sekaligus saran dalam penggunaan bahan bakar untuk mesin tersebut. Pada mesin kendaraan, suhu pembakaran akan naik terus karena proses pembakaran merupakan proses yang berevolusi yang dapat dilihat dari ilustrasi sebagai berikut ini :



**Gambar 6.19.** Ilustrasi kenaikan temperatur proses pembakaran

Karena proses yang terus berevolusi, maka suhu proses pembakaran akan terus naik. Di dalam mesin kendaraan, suhu yang terlalu tinggi (*overheat*) sangat

tidak dikehendaki karena dapat menyebabkan kerusakan pada material mesin. Oleh karena itu, dibuatlah sistem pendingin yang berfungsi untuk mencegah suhu mesin naik secara tidak terkendali. Sistem pendingin ini bekerja berdasarkan suhu optimal atau suhu kerja mesin.

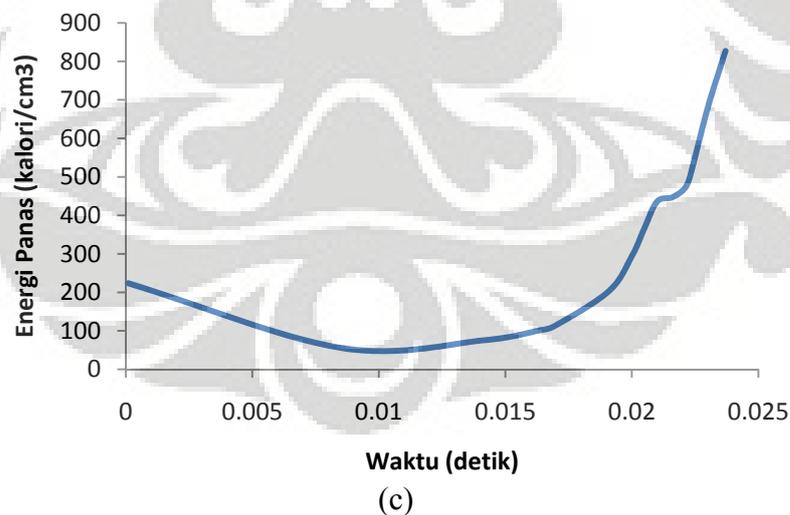
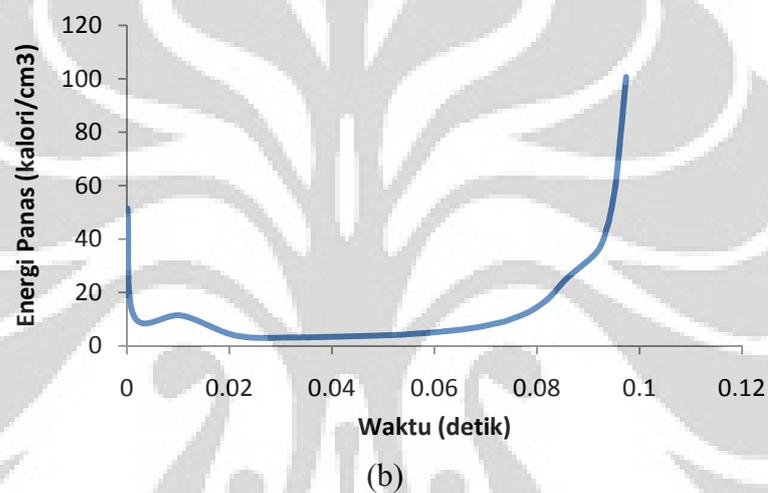
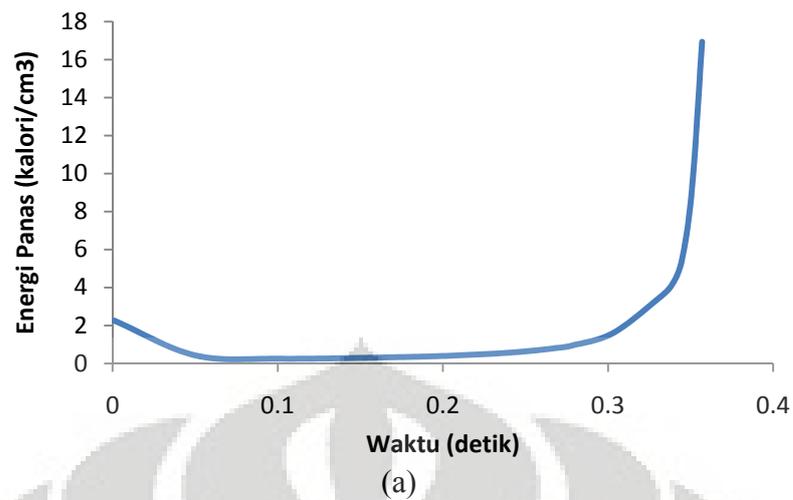
Dalam kaitannya dengan ignisi, pengapian mesin kendaraan harus diatur sebelum idt. Dengan demikian, diharapkan ketukan (*knocking*) dapat dihindari. Dari ilustrasi tersebut dapat disimpulkan bahwa waktu pemercikan busi harus berada sedikit didepan waktu suhu optimum.

### **6.3.1. Penerapan dari Variasi Tekanan Awal**

Dari simulasi, tekanan awal yang dimaksud adalah tekanan saat piston berada di posisi puncak sebelum terjadi nyala. Tekanan awal dari hasil simulasi ini berkaitan erat dengan rasio kompresi mesin. Rasio kompresi mesin menunjukkan perbandingan antara tekanan di dalam silinder saat piston berada pada posisi terendah dengan tekanan di dalam silinder saat piston berada pada posisi tertinggi. Selain itu rasio ekuivalensi juga menunjukkan efisiensi pembakaran dari mesin. Semakin tinggi kompresi mesin maka, tekanan awal di dalam sistem pembakaran akan semakin tinggi yang juga menunjukkan semakin tingginya efisiensi mesin tersebut.

Berdasarkan hasil simulasi, semakin tinggi tekanan awal, maka waktu ignisi bahan bakar akan semakin singkat. Pada umumnya, mesin kendaraan di desain dengan rasio kompresi tertentu. Untuk mesin bensin, rasio kompresi mesin yang umum digunakan adalah sekitar 1 : 9 sampai 1 : 10. Berdasarkan perhitungan, rasio kompresi 1 : 10 ekuivalen dengan tekanan awal sekitar 25,1 bar.

Semakin tinggi tekanan, maka energi panas yang dihasilkan dari proses pembakaran pun semakin besar. Energi panas yang semakin besar itu juga dapat dilihat dari profil temperatur. Kedua hal tersebut dapat terlihat pada grafik berikut ini :



**Gambar 6.20.** Produksi Energi Panas untuk Tekanan Awal 5 Bar (a), 13 Bar (b), dan 40 Bar (c) pada Suhu Awal 865 K, Rasio Ekuivalensi Stoikiometri dan Komposisi Etanol 10%

Berdasarkan gambar 6.20, pada tekanan 13 bar, energi panas yang dihasilkan saat idt sebesar 53,014 kalori/cm<sup>3</sup>. Ketika tekanan diturunkan menjadi

5 bar, energi panas yang dihasilkan saat idt berkurang sebesar 82,4% menjadi 9,33 kalori/cm<sup>3</sup>. Saat tekanan dinaikkan menjadi 40 bar, energi panas yang dihasilkan naik sebesar 846% menjadi 501,73 kalori/cm<sup>3</sup>.

Tekanan awal yang tinggi tentu saja berdampak pada jenis bahan bakar yang harus digunakan. Jika bahan bakar yang digunakan tidak sesuai, maka akan terjadi ketukan yang tentu berdampak buruk bagi mesin.

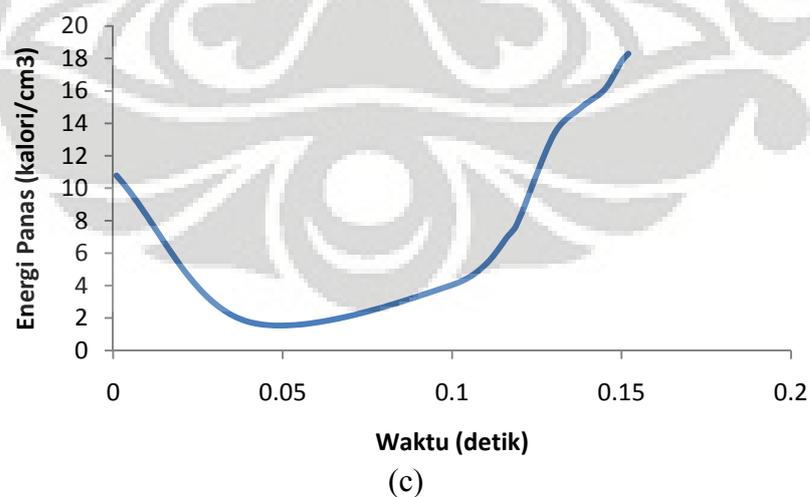
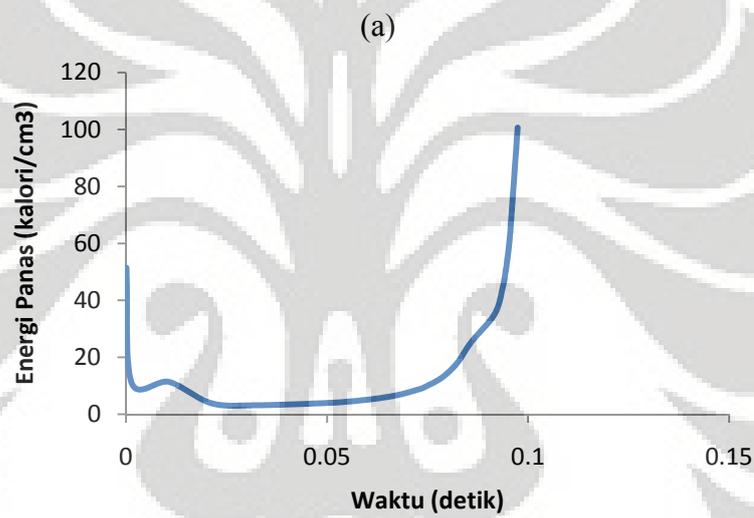
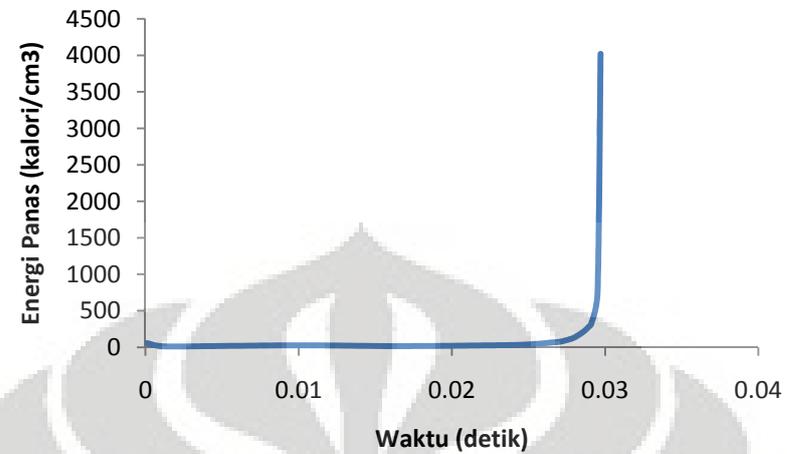
Dalam aplikasi sehari-hari, seringkali kita menemukan kasus ketukan pada mesin. Salah satu aspek yang dapat ditinjau adalah pembentukan kerak hasil pembakaran di atas piston. Kerak ini memberikan lapisan tipis yang akan mengakibatkan kenaikan rasio kompresi mesin. Sesuai dengan penjelasan singkat sebelumnya bahwa kenaikan rasio kompresi tanpa diikuti dengan penggunaan bahan bakar yang berkualitas baik dapat menyebabkan ketukan. Jika bahan bakar yang diperlukan tidak tersedia atau berharga mahal, ada beberapa cara yang dapat digunakan, antara lain :

