



UNIVERSITAS INDONESIA

**PEMODELAN PEMBAKARAN DAN OKSIDASI BAHAN
BAKAR B-35 YANG MENGANDUNG MTBE**

SKRIPSI

**TRI WAHYUDI PURNOMO
0606043313**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM EKSTENSI TEKNIK KIMIA
DEPOK
DESEMBER 2008**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PEMODELAN PEMBAKARAN DAN OKSIDASI BAHAN
BAKAR B-35 YANG MENGANDUNG MTBE**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**TRI WAHYUDI PURNOMO
0606043313**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI EKSTENSI TEKNIK KIMIA
DEPOK
DESEMBER 2008**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Tri Wahyudi Purnomo

NPM : 0606043313

Tanda Tangan : 

Tanggal : 24 Desember 2008

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Tri Wahyudi Purnomo
NPM : 0606043313
Program Studi : Ekstensi Teknik Kimia
Judul Skripsi : Pemodelan Pembakaran dan Oksidasi Bahan Bakar
B-35 yang Mengandung MTBE

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

DEWAN PENGUJI

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

Penguji : Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA (

Penguji : Ir. Mahmud Sudibandriyo, MSc., PhD (

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 24 Desember 2008

KATA PENGANTAR

Assalamuallaikum Wr. Wb.,

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT. serta shalawat dan salam kepada Nabi besar Muhammad SAW. atas segala rahmat dan Hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan sebaik-baiknya.

Skripsi dengan judul “Pemodelan Pembakaran dan Oksidasi Bahan Bakar B-35 yang Mengandung MTBE” ini disusun sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

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

1. Ayah, ibu dan kakak tercinta atas semua dukungan doa dan kasih sayang serta segala hal yang telah diberikan.
2. Dr. rer. nat. Ir. Yuswan Muharam, MT atas bimbingan dan ilmu yang bermanfaat bagi penulis.
3. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
4. Yuliusman ST, M.Eng. selaku koordinator Skripsi.
5. Bambang Heru, ST selaku Pembimbing Akademik penulis.
6. Rekan-rekan mahasiswa Ekstensi Teknik Kimia angkatan 2006 atas semua kerjasamanya.
7. Semua staf dan karyawan di Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia atas segala bantuannya.
8. Serta berbagai pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu untuk segala kontribusinya.

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

Depok, 24 Desember 2008

Penulis

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

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

Nama : Tri Wahyudi Purnomo
NPM : 0606043313
Program Studi : Ekstensi Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

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

“Pemodelan Pembakaran dan Oksidasi Bahan Bakar B-35 yang Mengandung MTBE”

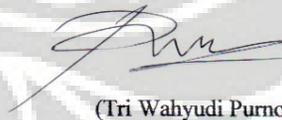
berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 24 Desember 2008

Yang menyatakan,



(Tri Wahyudi Purnomo)

ABSTRAK

Nama : Tri Wahyudi Purnomo
Program Studi : Ekstensi Teknik
Kimia
Judul : Pemodelan Pembakaran dan Oksidasi Bahan Bakar B-35 yang
Mengandung MTBE

Pemodelan pembakaran dan oksidasi bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE dikembangkan supaya diperoleh kondisi pembakaran optimum. Pengembangan mekanisme kinetika reaksi secara detil melibatkan 1378 reaksi elementer dan 431 spesies yang dinormalisasi menjadi 7 spesies utama dan diselesaikan menggunakan solver Chemkin melalui persamaan differensial dengan model kuasi steady state. Perhitungan menghasilkan profil waktu tunda ignisi dan konsentrasi. Profil waktu tunda ignisi divalidasikan terhadap data percobaan Edimilson, dkk. Profil konsentrasi dibuat berdasarkan validasi waktu tunda ignisi yang optimal. Validitas dicapai pada rentang suhu 860,8 – 932,6 K, tekanan 12,87 atm dan rasio ekivalensi stoikiometri. Kondisi optimum pembakaran terjadi pada suhu 1340 K, tekanan 25 atm untuk campuran *stoikiometri* dan pada suhu 1325 K, tekanan 25 atm untuk campuran *lean fuel*.

Kata kunci : bahan bakar B-35, MTBE, oksidasi, pembakaran, model kinetika

ABSTRACT

Name : Tri Wahyudi Purnomo
Major of Study : Extension of Chemical Engineering
Title : Modelling of Combustion and Oxidation of B-35 Fuel
Containing MTBE

Modelling of combustion and oxidation of B-35 fuel containing MTBE has developed to reach the optimum combustion. Development of mechanism of kinetic reactions in detail consist of 1378 elementary reactions and 431 specieses which normalized into 7 main specieses and solved by Chemkin through differential equations by steady state quation model. Results of the calculation are ignition delay time and concentration profiles. Ignition delay time profiles is validated with Edimilson, et. al. data experiment. Concentration profiles is made according to optimum ignition delay time profiles. Temperature validity reached at 860,8 – 932,6 K, 12,87 atm of pressure and stoikiometric equivalence ratio. Optimum condition of combustion reached at 1340 K of temperature, 25 atm of pressure in stoikiometric equivalence ratio and 1325 K of temperature, 25 atm of pressure in lean fuel equivalence ratio.

Keywords : B-35 fuel, MTBE, oxidation, combustion, kinetics modelling

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	Error! Bookmark not defined.
HALAMAN PENGESAHAN	Error! Bookmark not defined.
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASIE	Error! Bookmark not defined.
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xvi
DAFTAR SIMBOL	xvii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 LATAR BELAKANG	1
1.2 RUMUSAN MASALAH	5
1.3 TUJUAN PENELITIAN	5
1.4 BATASAN MASALAH	6
1.5 SISTEMATIKA PENULISAN	7
BAB II DASAR TEORI	9
2.1 BAHAN BAKAR BENSON	9
2.1.1 Produksi Bensin dan Analisis Kimia	9
2.1.2 Volatilitas	10
2.1.3 Kandungan Energi	11
2.2 ANGKA OKTAN	11
2.3 OKSIGENAT	13
2.4 KINETIKA KIMIA	14
2.4.1 Hukum Laju Reaksi Global	14
2.4.2 Reaksi Elementer	16
2.4.3 Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Suhu	18
2.4.4 Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Tekanan	19
2.4.5 Termodinamika dan Kinetika	21
2.4.6 Mekanisme Reaksi	22
2.5 ATURAN REAKSI	25
2.5.1 Reaksi pada Suhu Tinggi	26

2.5.2. Reaksi pada Suhu Rendah.....	34
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	42
3.1 RANCANGAN PENELITIAN	42
3.2 RINCIAN KEGIATAN PENELITIAN	44
3.2.1 Investigasi Reaksi Elementer, Data Kinetika Terkait dan Data Termodinamika Spesi Yang Terlibat Untuk Sistem Oksidasi dan Pembakaran Bahan Bakar B-35 yang Mengandung MTBE.....	44
3.2.2 Mengembangkan Model Kinetika	46
3.2.3 Validasi Model	48
3.2.4 Analisis Sensitivitas.....	48
3.2.5 Simulasi	48
BAB IV VALIDASI.....	49
4.1 Validasi Mekanisme	50
4.1.1 Oksigenat MTBE.....	50
4.1.2. Sistem Oksidasi B-35 MTBE	51
4.2 Validasi Waktu Tunda Ignisi	52
4.2.1 Oksigenat MTBE	52
4.2.2 Sistem Oksidasi B-35 MTBE.....	54
BAB V SIMULASI.....	57
5.1. Simulasi Profil Konsentrasi Hasil Validasi Waktu Tunda Ignisi (sub-bab 4.2).....	57
5.1.a. Oksigenat MTBE	57
5.1.b. Sistem Oksidasi B-35 MTBE.....	60
5.2. Simulasi Waktu Tunda Ignisi (<i>AURORA Code</i>).....	63
5.2.a. Simulasi pada kondisi operasi tekanan konstan	63
5.2.b. Simulasi pada kondisi operasi rasio ekivalensi konstan	66
5.3. Simulasi Profil Konsentrasi (<i>PLUG Code</i>).....	69
5.3.a. Simulasi profil konsentrasi pada rasio ekivalensi <i>lean fuel</i>	69
5.3.b. Simulasi profil konsentrasi pada rasio ekivalensi <i>stoikiometri</i>	74
5.3.c. Simulasi profil konsentrasi pada rasio ekivalensi <i>rich fuel</i>	79
5.4. Optimasi Bahan Bakar B-35 MTBE.....	84
5.4.a. Optimasi menggunakan <i>AURORA Code</i>	84
5.4.b. Optimasi menggunakan <i>PLUG Code</i>	86
BAB VI ANALISIS SENSITIVITAS	89
6.1. Analisis Sensitivitas pada suhu intermediet 800 K	90

6.2. Analisis Sensitivitas pada suhu intermediate 904,27 K.....	92
6.3. Analisis Sensitivitas pada suhu tinggi 1000 K	96
BAB VII KESIMPULAN	98
DAFTAR PUSTAKA	99
LAMPIRAN.....	101



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1. Perubahan konsentrasi terhadap waktu pada reaksi orde pertama dan kedua	16
Gambar 2. 2. H sekunder dan tersier pada isooktana	26
Gambar 2. 3. Perbedaan jenis dalam penghilangan atom H dalam molekul 1-pentana	30
Gambar 2. 4. Skema alur reaksi pada suhu tinggi[6]0	33
Gambar 2. 5. Radikal hidroperoksialkena dibentuk oleh isomerisasi (1,5)	37
Gambar 2. 6. Contoh isomerisasi radikal alkil peroksi hidroperoksi	38
Gambar 2. 7. Skema alur reaksi pada suhu rendah[6]0	41
Gambar 3. 1. Skema penelitian pemodelan pembakaran dan oksidasi bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE	43
Gambar 3. 2. Contoh format penulisan data kinetika	44
Gambar 3. 3. Contoh format penulisan data termodinamika	46
Gambar 3. 4. Contoh format penulisan masukan aplikasi AURORA	47
Gambar 4. 1. Kurva hasil validasi dan pemodelan oksidasi dan pembakaran Oksigenat MTBE pada kondisi operasi rentang suhu 851,8 – 1174,9 K ; tekanan 5 atm dan rasio ekivalensi 0,5 – 1,5	53
Gambar 4. 2. Plot titik validasi waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 MTBE pada rentang suhu 860,8 – 932,6 K dan tekanan bervariasi 10 – 16 atm pada $\Phi = 1$ (B-35 MTBE 14.52% ; O ₂ 22.72% ; Ar 62.76%). Kurva garis hitam pada rentang suhu yang sama dan tekanan konstan 12,87 atm, $\Phi = 1$	56
Gambar 5.1. 1. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 851.8 K ; 5 atm ; $\Phi = 0.5$	58
Gambar 5.1. 2. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 851.8 K ; 5 atm ; $\Phi = 1$	59
Gambar 5.1. 3. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 851.8 K ; 5 atm ; $\Phi = 1.5$	59
Gambar 5.1. 4. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 929.45 K ; 5 atm ; $\Phi = 0.5$	59
Gambar 5.1. 5. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 929.45 K ; 5 atm ; $\Phi = 1$	60
Gambar 5.1. 6. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 929.45 K ; 5 atm ; $\Phi = 1.5$	60
Gambar 5.1. 7. Profil Konsentrasi B-35 MTBE pada Kondisi Operasi Suhu 904,27 K ; Tekanan 12,87 atm ; $\Phi = 1$	61
Gambar 5.1. 8. Profil Konsentrasi B-35 MTBE pada Kondisi Operasi Suhu 904,27 K ; Tekanan 12,87 atm ; $\Phi = 0,5$	61
Gambar 5.1. 9. Profil Konsentrasi B-35 MTBE pada Kondisi Operasi Suhu 904,27 K ; Tekanan 12,87 atm ; $\Phi = 1,5$	62

Gambar 5.2. 1. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada tekanan konstan 5 atm.....	64
Gambar 5.2. 2. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada tekanan konstan 12,87 atm.....	65
Gambar 5.2. 3. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada tekanan konstan 25 atm.....	65
Gambar 5.2. 4. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada rasio ekivalensi konstan 0,5 (lean fuel).....	67
Gambar 5.2. 5. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada rasio ekivalensi konstan 1 (stoikiometri).....	68
Gambar 5.2. 6. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada rasio ekivalensi konstan 1,5 (rich fuel).....	68

Gambar 5.3. 1. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 800 K ; $\Phi=0,5$	69
Gambar 5.3. 2. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 800 K ; $\Phi=0,5$	70
Gambar 5.3. 3. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 800 K ; $\Phi=0,5$	70
Gambar 5.3. 4. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 900 K ; $\Phi=0,5$	71
Gambar 5.3. 5. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 900 K ; $\Phi=0,5$	71
Gambar 5.3. 6. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 900 K ; $\Phi=0,5$	72
Gambar 5.3. 7. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 1100 K ; $\Phi=0,5$	72
Gambar 5.3. 8. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 1100 K ; $\Phi=0,5$	73
Gambar 5.3. 9. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 1100 K ; $\Phi=0,5$	73
Gambar 5.3. 10. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 800 K ; $\Phi=1$	74
Gambar 5.3. 11. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 800 K ; $\Phi=1$	75
Gambar 5.3. 12. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 800 K ; $\Phi=1$	75
Gambar 5.3. 13. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 900 K ; $\Phi=1$	76
Gambar 5.3. 14. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 900 K ; $\Phi=1$	76
Gambar 5.3. 15. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 900 K ; $\Phi=1$	77

Gambar 5.3. 16. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 1100 K ; $\Phi=1$	77
Gambar 5.3. 17. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 1100 K ; $\Phi=1$	78
Gambar 5.3. 18. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 1100 K ; $\Phi=1$	78
Gambar 5.3. 19. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 800 K ; $\Phi=1,5$	79
Gambar 5.3. 20. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 800 K ; $\Phi=1,5$	80
Gambar 5.3. 21. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 800 K ; $\Phi=1,5$	80
Gambar 5.3. 22. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 900 K ; $\Phi=1,5$	81
Gambar 5.3. 23. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 900 K ; $\Phi=1,5$	81
Gambar 5.3. 24. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 900 K ; $\Phi=1,5$	82
Gambar 5.3. 25. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 1100 K ; $\Phi=1,5$	82
Gambar 5.3. 26. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 1100 K ; $\Phi=1,5$	83
Gambar 5.3. 27. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 1100 K ; $\Phi=1,5$	83
Gambar 5.4. 1. Kurva optimasi waktu tunda ignisi pada suhu 1340 K, tekanan 25 atm, rasio ekivalensi stoikiometri dengan komposisi MTBE 2,54%.....	84
Gambar 5.4. 2. Kurva optimasi waktu tunda ignisi pada suhu 1340 K, tekanan 25 atm, rasio ekivalensi stoikiometri dengan komposisi MTBE 3,81%.....	85
Gambar 5.4. 3. Kurva optimasi waktu tunda ignisi pada suhu 1340 K, tekanan 25 atm, rasio ekivalensi stoikiometri dengan komposisi MTBE 1,27%.....	85
Gambar 5.4. 4. Kurva optimasi waktu tunda ignisi pada suhu 1325 K, tekanan 25 atm, rasio ekivalensi lean fuel dengan komposisi MTBE 1,287%.....	85
Gambar 5.4. 5. Kurva optimasi waktu tunda ignisi pada suhu 1325 K, tekanan 25 atm, rasio ekivalensi lean fuel dengan komposisi MTBE 1,931%.....	86
Gambar 5.4. 6. Kurva optimasi CO, CO ₂ dan H ₂ O pada suhu 1340 K ; tekanan 25 atm ; $\Phi=1$ dan komposisi MTBE=2,54%	86
Gambar 5.4. 7. Kurva optimasi CO, CO ₂ dan H ₂ O pada suhu 1340 K ; tekanan 25 atm ; $\Phi=1$ dan komposisi MTBE=3,81%	87
Gambar 5.4. 8. Kurva optimasi CO, CO ₂ dan H ₂ O pada suhu 1340 K ; tekanan 25 atm ; $\Phi=1$ dan komposisi MTBE=1,27%	87
Gambar 5.4. 9. Kurva optimasi CO, CO ₂ dan H ₂ O pada suhu 1325 K ; tekanan 25 atm ; $\Phi=0,5$ dan komposisi MTBE=1,287%	87
Gambar 5.4. 10. Kurva optimasi CO, CO ₂ dan H ₂ O pada suhu 1325 K ; tekanan 25 atm ; $\Phi=0,5$ dan komposisi MTBE=1,931%	88

Gambar 6. 1. Diagram Batang Sensitivitas OH pada suhu 800 K, tekanan 12,87 atm dan $\Phi=1$	91
Gambar 6. 2. Diagram Batang Sensitivitas OH pada suhu 904,27 K, tekanan 12,87 atm dan $\Phi=1$	95
Gambar 6. 3. Diagram Batang Sensitivitas OH pada suhu 1000 K, tekanan 12,87 atm dan $\Phi=1$	97

Gambar Lampiran 1. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1$	101
Gambar Lampiran 2. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1$	101
Gambar Lampiran 3. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1$	101
Gambar Lampiran 4. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1$	102
Gambar Lampiran 5. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1$	102
Gambar Lampiran 6. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1$	102
Gambar Lampiran 7. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 860,8 K ; $\Phi=0,5$	103
Gambar Lampiran 8. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 932,6 K ; $\Phi=0,5$	103
Gambar Lampiran 9. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 860,8 K ; $\Phi=0,5$	103
Gambar Lampiran 10. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 932,6 K ; $\Phi=0,5$	104
Gambar Lampiran 11. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 860,8 K ; $\Phi=0,5$	104
Gambar Lampiran 12. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 932,6 K ; $\Phi=0,5$	104
Gambar Lampiran 13. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1,5$	105
Gambar Lampiran 14. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1,5$	105
Gambar Lampiran 15. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1,5$	105
Gambar Lampiran 16. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1,5$	106
Gambar Lampiran 17. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1,5$	106
Gambar Lampiran 18. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1,5$	106

Lampiran Input 1. Aurora input pada rasio ekivalensi <i>lean fuel</i>	107
Lampiran Input 2. Aurora input pada rasio ekivalensi <i>stoikiometri</i>	107

Lampiran Input 3. Aurora input pada rasio ekivalensi <i>rich fuel</i>	108
Lampiran Input 4. Plug input pada rasio ekivalensi <i>lean fuel</i>	108
Lampiran Input 5. Plug input pada rasio ekivalensi <i>stoikiometri</i>	109
Lampiran Input 6. Plug input pada rasio ekivalensi <i>rich fuel</i>	109



DAFTAR TABEL

<i>Tabel 2. 1. Tabel Kandungan Energi dari Beberapa Jenis Bahan Bakar[3]</i>	11
<i>Tabel 2. 2. Bagan Ilustrasi Output Dari Suatu Analisis Aliran Reaksi[6]0</i>	25
<i>Tabel 4. 1. Validasi data Oksigenat MTBE dari percobaan Fieweger dengan hasil pemodelan</i>	52
<i>Tabel 4. 2. Pemodelan pada kondisi operasi berdasarkan percobaan dengan rasio ekivalensi 0,5 dan 1,5</i>	53
<i>Tabel 4. 3. Validasi data sistem oksidasi B-35 MTBE dari percobaan dengan hasil pemodelan</i>	55
<i>Tabel 4. 4. Data percobaan dan validasi B-35 MTBE pada variasi suhu 860,8 – 932,6 K ; tekanan konstan 12,87 atm dan $\phi = 1$</i>	55
<i>Tabel 5.1. 1. Data simulasi pada tekanan konstan 5 atm</i>	63
<i>Tabel 5.1. 2. Data simulasi pada tekanan konstan 12,87 atm</i>	63
<i>Tabel 5.1. 3. Data simulasi pada tekanan konstan 25 atm</i>	64
<i>Tabel 5.1. 4. Data simulasi pada tekanan konstan 5 atm</i>	66
<i>Tabel 5.1. 5. Data simulasi pada tekanan konstan 12,87 atm</i>	66
<i>Tabel 5.1. 6. Data simulasi pada tekanan konstan 25 atm</i>	67

DAFTAR SIMBOL

Simbol	Keterangan	Satuan
T	Temperatur	Kelvin
P	Tekanan	Atm
ϕ	Rasio ekivalensi	
k	koefisien laju reaksi	$\text{cm}^3/\text{mol s}$
E_a	Energi aktivasi	Cal/mol
R	Konstanta gas ideal	Cal/ mol K
A	Faktor preekspensial	cm mol s
b	Exponen temperatur	
K_p	kesetimbangan tekanan	
p^0	Tekanan standar	Atm
K_c	Kesetimbangan konsentrasi	
ΔG^0	Energi reaksi standar Gibbs	J/mol
ΔH^0	Entalpi standar	J/mol
ΔS^0	Entropi reaksi	J/mol K
ΔH_T^0	Entalpi standar pada temperatur T	J/mol
ΔS_T^0	Entropi reaksi standar pada temperatur T	J/mol K
C_p	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	cm^3/mol
k_r	Parameter sistem	$\text{cm}^3/\text{mol s}$
c_i^0	Konsentrasi awal dari spesi i	cm^3/mol
$E_{i,r}$	Sensitivitas absolut	
$E_{i,r}^{rel}$	Sensitivitas relatif	
τ	Waktu tunda ignisi	detik

BAB I PENDAHULUAN

1.1 LATAR BELAKANG

Pesatnya perkembangan masyarakat dan ekonomi dunia sangat dipengaruhi oleh penggunaan bahan bakar fosil. Sarana transportasi darat, laut dan udara serta sentra industri banyak bermunculan dan sangat tergantung akan bahan bakar ini. Konsumsi bahan bakar yang merambah hampir sebagian besar sektor bisnis menimbulkan dampak negatif yang cukup besar terhadap lingkungan. Masalah yang selalu diperdebatkan adalah hasil pembakaran bahan bakar tersebut, antara lain : pemicu utama terjadinya efek rumah kaca, materi partikulat yang tidak terbakar dan emisi senyawa kimia berbahaya lainnya, yang telah menjadi ancaman utama terhadap lingkungan dan kesehatan manusia. Sementara itu, kekurangan energi yang disebabkan oleh konsumsi bahan bakar fosil secara berlebihan telah menjadi salah satu tantangan besar bagi masyarakat dunia. Penurunan produksi minyak bumi di Indonesia karena cadangan yang makin menipis juga menjadi tantangan tersendiri dalam upaya menyasati pengembangan dan penggunaan energi alternatif yang efisien dan ramah lingkungan. Penelitian dan pengembangan mengenai energi alternatif yang ramah lingkungan dan dapat diperbaharui menjadi pilihan yang tidak bisa ditawar-tawar lagi dalam menyingkapi kondisi saat ini. Energi alternatif ini juga diharapkan mampu mengatasi masalah cadangan minyak dunia tanpa mengurangi efisiensinya. Dewasa ini, biofuel dikembangkan sebagai salah satu jenis energi alternatif yang ramah lingkungan dan dapat diperbaharui. Biofuel diharapkan mampu menggantikan kebutuhan dunia akan bahan bakar fosil yang semakin berkurang sumber energinya. Selain upaya pengembangan energi alternatif, upaya peningkatan efisiensi bahan bakar tanpa mengurangi kinerja mesin bakar serta mampu mengurangi polusi lingkungan menjadi hal yang menarik untuk dikaji kembali. Kebutuhan akan pengurangan emisi polutan yang bersumber dari pembakaran pada industri proses dan pemakaian bahan bakar oleh masyarakat dunia meningkat seiring dengan tingkat pencemaran lingkungan yang semakin tinggi. Emisi polutan dapat dikurangi dengan meningkatkan efisiensi proses pembakaran dan dengan demikian bahan bakar menjadi lebih ekonomis.

Pengetahuan mengenai efisiensi bahan bakar sangat berkaitan dengan fenomena pembakaran yang terjadi selama reaksi pembakaran bahan bakar tersebut di dalam ruang bakar.

Pembakaran merupakan oksidasi cepat bahan bakar disertai dengan produksi panas, atau panas dan cahaya. Pembakaran sempurna bahan bakar terjadi hanya jika ada pasokan oksigen yang cukup. Pembakaran dengan oksigen dari atmosfer sebagai oksidan merupakan reaksi yang menghasilkan *intermediet radikal* pada suhu atmosfer. Radikal ini terbentuk secara alami pada suhu atmosfer dan panas yang dihasilkan dari pembakaran tersebut diperlukan untuk mempertahankan terbentuknya radikal pada suhu tinggi. Sebagai salah satu bahan bakar, *bensin* membutuhkan pasokan tambahan oksigen supaya pembakaran yang terjadi sempurna. Pasokan oksigen yang ditambahkan ke dalam bensin disebut *oksigenat*.