- Memajukan waktu pengapian dari busi  
Memajukan waktu pengapian ini sesuai dengan prinsip bahwa untuk menghindari ketukan, waktu percikan dari busi harus lebih cepat dari waktu idt. Dengan dimajukannya waktu pengapian beberapa mili detik dari kondisi awal, diharapkan ketukan dapat dihindari.
- Menurunkan rasio kompresi  
Menurunkan rasio kompresi berarti menurunkan tekanan awal dari mesin. Berdasarkan bab 6.1, semakin rendah tekanan awal maka idt akan semakin lambat. Dengan melambatnya waktu idt diharapkan ketukan dapat dihindari. Akan tetapi, penurunan rasio kompresi akan berdampak pada berkurangnya energi yang dihasilkan dari proses pembakaran.

### **6.3.2. Penerapan dari Variasi Rasio Ekuivalensi**

Rasio ekuivalensi merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi kinerja bahan bakar dan juga mesin pembakaran. Energi yang dihasilkan dari masing-masing kondisi rasio ekuivalensi juga berbeda-beda. Energi yang dihasilkan dari

proses pembakaran untuk variasi rasio ekuivalensi dapat disimak dari grafik berikut ini :



**Gambar 6.21.** Produksi Energi Panas untuk Rasio Ekuivalensi Miskin Bahan Bakar (a), Stoikiometri (b), dan Kaya Bahan Bakar (c) pada Suhu Awal 865 K, Tekanan Awal 13 Bar dan komposisi etanol 10%

Hasil simulasi menunjukkan bahwa pada kondisi operasi suhu awal 865 K, tekanan awal 13 bar dan kandungan komposisi etanol 10%, pembakaran bahan bakar dengan rasio ekuivalensi stoikiometri, energi panas yang dihasilkan sebesar 53,014 kalori/cm<sup>3</sup>. Ketika kondisi rasio ekuivalensi diturunkan menjadi 0,5 (*lean fuel*) energi panas yang dihasilkan meningkat sebesar 328,13 kalori/cm<sup>3</sup> atau terjadi kenaikan sebesar 519%. Sedangkan saat rasio ekuivalensi diubah menjadi 1,2 (*rich fuel*) energi panas yang dihasilkan akan mengalami penurunan menjadi 18,29 kalori/cm<sup>3</sup>. Penurunan energi panas yang terjadi dibandingkan dengan kondisi stoikiometri adalah sebesar 65%..

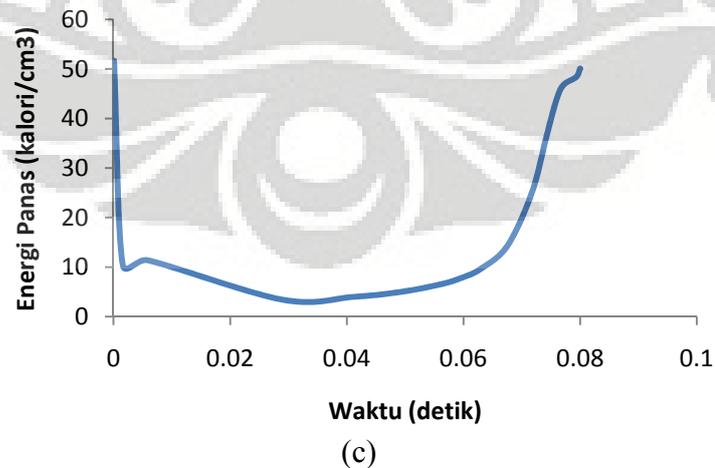
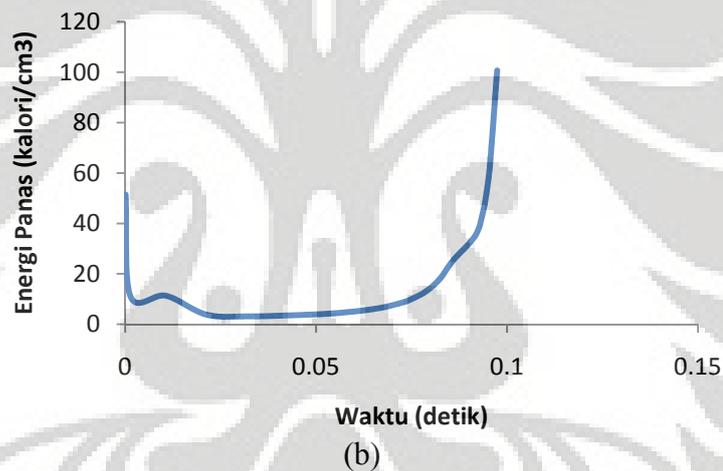
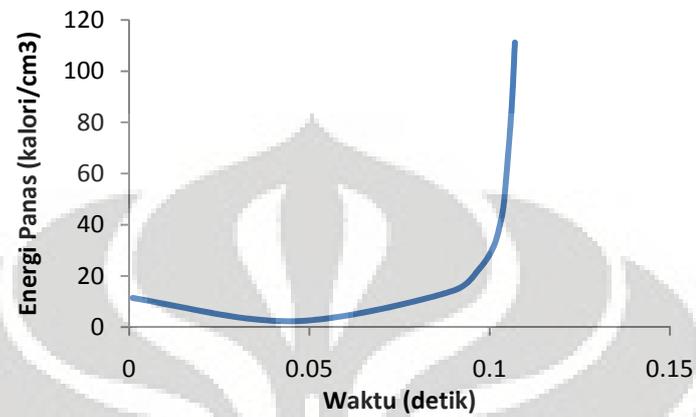
Dengan demikian, berdasarkan penjabaran diatas menunjukkan bahwa rasio ekuivalensi miskin bahan bakar (*lean fuel*) memberikan energi panas yang lebih baik daripada kondisi kaya bahan bakar (*rich fuel*). Hal ini disebabkan karena kondisi miskin bahan bakar memberikan kesempatan bahan bakar untuk terbakar secara sempurna. Didalam teori pembakaran, kondisi miskin bahan bakar akan menyebabkan penurunan energi yang dihasilkan. Hal ini disebabkan karena terjadi pengenceran oleh udara. Pengenceran ini akan menyerap panas yang dihasilkan. Berdasarkan profil konsentrasi umpan yang dibahas pada subbab 6.2.2, kondisi miskin bahan bakar akan menyebabkan seluruh reaktan habis bereaksi terutama reaktan toluena. Jadi, meskipun terjadi pengenceran, panas yang dihasilkan lebih tinggi karena reaktan habis bereaksi terutama toluena yang merupakan salah satu jenis komponen bahan bakar yang berenergi tinggi.

Untuk aplikasi sehari-hari pada kendaraan, pada umumnya mesin-mesin kendaraan diatur pada kondisi sedikit miskin bahan bakar. Hal ini disebabkan karena kondisi miskin bahan bakar akan menghasilkan pembakaran yang bersih dan energi panas yang dihasilkan dari mesin pun lebih baik. Meskipun hasil pembakaran lebih baik, idt dari bahan bakar lebih cepat pada kondisi ini. Oleh karena itu, diperlukan pengaturan pengapian untuk mengantisipasi terjadinya ketukan.

### **6.3.3. Penerapan dari Variasi Komposisi Etanol**

Etanol sebagai salah satu campuran bahan bakar berperan sebagai oksigenat. Penambahan etanol mempengaruhi beberapa karakterisasi dari proses

pembakaran. Berdasarkan simulasi, proses pembakaran bahan bakar yang mengandung etanol akan mengalami penurunan energi yang dihasilkan. Besarnya energi panas yang dihasilkan dari setiap perubahan komposisi etanol dapat disimak pada grafik berikut ini :



**Gambar 6.22.** Produksi Energi Panas untuk Variasi Komposisi Etanol 5% (a), 10% (b), dan 20% (c) pada Suhu Awal 865 K dan Tekanan Awal 13 Bar

Pada kondisi suhu 865 K, tekanan 13 Bar, dan rasio ekuivalensi stoikiometri, pembakaran bahan bakar dengan etanol 10% akan menghasilkan energi panas sebesar 53,014 kalori/cm<sup>3</sup>. Ketika kandungan etanol diturunkan menjadi 5%, maka energi panas yang dihasilkan naik menjadi 69,26 kalori/cm<sup>3</sup> atau terjadi kenaikan energi sebesar 31%. Ketika kandungan etanol dinaikkan menjadi 20%, maka energi panas yang dihasilkan akan menurun menjadi 50,1 kalori/cm<sup>3</sup> atau menurun sekitar 5,5%. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, penambahan kandungan etanol di dalam bahan bakar akan menurunkan kandungan energi. Hal ini disebabkan karena sifat oksigenat yang tidak mengandung energi akan tetapi memiliki kemampuan antiketuk yang baik.

Jika penambahan oksigenat dibandingkan dengan perubahan rasio ekuivalensi, perubahan rasio ekuivalensi akan memberikan dampak yang lebih besar dibandingkan dengan perubahan komposisi kandungan etanol. Jika kondisi awal operasi adalah menggunakan bahan bakar dengan komposisi etanol 10%, tekanan awal 5 bar, dan rasio ekuivalensi stoikiometri, dari segi energi yang dihasilkan, perubahan rasio ekuivalensi menjadi 0,5 akan memberikan dampak kinerja 233% lebih baik dibandingkan menurunkan kadar etanol menjadi 5%. Sebaliknya, jika rasio ekuivalensi diubah menjadi 1,2, maka energi yang dihasilkan lebih buruk 45% dibandingkan ketika mengubah komposisi etanol menjadi 20%. Dengan demikian, dari segi energi, perubahan rasio ekuivalensi akan memberikan dampak yang lebih besar daripada perubahan kandungan komposisi etanol di dalam bahan bakar.

Dalam penerapannya di dalam mesin pembakaran, penggunaan bahan bakar yang mengandung etanol memang merugikan dilihat dari sisi energi yang dihasilkan. Akan tetapi, produsen kendaraan dapat mengatur ulang rasio kompresi yang digunakan, rasio ekuivalensi, dan waktu pengapian dari mesin tersebut. Dengan melakukan pengaturan ulang diharapkan energi yang dihasilkan dapat mendekati kondisi saat mesin menggunakan bahan bakar tanpa campuran etanol.

## BAB 7 KESIMPULAN

Ada beberapa hal yang dapat disimpulkan dari penelitian mengenai model kinetika dan oksidasi bahan bakar bensin komersial dengan pengaruh etanol, antara lain :

1. Mekanisme kinetika dan oksidasi bahan bakar komersial dengan pengaruh etanol yang digunakan untuk simulasi menunjukkan kesesuaian yang cukup baik dengan data eksperimen.
2. Di dalam bahan bakar, etanol merupakan senyawa yang dapat digunakan untuk meningkatkan kualitas bahan bakar. Hal ini disebabkan karena etanol merupakan senyawa oksigenat yang berperan untuk meningkatkan kandungan oksigen di dalam bahan bakar
3. Semakin banyak kandungan etanol di dalam bahan bakar, energi yang dihasilkan dari proses pembakaran akan semakin berkurang. Hal ini disebabkan karena energi yang dihasilkan oleh pembakaran etanol sangat kecil. Selain itu, profil temperatur yang menunjukkan temperatur nyala adiabatik menyatakan semakin banyak kandungan etanol di dalam bahan bakar maka nilai nyala adiabatik akan semakin berkurang. Hal ini dapat dilihat dari hasil simulasi saat kondisi awal saat kandungan etanol 10% di dalam bahan bakar, tekanan awal 13 bar, dan suhu awal 865 K, panas yang dihasilkan sebesar 53,01 kalori/cm<sup>3</sup>. Ketika kandungan etanol diubah menjadi 5% dan 20%, maka panas dari masing-masing komposisi menjadi 69,3 kalori/cm<sup>3</sup> dan 50,1 kalori/cm<sup>3</sup>
4. Rasio ekuivalensi *lean fuel* menghasilkan pembakaran yang lebih baik dibandingkan dengan *rich fuel* jika dilihat dari segi energi yang dihasilkan dan waktu tunda ignisi. Untuk kondisi stoikiometri, suhu awal 865 K dan tekanan 13 bar, idt terjadi saat 94,7 milidetik dan energi yang dihasilkan sebesar 54,01 kalori/cm<sup>3</sup>. Ketika rasio ekuivalensi diubah menjadi 0,5 dan 1,2, maka idt menjadi 29,1 milidetik dan 152 milidetik serta panas masing-masing sebesar 328,1 kalori/cm<sup>3</sup> dan 18,3 kalori/cm<sup>3</sup>. Kondisi *lean fuel* memberikan hal yang

lebih baik karena kondisi *lean fuel* dimana oksigen yang berperan sebagai oksidator utama sistem pembakaran tersedia secara berlebih.

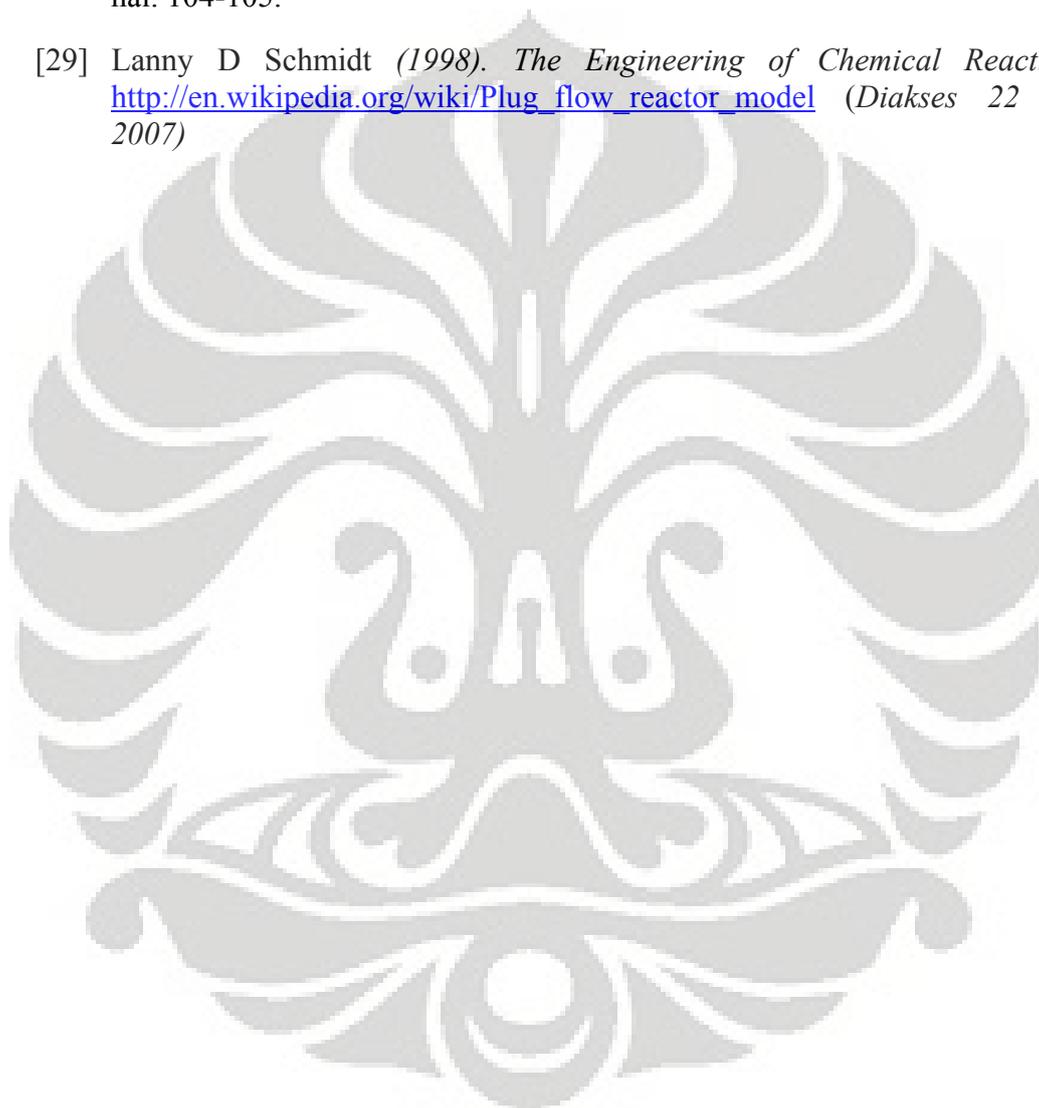
5. Senyawa - senyawa yang termasuk golongan parafin seperti pentana, dan isoparafin berantai pendek seperti isopentana, tidak memiliki ketahanan ignisi yang baik. Berbeda dengan senyawa isoparafin berantai panjang seperti isooktana, senyawa nafta seperti siklopentana, dan senyawa aromatik seperti toluena yang memiliki ketahanan yang baik terhadap ignisi. Kemudahan suatu komponen bahan bakar dipengaruhi oleh beberapa hal seperti struktur dari senyawa-senyawa tersebut, dan energi aktivasi dari masing-masing senyawa tersebut.
6. Toluena merupakan senyawa yang mampu menahan ignisi. Hal ini disebabkan karena bentuk struktur toluena yang termasuk ke dalam golongan senyawa aromatik. Selain itu, hasil analisis sensitivitas juga menunjukkan bahwa toluena memiliki koefisien sensitivitas yang bernilai negatif yang berarti reaksi-reaksi dengan toluena berperan untuk menghambat reaksi pembakaran.
7. Berdasarkan analisis sensitivitas, etanol merupakan senyawa yang berperan pada suhu tinggi. Hal ini dapat dilihat dari koefisien sensitivitas reaksi-reaksi etanol yang semakin besar nilainya ketika suhu dinaikkan.