Oksigenat merupakan suatu senyawa yang ditambahkan ke dalam bensin untuk meningkatkan kandungan oksigen, mengurangi emisi dan meningkatkan angka oktan dari bensin tersebut sehingga pembakaran yang terjadi lebih sempurna dan kinerja bensin lebih maksimal. Oksigenat golongan eter yang biasa digunakan adalah *metil tersier butil eter* (MTBE), *etil tersier butil eter* (ETBE) dan *tersier amil metil eter* (TAME), sedangkan oksigenat golongan alkohol yang biasa digunakan adalah *tersier butil alkohol* (TBA) dan etanol. Selain pengaruh oksigenat, kinerja bensin juga ditentukan oleh ketahanannya terhadap ketukan (*knocking*). Kualitas *antiknock* dari bahan bakar sangat mempengaruhi efisiensi dan tenaga yang dihasilkan dari mesin. Semakin baik kualitas *antiknock* dari bahan bakar, maka tenaga dan efisiensi mesin akan semakin meningkat.

Dalam penelitian ini, komposisi bensin diatur ulang (*reformulation*) agar dapat memiliki kualitas antiknock yang baik, menghasilkan tenaga yang besar dan polutan yang rendah. Reformulasi bensin ini melibatkan sifat kimia dari oksidasi dan pembakaran bensin tersebut. Sifat kimia tersebut dihitung melalui pemodelan kinetika atau mekanisme kinetika reaksi yang mengandung ribuan reaksi elementer. Model kinetik dari bensin dipakai untuk mengetahui bagaimana perilaku oksidasi dan pembakaran bensin tersebut. Untuk mengetahui ketahanan mesin terhadap ketukan, emisi polutan yang rendah dan menghasilkan tenaga yang maksimal, faktor eksperimen seperti rasio ekivalensi, kondisi pembakaran

(suhu dan tekanan awal) di dalam mesin dan komposisi bensin tersebut akan disesuaikan dengan angka tertentu yang disebut sebagai angka optimum. Rasio ekivalensi dapat disesuaikan dengan cara mengatur katup aliran udara di mesin (*Throttle body*). Untuk kondisi pembakaran, karena pembakaran merupakan proses yang berevolusi, maka secara dinamis kondisi tersebut ditentukan oleh disain mesin itu sendiri. Komposisi bensin dapat diatur dengan cara mengatur ulang (*reformulating*) komposisi bensin itu sendiri. Secara umum, bensin yang digunakan merupakan kombinasi dari ratusan komponen hidrokarbon, yakni rantai hidrokarbon $C_4 - C_{12}$ dengan komposisi golongan alkana 4-8%, alkena 2-5%, isoalkana 25-40%, sikloalkana 3-7%, sikloalkena 1-4% dan aromatik 20-50%.

Pemodelan kinetika reaksi oksidasi membutuhkan pengetahuan mengenai sifat molekuler suatu senyawa dalam suatu proses pembakaran. Pemodelan ini ditujukan pada mesin pembakaran internal, *rapid compression machine*, yang pada rentang suhu rendah terjadi *knock* pada campuran bahan bakar – udara yang tidak terbakar, sedangkan pada rentang suhu tinggi terjadi emisi hidrokarbon karena oksidasi parsial bahan bakar di dalam ruang bakar. Pemodelan tersebut seringkali diaplikasikan untuk penentuan waktu tunda ignisi yang dirumuskan sebagai $\tau_{ign} = t_{ign} - t_c$, dimana t_{ign} adalah waktu ignisi dan t_c kompresi akhir. Perumusan ini serupa dengan metode yang dideskripsikan oleh He et. al.[10]. Dalam perhitungan, titik eksak waktu dimana oto-ignisi mulai terjadi tidak mudah ditentukan. Kondisi tekanan minimum antara kompresi akhir dan meningkatnya tekanan pembakaran digunakan sebagai estimasi. Dalam pengukuran studi sebelumnya, kondisi minimum ini selalu bertepatan dengan mulai meningkatnya tekanan. Beberapa metode diterapkan untuk menentukan τ_{ign} , termasuk menentukan t_c dan t_{ign} secara manual menggunakan grafik antarmuka (*graphical interface*) dan pendekatan berdasarkan analisis otomatis kurva volume-tekanan. Ketidaktentuan τ_{ign} kecil jika dibandingkan dengan nilai τ_{ign} . Hasil dari studi komparatif menyatakan bahwa selama waktu tunda ignisi lebih besar dari 10 milidetik, penentuan τ_{ign} manual sederhana memiliki pendekatan yang cukup baik.

Studi mengenai penentuan karakteristik dan mekanisme kinetika reaksi oksidasi dan pembakaran MTBE – udara dengan rasio ekivalensi stoikiometri

pada rentang suhu 851,8 - 1174,9 K dan tekanan 5 atm telah dikembangkan sebelumnya oleh Fieweger, dkk.[1] dengan menggunakan pemodelan kinetika reaksi oksidasi. Sedangkan pada rentang suhu 750 – 1150 K dan tekanan 10 atm telah dilakukan oleh EXGAS *research group* pada campuran MTBE/ETBE/n-heptana/udara[1]. Mekanisme model kinetika reaksi oksidasi MTBE tersebut merupakan mekanisme reaksi pada fasa gas tanpa melibatkan katalis yang berlangsung di dalam *Jet Stirred Reactor* dan *Adiabatic Plug Flow Reactor* pada suhu 1024 K dan tekanan 1 atm. Hasil studi dari EXGAS menghasilkan bahwa hanya 30% MTBE yang terbakar pada suhu di bawah 773 K, tetapi hampir terbakar dengan sempurna pada suhu 1073 K. Oksidasi MTBE juga telah dilakukan menggunakan *static reactor*, *shock tubes reactor*, *flow reactor* dan *rapid compression machine* oleh Lee, dkk.[2]. Karakteristik *otoignisi* MTBE telah dilakukan pada *rapid compression machine* pada rentang tekanan 20 – 40 atm dan suhu 750 – 1000 K.

Mekanisme reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 merupakan mekanisme reaksi yang kompleks. Bahan bakar ini tersusun atas multikomponen yang mencapai ratusan spesi dan ribuan reaksi elementer. Berdasarkan pertimbangan ini, maka hanya komponen yang memiliki konsentrasi besar yang dipilih dan dinormalisasi supaya dihasilkan suatu mekanisme yang mampu menghasilkan reaksi oksidasi dan pembakaran sempurna. Golongan parafin pada komposisi B-35, yakni 2,2,4-trimetil pentana memiliki konsentrasi terbesar yang diikuti oleh 2,3,4-trimetil pentana dan 2,3,3-trimetil pentana. Untuk mengurangi jumlah mekanisme reaksi, hanya 2,2,4-trimetil pentana yang dipertimbangkan sebagai komponen campuran awal dalam mekanisme dengan jumlah total konsentrasi ketiga spesi parafin tersebut dianggap dalam satu spesi tunggal, yakni 2,2,4-trimetil pentana (isooktana). N-Pentana dan 2-metil butana adalah komponen parafin terbesar selanjutnya dan dipertimbangkan dalam mekanisme. Siklopentena dan 2,3-dimetil-1-butena adalah komponen olefinik terbesar, sedangkan toluene merupakan satu-satunya golongan aromatik yang tersusun dalam bahan bakar B-35. Semua spesi tersebut dipertimbangkan dalam mekanisme keseluruhan.

Sub-mekanisme oksidasi dan pembakaran isooktana, n-pentana, 2-metil butana dan 2,3-dimetil-1-butena dalam studi sebelumnya digenerasi secara otomatis menggunakan *MOLEC Code*, yakni suatu kode yang dikembangkan oleh Reactive Flow Group of Heidelberg. Sub-mekanisme oksidasi dan pembakaran siklopentana, toluena dan oksigenat diambil dari literatur dan disusun secara manual. Sub-mekanisme C_0 - C_4 juga disusun secara manual. Interaksi di antara spesi-spesi tersebut yang dihasilkan melalui reaksi partikular dalam beberapa cara yang berbeda (generasi otomatis dan sub-mekanisme manual), merupakan bagian dari generasi sub-mekanisme secara manual.

Mekanisme detail bahan bakar dengan MTBE sebagai peningkat angka oktan, berdasarkan studi dengan menggunakan *Software* CHEMKIN, terdiri atas 431 spesi dan 1378 reaksi elementer.

Bahan bakar B-35 yang merupakan bahan bakar khusus yang diaplikasikan pada kinerja mesin bensin dimodelkan. Bahan bakar ini mengandung oksigenat MTBE yang khusus diaplikasikan dan diujikan dalam ajang balapan bergensi Formula satu oleh salah satu perusahaan mobil terbesar negara Jerman, yakni BMW dengan tim balap BMW Sauber. Data komposisi yang dikeluarkan dari bahan bakar ini merupakan hasil dari kerjasama riset antara Fakultas Teknik Kimia dan Bioteknologi Universitas Karlsruhe-Jerman dengan Petrobras-Brazil dalam rangka program Post-Doctoral Dr.rer.nat.Ir.Yuswan Muharam, MT.

1.2 RUMUSAN MASALAH

Berdasarkan latar belakang masalah yang telah dijelaskan di atas, maka dibutuhkan adanya suatu pemodelan mekanisme reaksi oksidasi dan pembakaran bensin dengan pengaruh penambahan MTBE sebagai oksigenat yang lebih detail, valid dan representatif untuk kondisi operasi yang luas seperti rentang suhu, tekanan dan rasio ekivalensi sehingga dapat digunakan untuk mengontrol *ignition delay time*, serta meningkatkan efisiensi pembakaran.

1.3 TUJUAN PENELITIAN

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah :

- Dihasilkan mekanisme kinetika kimia untuk reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE ;

Universitas Indonesia

- Diperoleh profil *ignition delay time* dari reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE yang kemudian dibandingkan atau divalidasi dengan data percobaan yang dikeluarkan Universitas Karlsruhe-Petrobras ;
- Diperoleh profil konsentrasi spesi yang dihasilkan dari reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE ;
- Diperoleh kondisi operasi optimum dari reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE melalui pengaturan tekanan dan suhu awal serta rasio ekivalensi ;
- Diperoleh komposisi optimum untuk pembakaran bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE.

1.4 BATASAN MASALAH

Batasan dari permasalahan yang akan dibahas adalah sebagai berikut :

- Masukan (input) komponen untuk CHEMKIN terdiri atas jumlah fraksi spesi yang paling signifikan, yang dianalisis dan kemudian dinormalisasi sebagai berikut :

Compounds	B35-MTBE
	% (mass/mass)
Butane, 2-methyl-	3.77
1-Butene, 2-methyl-	1.78
Pentane	4.04
2-Pentene, (E)-	2.82
1-Butene, 2,3-dimethyl-	3.74
Cyclopentene	4.25
Cyclopentane	1.21
Hexane, 2,5-dimethyl-	1.38
Hexane, 2,4-dimethyl-	1.45
Toluene	20.06
1,1,2-Trimethylcyclopentane	1.42
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1.11
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	1.81

Methyl tert-butyl ether	14.99
Ethanol	0.00
Pentane, 2,2,4-trimethyl-	18.41
Pentane, 2,3,4-trimethyl-	5.81
Pentane, 2,3,3-trimethyl-	3.64

Keterangan : tulisan cetak tebal merupakan komponen yang dianalisis

- Validasi mekanisme dilakukan dengan membandingkan hasil perhitungan numerik dengan data dari bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE yang dipublikasikan secara internal oleh Universitas Karlsruhe-Petrobras ;
- Penyusunan mekanisme reaksi dilakukan berdasarkan penelusuran studi literatur ;
- Pada mekanisme oksidasi dan pembakaran bahan bakar bensin B-35 dengan MTBE yang akan disimulasikan, reaksi berlangsung dalam fasa gas ;
- Dalam validasi dilakukan pengaturan parameter kinetika untuk reaksi-reaksi yang sensitif sehingga diperoleh profil waktu tunda ignisi dan untuk profil konsentrasi hanya dilakukan berdasarkan data validasi waktu tunda ignisi yang akan diperoleh kemudian ;
- Simulasi dilakukan dengan memvariasikan tekanan, suhu dan rasio ekivalensi ;
- Proses pemodelan reaksi oksidasi dan pembakaran MTBE menggunakan *software Chemkin 3.7.1*.
- Fasilitas yang digunakan di dalam *software Chemkin 3.7.1* yakni :
 - AURORA untuk penentuan profil *ignition delay time*
 - PLUG untuk penentuan profil konsentrasi dan waktu tinggal (*residence time*) semua komponen dalam mesin bensin.

1.5 SISTEMATIKA PENULISAN

Sistematika penulisan dalam makalah ini adalah sebagai berikut :

BAB I PENDAHULUAN

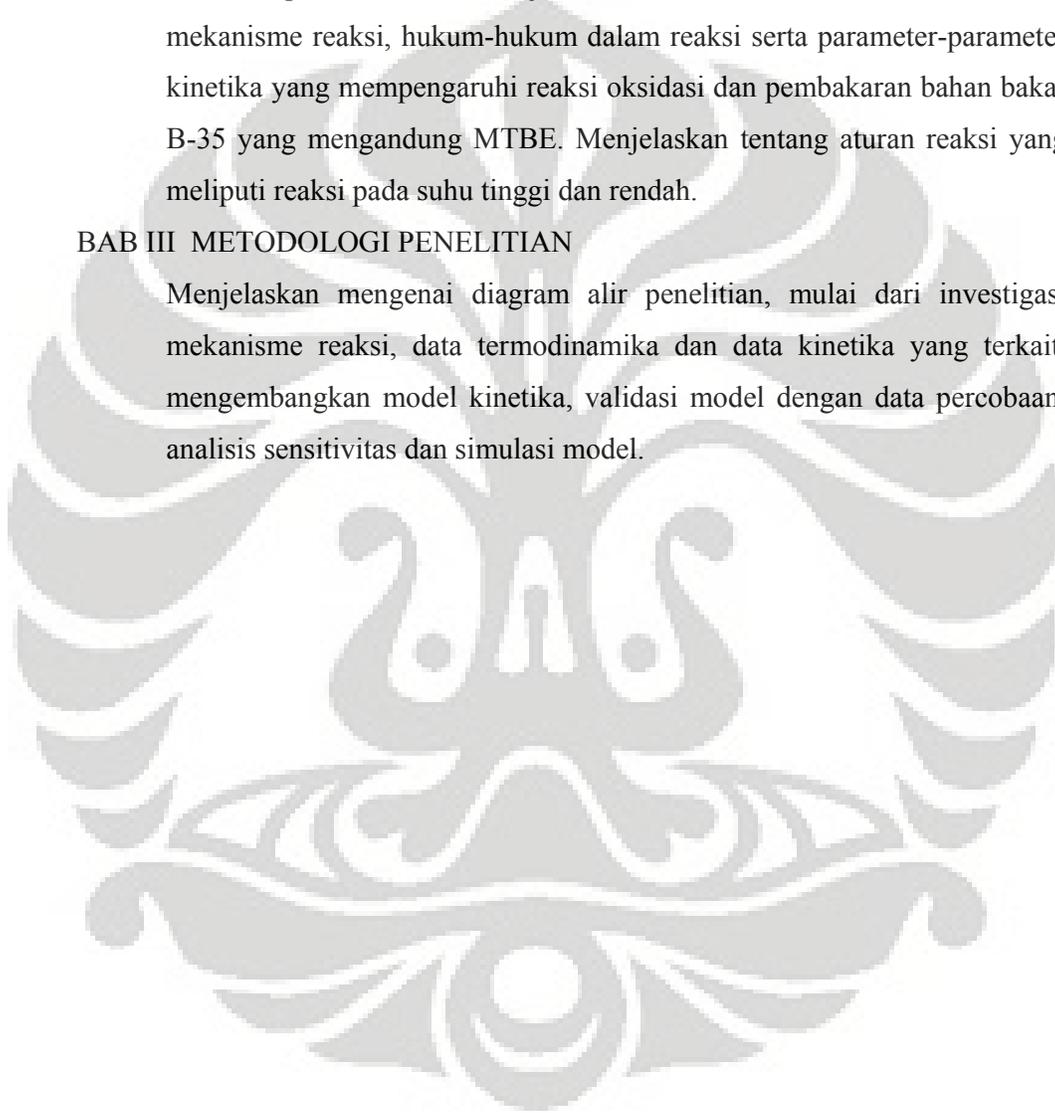
Menjelaskan mengenai latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah dan sistematika penulisan.

BAB II DASAR TEORI

Menjelaskan mengenai kinetika kimia secara umum yang meliputi konstanta laju pada reaksi umum, reaksi elementer, pengaruh suhu dan tekanan pada konstanta laju reaksi, termodinamika dan kinetika, mekanisme reaksi, hukum-hukum dalam reaksi serta parameter-parameter kinetika yang mempengaruhi reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE. Menjelaskan tentang aturan reaksi yang meliputi reaksi pada suhu tinggi dan rendah.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

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



BAB II DASAR TEORI

2.1 BAHAN BAKAR BENSIN

Bensin[3] merupakan turunan campuran dari minyak bumi yang biasa mengandung hidrokarbon alifatik yang ditambahkan dengan isooktana 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 biasanya mengandung etanol yang cukup besar atau sejumlah kecil aditif seperti Metil Tersier Butil Eter (MTBE) sebagai zat anti ketukan dan untuk meningkatkan angka oktan. Campuran hidrokarbon tersebut merupakan campuran dari n-parafin, naftalena, olefin dan senyawa aromatik. Naftalena, olefin dan senyawa aromatik berperan dalam meningkatkan angka oktan. Akan tetapi, n-parafin berfungsi sebaliknya.

2.1.1 Produksi Bensin dan Analisis Kimia

Bensin dihasilkan dari kilang minyak[3]. 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 tersendiri. Beberapa aliran yang penting tersebut antara lain :

- *Reformate*, dihasilkan dalam reformer berkatalis (*catalytic reformer*) dengan angka oktan dan kandungan senyawa 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 senyawa aromatik menengah.
- *Virgin* atau *Straight-run Naphta*, dihasilkan secara langsung dari minyak mentah dengan angka oktan yang rendah, kandungan senyawa aromatik yang rendah (tergantung pada minyak mentah yang digunakan), beberapa sikloalkana dan tanpa olefin.
- *Alkylate*, dihasilkan dari unit alkilasi dengan angka oktan yang tinggi, dimana biasanya parafin murni yang merupakan rantai bercabang.
- *Isomerase* yang biasanya diperoleh melalui proses isomerisasi pentana dan heksana di dalam fraksi naphta ringan yang murni untuk menghasilkan isomer yang berangka oktan lebih tinggi.

Secara keseluruhan, bensin secara umum didominasi dengan campuran parafin (alkana), naphtalena (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.

2.1.2 Volatilitas

Bensin memiliki volatilitas yang lebih tinggi dibandingkan solar maupun kerosin[3]. Tidak hanya disebabkan karena bahan dasarnya, melainkan juga 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 *ambien*. 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.

2.1.3 Kandungan Energi

Bensin mengandung kira-kira 34.6 megajoule per liter (MJ/liter)[3]. Ini merupakan rata-rata kandungan energi di dalamnya. Bensin dicampur dengan komposisi yang berbeda-beda. Akibatnya, energi yang dihasilkan juga akan berbeda pula.

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

Tabel 2. 1. Tabel Kandungan Energi dari Beberapa Jenis Bahan Bakar[3]

Jenis Bahan Bakar	MJ/litre	MJ/kg	Research octane number (RON)
Regular Bensin	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)
Aviation bensin (high octane bensin, not Jet fuel)	33.5	46.8	
Jet fuel (kerosene based)	35.1	43.8	
LNG	25.3	~55	
Hidrogen	25.7	121	130

2.2 ANGKA OKTAN

Angka oktan adalah angka yang menunjukkan seberapa besar tekanan yang bisa diberikan sebelum bensin terbakar secara spontan. Di dalam mesin, campuran udara dan bensin (dalam bentuk gas) ditekan oleh piston sampai dengan volume yang sangat kecil dan kemudian dibakar oleh percikan api yang dihasilkan busi. Karena besarnya tekanan ini, campuran udara dan bensin juga bisa terbakar secara spontan sebelum percikan api dari busi keluar. Jika campuran gas ini terbakar karena tekanan yang tinggi dan bukan karena percikan api dari busi, maka akan terjadi *knocking* atau ketukan di dalam mesin. Knocking ini akan menyebabkan mesin cepat rusak, sehingga sebisa mungkin harus dihindari.

Nama oktan berasal dari oktana (C_8), karena dari seluruh molekul penyusun bensin, oktana yang memiliki sifat kompresi paling bagus. Oktana dapat

ditekan sampai volume kecil tanpa mengalami pembakaran spontan, tidak seperti yang terjadi pada heptana, misalnya, yang dapat terbakar spontan meskipun baru ditekan sedikit.

Bensin dengan bilangan oktan 87, berarti bensin tersebut terdiri dari 87% oktana dan 13% heptana (atau campuran molekul lainnya). Bensin ini akan terbakar secara spontan pada angka tingkat kompresi tertentu yang diberikan, sehingga hanya diperuntukkan untuk mesin kendaraan yang memiliki rasio kompresi yang tidak melebihi angka tersebut.

Umumnya skala oktan di dunia adalah *Research Octane Number (RON)*. RON ditentukan dengan mengisi bahan bakar ke dalam mesin uji dengan rasio kompresi bervariasi dengan kondisi yang teratur.

Beberapa angka oktan untuk bahan bakar :

- 87 → Bensin standar di Amerika Serikat
- 88 → Bensin tanpa timbal Premium-TT
- 91 → Bensin standar di Eropa
- 94 → Premix-TT
- 95 → Super-TT

Angka oktan bisa ditingkatkan dengan menambahkan zat aditif bensin. Menambahkan aditif *Tetraethyl Lead (TEL, Pb(C₂H₅)₄)* pada bensin akan meningkatkan bilangan oktan bensin tersebut, sehingga bensin murah dapat digunakan dan aman untuk mesin dengan menambahkan timbal ini. Untuk mengubah Pb dari bentuk padat menjadi gas pada bensin yang mengandung TEL dibutuhkan etilen bromida (C₂H₅Br). Celakanya, lapisan tipis timbal terbentuk pada atmosfer dan membahayakan makhluk hidup, termasuk manusia. Di negara-negara maju, timbal sudah dilarang untuk dipakai sebagai bahan campuran bensin.

Zat tambahan lainnya yang sering dicampurkan ke dalam bensin adalah MTBE (*Methyl Tertiary Butyl Ether, C₅H₁₂O*), yang berasal dan dibuat dari etanol. MTBE murni berbilangan setara oktan 118. Selain dapat meningkatkan bilangan oktan, MTBE juga dapat menambahkan oksigen pada campuran gas di dalam mesin, sehingga akan mengurangi pembakaran tidak sempurna bensin yang menghasilkan gas CO. Belakangan diketahui bahwa MTBE ini juga berbahaya bagi lingkungan karena mempunyai sifat karsinogenik dan mudah bercampur

dengan air, sehingga jika terjadi kebocoran pada tempat-tempat penampungan bensin (misalnya di pompa bensin), MTBE yang masuk ke air tanah bisa mencemari sumur dan sumber-sumber air minum lainnya.

Etanol yang berbilangan oktan 123 juga digunakan sebagai campuran. Etanol lebih unggul dari TEL dan MTBE karena tidak mencemari udara dengan timbal. Selain itu, etanol mudah diperoleh dari fermentasi tumbuh-tumbuhan sehingga bahan baku untuk pembuatannya cukup melimpah.

2.3 OKSIGENAT

Oksigenat[4]0 adalah senyawa yang mengandung oksigen, yang tidak dapat menghasilkan energi, tetapi struktur dari oksigenat tersebut dapat meningkatkan nilai antiketukan (*antiknock*). 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	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{C} \\ \end{array}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Methyl tertiary butyl ether (aka tertiary butyl methyl ether)	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_3$

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 metanol dengan isobutilena dalam fasa cair melalui pertukaran ion asam di dalam katalis resin pada suhu 100⁰C. Isobutilena dihasilkan dari kilang *catalytic crackers* atau olefin dari pabrik petrokimia. Tetapi, dewasa ini pabrik-pabrik yang lebih besar memproduksi 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 dua 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 NO_x.

Ada sejumlah besar mekanisme reaksi kimia yang terjadi 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 suhu rendah atau reaksi *cool-flame*, mengkonsumsi spesies radikal, sedikit radikal OH dan menghasilkan isobutena. Isobutena kemudian secara bergantian mengkonsumsi radikal OH dan menghasilkan radikal yang tidak reaktif dan stabil seperti alil dan metal alil.