## DAFTAR PUSTAKA

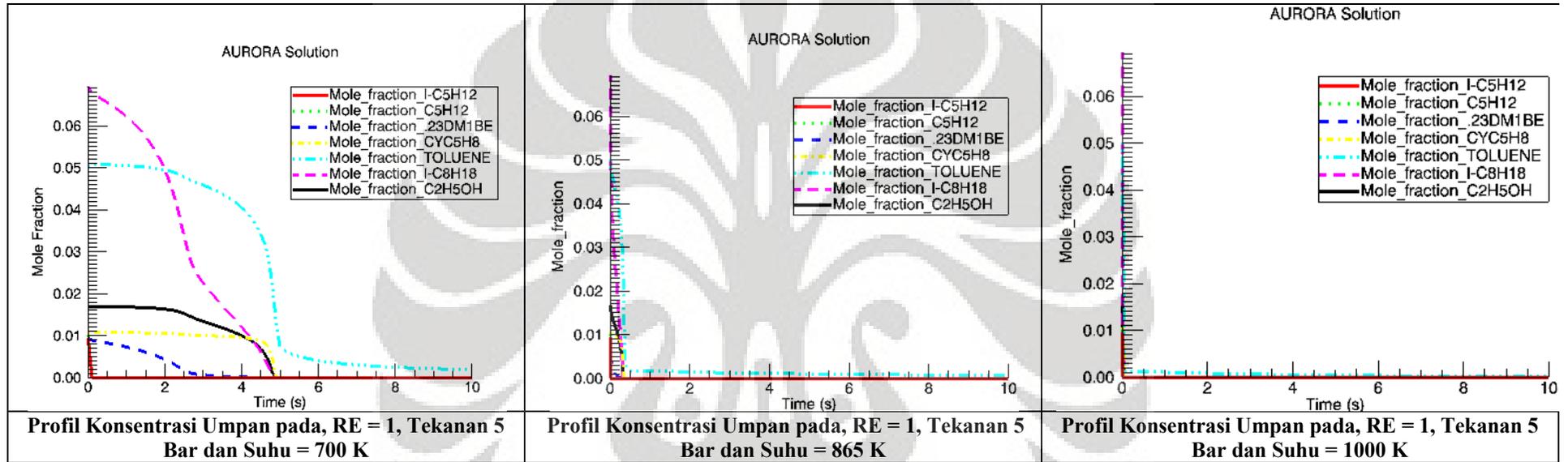
- [1] Tabloid Otomotif no.50/XVIII 20 April 2009“Mencermati MPV di Tengah Krisis”
- [2] <http://www.bp.com/statisticalreview> BP Statistical Review of World Energy June 2008
- [3] Muharam, Yuswan. *Kinetic Model Of Hydrocarbon Oxidation And Combustion To Reformulate A High-Quality Biogasoline*. Universitas Indonesia, 2008
- [4] Yuhana, Yuli Aulia. *Pemodelan Kinetika Oksidasi dan Pembakaran Iso-Oktana dengan menggunakan Kode Generasi Mekanisme Secara Otomatis*. (Universitas Indonesia, 2008)
- [5] Sukirman. *Model Kinetika Oksidasi dan Pembakaran Toluena pada Rentang Tekanan, Temperatur dan Rasio Ekuivalensi Lebar*. (Universitas Indonesia, 2008)
- [6] Soraya, Nonni. *Model Oksidasi dan Pembakaran Etanol pada Rentang Tekanan, Rasio Ekuivalensi, dan Temperatur Lebar*. (Universitas Indonesia, 2007)
- [7] Anonim. *Internal Combustion Engine*. [http://en.wikipedia.org/wiki/Internal\\_combustion\\_engine.htm](http://en.wikipedia.org/wiki/Internal_combustion_engine.htm) (Diakses tanggal 28 Mei 2008)
- [8] Anonim. *Four Strokes Engine*. [http://en.wikipedia.org/wiki/Four\\_strokes\\_engine.htm](http://en.wikipedia.org/wiki/Four_strokes_engine.htm) (Diakses tanggal 28 Mei 2008)
- [9] Anonim. *Gasoline*. <http://en.wikipedia.org/wiki/Gasoline.htm> (Diakses tanggal 30 Mei 2008)
- [10] Hamilton, Bruce. *Gasolin FAQ-part 1*. <http://www.faqs.org/faqs/autos/gasoline-faq/part1/> (Diakses tanggal 28 Mei 2008)
- [11] Anonim. *Octane Rating*. [http://en.wikipedia.org/wiki/Octane\\_rating.htm](http://en.wikipedia.org/wiki/Octane_rating.htm) (Diakses tanggal 30 Mei 2008)
- [12] Hamilton, Bruce. *Gasolin FAQ-part 2*. <http://www.faqs.org/faqs/autos/gasoline-faq/part2/> (Diakses tanggal 28 Mei 2008)
- [13] J. Warnatz, U. Maas dan R.W. Dibble, *Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation, 3rd ed. Springer* (Heidelberg: University of Heidelberg, 2001), Hal. 65 – 84.

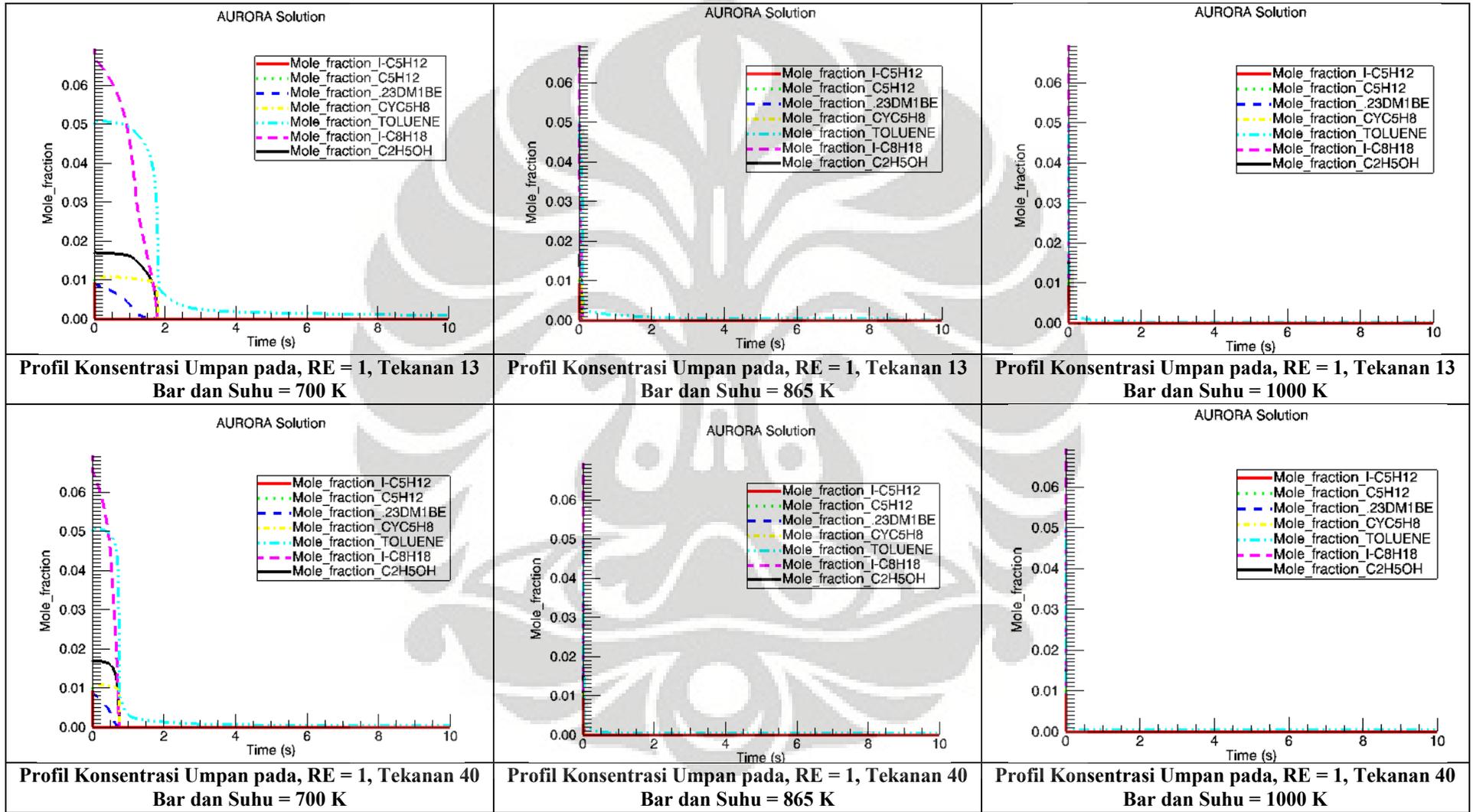
- [14] H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz dan C.K. Westbrook, *A Comprehensive Modeling Study of Iso-Octane Oxidation* (Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 1997), Hal. 1 – 50.
- [15] Yuswan Muharam, *Detailed Kinetic Modelling of the Oxidation and Combustion of Large Hydrocarbons Using an Automatic Generation of Mechanisms* (Heidelberg: University of Heidelberg, 2005), Hal. 1 – 27.
- [16] K. Fieweger, R. Blumenthal dan G. Adomeit, *Self-ignition of S.I. engine Model Fuels: a Shock Tube Investigation at High Pressure* (Aachen: Institut Fur Allgemeine mechanik, 1997), Hal. 609 – 613.
- [17] H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz dan C.K. Westbrook, *A Comprehensive Modeling Study of Iso-Octane Oxidation* (Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 1997), Hal. 1 – 50.
- [18] C. Chevalier, W.J. Pitz, J. Warnatz, C.K. Westbrook dan H. Melenk, *Hydrocarbon Ignition: Automatic Generation Of Reaction Mechanisms And Applications To Modelling Of Engine Knock, Twenty-Fourth Symposium (International) On Combustion* (Pittsburgh: The Combustion Institute, 1992), Hal. 93.
- [19] M. Nehse, J. Warnatz dan C. Chevalier, *Kinetic Modelling Of The Oxidation of Large Aliphatic Hydrocarbons, Twenty-Sixth Symposium (International) On Combustion* (Pittsburgh: The Combustion Institute, 1996), Hal. 773.
- [20] Emdee, J.J., Brezinsky, K., and Glassman, I., *J. Phys. Chem.* 96: 2151-2161 (1992).
- [21] Lindstedt, R.P., Maurice L.Q., "Detailed Kinetic Modeling of Toluene Combustion", Department of Mechanical Engineering, Imperial College of Science, London SW, June 1996, hal 134-139.
- [22] H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz dan C.K. Westbrook, *A Comprehensive Modeling Study of Iso-Octane Oxidation* (Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 1997), Hal. 1 – 50.
- [23] Burcat, A., Farmer, R.C., Espinoza, R.L., and Matula, R.A., *Combust. Flame* 36: 313-316 (1979).
- [24] Wing Tsang, Workshop on Combustion Simulation Databases for Real Transportation Fuels, Sept 4-5, 2003, National Institute of Standard and Technology (2003).
- [25] Vasudevan, D.F., Davidson, R.K., Hanson, "Shock Tube Measurements of Toluene Ignition Times and OH Concentration Time Histories", *Proceedings of the Combustion Institute* 30, 1155 (2005).

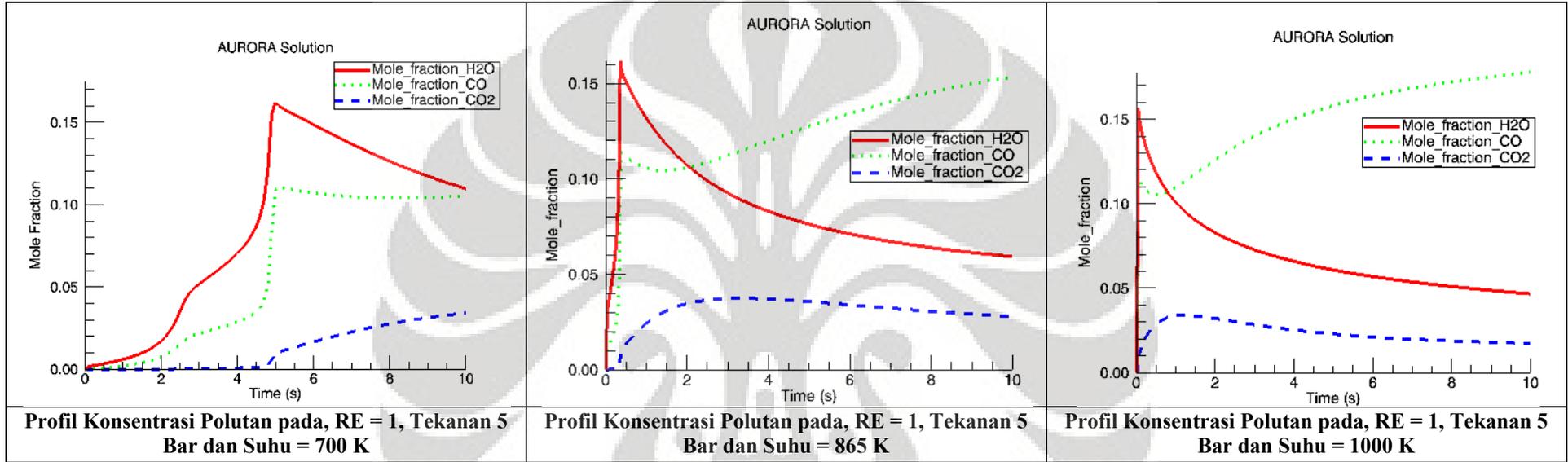
- [26] W.J. Pitz, J. W. Bozelli. "Chemical Kinetic Study of Toluene Oxidation Under Premixed and Non-Premixed Condition", 30th International Symposium on Combustion, Chicago, IL, United States, July 25, 2004.
- [27] Bhaskaran K.A, P. Roth. "The Shock Tube as Wave Reactor for Kinetic Studies and Material Systems". *Program Energy Combustion Science* 28 (2002), hal.151 .
- [28] 23 Irvin Glasman, *Combustion*, 3<sup>rd</sup> ed (New York: Academic Press, 1996), hal. 104-105.
- [29] Lanny D Schmidt (1998). *The Engineering of Chemical Reactions*. [http://en.wikipedia.org/wiki/Plug\\_flow\\_reactor\\_model](http://en.wikipedia.org/wiki/Plug_flow_reactor_model) (Diakses 22 Mei 2007)