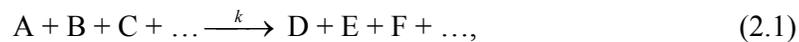
2.4 KINETIKA KIMIA

Reaksi kimia terjadi ketika molekul dari suatu senyawa bertumbukan dengan senyawa lain yang akan menghasilkan molekul baru. Dalam reaksi kimia atom-atom dari molekul yang bereaksi terdistribusi kembali dalam molekul yang baru. Untuk tercapainya hal ini, molekul yang bereaksi harus memiliki energi kinetik yang cukup sehingga ikatan kimianya dapat terputus dan ikatan baru yang lain terbentuk. Energi ikatan ini tergantung pada sifat alami atom dan faktor geometri, kandungan energi produk tumbukan mungkin akan berbeda dari kandungan energi molekul yang bertumbukan. Hal ini merupakan dasar dari panas yang dilepaskan atau yang diserap dalam reaksi kimia[5].

2.4.1 Hukum Laju Reaksi Global

Semua reaksi kimia terjadi pada laju tertentu yang bergantung pada kondisi sistem. Kondisi sistem ini seperti konsentrasi reaktan, suhu 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[6]0 :



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

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

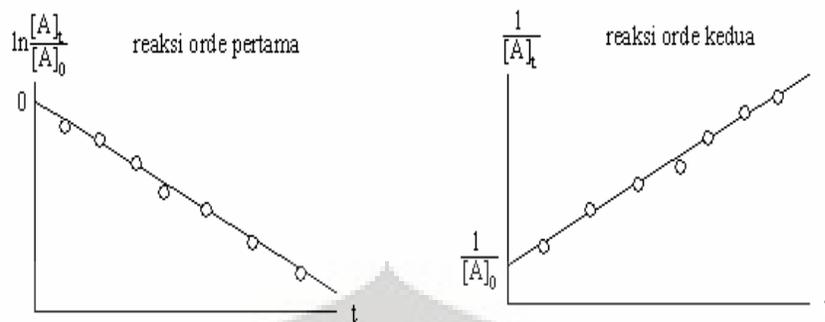
Kemudian, untuk reaksi orde kedua ($a = 2$), hasil integrasinya adalah

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

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 :



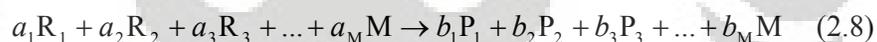
Gambar 2. 1. Perubahan konsentrasi terhadap waktu pada reaksi orde pertama dan kedua

2.4.2 Reaksi Elementer

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

2.4.2.1 Hukum Aksi Massa

Hukum aksi massa menyatakan bahwa menghilangnya suatu senyawa kimia sebanding dengan perkalian konsentrasi senyawa kimia yang bereaksi, dimana setiap konsentrasi yang dipangkatkan dengan koefisien stoikiometri. Hal ini hanya berlaku untuk reaksi elementer. Suatu reaksi elementer umum dapat ditulis berikut ini [6]0 :



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 :

$$\begin{aligned} \frac{d[R_1]}{dt} = -a_1r, \quad \frac{d[R_2]}{dt} = -a_2r, \quad \frac{d[R_3]}{dt} = -a_3r, \dots \\ \frac{d[P_1]}{dt} = b_1r, \quad \frac{d[P_2]}{dt} = b_2r, \quad \frac{d[P_3]}{dt} = b_3r, \dots \\ \frac{d[M]}{dt} = b_M r - a_M r \end{aligned} \quad (2.9)$$

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.

2.4.2.2 Tipe Reaksi Elementer

Reaksi elementer dapat diklasifikasikan berdasarkan banyaknya molekul reaktan yang terlibat. Orde keseluruhan ataupun jumlah molekul yang terlibat dalam reaksi disebut juga molekularitas. Berdasarkan molekularitas tipe reaksi elementer adalah sebagai berikut[6]0 :

2.4.2.2.1 Reaksi Unimolekular

Reaksi di bawah ini 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).

2.4.2.2.2 Reaksi Bimolekular

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



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

2.4.2.2.3 Reaksi Trimolekular

Kemungkinan terjadinya tumbukan tiga molekul secara simultan cukup kecil,



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

2.4.2.2.4 Reaksi ke Kanan dan ke Kiri

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



hal ini berarti bahwa reaksi diatas ekuivalen dengan mekanisme berikut :



sehingga laju reaksinya adalah :

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

2.4.3 Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Suhu

Berdasarkan hukum Arrhenius, untuk mendapatkan koefisien laju reaksi dapat digunakan persamaan sebagai berikut [6]0 :

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

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

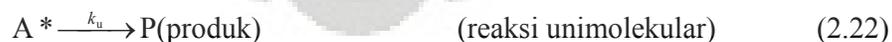
suatu molekul. Pada reaksi disosiasi, energi aktivasi hampir mendekati energi ikatan yang akan diputuskan. Nilai energi aktivasi mungkin dapat lebih kecil atau bahkan nol.

Karena reaksi biner elementer menunjukkan kesesuaian dengan hukum Arrhenius pada rentang suhu sedang, ketergantungan suhu biasanya digabungkan dengan eksponen tersendiri. Akan tetapi untuk rentang suhu 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 suhu terhadap koefisien laju sangat penting[6]0 ,

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

2.4.4 Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Tekanan

Ketergantungan koefisien laju reaksi disosiasi (unimolekular) dan rekombinasi (bimolekular) pada tekanan merupakan suatu indikasi bahwa reaksi-reaksi ini tidak elementer. Reaksi-reaksi tersebut merupakan suatu rangkaian dari reaksi-reaksi. Pada kasus yang paling sederhana, ketergantungan pada tekanan dapat dimengerti menggunakan model Lindemann. Mengacu pada model ini, suatu reaksi dekomposisi unimolekular hanya mungkin terjadi jika energi pada molekul cukup untuk memutuskan ikatan. Oleh karenanya, agar reaksi dekomposisi dapat terjadi, energi harus ditambahkan kepada molekul melalui tumbukan dengan molekul lainnya, M (untuk eksitasi dari vibrasi molekular). Molekul tereksitasi kemudian terdekomposisi menjadi produk bergantung pada kekuatan eksitasi, atau terdeaktivasi melalui suatu tumbukan kedua[6]0 ,



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 [6]0 :

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

dan [6]0 :

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

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 reaktan tumbukan M besar dan $k_{-a} [M] \gg k_u$. Hal ini memberikan laju orde pertama

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

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

Mekanisme Lindemann mengilustrasikan fakta bahwa orde reaksi dari reaksi kompleks (bukan elementer) bergantung pada kondisi yang dipilih.

Meskipun demikian, mekanisme Lindemann sendiri merupakan model yang disederhanakan.

2.4.5 Termodinamika dan Kinetika

Pada reaksi yang memiliki arah ke kanan dan ke kiri, kesetimbangannya bersifat dinamis. Laju kedua arah adalah sama sehingga kesetimbangan konsentrasi dipertahankan. Untuk reaksi berikut[6] :



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 karena itu

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

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

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 suhu tinggi, seperti pembakaran, dan kita harus menaruh perhatian terhadap nilai k_{-2} . Laju dekomposisi telah dihitung, namun sulit membuat pengukuran untuk rentang suhu 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, ΔG^0

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

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

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

persamaan berikut dapat diperoleh :

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

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

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

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

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

2.4.6 Mekanisme Reaksi

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

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

Untuk suatu mekanisme yang terdiri dari R reaksi elementer, yang tersusun dari S spesi, yang diberikan oleh [6]0 :



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

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

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

2.4.6.1 Reaksi Rantai

Pembakaran hidrokarbon muncul melalui reaksi rantai, yaitu proses yang menghasilkan produk yang menginisiasi proses selanjutnya dengan jenis yang sama, yang disebut rangkaian yang mampu bertahan sendiri. Reaksi-reaksi di bawah adalah contoh reaksi-reaksi rantai [6]0 :



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.

2.4.6.2 Analisis Mekanisme Reaksi

Mekanisme reaksi detil 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[6]0 .

2.4.6.2.1 Analisis Sensitivitas

Hukum laju dari suatu mekanisme reaksi yang terdiri dari R reaksi diantara S spesi dapat ditulis sebagai suatu sistem persamaan diferensial biasa orde pertama[6]0 :

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

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

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 :

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

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

2.4.6.2.2 Analisis Aliran Reaksi

Analisis aliran reaksi menghitung persentase kontribusi dari reaksi-reaksi yang berbeda terhadap pembentukan atau konsumsi spesi kimia. Suatu contoh analisis aliran reaksi diberikan di Tabel 2.2.

Tabel 2. 2. Bagan Ilustrasi Output Dari Suatu Analisis Aliran Reaksi[6]0

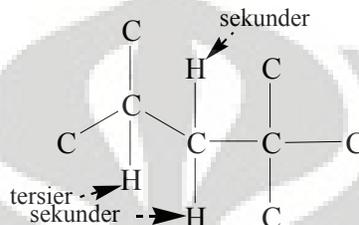
Reaksi	Spesi					
	1	2	3	...	S-1	S
1	20%	3%	0	...	0	0
2	0	0	0	...	0	0
3	2%	5%	0	...	100%	90%
.
.
.
R-1	78%	90%	100%	...	0	5%
R	0	2%	0	...	0	0

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

2.5 ATURAN REAKSI

Walaupun mekanisme kinetika kimia yang detail dari B-35 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. 2. H sekunder dan tersier pada isooktana

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

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

2.5.1 Reaksi pada Suhu Tinggi

Untuk mensimulasikan aplikasi dari reaksi oksidasi dan pembakaran dari alkana dan alkena melalui 19 aturan reaksi, yaitu [6]0 :

2.5.1.1. Dekomposisi Unimolekular dari Alkana

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



Nilai koefisien laju reaksi diambil dari studi sebelumnya.

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

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.

2.5.1.2. Abstraksi Atom H dari Alkana

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



Keterangan : X merupakan radikal aktif.

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

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

pada suhu 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 suhu rendah, reaksi ini adalah agak lambat karena energi aktivasi yang tinggi (> 167 kJ/mol). Bagaimanapun, ketika radikal R memulai membentuk suatu rantai, maka reaksi inisiasi terjadi.

2.5.1.3. Dekomposisi Radikal Alkil

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



Dekomposisi radikal alkil hanya penting pada suhu tinggi ($T > 900\text{K}$). Penambahan radikal alkil pada suhu rendah yang radikal ke dalam molekul oksigen lebih cepat dari persilangan β . Hal itu disebabkan dekomposisi radikal alkil memiliki energi aktivasi relatif yang tinggi, yang mana penambahan radikal alkil ke dalam molekul oksigen tidak memiliki penghambat energi.

2.5.1.4. Isomerisasi Radikal Alkil

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



Koefisien laju reaksi tergantung pada penghalang energi ketegangan cincin yang terlibat, digambarkan dengan banyaknya atom dalam status transisi pada struktur

cincin (termasuk atom H). Jenis atom H yang sedang hilang (primer, sekunder atau tersier) dan banyaknya padanan yang tersedia untuk atom H

2.5.1.5. Oksidasi Radikal Alkil membentuk Alkena

Reaksi dari suatu radikal dengan oksigen melalui banyak saluran reaksi. Kebanyakan dari saluran ini dapat diwakili dengan penambahan radikal alkil ke dalam molekul oksigen untuk menghasilkan radikal alkilperoksi (aturan 2.5.2.1), yang mana tidak mempunyai penghalang energi. Aturan 2.5.1.5 efektif untuk irreversibel dan mempunyai energi aktivasi yang signifikan untuk memulai pembentukan konjugasi alkena dan radikal HO₂.



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 O₂ untuk menghasilkan radikal alkilperoksi terjadi secara bolak-balik dan untuk mempercepat menghasilkan alkena, sehingga alkena yang dihasilkan meningkat.

2.5.1.6. Dekomposisi Alkena

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



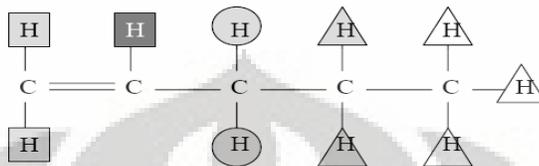
2.5.1.7. Abstraksi Atom H Alilik

Abstraksi atau penghilangan atom H dari alkena adalah suatu reaksi baru. Tiga tipe penghilangan atom H dari alkena, yang tergantung pada jenis penghilangan atom H. Yang pertama adalah penghilangan atom H alilik Atom. Atom hidrogen yang terhubung ke salah satu atom karbon selanjutnya menjadi ikatan ganda, yang disebut atom H alilik. Atom H primer, jika dihubungkan ke suatu atom karbon yang terikat ke dalam dua atom H yang lain, sekunder, jika dihubungkan ke suatu atom karbon yang terikat ke dalam satu atom H yang lain dan tersier, jika dihubungkan ke suatu atom karbon yang tidak terikat ke dalam satu atom H pun. Penghilangan atom H alilik merupakan awal dari pembentukan

radikal stabil yang beresonansi. Radikal ini melalui persilangan β untuk menghasilkan, sebagai contoh, 1-3-butadiena,



Keterangan : X merupakan radikal aktif



Gambar 2. 3. Perbedaan jenis dalam penghilangan atom H dalam molekul 1-pentana

Pada Gambar 2.3 tentang perbedaan jenis dalam penghilangan atom H dalam molekul 1-pentana diatas, 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.

2.5.1.8. Abstraksi Atom H Vinilik

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



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

2.5.1.9. Abstraksi Atom H Alkilik

Ini adalah jenis ketiga dalam penghilangan atom H dari alkena. Atom H dihubungkan ke suatu atom karbon yang terikat dengan dua atom H yang lain disebut primer. Atom H dihubungkan ke suatu atom karbon yang terikat dengan satu atom H yang lain disebut sekunder. Jika tidak satupun atom H yang terikat

dengan salah satu atom karbon, yang mana atom H tersebut terhubung, atom H itu disebut tersier. Penghilangan atom H ini berperan signifikan dalam alkena panjang dan merupakan awal pembentukan produk yang spesifik dalam pengamatan percobaan, seperti dialkena (C_5H_8)



Jika letak atom H alkilik jauh dari ikatan ganda, ikatan ganda tersebut akan berpengaruh kecil dalam molekul, yang mana seperti yang terkandung dalam sifat parafin. Dimana, koefisien laju reaksi berhubungan dengan penghilangan atom H dari alkana yang akan digunakan dalam hal penghilangan atom H dari alkena untuk membentuk radikal alkenil dan tergantung pada jenis atom H yang dihilangkan dan banyaknya padanan tersedia untuk atom H.

2.5.1.10. Penambahan Atom H ke dalam Ikatan Ganda

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



2.5.1.11. Penambahan Radikal CH_3 ke dalam Ikatan Ganda

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



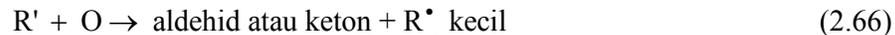
2.5.1.12. Penambahan Atom O ke dalam Ikatan Ganda

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



2.5.1.13. Penambahan Radikal OH ke dalam Ikatan Ganda

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



2.5.1.14. Penambahan Radikal H₂O ke dalam Ikatan Ganda

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



2.5.1.15. Reaksi Retro-ena

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



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

2.5.1.16. Isomerisasi Radikal Alkenil

Isomerisasi radikal alkenil, 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 suhu 1100 K proses isomerisasi radikal alkenil menghasilkan radikal alilik sekitar 5-10 kali lebih cepat daripada persilangan β.



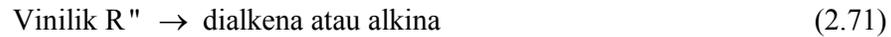
2.5.1.17. Dekomposisi Radikal Alilik

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



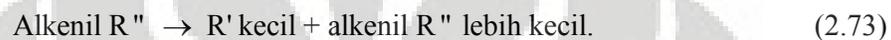
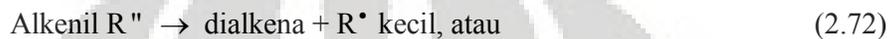
2.5.1.18. Dekomposisi Radikal Vinilik

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

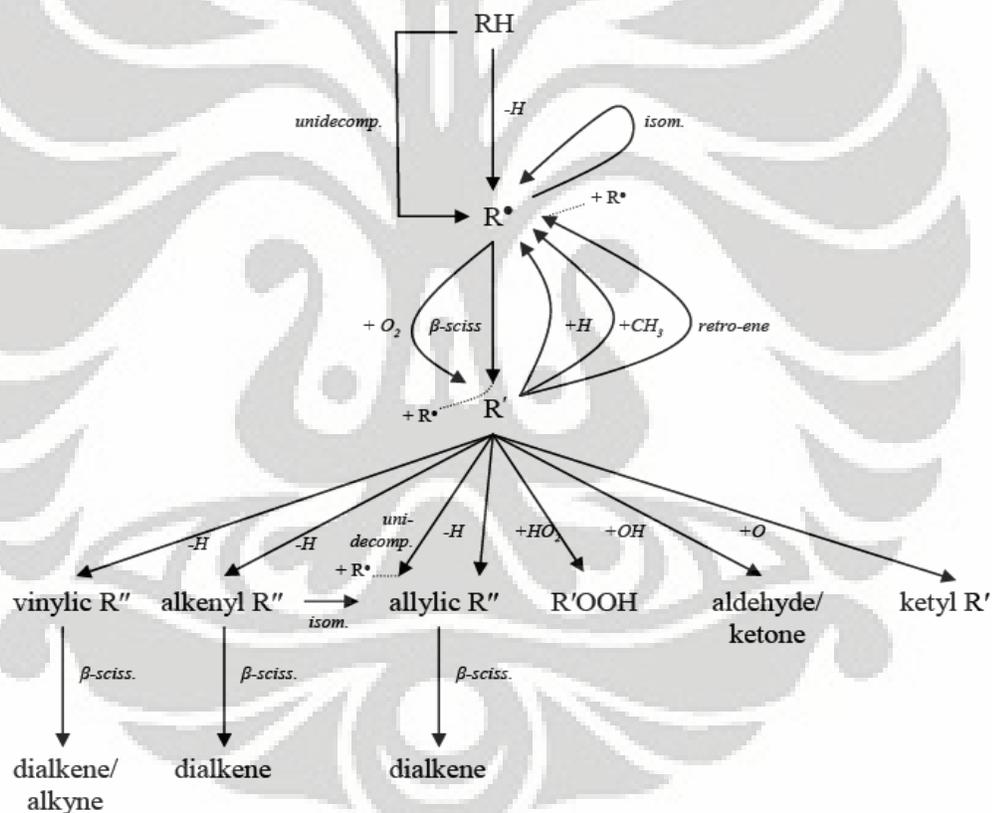


2.5.1.19. Dekomposisi Radikal Alkenil

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



Semua alur reaksi pada suhu tinggi secara skematik dapat dilihat pada Gambar



Gambar 2. 4. Skema alur reaksi pada suhu tinggi[6]0

2.5.2. Reaksi pada Suhu Rendah

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

2.5.2.1. Penambahan Radikal Alkil pada Molekul Oksigen

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



Reaksi ini diketahui sebagai reaksi eksotermis dan reversibel dan memiliki energi aktivasi yang kecil (mendekati nol). Dengan penambahan suhu, reaksi ini bergeser ke arah kiri. Radikal alkilperoksi, RO_2^* , dilepas secara acak dan konsentrasi dari RO_2^* sangat kecil.

2.5.2.2. Isomerisasi Radikal Alkilperoksi

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



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

2.5.2.3. Penghilangan Atom H dari Alkana dengan Radikal Alkilperoksi

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



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

2.5.2.4. Reaksi antara Radikal Alkilperoksi dengan H₂O

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



Reaksi di atas termasuk ke dalam reaksi bimolekuler, laju reaksi bergantung pada konsentrasi RO₂^{*} dan H₂O. Konsentrasi radikal H₂O, walaupun relatifitas tinggi terhadap jenis radikal lain dalam proses oksidasi, akan memberikan angka 10⁶ mol cm⁻³ atau kurang dari itu. Pada penjelasan ini bahwa isomerisasi unimolekuler dari radikal alkilperoksi akan jauh lebih cepat daripada reaksi bimolekuler. Bagaimanapun juga, kesetimbangan antara OH dan radikal lain secara umum memberikan sangat penting pada kasus ini sehingga reaksi ini termasuk ke dalam kode.

2.5.2.5. Reaksi Radikal Alkilperoksi dengan H₂O₂

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 suhu pada saat menguraikan spesies ROOH dan H₂O₂[7]. ROOH diuraikan pada suhu yang lebih rendah dibanding H₂O₂. Konversi H₂O₂ menjadi ROOH merupakan awal peningkatan tingkat reaksi secara keseluruhan pada suhu yang lebih rendah.

2.5.2.6. Pemotongan Homolisis O–O pada Hidroperoksida

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



Reaksi ini merupakan suatu proses pencabangan ketika dua radikal digenerasi, dan keduanya adalah radikal yang sangat aktif. Pada proses oksidasi yang lambat,

kebanyakan molekul hidropoksida dihasilkan melalui proses abstraksi atom H dari alkana melalui penyerangan radikal alkilperoksi (Aturan 2.5.2.3) sedemikian rupa sehingga reaksi ini menjadi penting.

2.5.2.7. Dekomposisi Radikal Alkoksi

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



2.5.2.8. Penambahan Radikal Alkil Hidriperoksi ke dalam Molekul Oksigen

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

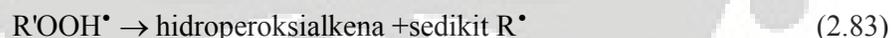


Koefisien laju reaksi pada reaksi ini diperoleh dari studi sebelumnya[6],[7].

2.5.2.9. Pemotongan Radikal Alkil Peroksi pada Posisi β yang dibentuk melalui

Isomerisasi (1,4)

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

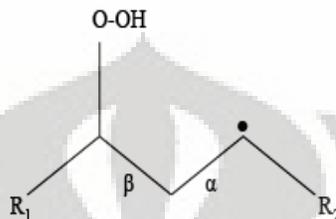


Reaksi pertama pada aturan lebih sensitif dan kemungkinan memiliki kisaran NTC yang lebar pada oksidasi n-heptana[7].

2.5.2.10. Pemotongan Homolisis C–C pada Radikal Alkil Hidropoksi yang dibentuk melalui Isomerisasi (1,5)

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

mengikat atom oksigen (Gambar 2.5 pemutusan ikatan β), atau untuk menghasilkan hidroperoksialkena dan sedikit radikal alkil,

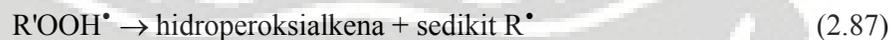


Gambar 2. 5. Radikal hidroperoksialkena dibentuk oleh isomerisasi (1,5)

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

2.5.2.11. Pemotongan Homolisis C–C Radikal Alkil Hidroperoksi yang dibentuk melalui Isomerisasi (1,6) dan (1,7)

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



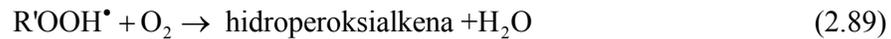
2.5.2.12. Pemotongan Homolisis O–O Radikal Alkil Hidroperoksi dengan Posisi Radikal pada Atom Karbon yang Mengikat Atom Oksigen

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



2.5.2.13. 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 β dari tempat radikal sampai oksigen,



2.5.2.14. Pembentukan Siklik Eter dari Radikal Alkil Hidroperoksi

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

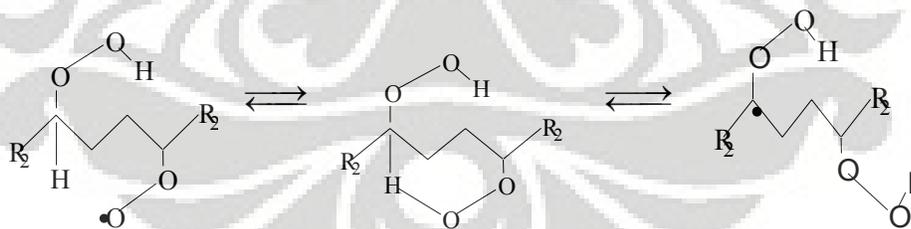


2.5.2.15. Isomerisasi Radikal Alkil Peroksi Hidroperoksi

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



Untuk lebih menggambarkan tentang isomerisasi alkil peroksi hidroperoksi, pada Gambar 2.6 di bawah ini merupakan salah satu contoh dari radikal alkil peroksi hidroperoksi,



Gambar 2. 6. Contoh isomerisasi radikal alkil peroksi hidroperoksi

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

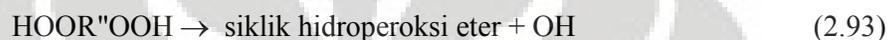
2.5.2.16. Pemotongan Homolisis O–O Radikal Alkil Hidroperoksi

Reaksi ini merupakan awal dari pembentukan ketonhidroperoksi dan radikal hidriperoksi,



2.5.2.17. Pembentukan Siklik Hidroperoksi Eter dari Radikal Hidroperoksi

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



2.5.2.18. Dekomposisi Ketohidroperoksi

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



2.5.2.19. Dekomposisi O=R=O

Radikal karbonil dapat terdekomposisi membentuk aldehida dan radikal ketil,



2.5.2.20. Abstraksi Atom H dari Siklik Eter

Memutuskan bahwa hanya hidrokarbon yang lebih besar dari C₄ yang ada pada kode, spesies siklik eter termasuk memiliki struktur besar. Penanganan kami untuk struktur besar seperti siklik eter sangat jelas seperti apa yang dilakukan oleh Curran, dkk[8]0. Urutan reaksi siklik eter diasumsikan terjadi melalui abstraksi atom H oleh spesies radikal aktif, diikuti oleh pembukaan cincin intermediet, yang mengawali pembentukan radikal ketil,



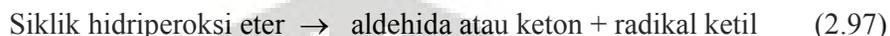
Keterangan : X = radikal aktif

Sama dengan abstraksi atom H pada alkana, tingkat kemudahan abstraksi atom H dari siklik eter akan menentukan tingkat orde : tersier > sekunder > primer.

Sebagai tambahan, atom hidrogen yang terikat dengan atom karbon yang mengikat atom oksigen dalam struktur cincin akan membuat abstraksi lebih mudah terjadi.

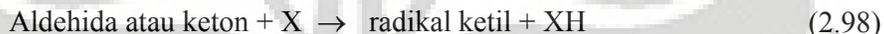
2.5.2.21. Dekomposisi Siklik Hidroperoksi Eter

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



2.5.2.22. Abstraksi Atom H dari Aldehida atau Keton

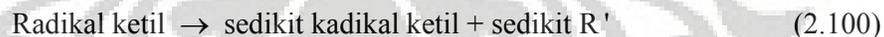
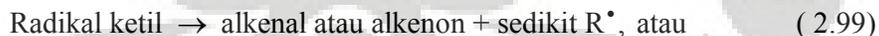
Aldehida dan keton dibentuk selama proses oksidasi pada suhu rendah yang melibatkan donor atom H pada oksidasi hidrokarbon. Atom H lebih siap terabstraksikan dari pada bahan bakar,



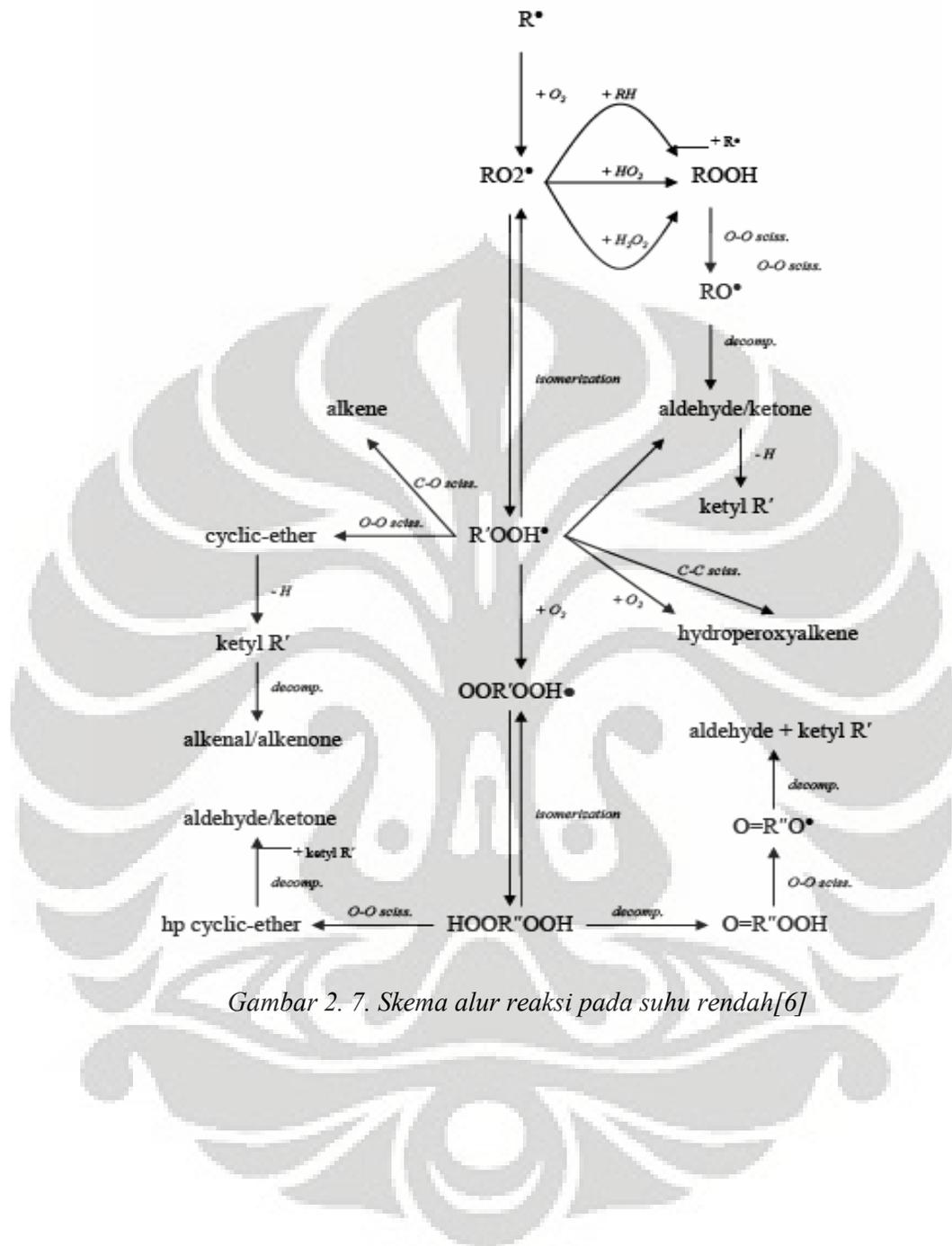
Koefisien laju reaksi bergantung pada jenis atom H yang diabstraksi dan jumlah ekuivalen atom. Sebagai tambahan, atom H yang terikat dengan atom karbon yang mengikat atom oksigen lebih mudah di abstraksi.

2.5.2.23. Dekomposisi Radikal Ketil

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



Reaksi alkenal, alkenon, hidroperoksi alkena, okso-hidroperoksi alkena, radikal alkoksi, radikal alkil hidroperoksi dan spesies lain dengan ikatan ganda C=C diperlukan karena analog atau sama dengan ikatan tunggal C-C. Semua alur reaksi pada suhu rendah digambarkan secara skematik pada gambar 2.7 berikut.



Gambar 2. 7. Skema alur reaksi pada suhu rendah[6]

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 RANCANGAN PENELITIAN

Proses penelitian terhadap reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE dilakukan melalui lima tahapan sebagai berikut :

1. Investigasi reaksi-reaksi elementer, data kinetika reaksi yang terkait dan data termodinamika spesi yang terlibat untuk sistem oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE.

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

2. Mengembangkan model kinetika

Menyusun mekanisme reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE menggunakan dan sesuai dengan format *Chemkin 3.7.1*.

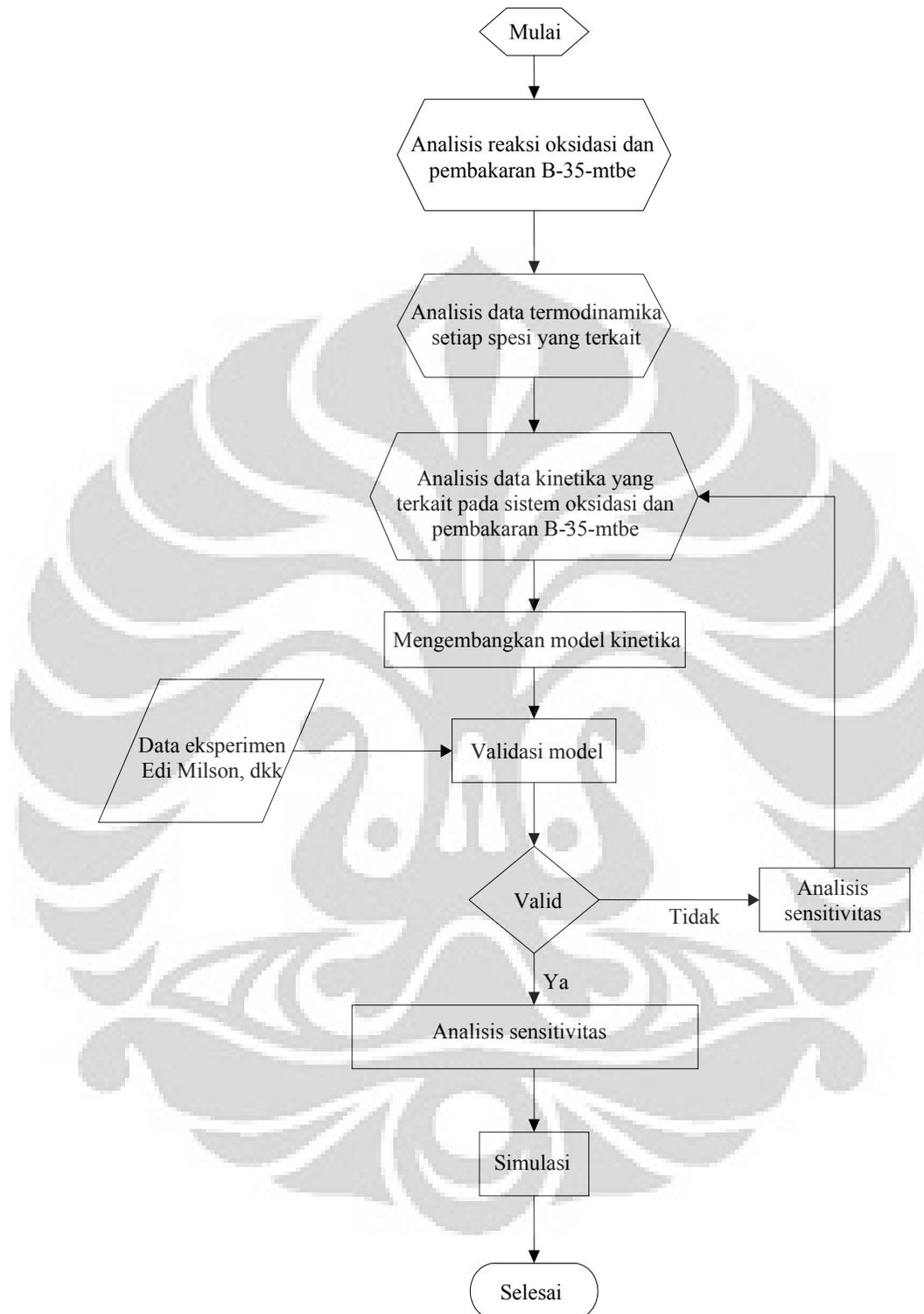
3. Validasi model

Tahap ini dilakukan dengan membandingkan hasil pemodelan dengan data eksperimen.

4. Analisis mekanisme dengan analisis sensitivitas.
5. Simulasi

Mensimulasikan reaksi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE dengan memvariasikan kondisi operasi seperti tekanan, suhu dan rasio ekivalensi (ϕ).

Penjelasan mengenai kelima tahapan di atas beserta alurnya dapat dilihat berdasarkan gambar 3.1 di bawah ini :



Gambar 3. 1. Skema penelitian pemodelan pembakaran dan oksidasi bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE

3.2 RINCIAN KEGIATAN PENELITIAN

3.2.1 Investigasi Reaksi Elementer, Data Kinetika Terkait dan Data Termodinamika Spesi Yang Terlibat Untuk Sistem Oksidasi dan Pembakaran Bahan Bakar B-35 yang Mengandung MTBE.

Tahap ini dilakukan dengan mengumpulkan literatur tentang reaksi-reaksi elementer yang terjadi pada oksidasi bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE dan menemukan keterkaitan di antara reaksi-reaksi tersebut serta mengumpulkan data kinetika dari reaksi-reaksi tersebut. Data kinetika merupakan koefisien laju reaksi (k) dari persamaan Arrhenius yang terdiri dari faktor pre-exponensial (A), eksponen suhu (b) dan energi aktivasi (E_a). Kemudian data elemen, spesi dan mekanisme reaksi digunakan sebagai masukan *Gas-Phase Kinetics* untuk salah satu utilitas *Chem* dalam *software Chemkin 3.7.1*. Adapun contoh format penulisan mekanisme reaksi fasa gas untuk bahan bakar ini dapat dilihat sebagai berikut :

```

ELEMENTS
H      C      N      O      AR
END
SPECIES
MTBE      I-C4H8      CH3OH      T-C4H9O
CH3      I-C2H6CO      T-C4H9      CH3O
C4H9O-B      O2      C5H11O-X      HO2
C4H8OY      C5H11O-Y      AC5H11O3      C-C5O3H
D-C5O3H      F-C5O3H      .2C4OOH4      OH
CH3CHO      C2H3      C4H7O3H      C4H9OCHO
END
REACTION
MTBE  =>I-C4H8 +CH3OH      2.800E+13  0.0  58999.95
MTBE  =>T-C4H9O +CH3      8.600E+17  0.0  81783.7
MTBE  =>T-C4H9 +CH3O      1.400E+16  0.0  82071.75
MTBE  =>C4H9O-B +CH3      1.100E+16  0.0  77789.72
MTBE  +O2 =>C5H11O-X+HO2      3.800E+13  0.0  48999.95
MTBE  +O2 =>C5H11O-Y+HO2      1.300E+13  0.0  43999.95
MTBE  +O  =>C5H11O-X+OH      1.500E+14  0.0  7849.909
MTBE  +O  =>C5H11O-Y+OH      5.100E+13  0.0  5850.053
MTBE  +H  =>C5H11O-X+H2      8.500E+07  2.0  7699.914
END

```

Gambar 3. 2. Contoh format penulisan data kinetika

Dalam setiap baris penulisan data reaksi di atas, 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, apabila terdapat tanda sama dengan (=) menunjukkan bahwa reaksi reversibel dan tanda

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

Selanjutnya, format penulisan masukan data termodinamika untuk beberapa spesi yaitu :

```

THERMO
  300.000 1000.000 5000.000
H      8/12/99 thermH 1o 0 0 0g 300.000 5000.000 1000.000 01
  2.50104422e+00 0.00000000e+00 0.00000000e+00 0.00000000e+00 0.00000000e+00 2
  2.54747466e+04-4.65341317e-01 2.50104422e+00 0.00000000e+00 0.00000000e+00 3
  0.00000000e+00 0.00000000e+00 2.54747466e+04-4.65341317e-01 4
O      120186o 1 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
  0.02542060e+02-0.02755062e-03-0.03102803e-07 0.04551067e-10-0.04368052e-14 2
  0.02923080e+06 0.04920308e+02 0.02946429e+02-0.01638166e-01 0.02421032e-04 3
-0.01602843e-07 0.03890696e-11 0.02914764e+06 0.02963995e+02 4
H2     121286H 2 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
  0.02991423e+02 0.07000644e-02-0.05633829e-06-0.09231578e-10 0.01582752e-13 2
-0.08350340e+04-0.01355110e+02 0.03298124e+02 0.08249442e-02-0.08143015e-05 3
-0.09475434e-09 0.04134872e-11-0.01012521e+05-0.03294094e+02 4
O2     121386O 2 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
  0.03697578e+02 0.06135197e-02-0.01258842e-05 0.01775281e-09-0.01136435e-13 2
-0.01233930e+05 0.03189166e+02 0.03212936e+02 0.01127486e-01-0.05756150e-05 3
  0.01313877e-07-0.08768554e-11-0.01005249e+05 0.06034738e+02 4
OH     8/12/99 thermH 1o 1 0 0g 300.000 5000.000 1357.000 01
  2.62599754e+00 1.31992406e-03-3.59724670e-07 4.25630800e-11-1.82048016e-15 2
  4.12085374e+03 7.10667307e+00 3.43586219e+00 2.02235804e-04-1.13546412e-07 3
  2.42445149e-10-7.43651031e-14 3.74321252e+03 2.45014127e+00 4
H2O    20387H 2o 1 g 0300.00 5000.00 1000.00 1
  0.02672146e+02 0.03056293e-01-0.08730260e-05 0.01200996e-08-0.06391618e-13 2
-0.02989921e+06 0.06862817e+02 0.03386842e+02 0.03474982e-01-0.06354696e-04 3
  0.06968581e-07-0.02506588e-10-0.03020811e+06 0.02590233e+02 4
HO2    8/12/99 thermH 1o 2 0 0g 300.000 5000.000 1390.000 01
  4.10547423e+00 2.38452835e-03-8.06347989e-07 1.24191723e-10-7.16400108e-15 2
  3.98127689e+02 3.12515836e+00 3.18310656e+00 3.66767950e-03-9.32385122e-07 3
-3.25852919e-10 1.51139912e-13 8.09181013e+02 8.39371099e+00 4

```

```

H2O2          120186H  20  2          g  0300.00  5000.00  1000.00    1
0.04573167e+02 0.04336136e-01-0.01474689e-04 0.02348904e-08-0.01431654e-12 2
-0.01800696e+06 0.05011370e+01 0.03388754e+02 0.06569226e-01-0.01485013e-05 3
-0.04625806e-07 0.02471515e-10-0.01766315e+06 0.06785363e+02 4
CO            121286C  10  1          g  0300.00  5000.00  1000.00    1
0.03025078e+02 0.01442689e-01-0.05630828e-05 0.01018581e-08-0.06910952e-13 2
-0.01426835e+06 0.06108218e+02 0.03262452e+02 0.01511941e-01-0.03881755e-04 3
0.05581944e-07-0.02474951e-10-0.01431054e+06 0.04848897e+02 4
CO2           121286C  10  2          g  0300.00  5000.00  1000.00    1
0.04453623e+02 0.03140169e-01-0.01278411e-04 0.02393997e-08-0.01669033e-12 2
-0.04896696e+06-0.09553959e+01 0.02275725e+02 0.09922072e-01-0.01040911e-03 3
0.06866687e-07-0.02117280e-10-0.04837314e+06 0.01018849e+03 4
CHO           121286H  1C  10  1          g  0300.00  5000.00  1000.00    1
0.03557271e+02 0.03345573e-01-0.01335006e-04 0.02470573e-08-0.01713851e-12 2
0.03916324e+05 0.05552299e+02 0.02898330e+02 0.06199147e-01-0.09623084e-04 3
0.01089825e-06-0.04574885e-10 0.04159922e+05 0.08983614e+02 4
CH2O          121286C  1H  20  1          g  0300.00  5000.00  1000.00    1
0.02995606e+02 0.06681321e-01-0.02628955e-04 0.04737153e-08-0.03212517e-12 2
-0.01532037e+06 0.06912572e+02 0.01652731e+02 0.01263144e+00-0.01888168e-03 3
0.02050031e-06-0.08413237e-10-0.01486540e+06 0.01378482e+03 4
.....
.....
END

```

Gambar 3. 3. Contoh format penulisan data termodinamika

Baris pertama pada data termodinamika di atas terdiri dari nama spesi seperti H, O, H₂, dan lain-lain. Simbol G menunjukkan bahwa spesi berada dalam fasa gas. Angka 300, 5000 dan 1000 menunjukkan rentang suhu. 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 dari 14 koefisien, dimana 7 koefisien pertama untuk suhu rendah dan 7 koefisien kedua untuk suhu tinggi. Lima koefisien pertama dari masing-masing daerah suhu, 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).

3.2.2 Mengembangkan Model Kinetika

Tahap pengembangan model kinetika dilakukan dengan menggunakan beberapa aplikasi yang tersedia di *software* Chemkin yaitu aplikasi PLUG yang mewakili kondisi di *flow reactor* untuk mendapatkan profil konsentrasi spesi dan aplikasi AURORA untuk mendapatkan profil *ignition delay* dan profil konsentrasi di *jet stirred reactor* untuk sistem oksidasi B-35 MTBE. Baik aplikasi PLUG