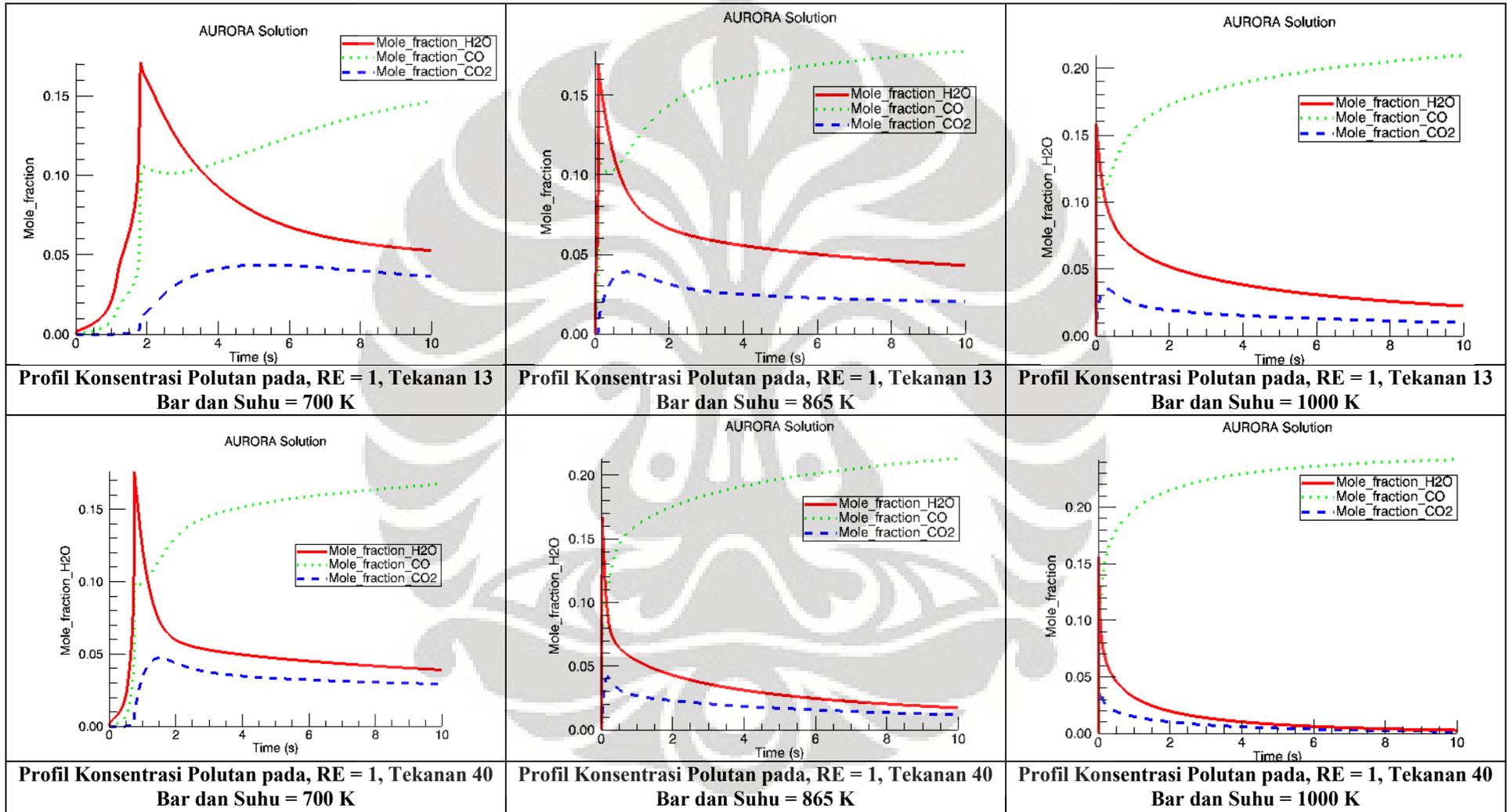


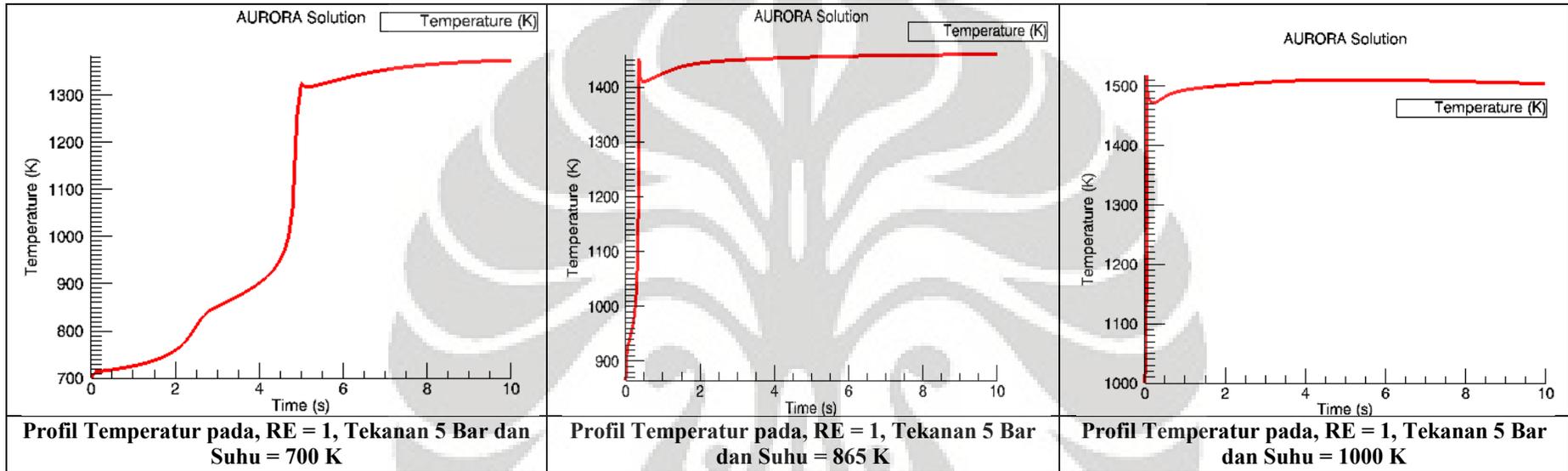
Lampiran 1 : Perbandingan Profil Suhu, Konsentrasi Umpan, Dan Polutan Pada Variasi Tekanan Awal Umpan