maupun AURORA membutuhkan beberapa masukan yang sama, yaitu mekanisme reaksi dan data termodinamika dengan format penulisan seperti yang telah dijelaskan pada bagian 3.2.1 di atas. Sedangkan masukan khusus untuk kondisi pada aplikasi PLUG maupun AURORA berdasarkan pada kondisi penelitian. Secara garis besar masukan khusus ini berupa kondisi tekanan, suhu dan fraksi mol reaktan. Salah satu contoh penulisan masukan AURORA dapat dilihat pada Gambar 3.4.

```

TRAN
ENRG
QLOS 0.0
TEMP 932.6
PRES 12.87
REAC I-C5H12      0.0071
REAC C5H12        0.0076
REAC .23DM1BE     0.007
REAC CYC5H8       0.008
REAC TOLUENE      0.0377
REAC MTBE         0.0254
REAC I-C8H18      0.0524
REAC O2           0.2272
REAC AR           0.6276
TIME 1.0
DELT 1.E-2
DTSV 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 : kondisi proses adalah transient

ENRG : permintaan penyelesaian persamaan energi

QLOS : diasumsikan sama dengan 0 karena sistem adiabatik

TEMP : suhu awal

PRES : tekanan awal

REAC : fraksi mol reaktan

TIME : waktu simulasi

DELT : waktu untuk mencetak diagnosis file keluaran

DTSV : waktu untuk menulis file solusi

END : kata kunci akhir untuk file masukan

3.2.3 Validasi Model

Tahap ini dilakukan dengan membandingkan hasil perhitungan dengan data penelitian. Data percobaan yang digunakan untuk profil *ignition delay* untuk sistem oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE adalah profil *ignition delay time* yang dilakukan oleh *Edimilson J. de Oliveira, dkk.* dari Universitas Karlsruhe-Jerman bekerjasama dengan Petrobras-Brazil. Parameter yang divariasikan yaitu suhu, tekanan dan rasio ekivalensi.

3.2.4 Analisis Sensitivitas

Analisis ini digunakan untuk mengidentifikasi laju pembatas dari tahapan-tahapan reaksi. Analisis ini akan ditunjukkan secara detail pada tiap reaksi dalam mekanismenya. Contoh Perhitungan numerik untuk analisis sensitivitas dapat dilakukan dengan mengubah koefisien laju reaksi khusus dan perhitungan konsentrasi OH. Perbedaan antara konsentrasi OH sebelum dan sesudah perubahan koefisien laju kemudian dihitung. Hasilnya lalu dibandingkan dengan perbedaan terbesar yang dicapai oleh sistem. Hal ini disebut sebagai koefisien sensitivitas. Koefisien sensitivitas dapat bernilai negatif atau positif. Koefisien sensitivitas yang bernilai positif menunjukkan konsentrasi OH yang lebih tinggi dan meningkatkan laju reaksi keseluruhan sedangkan koefisien sensitivitas negatif menunjukkan bahwa konsentrasi OH yang rendah dan menurunkan laju reaksi keseluruhan sistem. Koefisien sensitivitas dalam suatu sistem dapat digambarkan dalam diagram batang. Hanya jalur oksidasi utama yang bertanggung jawab (penting) untuk oksidasi bahan bakar.

3.2.5 Simulasi

Tahap ini dilakukan dengan mensimulasikan reaksi oksidasi bahan bakar B-35 dengan memvariasikan kondisi operasi seperti tekanan, suhu dan rasio ekivalensi (ϕ). Simulasi dilakukan dengan menggunakan program yang tersedia dalam *software Chemkin 3.7.1*.

BAB IV VALIDASI

Bab ini membahas mengenai validasi mekanisme kinetika bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE dari data percobaan yang dibandingkan dengan hasil pemodelan dan validasi mekanisme kinetika oksigenat MTBE murni berdasarkan data percobaan. Rasio ekivalensi yang merupakan rasio fraksi total spesi penyusun utama bahan bakar terhadap fraksi udara, tekanan dan suhu divariasikan untuk mencapai kondisi yang valid berdasarkan data percobaan. Data percobaan yang digunakan untuk bahan bakar khusus B-35 merupakan data yang diperoleh dari hasil kerjasama riset antara Universitas Karlsruhe-Jerman dengan Petrobras-Brazil, sedangkan untuk oksigenat MTBE, data yang diperoleh merupakan data percobaan Fieweger, dkk. Percobaan dilakukan pada *rapid compression machine* dan untuk memvalidasikan data percobaan tersebut, pemodelan dilakukan pada *shock tubes* dan *jet stirred reactor*. Data percobaan yang digunakan adalah data yang menghasilkan profil waktu tunda ignisi untuk sistem oksidasi bahan bakar khusus B-35 MTBE dan oksigenat MTBE murni. Ignisi didefinisikan sebagai waktu yang dibutuhkan untuk mencapai emisi radiasi maksimum 366 nm, yang ditandai dengan nyala karena adanya CO₂. Simulasi numeris waktu tunda ignisi pada *shock tubes* dilakukan dengan menggunakan *AURORA code* yang mengasumsikan sistem pada keadaan adiabatik dan volume tetap. Peristiwa ignisi terpicu karena adanya gradien suhu yang meningkat tajam pada kondisi waktu tertentu akibat meningkatnya produksi dan pergerakan radikal sensitif OH, disamping radikal-radikal lainnya.

Sebagai bahan bakar khusus untuk diujikan dalam ajang balapan Formula Satu, bahan bakar B-35 tetap menggunakan MTBE sebagai oksigenatnya, yang seharusnya dibandingkan efisiensi pembakarannya apabila menggunakan etanol sebagai oksigenat. Pemakaian etanol sebagai oksigenat dalam bahan bakar B-35 merupakan studi yang lain, sehingga fokus utama dalam studi ini adalah MTBE sebagai oksigenat dan dimodelkan sistem oksidasi dan pembakarannya, kemudian dimodelkan kembali sistem oksidasi dan pembakaran B-35 MTBE. Tahapan mekanisme reaksi elementer yang berlangsung dalam bahan bakar B-35-MTBE melalui tahapan awal yang sama seperti pada mekanisme reaksi MTBE. Tahapan

mekanismenya melibatkan ribuan reaksi elementer hingga mencapai 1378 reaksi dan 431 spesi.

4.1 Validasi Mekanisme

4.1.1 Oksigenat MTBE

Mekanisme reaksi awal MTBE dimulai dengan reaksi inisiasi unimolekuler MTBE menghasilkan radikal metil (CH_3) dan CH_3O dengan mekanismenya sebagai berikut :

MTBE	=>T-C4H9O	+CH3	6.600E+17	0.0	342.412
MTBE	=>T-C4H9	+CH3O	1.400E+16	0.0	343.618
MTBE	=>C4H9O-B	+CH3	1.100E+16	0.0	325.690

Reaksi ini memutuskan suatu ikatan kovalen untuk membentuk dua radikal (seperti pada mekanisme di atas). Secara kinetik, reaksi tersebut sensitif terhadap kestabilan dari radikal yang terlibat, sebab sebenarnya merupakan reaksi reversible yang sangat eksotermik.

Reaksi selanjutnya adalah reaksi inisiasi bimolekuler antara MTBE dengan oksigen menghasilkan dua radikal seperti persamaan reaksi berikut ini :

MTBE	+O2	=>C5H11O-X+HO2	3.800E+13	0.0	205.153
MTBE	+O2	=>C5H11O-Y+HO2	1.300E+13	0.0	184.219

Reaksi tersebut kemudian diikuti dengan reaksi metathesis. Reaksi ini merupakan salah satu reaksi abstraksi atom H dari MTBE oleh radikal aktif O menghasilkan dua radikal lain, yakni radikal MTBE ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O-X}$) dan radikal hidroksil (OH). Pada reaksi ini, awal pembentukan radikal alkil dimulai. Radikal-radikal lain yang terbentuk berperan dalam terjadinya reaksi pembakaran melalui proses konsumsi dan produksi. Reaksi elementer MTBE mencapai 562 reaksi.

Studi mengenai penentuan karakteristik dan mekanisme kinetika reaksi oksidasi dan pembakaran MTBE – udara dengan rasio ekivalensi stoikiometri pada rentang suhu 851,8 - 1174,9 K dan tekanan 5 atm telah dikembangkan sebelumnya oleh Fieweger, dkk.[1] dengan menggunakan pemodelan kinetika reaksi oksidasi. Sedangkan pada rentang suhu 750 – 1150 K dan tekanan 10 atm telah dilakukan oleh EXGAS *research group* pada campuran MTBE/ETBE/n-heptana/udara[1]. Mekanisme model

kinetika reaksi oksidasi MTBE tersebut merupakan mekanisme reaksi pada fasa gas tanpa melibatkan katalis yang berlangsung di dalam *Jet Stirred Reactor* dan *Adiabatic Plug Flow Reactor* pada suhu 1024 K dan tekanan 1 atm. Hasil studi dari EXGAS menghasilkan bahwa hanya 30% MTBE yang terbakar pada suhu di bawah 773 K, tetapi hampir terbakar dengan sempurna pada suhu 1073 K. Oksidasi MTBE juga telah dilakukan menggunakan *static reactor*, *shock tubes reactor*, *flow reactor* dan *rapid compression machine* oleh Lee, dkk.[2]. Karakteristik *otoignisi* MTBE telah dilakukan pada *rapid compression machine* pada rentang tekanan 20 – 40 atm dan suhu 750 – 1000 K.

Pada validasi mekanisme ini, hasil percobaan yang telah dilakukan oleh Fieweger dibandingkan dengan hasil simulasi. Validasi mekanisme dilakukan untuk memperoleh nilai waktu tunda *ignisi* yang valid, dibahas selanjutnya.

4.1.2. Sistem Oksidasi B-35 MTBE

Untuk sistem oksidasi B-35 MTBE, tahapan awal mekanisme reaksi sama dengan tahapan reaksi MTBE. Dalam proses reaksi berantainya, produksi benzena, toluena dan senyawa-senyawa aromatik dan percabangan lainnya sangat mungkin terjadi. Senyawa-senyawa tersebut merupakan senyawa yang mampu memperlambat terjadinya waktu tunda *ignisi*, karena ikatan antar atomnya sangat kompak. Lain halnya dengan senyawa paraffin, sangat mudah teroksidasi, seperti pada reaksi oksidasi n-heptana yang mudah terbakar pada penambahan tekanan yang sedikit saja.

Mekanisme B-35 MTBE sebelumnya pernah dikembangkan oleh grup riset dari Universitas Karlsruhe-Jerman dengan Petrobras-Brazil pada kondisi suhu rendah 700 – 850 K dan tekanan 9 – 14 bar. Sub-mekanisme reaksinya meliputi komponen C₀-C₈, alkena, toluena, MTBE dan reaksi tambahan yang berinteraksi dengan komponen-komponen tersebut. Mesin yang dipakai dalam percobaan tersebut adalah *Rapid Compression Machine* (RCM). Sub-mekanisme oksidasi dan pembakaran B-35 MTBE

dalam studi sebelumnya digenerasi secara otomatis menggunakan MOLEC Code.

Hasil percobaan waktu tunda ignisi akan dibandingkan dengan hasil simulasi, selanjutnya akan dibahas.

4.2 Validasi Waktu Tunda Ignisi

4.2.1 Oksigenat MTBE

Percobaan untuk mengetahui waktu tunda ignisi pada oksidasi oksigenat MTBE telah dilakukan sebelumnya oleh Fieweger, dkk[9] menggunakan alat *Shock Tubes* dengan kondisi campuran MTBE/O₂/AR pada rentang suhu 851,8 – 1174,9 K dengan tekanan rendah 5 atm dan rasio ekivalensi stoikiometri. Berdasarkan hasil pemodelan, terlihat bahwa trend garis model (tanpa titik) cukup presisi terhadap titik-titik sebaran data percobaan dengan data tingkat kesalahan (error) masing-masing titik pada variasi suhu beserta data hasil pemodelan tertulis dalam tabel 4.1 berikut ini :

Tabel 4. 1. Validasi data Oksigenat MTBE dari percobaan Fieweger dengan hasil pemodelan

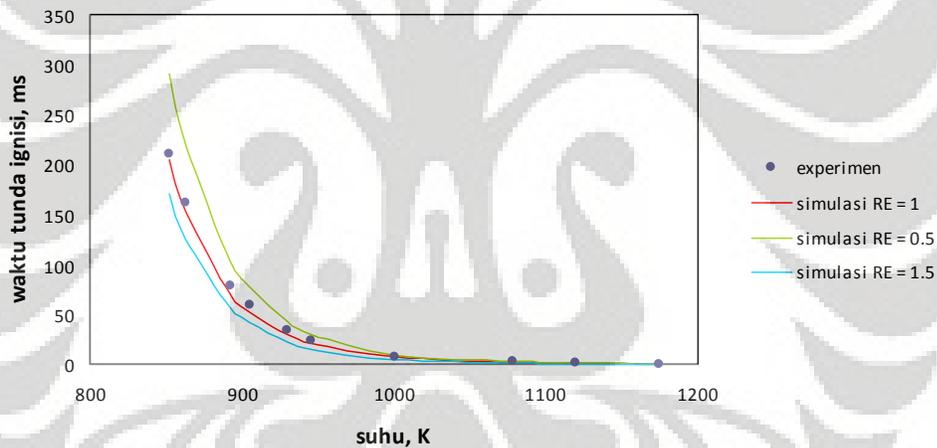
P = 5 atm (low pressure)			
Suhu, K	idt sim, ms (RE = 1)	idt exp, ms	% error
851.8	205	211	-2.92683
862.6	153	161.5	-5.55556
892.87	69.8	78.5	-12.4642
904.7	52.2	60	-14.9425
929.45	29.2	34.1	-16.7808
945.67	20.4	23.65	-15.9314
1000.2	7.02	7.1	-1.1396
1078.3	2.18	2.25	-3.21101
1119.9	1.27	1.15	9.448819
1174.9	0.61	0.271	55.57377

Untuk melihat trend berdasarkan data pada tabel 4.1 di atas, gambar 4.1 memproyeksikan hasilnya. Selanjutnya, pemodelan dilakukan pada kondisi operasi rentang suhu dan tekanan yang sama tetapi pada rasio ekivalensi 0,5 (*lean fuel*) dan 1,5 (*rich fuel*). Data hasil pemodelan pada

rasio ekivalensi 0,5 dan 1,5 tertulis dalam tabel 4.2. Proyeksi gambar terlihat dalam satu peta grafik untuk masing-masing rasio ekivalensi.

Tabel 4. 2. Pemodelan pada kondisi operasi berdasarkan percobaan dengan rasio ekivalensi 0,5 dan 1,5

Suhu, K	idt sim, ms (RE = 0.5)	idt sim, ms (RE = 1.5)
851.8	291	170
862.6	219	125
892.87	102	55.7
904.7	76.5	41
929.45	42.6	22
945.67	29.4	15
1000.2	9.24	4.06
1078.3	2.31	1.07
1119.9	1.22	0.207
1174.9	0.534	0.212



Gambar 4. 1. Kurva hasil validasi dan pemodelan oksidasi dan pembakaran Oksigenat MTBE pada kondisi operasi rentang suhu 851,8 – 1174,9 K ; tekanan 5 atm dan rasio ekivalensi 0,5 – 1,5

Berdasarkan data pemodelan dan gambar 4.1 di atas, persentase kesalahan mencapai nilai negatif, hal ini berarti waktu tunda ignisi hasil pemodelan lebih cepat daripada waktu tunda ignisi percobaan. Tingkat validitas yang diperoleh berarti cukup akurat. Akan tetapi, pada suhu lebih tinggi yakni 1119,9 dan 1174,9 K, persentase kesalahan positif yang berarti waktu tunda ignisi pemodelan lebih lambat. Fenomena ini terkait dengan adanya proses pelambatan waktu tunda ignisi pada suhu yang lebih

tinggi karena terbentuknya area NTC (*Negative Temperature Coefficient*) hingga pada suhu tertentu mengalami percepatan kembali waktu tunda ignisinya. Area NTC terjadi karena radikal OH yang dihasilkan dari percabangan reaksi semakin banyak ketika suhu dinaikkan yang mengakibatkan terjadi percepatan pembakaran yang kemudian terjadi perlambatan pada suhu tertentu karena radikal OH semakin habis terbakar. Percepatan kembali terjadi karena banyaknya radikal OH yang dihasilkan abstraksi satu atom H MTBE oleh radikal HO₂. Pada rasio lean fuel dan stoikiometri, area NTC tersebut belum terbentuk, kemungkinan terbentuk pada suhu lebih tinggi dari 1174,9 K. Tetapi pada rasio rich fuel, pada suhu 1119,9 K area NTC mulai terbentuk (lihat data tabel 4.2). Hal ini disebabkan oleh jumlah radikal-radikal yang terbentuk pada rasio rich fuel lebih cepat habis daripada rasio ekivalensi lainnya, karena tingkat konsumsi bahan bakar untuk proses pembakaran lebih tinggi.

4.2.2 Sistem Oksidasi B-35 MTBE

Data profil waktu tunda ignisi untuk sistem pembakaran dan oksidasi B-35 MTBE diperoleh dari percobaan yang telah dikembangkan oleh Universitas Karlsruhe-Jerman dengan Petrobras-Brazil. Bahan bakar B-35 MTBE ini merupakan bahan bakar multikomponen yang mencapai hingga 431 spesi yang dinormalisasi menjadi 7 spesi sebagai penyusun utamanya. Salah satu diantaranya, yakni MTBE yang telah divalidasi di atas, merupakan oksigenat yang ditambahkan ke dalam campuran bahan bakar ini agar efisiensi oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35-MTBE menjadi lebih optimum. Kondisi optimum ditandai dengan besarnya konversi CO₂ dan H₂O yang dihasilkan, yang berarti terjadi pembakaran sempurna dan rendahnya polutan utama, yakni CO.

Berdasarkan data yang diberikan, kondisi operasi percobaan ini berada pada rentang suhu sedang (*intermediate*) 860,8 – 932,6 K, tekanan yang bervariasi dan rasio ekivalensi stoikiometri. Untuk mendapatkan trend kurva berdasarkan sebaran titik percobaan dan pemodelan, maka tekanan diratakan dan dimodelkan pada tekanan konstan 12,87 atm. Sehingga kondisi operasinya pada rentang suhu 860,8 – 932,6 K ; tekanan

12,87 atm dan rasio ekivalensi stoikiometri. Data ini selanjutnya dipakai sebagai acuan dalam model-model dan simulasi lebih lanjut. Berikut data percobaan dan model yang divalidasi pada B-35 MTBE :

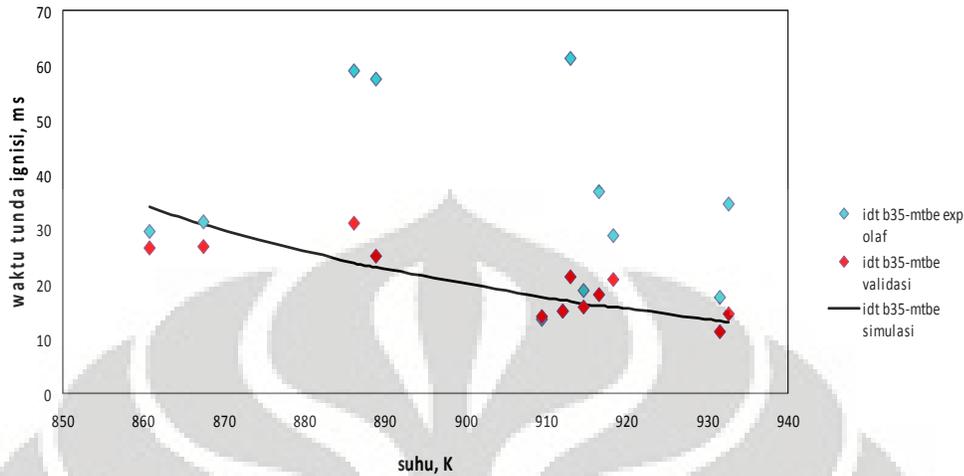
Tabel 4. 3. Validasi data sistem oksidasi B-35 MTBE dari percobaan dengan hasil pemodelan

Suhu, K	Tekanan, atm	idt percobaan, ms	idt validasi, ms	% error
860.8	15.94	29.6	26.5	-11.69811321
867.4	14.53	31.3	26.8	-16.79104478
886.1	10.23	58.9	31.1	-89.38906752
888.8	11.85	57.5	25.2	-128.1746032
909.4	15.56	13.6	14	2.857142857
912	14.33	15.1	15	-0.666666667
913	10.49	61.2	21.3	-187.3239437
914.7	13.23	18.7	15.9	-17.61006289
916.6	11.7	36.8	18	-104.4444444
918.3	10.11	28.8	20.8	-38.46153846
931.5	14.64	17.5	11.4	-53.50877193
932.6	11.84	34.6	14.5	-138.6206897

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

Suhu, K	1000/T	Tekanan, atm	idt simulasi, ms
860.8	1.161710037	12.87	34
867.4	1.152870648	12.87	30.9
886.1	1.128540797	12.87	23.8
888.8	1.125112511	12.87	23
909.4	1.099626127	12.87	17.5
912	1.096491228	12.87	17
913	1.095290252	12.87	16.7
914.7	1.093254619	12.87	16.3
916.6	1.090988436	12.87	16
918.3	1.088968747	12.87	15.7
931.5	1.073537305	12.87	13.3
932.6	1.07227107	12.87	13.1

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



Gambar 4. 2. Plot titik validasi waktu tunda ignisi bahan bakar B-35 MTBE pada rentang suhu 860,8 – 932,6 K dan tekanan bervariasi 10 – 16 atm pada $\Phi = 1$ (B-35 MTBE 14.52% ; O_2 22.72% ; Ar 62.76%). Kurva garis hitam pada rentang suhu yang sama dan tekanan konstan 12,87 atm, $\Phi = 1$

Berdasarkan gambar 4.2 di atas, hasil validasi menunjukkan plot dengan waktu tunda ignisi yang lebih cepat daripada hasil percobaan. Hasil ini dari segi waktu tunda ignisi sangat baik. Berdasarkan data yang diperoleh melalui simulasi dan dapat dilihat dari trend, semakin tinggi suhu operasi awal, waktu tunda ignisi makin cepat. Dalam model ini tidak terbentuk area NTC, karena komposisi senyawa oksigenat MTBE yang cukup tinggi berpengaruh terhadap kecepatan ignisi. Data di atas mempunyai tingkat validitas yang tinggi, hal ini dapat dilihat dengan dihasilkannya persentase error yang negatif. Beberapa komponen penyusun merupakan komponen yang mampu mempercepat dan menyempurnakan pembakaran.

BAB V SIMULASI

Simulasi dilakukan pada berbagai kondisi operasi, baik pada rentang suhu, tekanan maupun rasio ekivalensi tertentu. Tujuan pertama dari simulasi ini untuk melihat *behavior* dari pembakaran dan oksidasi bahan bakar B-35 MTBE yang dimodelkan menggunakan *Software Chemkin 3.7.1*. Tujuan kedua dari simulasi ini adalah untuk memperoleh kondisi optimum pembakaran yang ditandai dengan meningkatnya produk emisi CO₂ dan H₂O yang diinginkan sebagai indikator terjadinya pembakaran bahan bakar dalam mesin secara sempurna, serta rendahnya polutan CO.

Simulasi ini meliputi 3 varian, yakni simulasi waktu tunda ignisi, profil konsentrasi dan optimasi.

5.1. Simulasi Profil Konsentrasi Hasil Validasi Waktu Tunda Ignisi (sub-bab 4.2)

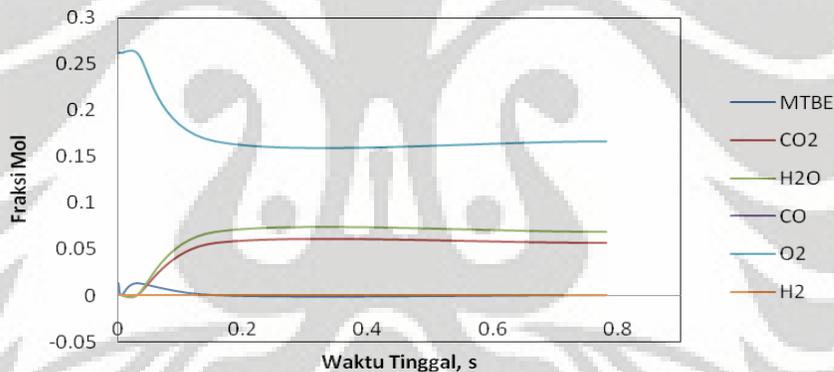