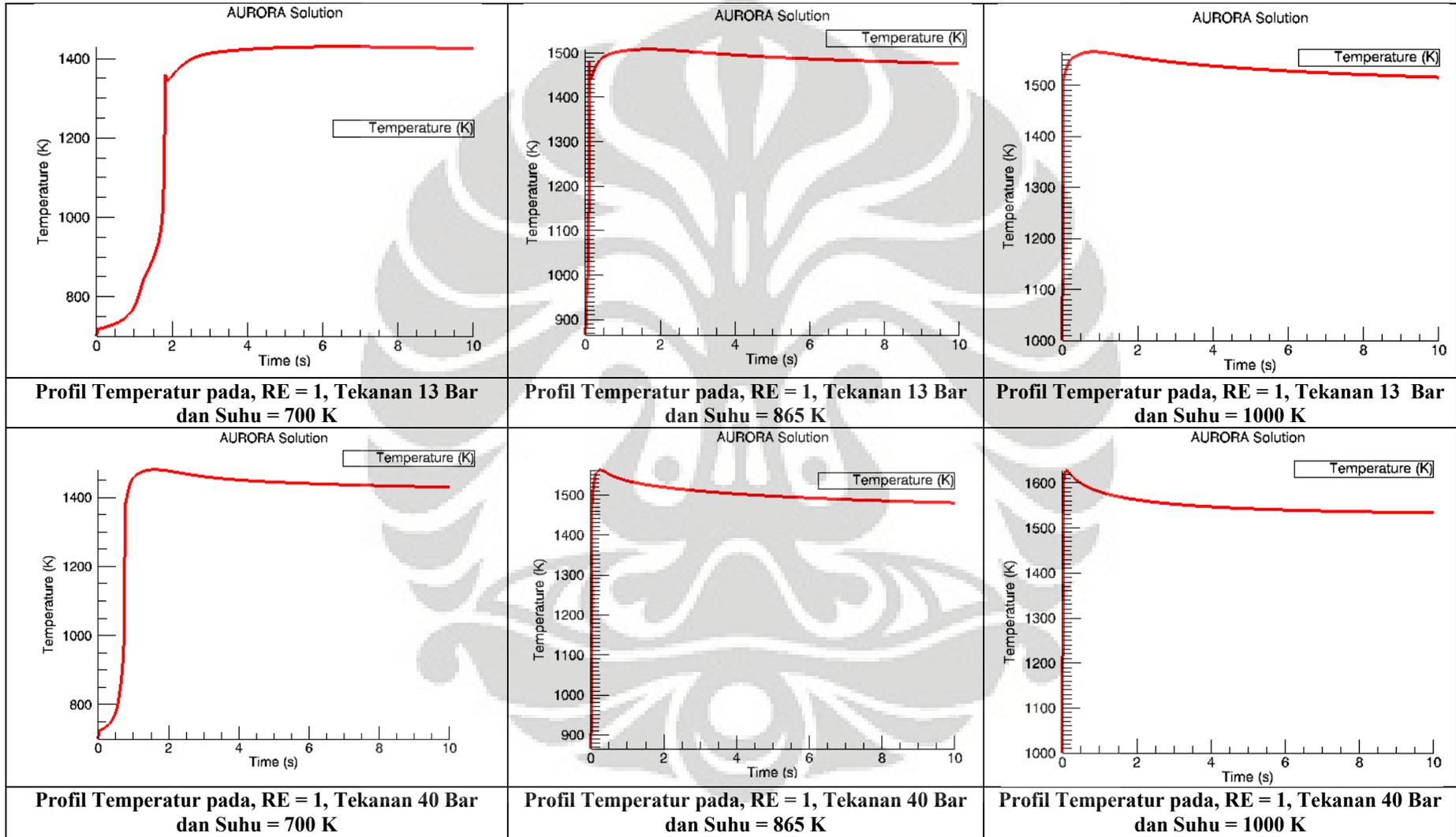




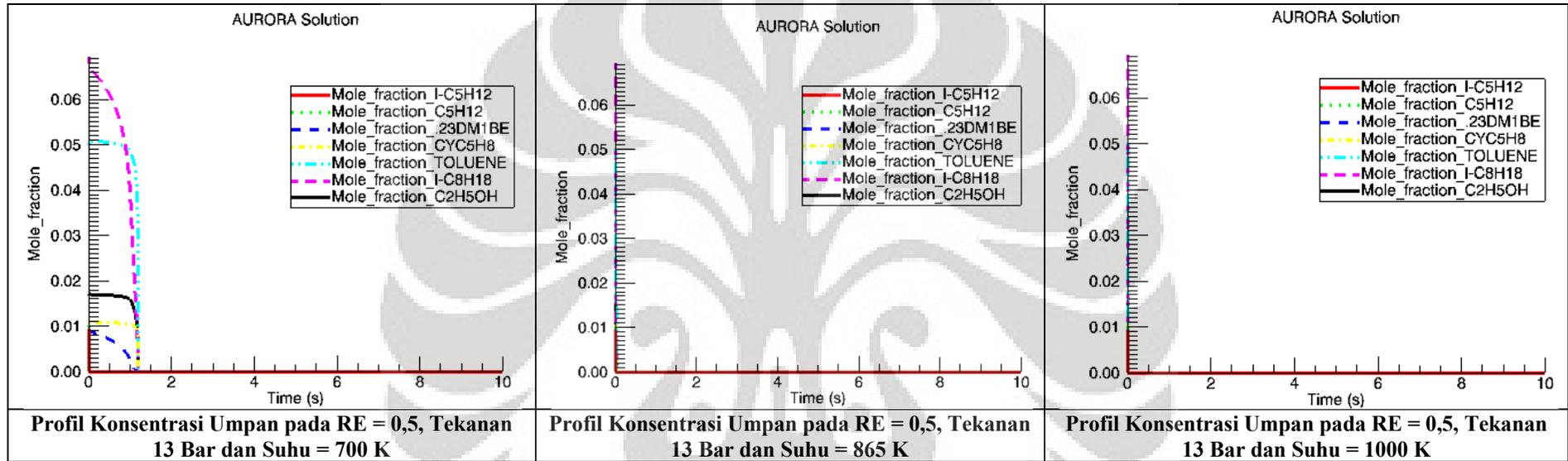


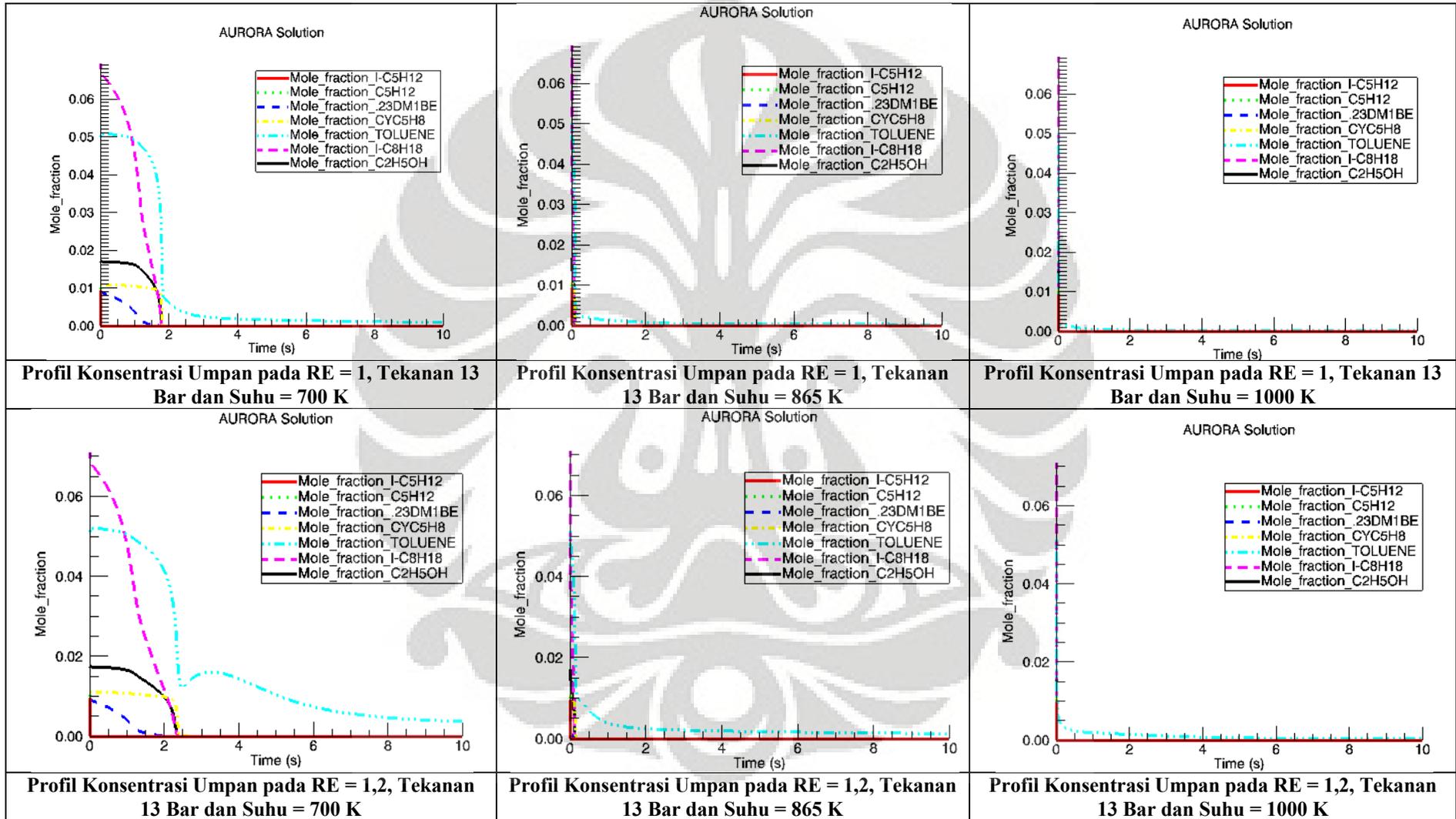


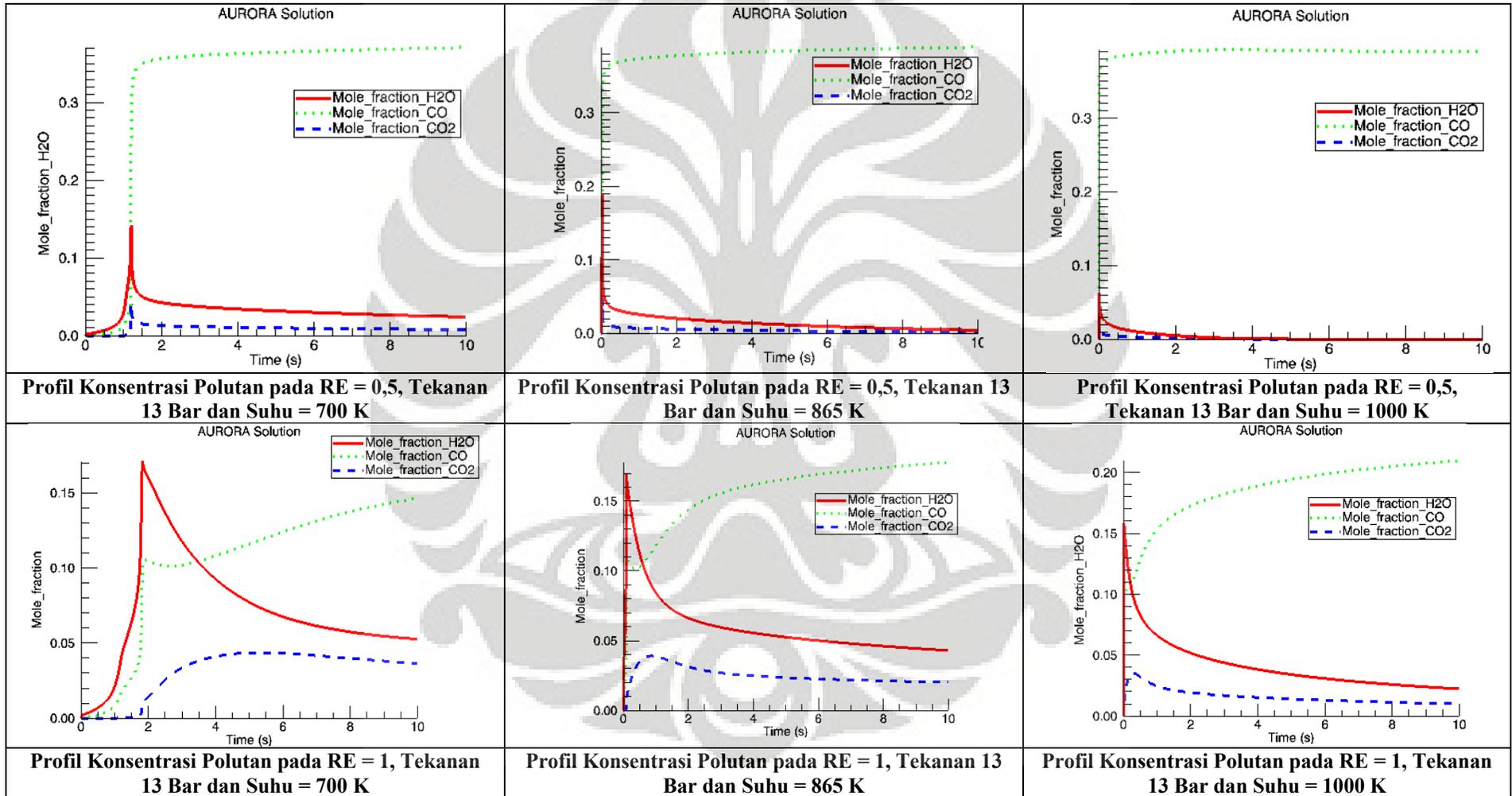




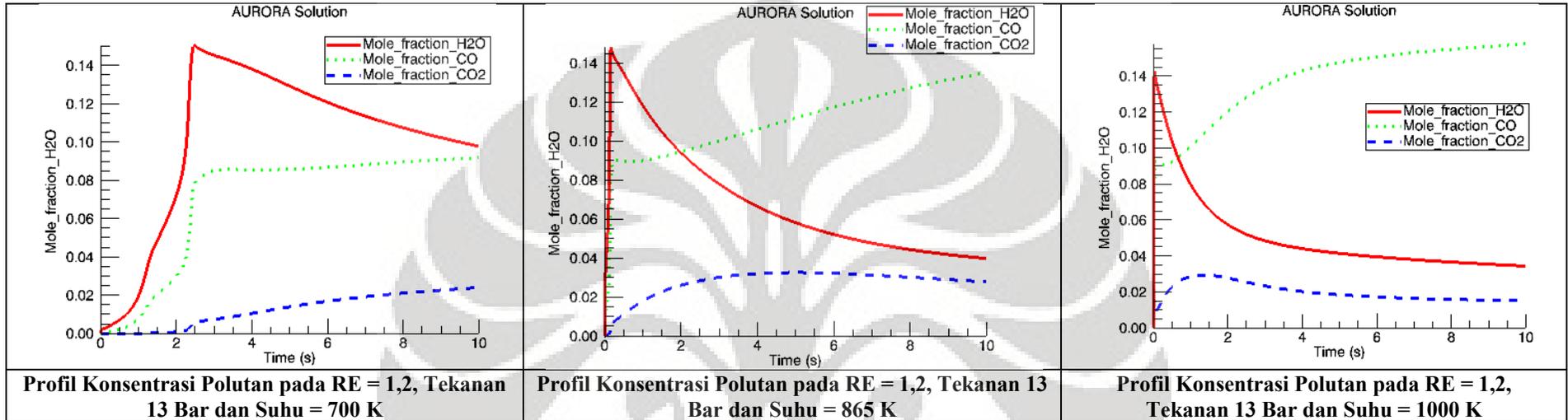
Lampiran 2 : Perbandingan Profil Suhu, Konsentrasi Umpan, Dan Polutan Pada Variasi Rasio Ekuivalensi