Pada Jet Stirred Reactor, oksidasi dan pembakaran bahan bakar digunakan untuk memperoleh profil konsentrasi spesi bahan bakar tersebut. Akan tetapi, untuk simulasi profil konsentrasi baik MTBE maupun B-35 MTBE tidak ditampilkan karena data yang diperoleh hanya untuk validasi waktu tunda ignisi. Oleh karena itu, profil konsentrasi spesi-spesi masing-masing bahan bakar ini akan ditampilkan berdasarkan kondisi operasi yang telah dilakukan sebelumnya dalam validasi waktu tunda ignisi pada Shock Tubes. Bisa disimpulkan bahwa profil konsentrasi yang terbentuk merupakan *behavior* bahan bakar dan produk yang dihasilkan selama pembakaran berdasarkan waktu tunda ignisi yang ada. Simulasi numeris pada Jet Stirred Reactor dilakukan dengan menggunakan aplikasi *PLUG code*.

5.1.a. Oksigenat MTBE

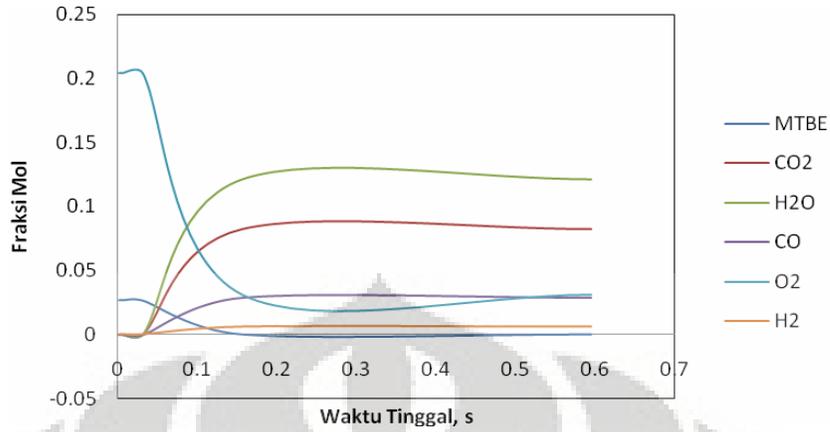
Profil konsentrasi spesi MTBE berdasarkan data percobaan dan pemodelan validasi waktu tunda ignisi yang telah dilakukan pada Shock Tubes dibuat dan diperoleh hasil seperti pada gambar 5.1. Data yang diplot merupakan data waktu tinggal bahan bakar tersebut di dalam reaktor yang menghasilkan konversi mol hingga akhir waktu tinggal, yakni pada kondisi batas reaktor yang telah ditentukan. Kondisi operasi berlangsung pada tekanan 5 atm, suhu 851.8 hingga 929.45 K dan rasio ekivalensi 0.5 –

1.5. Spesi-esi yang diplotkan adalah spesi yang utama dalam pembakaran MTBE, yakni spesi MTBE sebagai komponen utama yang dipelajari, CO₂ dan H₂O sebagai produk akhir yang diinginkan dalam kaitan dengan efisiensi bahan bakar, CO sebagai polutan utama, O₂ dan H₂ sebagai spesi sumber pembakaran.

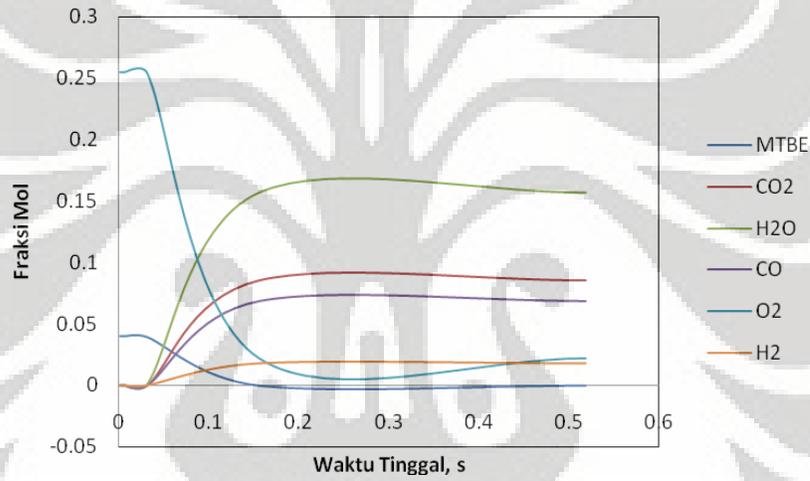
Pada gambar 5.1. 1), 2) dan 3), terdapat perbedaan dalam profil masing-masing spesinya. Secara keseluruhan, kecenderungan konsentrasi MTBE langsung dengan cepat berkurang secara signifikan mengalami oksidasi, tetapi kondisi ini berlangsung lebih cepat pada rasio ekivalensi 1.5, demikian pula untuk konsumsi O₂. Kondisi ini juga didukung oleh rasio ekivalensinya yang kecil (lean fuel) sehingga berakibat juga pada konversi CO₂ dan H₂O yang dihasilkan tidak terlalu signifikan dan O₂ sebagai oksidator utama masih tersisa cukup banyak, walaupun mengalami kondisi konstan pada waktu tinggal.



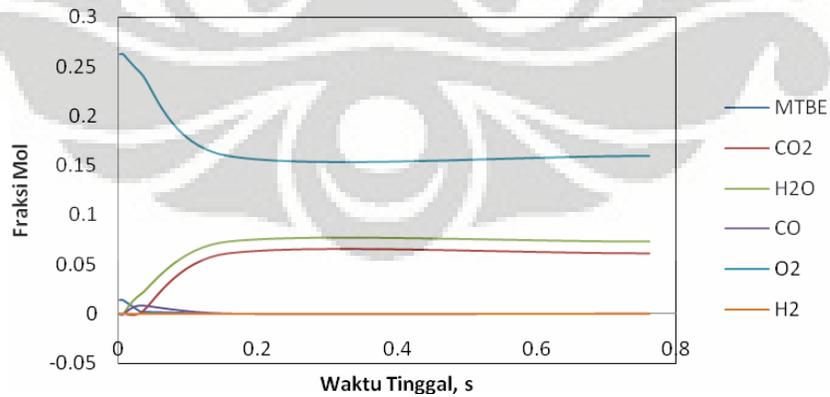
Gambar 5.1. 1. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 851.8 K ; 5 atm ; $\Phi = 0.5$



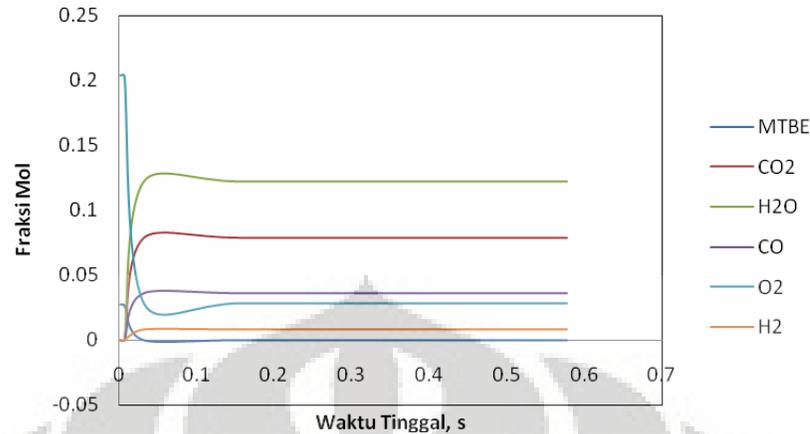
Gambar 5.1. 2. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 851.8 K ; 5 atm ; $\Phi = 1$



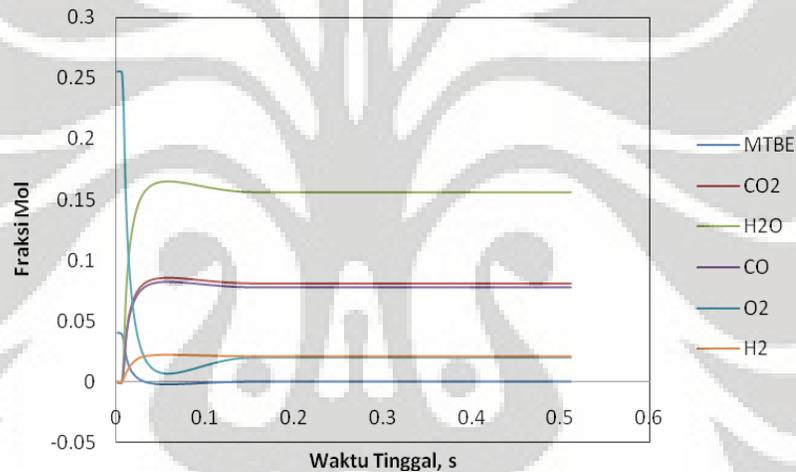
Gambar 5.1. 3. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 851.8 K ; 5 atm ; $\Phi = 1.5$



Gambar 5.1. 4. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 929.45 K ; 5 atm ; $\Phi=0.5$



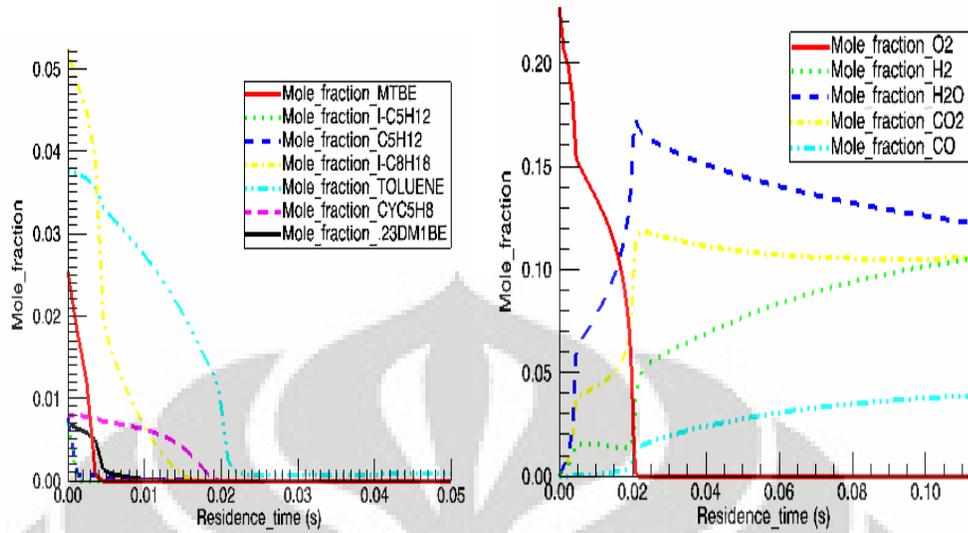
Gambar 5.1. 5. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 929.45 K ; 5 atm ; $\Phi = 1$



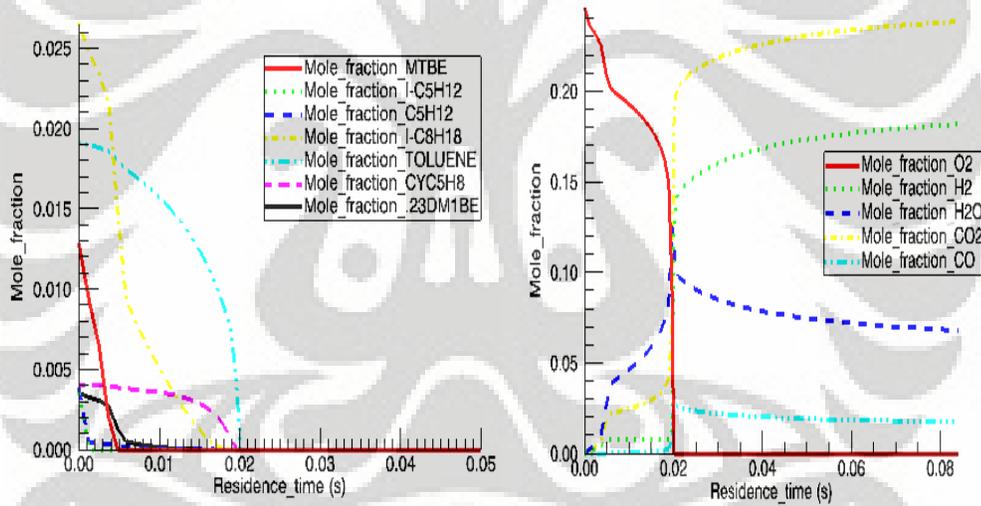
Gambar 5.1. 6. Profil Konsentrasi Spesi Tunggal MTBE pada Kondisi Operasi 929.45 K ; 5 atm ; $\Phi=1.5$

5.1.b. Sistem Oksidasi B-35 MTBE

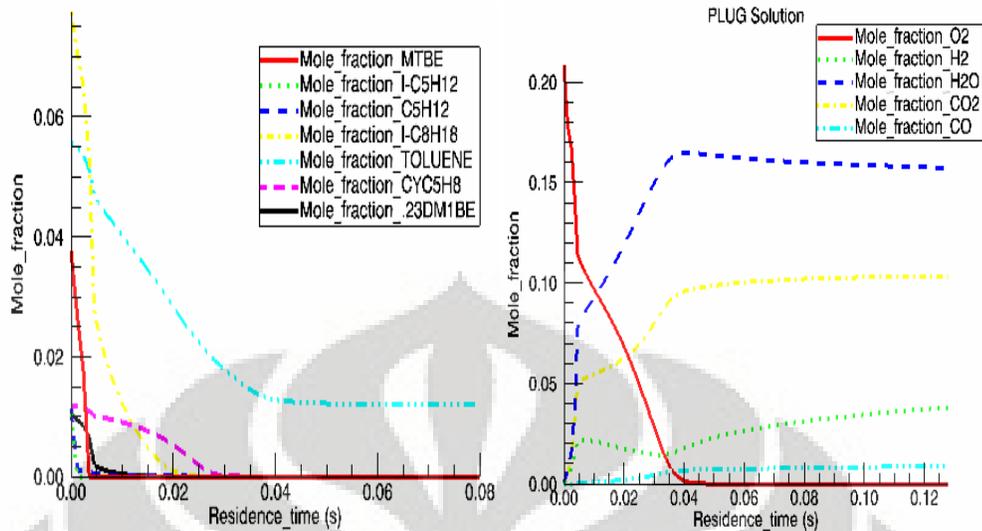
Profil konsentrasi spesi B-35-MTBE berdasarkan data percobaan dan pemodelan validasi waktu tunda ignisi yang telah dilakukan pada Shock Tubes dibuat dan diperoleh hasil seperti pada gambar 5.1. Data yang diplot merupakan data waktu tinggal bahan bakar tersebut di dalam reaktor yang menghasilkan konversi mol hingga akhir waktu tinggal 0,25 detik. Kondisi operasi berlangsung pada tekanan 12,87 atm, suhu 904,27 K dan rasio ekivalensi stoikiometri. Rasio ini diambil berdasarkan rasio dari percobaan yang dilakukan.



Gambar 5.1. 7. Profil Konsentrasi B-35 MTBE pada Kondisi Operasi Suhu 904,27 K ; Tekanan 12,87 atm ; $\Phi = 1$



Gambar 5.1. 8. Profil Konsentrasi B-35 MTBE pada Kondisi Operasi Suhu 904,27 K ; Tekanan 12,87 atm ; $\Phi = 0,5$



Gambar 5.1. 9. Profil Konsentrasi B-35 MTBE pada Kondisi Operasi Suhu 904,27 K ; Tekanan 12,87 atm ; $\Phi = 1,5$

Pada gambar, terlihat bahwa toluena terkonsumsi lebih lama daripada senyawa lainnya pada rasio ekivalensi lean fuel dan stoikiometri, walaupun fraksi mol toluena lebih kecil bila dibandingkan dengan isooktana yang memiliki fraksi yang paling besar dalam mekanisme ini. Hal ini disebabkan oleh toluena merupakan senyawa aromatik yang ikatan antar atomnya sangat kuat sehingga lebih sulit teroksidasi. Bila diperhatikan, pada rasio ekivalensi lebih tinggi, masing-masing komponen lebih cepat terkonsumsi, kecuali pada rasio rich fuel. Pada rasio ini, toluena justru stabil ketika mencapai waktu tinggal 0,04 detik. Kemungkinan oksigen yang terkandung dalam udara tidak maksimal untuk mengoksidasi toluena karena telah dikonsumsi oleh komponen-komponen lainnya. Pada rasio rich fuel, komponen-komponen bahan bakar memiliki fraksi mol yang tinggi. Secara teoritis, seharusnya semua komponen habis bereaksi. Jika fenomena ini yang diperoleh, reaktan toluena kemungkinan masih tersisa hingga akhir waktu tinggal di reaktor.

Produksi CO semakin berkurang pada rasio ekivalensi rich fuel (gambar 5.1.9), sekitar 0,1% sedangkan CO₂ lebih rendah daripada rasio lainnya, yakni 10% dan H₂O sebaliknya lebih tinggi sekitar 16%. Kondisi ini merupakan pembakaran yang sempurna dan sesuai dengan teori. Laju produksi CO₂ dan H₂O berjalan seimbang, tetapi CO₂ lebih rendah

sehingga emisi yang bisa menyebabkan *green house effect* bisa ditekan dan H₂O adalah produk yang tidak berbahaya.

5.2. Simulasi Waktu Tunda Ignisi (*AURORA Code*)

Pada simulasi ini, variasi yang dilakukan meliputi :

- Kondisi operasi pada rentang suhu 860,8 – 932,6 K ; rasio ekivalensi 0,5 – 1,5 dan tekanan konstan masing-masing 5 atm ; 12,87 atm ; 25 atm. Hasil kemudian diplot suhu terhadap waktu tunda ignisi (kurva dimensi ketiga adalah rasio ekivalensi)
- Kondisi operasi pada rentang suhu 860,8 – 932,6 K ; rasio ekivalensi konstan masing-masing 0,5 ; 1 ; 1,5 dan rentang tekanan 5 – 25 atm. Hasil kemudian diplot suhu terhadap waktu tunda ignisi (kurva dimensi ketiga adalah tekanan)

5.2.a. Simulasi pada kondisi operasi tekanan konstan

Berikut data yang diperoleh pada simulasi pada tekanan konstan :

Tabel 5.2. 1. Data simulasi pada tekanan konstan 5 atm

Suhu, K	Tekanan, atm	idt sim, RE=0.5	idt sim, RE=1	idt sim, RE=1.5
860.8	5	105	102	169
867.4	5	94.8	92.4	156
886.1	5	71.1	71.4	125
888.8	5	68.3	69	121
909.4	5	50.8	52.9	96.2
912	5	49	51.2	93.6
913	5	48.3	50.6	92.6
914.7	5	47.1	49.6	90.9
916.6	5	46	48.4	89.1
918.3	5	45	47.4	87.6
931.5	5	37.6	40.5	76.7
932.6	5	37	40.1	75.8

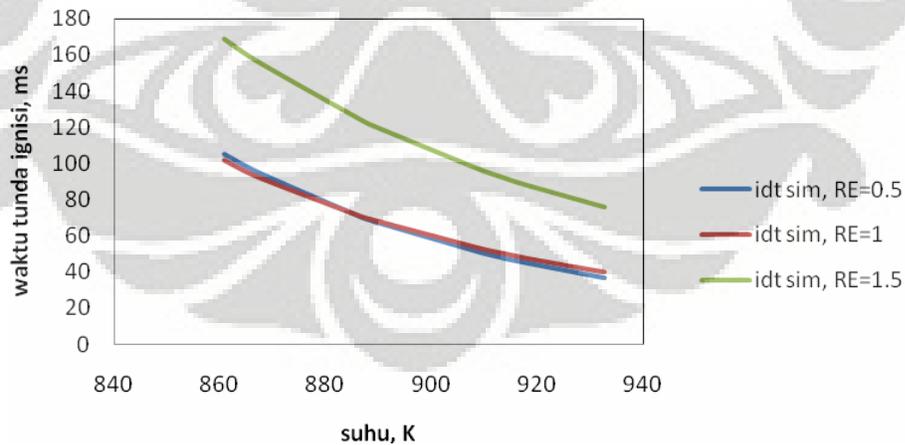
Tabel 5.2. 2. Data simulasi pada tekanan konstan 12,87 atm

Suhu, K	Tekanan, atm	idt sim, RE=0.5	idt sim, RE=1	idt sim, RE=1.5
860.8	12.87	37.3	34	54
867.4	12.87	33.4	30.9	49.8
886.1	12.87	24.9	23.8	39.9

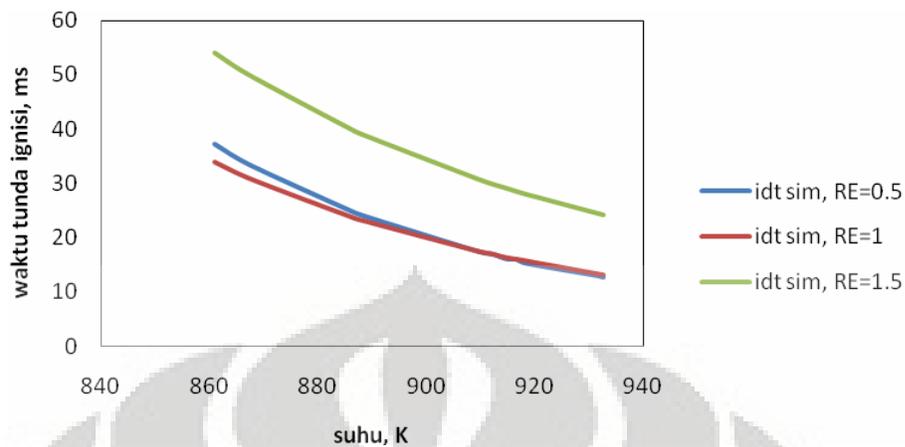
888.8	12.87	23.9	23	38.7
909.4	12.87	17.5	17.5	30.8
912	12.87	17	17	29.9
913	12.87	16.7	16.7	29.6
914.7	12.87	16.1	16.3	29.1
916.6	12.87	16	16	28.5
918.3	12.87	15.3	15.7	28
931.5	12.87	13	13.3	24.5
932.6	12.87	12.7	13.1	24.2

Tabel 5.2. 3. Data simulasi pada tekanan konstan 25 atm

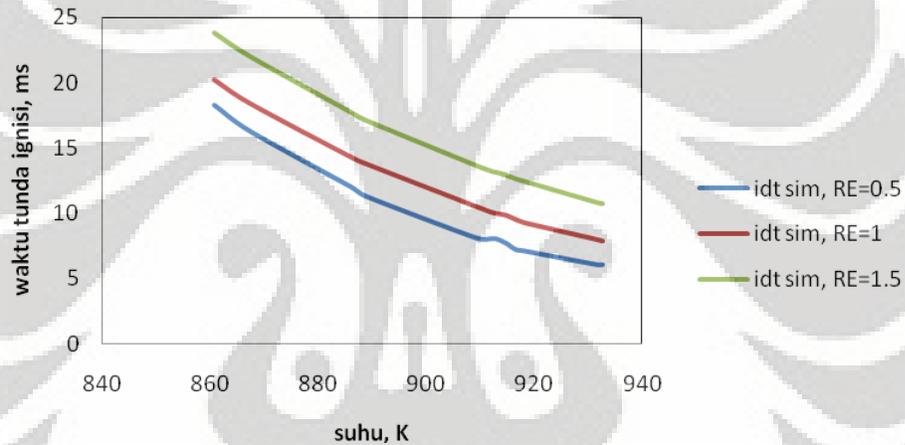
Suhu, K	Tekanan, atm	idt sim, RE=0.5	idt sim, RE=1	idt sim, RE=1.5
860.8	25	18.3	20.2	23.8
867.4	25	16.3	18.4	22
886.1	25	12	14.3	17.7
888.8	25	11.3	13.8	17.1
909.4	25	8.06	10.5	13.6
912	25	8.03	10.1	13.2
913	25	8.01	10	13.1
914.7	25	7.69	9.87	12.9
916.6	25	7.18	9.53	12.6
918.3	25	7.07	9.28	12.4
931.5	25	6.04	8.02	10.8
932.6	25	6.03	7.9	10.7



Gambar 5.2. 1. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada tekanan konstan 5 atm



Gambar 5.2. 2. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada tekanan konstan 12,87 atm



Gambar 5.2. 3. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada tekanan konstan 25 atm

Berdasarkan profil waktu tunda ignisi yang dihasilkan, semakin tinggi suhu, maka waktu tunda ignisi semakin cepat. Akan tetapi pada rasio ekivalensi lebih tinggi, waktu tunda ignisi cenderung melambat. Trend kurva tersebut dapat terlihat pada gambar 5.2.1 – 5.2.3. Jadi rasio ekivalensi dalam proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 MTBE tidak mempercepat waktu tunda ignisi, justru memperlambatnya. Hal ini disebabkan oleh banyaknya bahan bakar yang mampu memperlambat proses oto-ignisi. Senyawa isooktana, toluena, siklopentena dan MTBE merupakan senyawa-senyawa yang mampu memperlambat waktu tunda ignisi pada titik tertentu. Hal ini karena senyawa-senyawa tersebut ada yang merupakan golongan aromatik dan mempunyai banyak percabangan yang menyulitkan terjadinya oksidasi. Pada mesin bensin, apabila