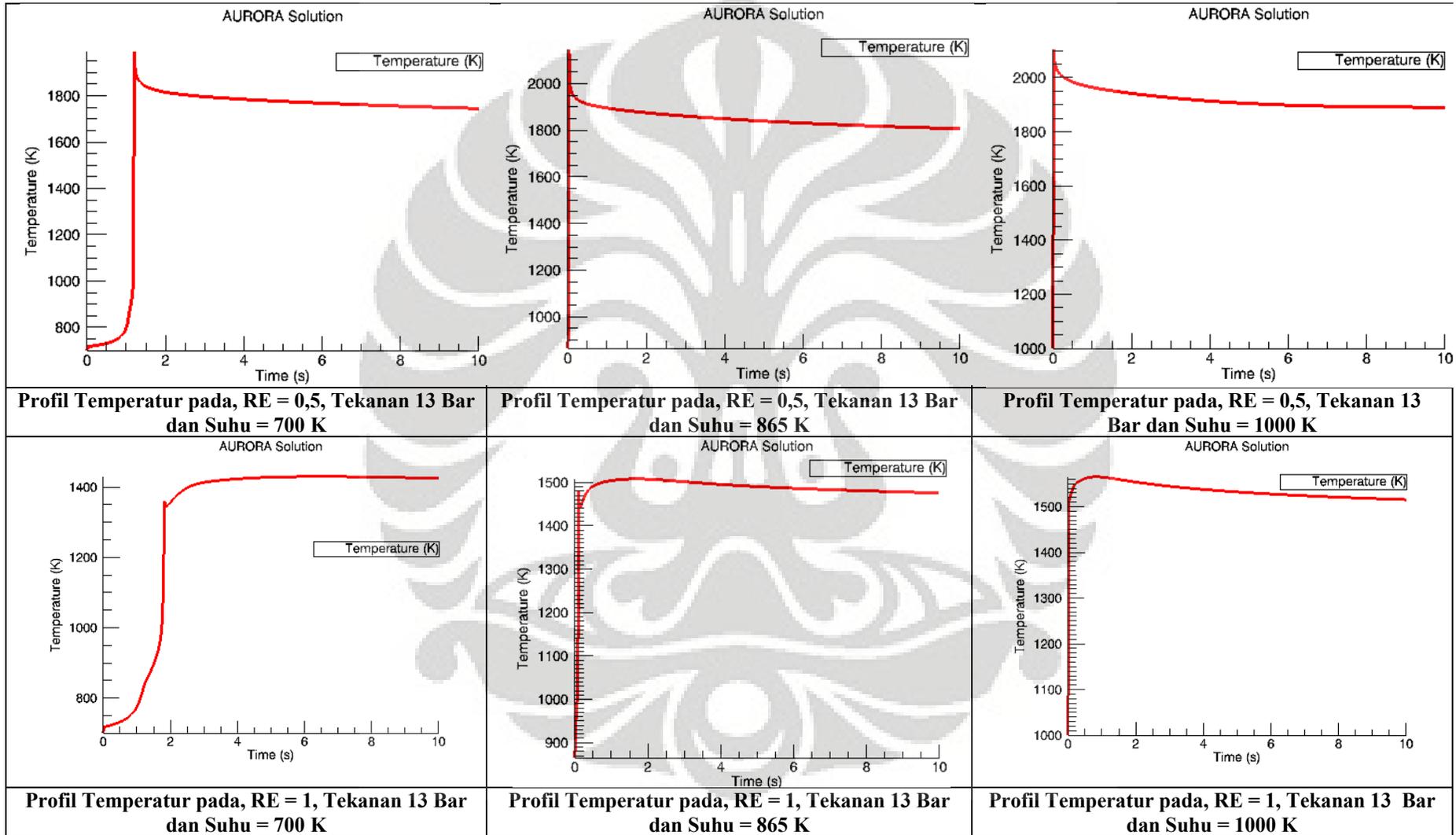
Universitas Indonesia

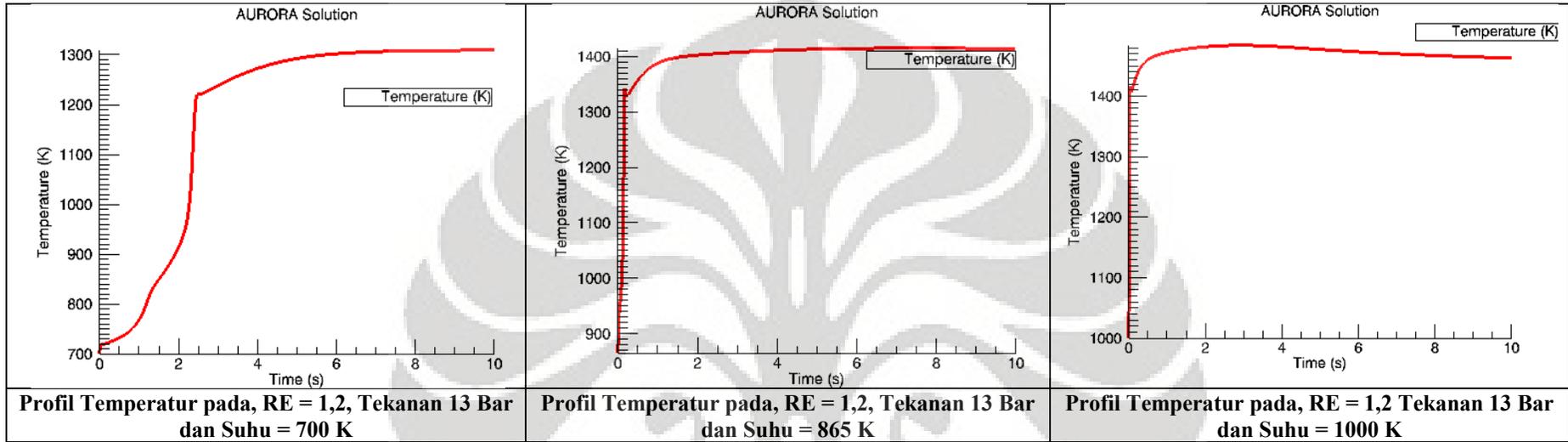


**Profil Konsentrasi Polutan pada RE = 1,2, Tekanan 13 Bar dan Suhu = 700 K**

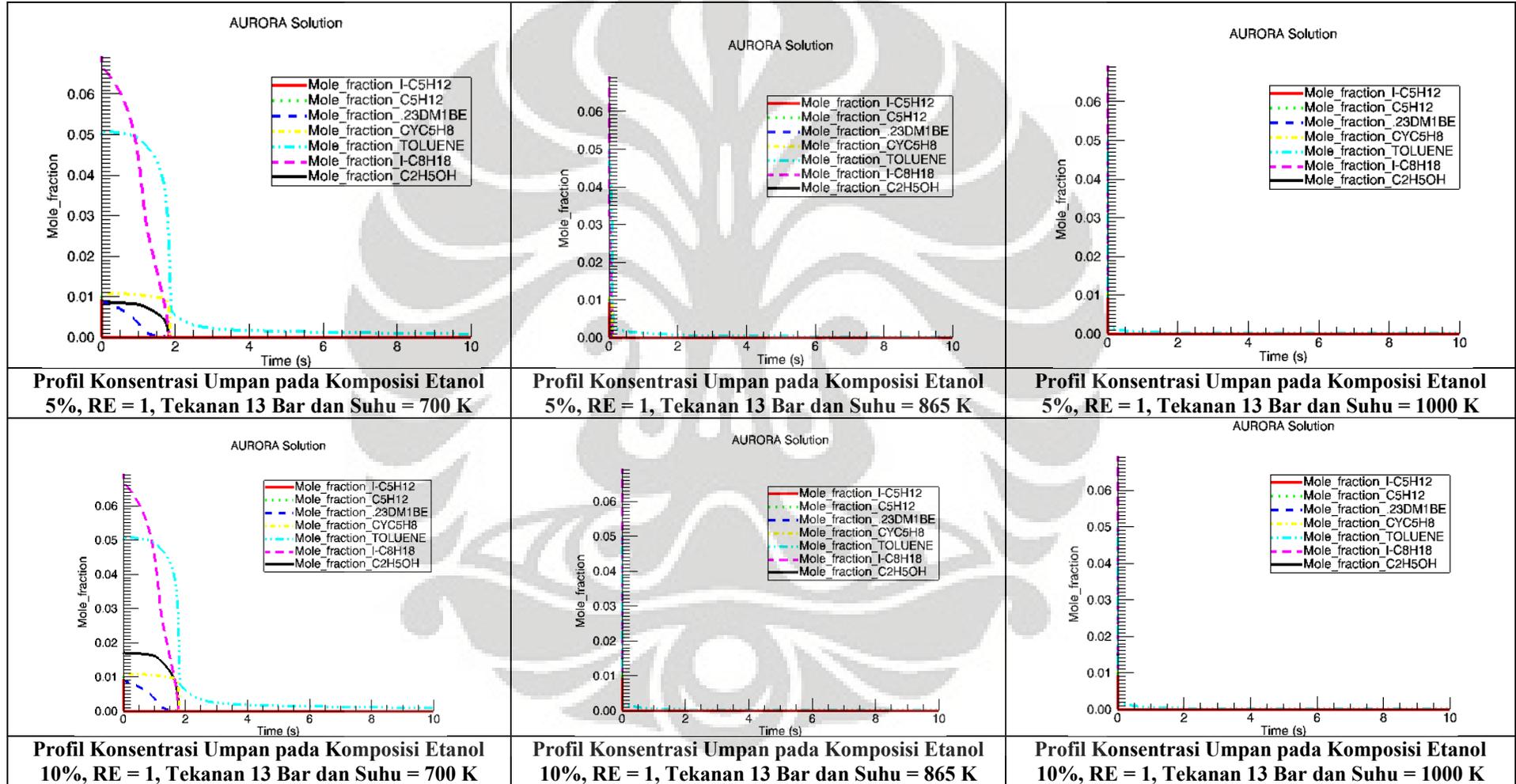
**Profil Konsentrasi Polutan pada RE = 1,2, Tekanan 13 Bar dan Suhu = 865 K**

**Profil Konsentrasi Polutan pada RE = 1,2, Tekanan 13 Bar dan Suhu = 1000 K**

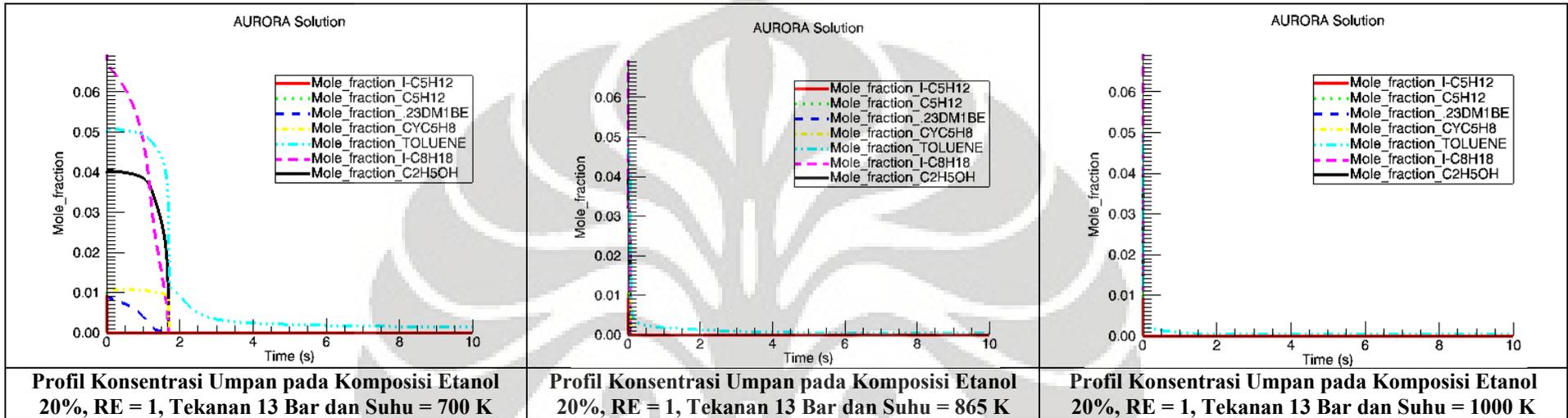


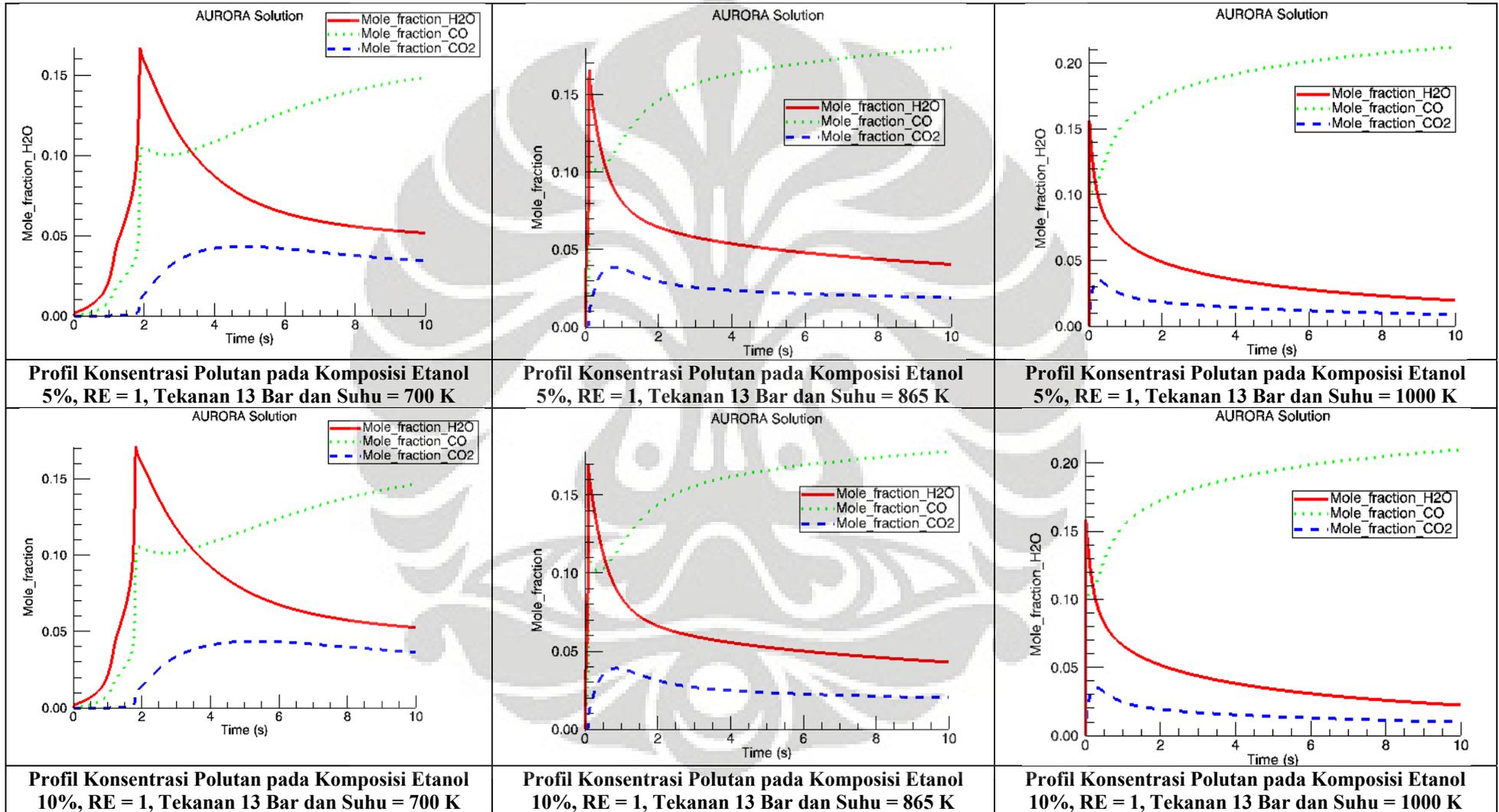


Lampiran 3 : Perbandingan Profil Suhu, Konsentrasi Umpam, Dan Polutan Pada Variasi Komposisi Etanol

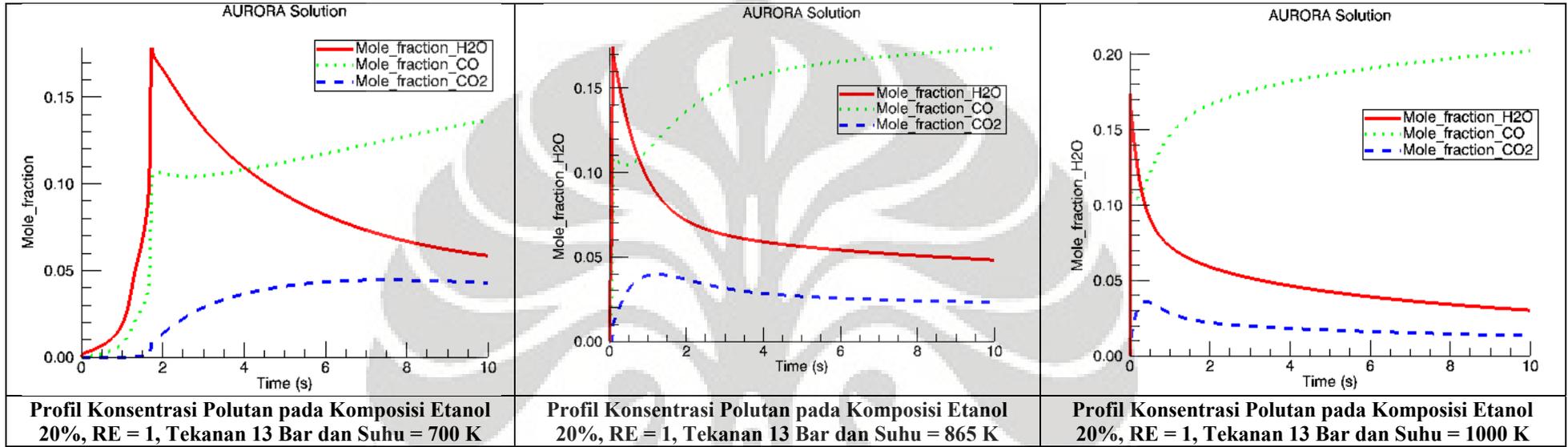


Universitas Indonesia





Universitas Indonesia



**Profil Konsentrasi Polutan pada Komposisi Etanol 20%, RE = 1, Tekanan 13 Bar dan Suhu = 700 K**

**Profil Konsentrasi Polutan pada Komposisi Etanol 20%, RE = 1, Tekanan 13 Bar dan Suhu = 865 K**

**Profil Konsentrasi Polutan pada Komposisi Etanol 20%, RE = 1, Tekanan 13 Bar dan Suhu = 1000 K**