terlalu cepat waktu tunda ignisinya maka mudah menimbulkan knocking yang dapat merusak piston setelah jangka waktu tertentu, karena kemungkinan pembakaran awal bukan karena percikan busi dengan bahan bakar akibat tekanan dan suhu tinggi, tetapi lebih disebabkan gesekan dalam ruang bakar karena kondisi mesin dan bahan bakar yang ekstrim sehingga timbul nyala. Lain halnya pada mesin diesel, justru semakin cepat waktu tunda ignisi, maka semakin bagus pembakaran tersebut.

Pada tekanan yang semakin tinggi, kurva rasio ekivalensi lean fuel dan stoikiometri semakin tidak berimpit, karena pada tekanan semakin tinggi populasi radikal OH yang paling sensitif dan radikal lainnya semakin besar sehingga sistem semakin reaktif. Radikal-radikal tersebut akan mengkonsumsi bahan bakar secara berantai.

5.2.b. Simulasi pada kondisi operasi rasio ekivalensi konstan

Berikut data yang diperoleh pada simulasi pada rasio ekivalensi konstan :

Tabel 5.2. 4. Data simulasi pada tekanan konstan 5 atm

Suhu, K	Tekanan, atm	idt sim, RE=0.5	idt sim, RE=1	idt sim, RE=1.5
860.8	5	105	102	169
867.4	5	94.8	92.4	156
886.1	5	71.1	71.4	125
888.8	5	68.3	69	121
909.4	5	50.8	52.9	96.2
912	5	49	51.2	93.6
913	5	48.3	50.6	92.6
914.7	5	47.1	49.6	90.9
916.6	5	46	48.4	89.1
918.3	5	45	47.4	87.6
931.5	5	37.6	40.5	76.7
932.6	5	37	40.1	75.8

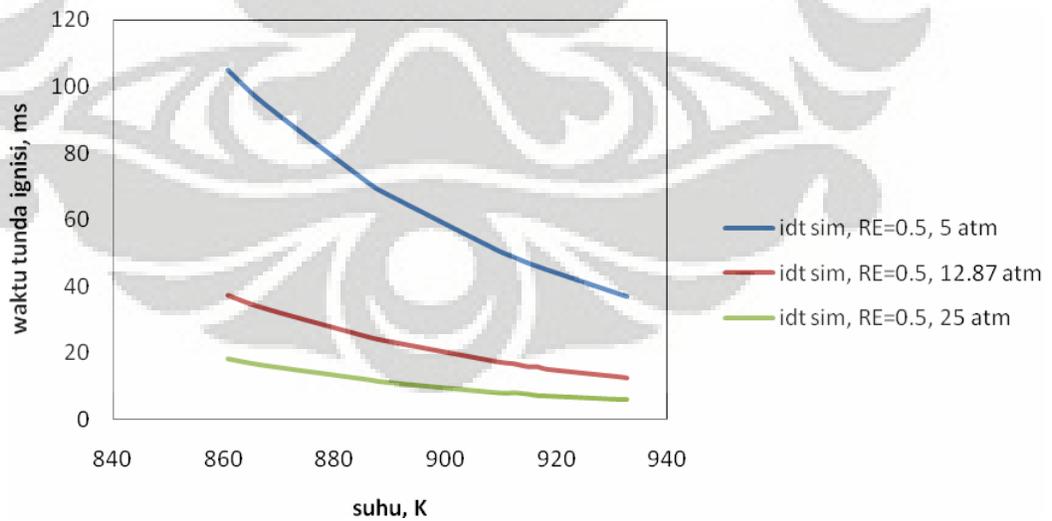
Tabel 5.2. 5. Data simulasi pada tekanan konstan 12,87 atm

Suhu, K	Tekanan, atm	idt sim, RE=0.5	idt sim, RE=1	idt sim, RE=1.5
860.8	12.87	37.3	34	54
867.4	12.87	33.4	30.9	49.8
886.1	12.87	24.9	23.8	39.9

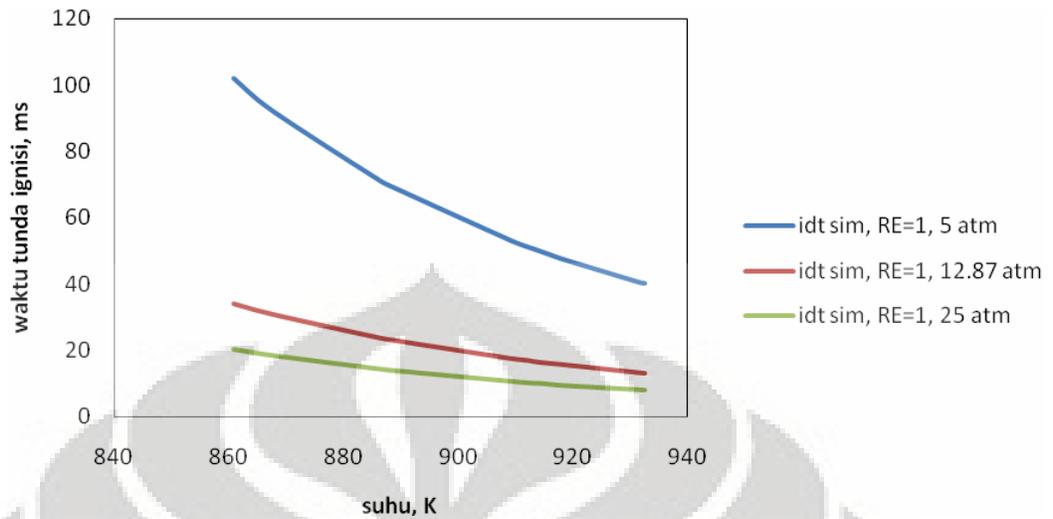
888.8	12.87	23.9	23	38.7
909.4	12.87	17.5	17.5	30.8
912	12.87	17	17	29.9
913	12.87	16.7	16.7	29.6
914.7	12.87	16.1	16.3	29.1
916.6	12.87	16	16	28.5
918.3	12.87	15.3	15.7	28
931.5	12.87	13	13.3	24.5
932.6	12.87	12.7	13.1	24.2

Tabel 5.2. 6. Data simulasi pada tekanan konstan 25 atm

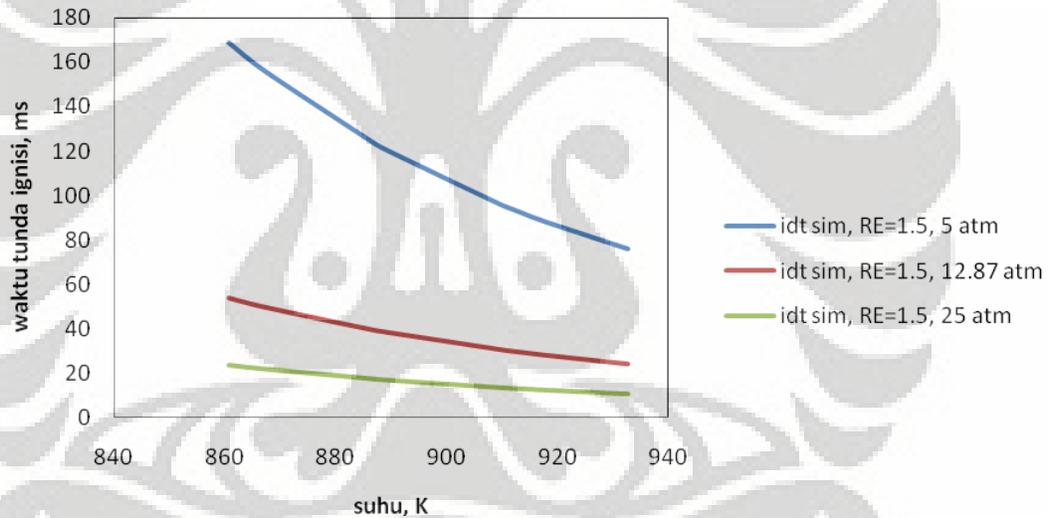
Suhu, K	Tekanan, atm	idt sim, RE=0.5	idt sim, RE=1	idt sim, RE=1.5
860.8	25	18.3	20.2	23.8
867.4	25	16.3	18.4	22
886.1	25	12	14.3	17.7
888.8	25	11.3	13.8	17.1
909.4	25	8.06	10.5	13.6
912	25	8.03	10.1	13.2
913	25	8.01	10	13.1
914.7	25	7.69	9.87	12.9
916.6	25	7.18	9.53	12.6
918.3	25	7.07	9.28	12.4
931.5	25	6.04	8.02	10.8
932.6	25	6.03	7.9	10.7



Gambar 5.2. 4. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada rasio ekivalensi konstan 0,5 (lean fuel)



Gambar 5.2. 5. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada rasio ekivalensi konstan 1 (stoikiometri)



Gambar 5.2. 6. Kurva waktu tunda ignisi terhadap suhu pada rasio ekivalensi konstan 1,5 (rich fuel)

Pada simulasi dengan rasio ekivalensi konstan untuk masing-masing rasio ekivalensi, semakin tinggi tekanan maka semakin cepat waktu tunda ignisinya. Kondisi ini berkorelasi dengan suhu seperti dijelaskan sebelumnya. Semakin tinggi suhu dan tekanan, waktu tunda ignisi semakin cepat.

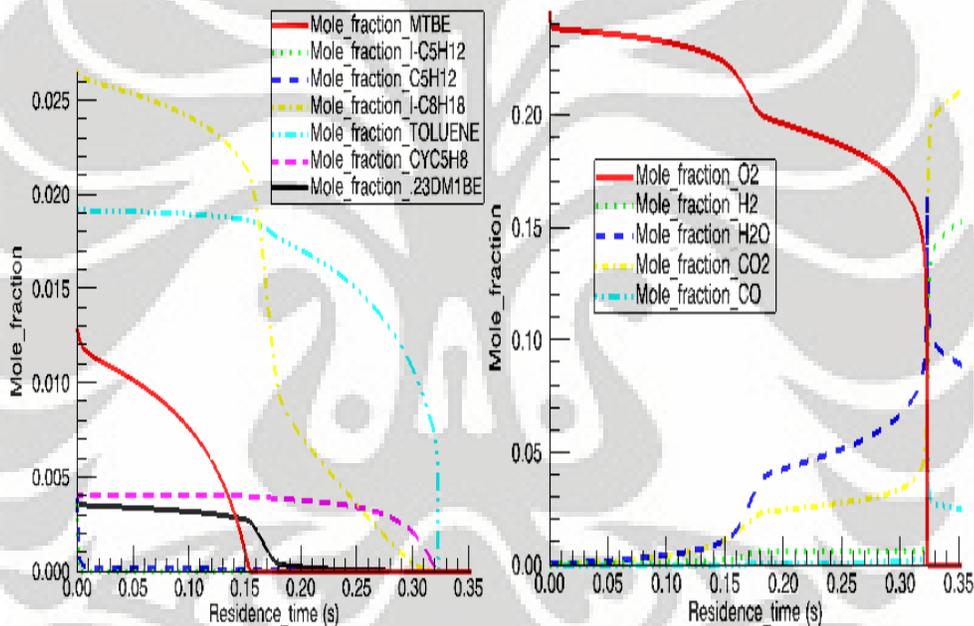
5.3. Simulasi Profil Konsentrasi (*PLUG Code*)

Pada simulasi ini, variasi yang dilakukan meliputi :

Kondisi operasi pada suhu 800, 900 dan 1100 K ; tekanan 5, 12 dan 25 atm ; rasio ekivalensi 0,5, 1 dan 1,5. Hasil kemudian diplot waktu tinggal (*residence time*) terhadap profil konsentrasi konsumsi dari 7 reaktan utama dan konsumsi O₂ serta produk polutan CO, CO₂, H₂ dan H₂O. Tampilan profil konsentrasi menggunakan aplikasi *PLUG Code*.

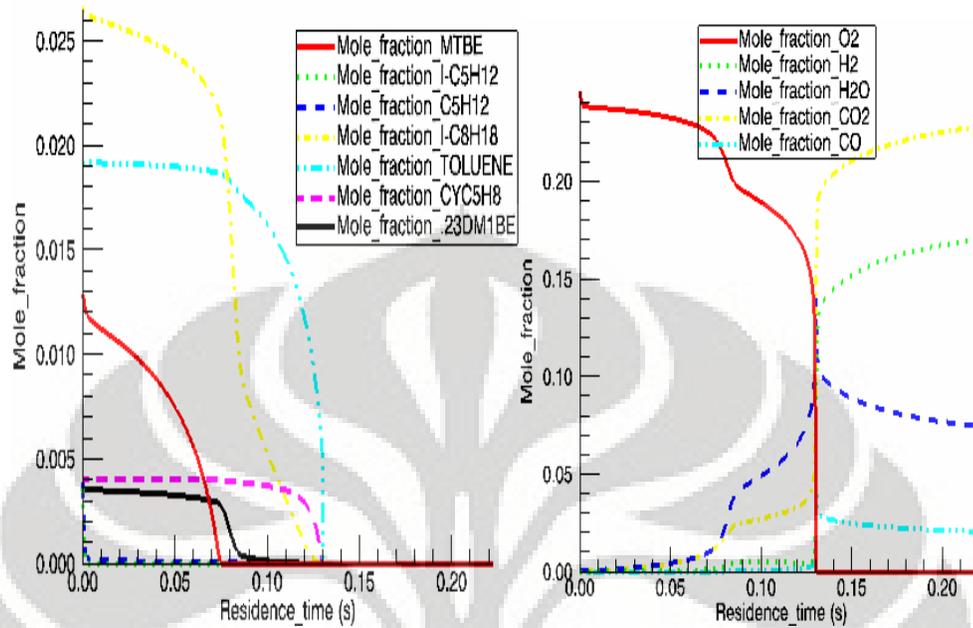
5.3.a. Simulasi profil konsentrasi pada rasio ekivalensi *lean fuel*

1. Simulasi pada tekanan 5 atm, suhu 800 K dan rasio ekivalensi *lean fuel*



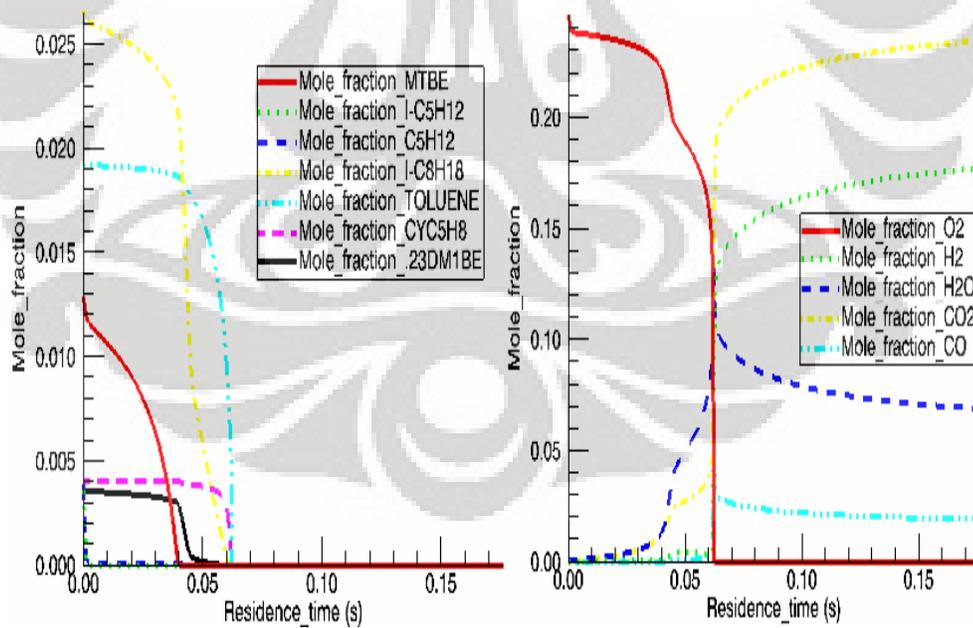
Gambar 5.3. 1. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 800 K ; $\Phi=0,5$

2. Simulasi pada tekanan 12 atm, suhu 800 K dan rasio ekivalensi *lean fuel*



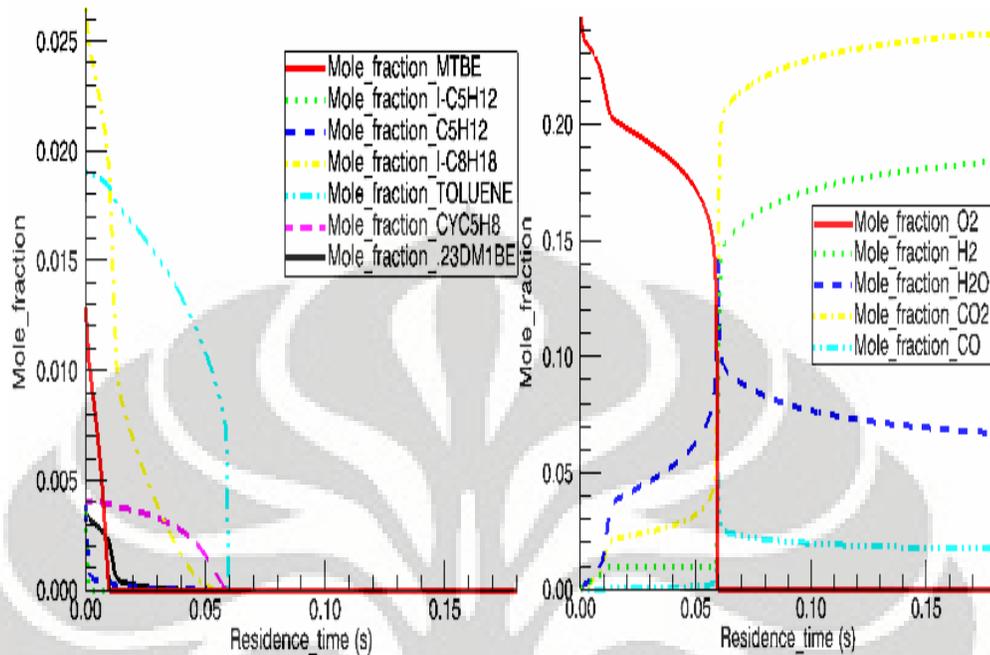
Gambar 5.3. 2. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 800 K ; $\Phi=0,5$

3. Simulasi pada tekanan 25 atm, suhu 800 K dan rasio ekivalensi *lean fuel*



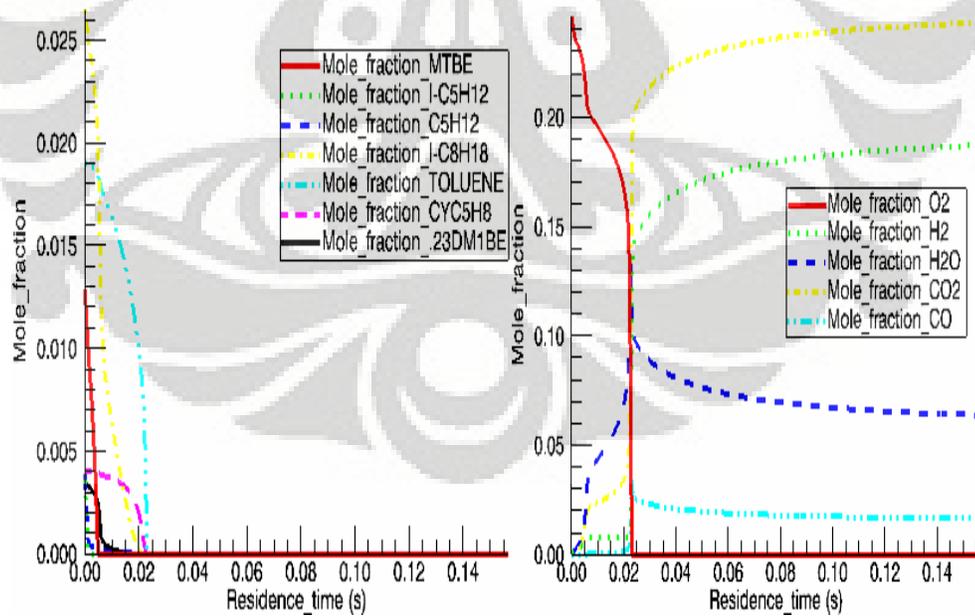
Gambar 5.3. 3. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 800 K ; $\Phi=0,5$

4. Simulasi pada tekanan 5 atm, suhu 900 K dan rasio ekivalensi *lean fuel*



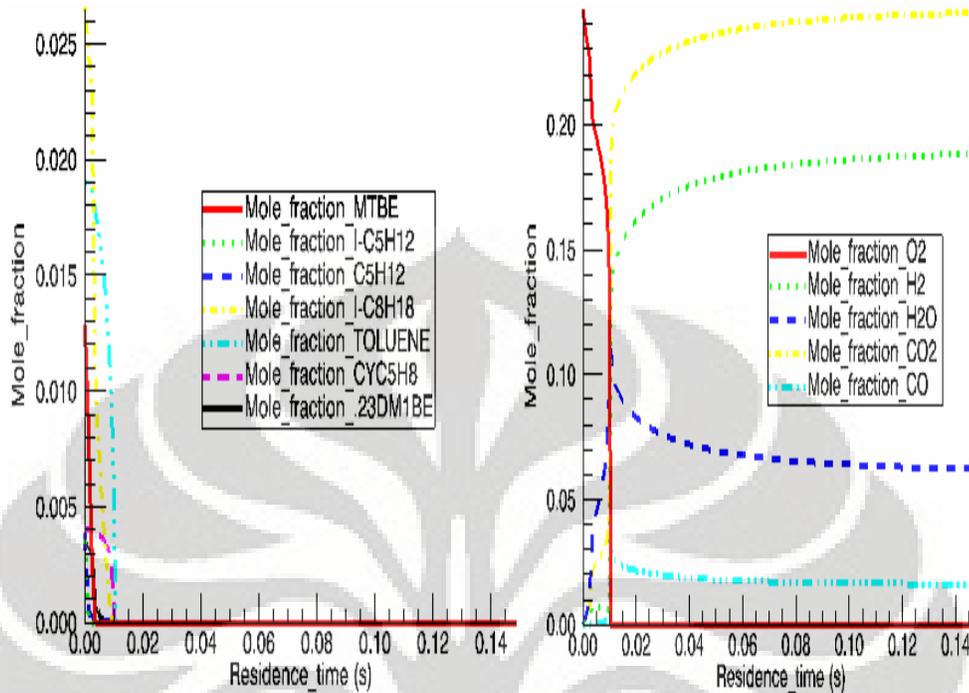
Gambar 5.3. 4. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 900 K ; $\Phi=0,5$

5. Simulasi pada tekanan 12 atm, suhu 900 K dan rasio ekivalensi *lean fuel*



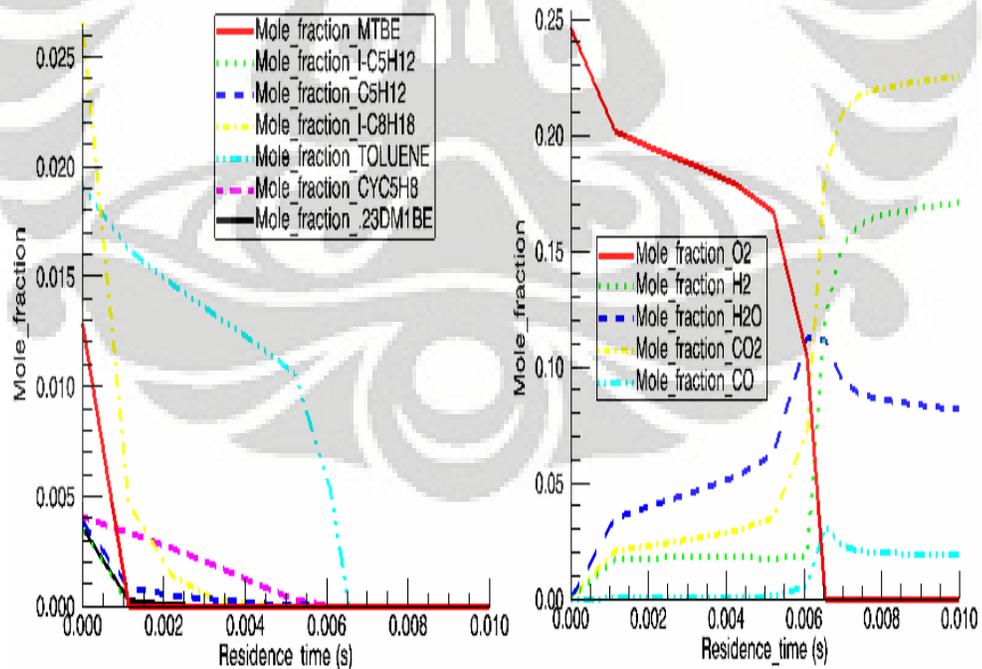
Gambar 5.3. 5. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 900 K ; $\Phi=0,5$

6. Simulasi pada tekanan 25 atm, suhu 900 K dan rasio ekivalensi *lean fuel*



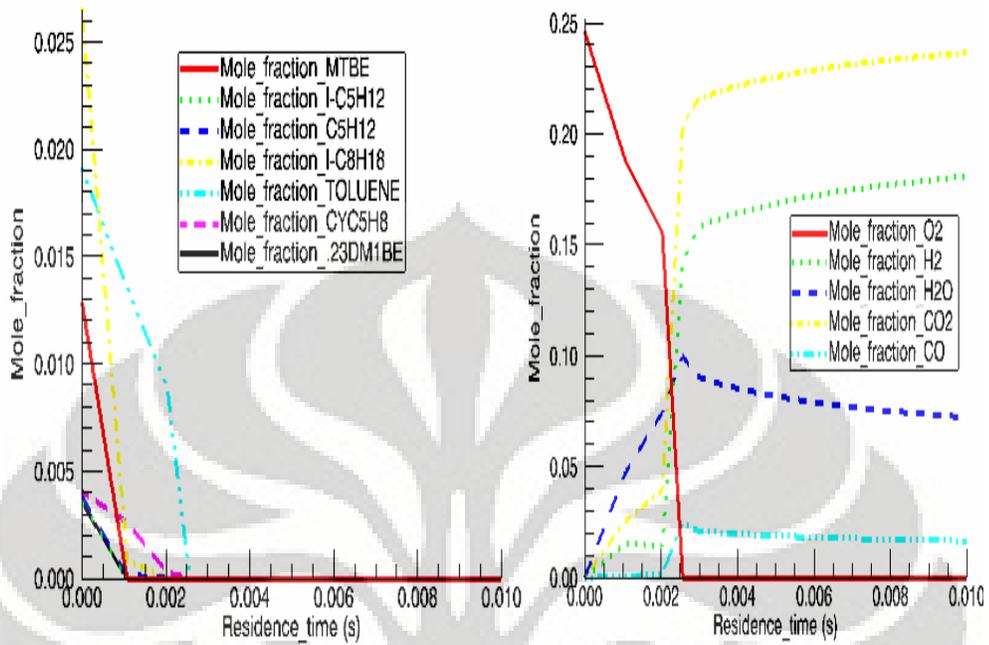
Gambar 5.3. 6. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 900 K ; $\Phi=0,5$

7. Simulasi pada tekanan 5 atm, suhu 1100 K dan rasio ekivalensi *lean fuel*



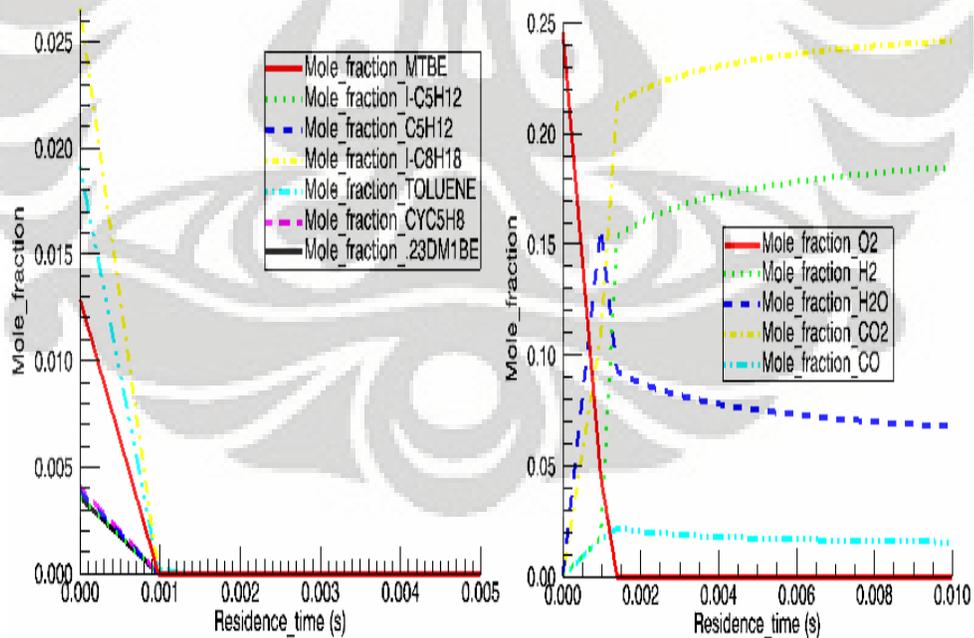
Gambar 5.3. 7. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 1100 K ; $\Phi=0,5$

8. Simulasi pada tekanan 12 atm, suhu 1100 K dan rasio ekivalensi *lean fuel*



Gambar 5.3. 8. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 1100 K ; $\Phi=0,5$

9. Simulasi pada tekanan 25 atm, suhu 1100 K dan rasio ekivalensi *lean fuel*

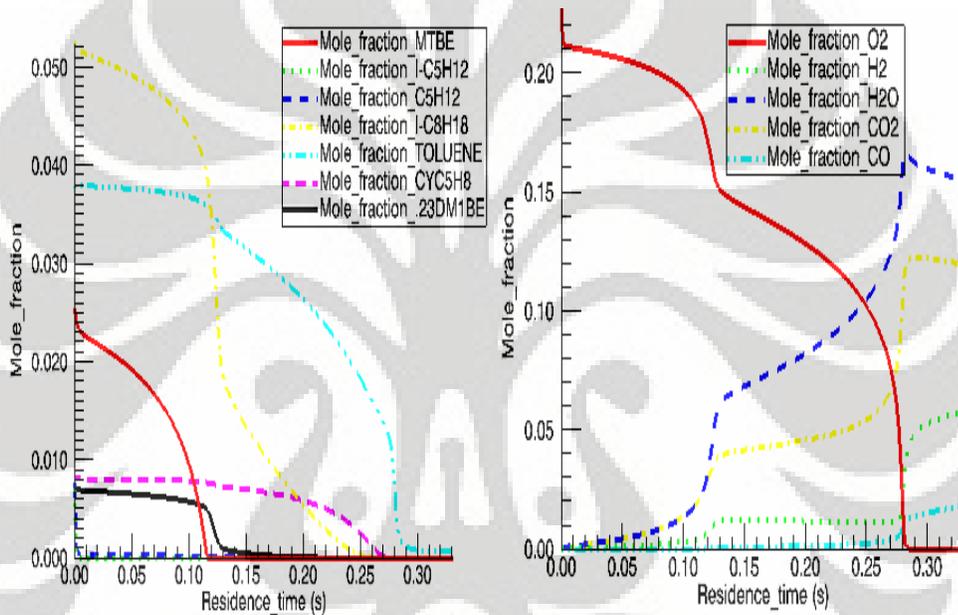


Gambar 5.3. 9. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 1100 K ; $\Phi=0,5$

Berdasarkan hasil simulasi, semakin meningkat suhu dan tekanan, semakin cepat terbentuk produk CO, CO₂ dan H₂O, tetapi jumlah fraksi tidak berubah secara signifikan. Begitu juga, reaktan semakin cepat dikonsumsi. Terlihat pada interval pada sumbu Y, tingkat produksi CO₂ pada kisaran 25%, CO 3% dan H₂O mengalami peningkatan pada kisaran 10-15% kemudian turun hingga kisaran 8%.

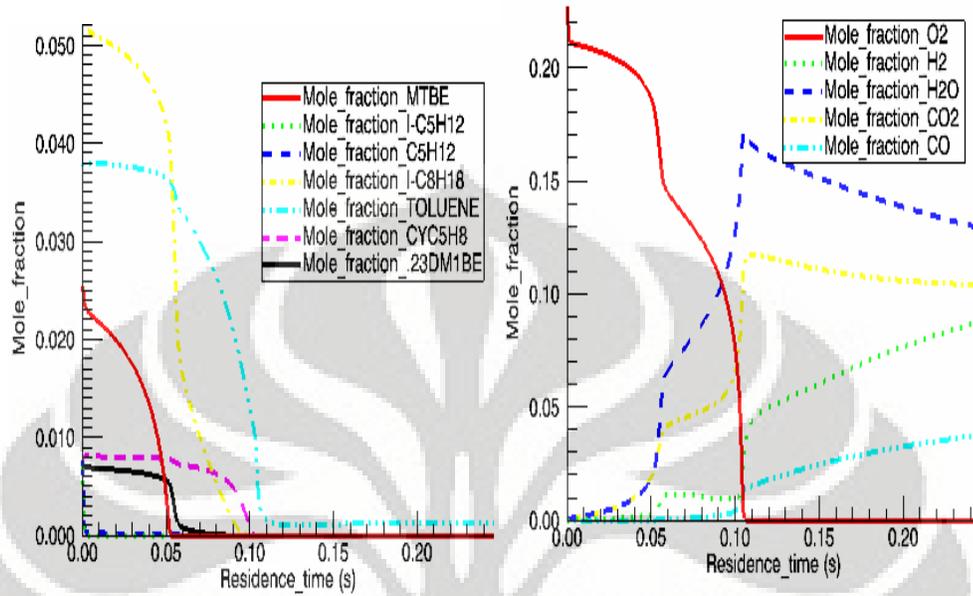
5.3.b. Simulasi profil konsentrasi pada rasio ekivalensi *stoikiometri*

1. Simulasi pada tekanan 5 atm, suhu 800 K dan rasio ekivalensi *stoikiometri*



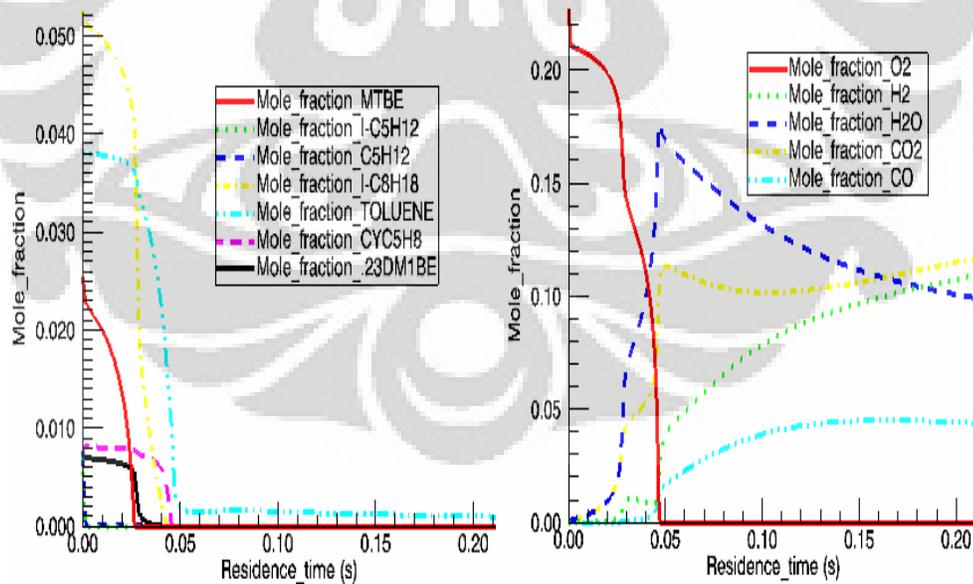
Gambar 5.3. 10. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 800 K ; $\Phi=1$

2. Simulasi pada tekanan 12 atm, suhu 800 K dan rasio ekivalensi *stoikiometri*



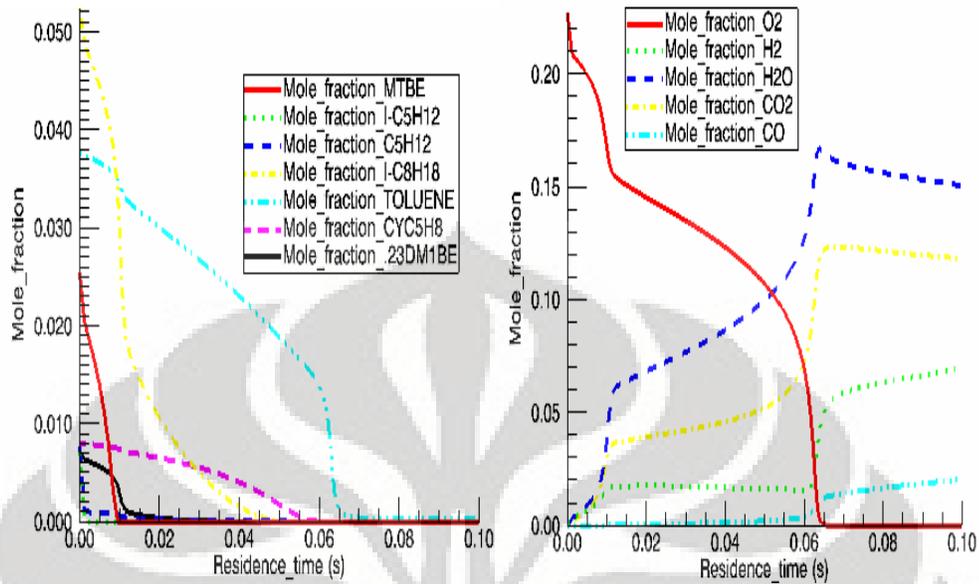
Gambar 5.3. 11. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 800 K ; $\Phi=1$

3. Simulasi pada tekanan 25 atm, suhu 800 K dan rasio ekivalensi *stoikiometri*



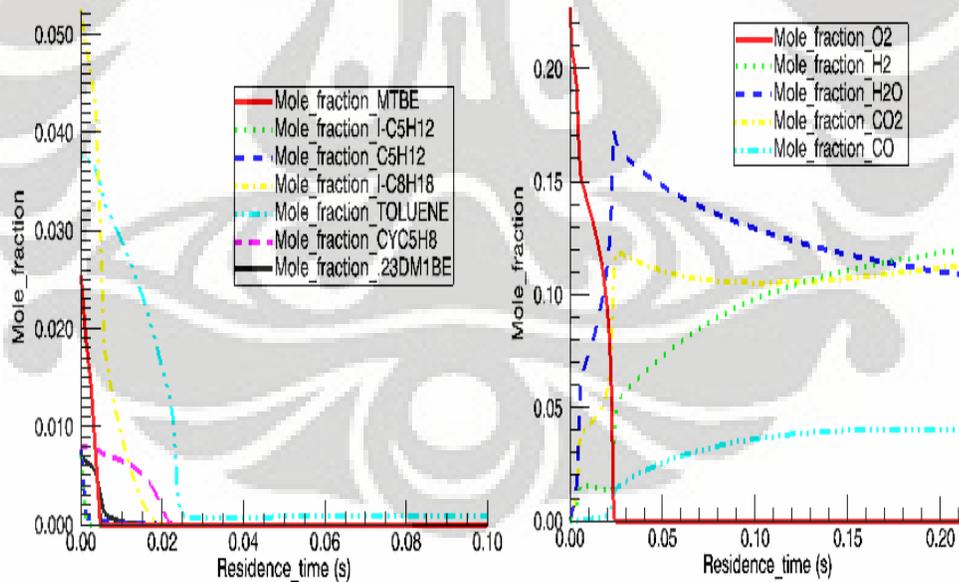
Gambar 5.3. 12. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 800 K ; $\Phi=1$

4. Simulasi pada tekanan 5 atm, suhu 900 K dan rasio ekivalensi *stoikiometri*



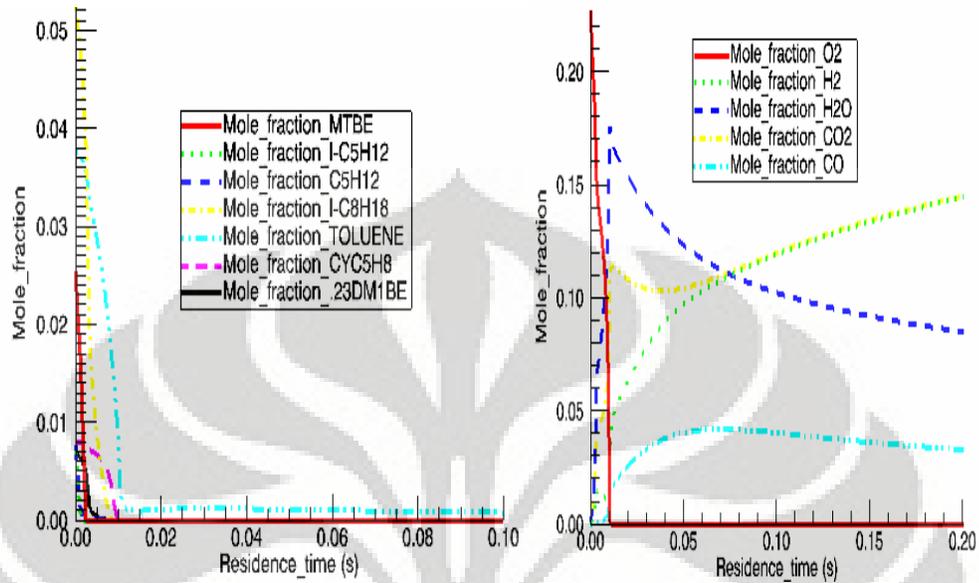
Gambar 5.3. 13. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 900 K ; $\Phi=1$

5. Simulasi pada tekanan 12 atm, suhu 900 K dan rasio ekivalensi *stoikiometri*



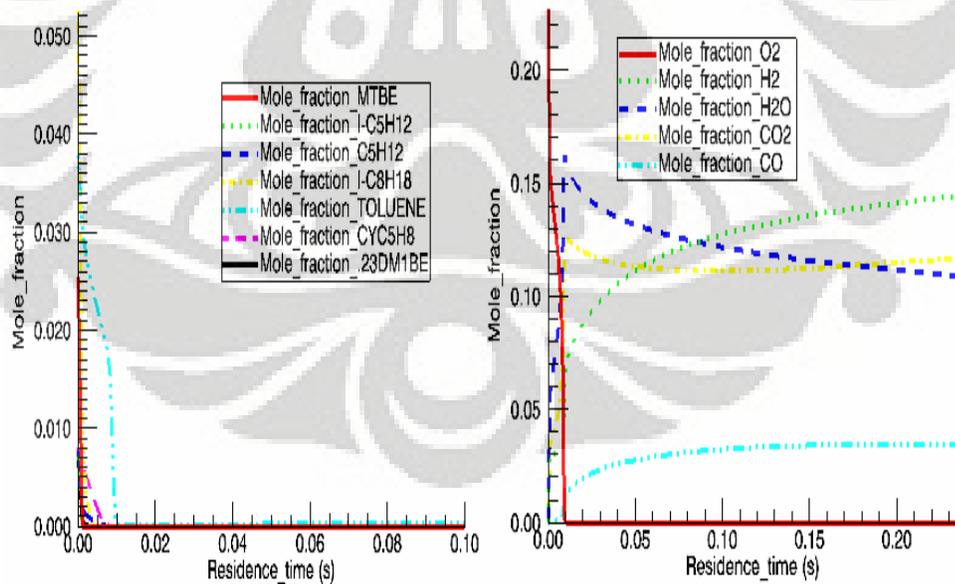
Gambar 5.3. 14. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 900 K ; $\Phi=1$

6. Simulasi pada tekanan 25 atm, suhu 900 K dan rasio ekivalensi *stoikiometri*



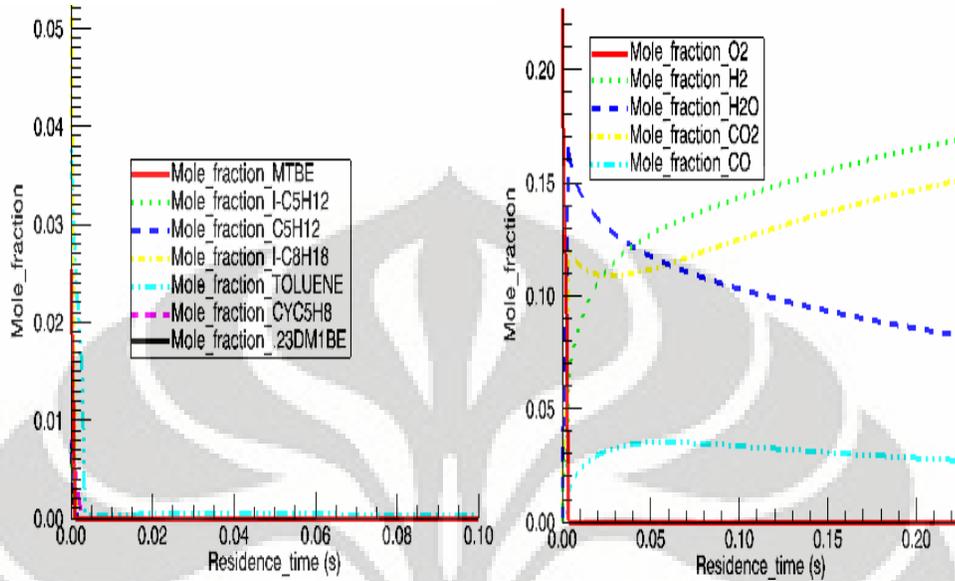
Gambar 5.3. 15. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 900 K ; $\Phi=1$

7. Simulasi pada tekanan 5 atm, suhu 1100 K dan rasio ekivalensi *stoikiometri*



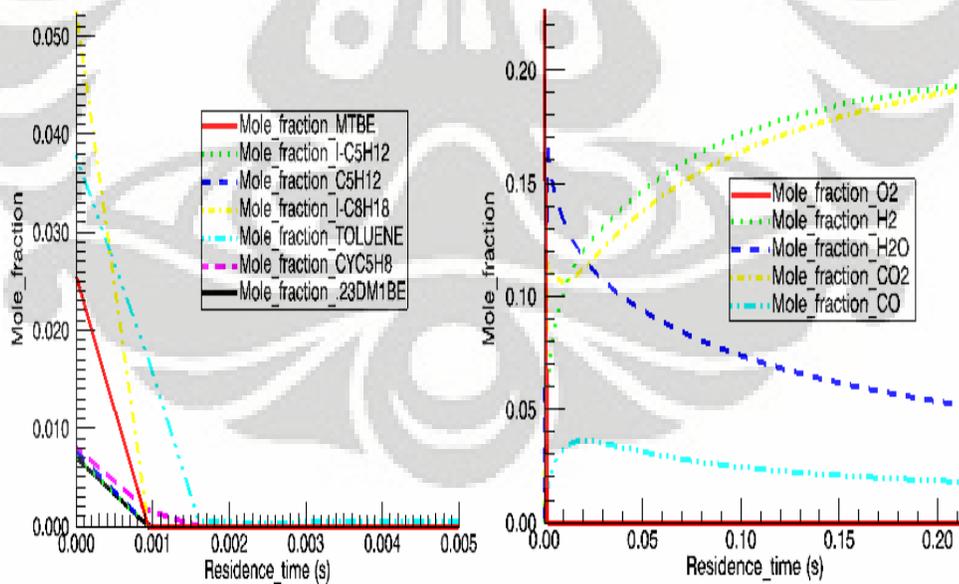
Gambar 5.3. 16. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 1100 K ; $\Phi=1$

8. Simulasi pada tekanan 12 atm, suhu 1100 K dan rasio ekivalensi *stoikiometri*



Gambar 5.3. 17. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 1100 K ; $\Phi=1$

9. Simulasi pada tekanan 25 atm, suhu 1100 K dan rasio ekivalensi *stoikiometri*

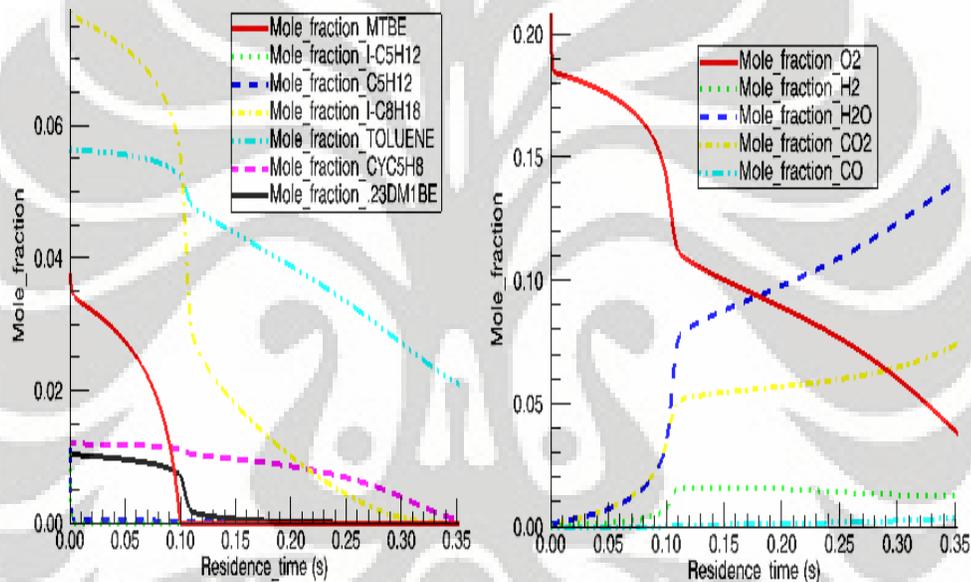


Gambar 5.3. 18. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 1100 K ; $\Phi=1$

Pada rasio ekivalensi stoikiometri, laju peningkatan produksi H₂O lebih tinggi daripada CO₂. Akan tetapi pada tekanan tinggi, terjadi penurunan konsentrasi CO₂ dan H₂O hingga mengalami perpotongan. Kondisi ini terus berlangsung hingga semakin meningkatnya suhu dan tekanan hingga jumlah CO₂ sebanding dengan H₂. CO yang dihasilkan justru semakin sedikit. *Behaviour* ini menarik, meningkatnya H₂ tidak merusak lingkungan, tetapi H₂ merupakan produk dari beberapa reaksi abstraksi pada reaksi elementer.

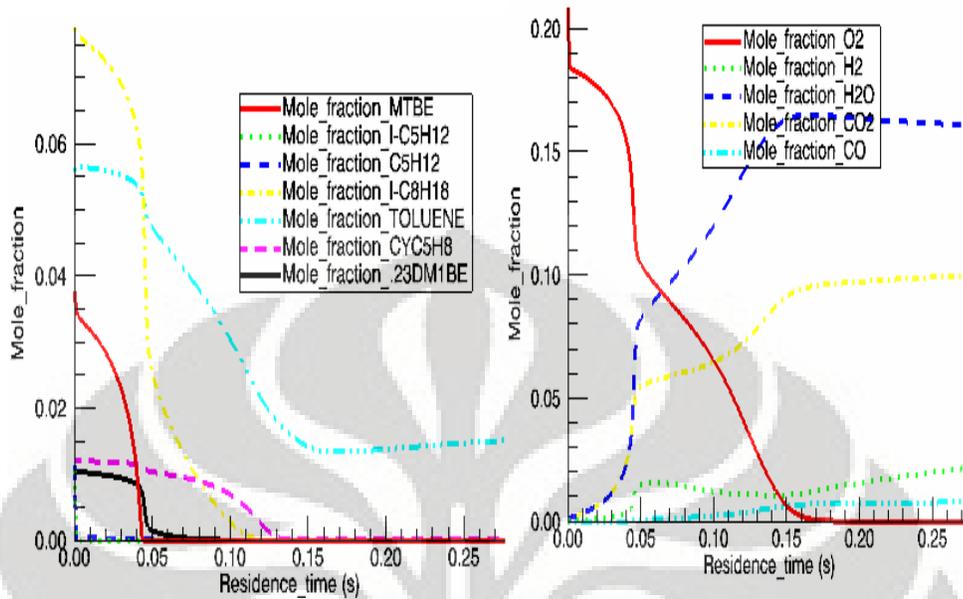
5.3.c. Simulasi profil konsentrasi pada rasio ekivalensi *rich fuel*

1. Simulasi pada tekanan 5 atm, suhu 800 K dan rasio ekivalensi *rich fuel*



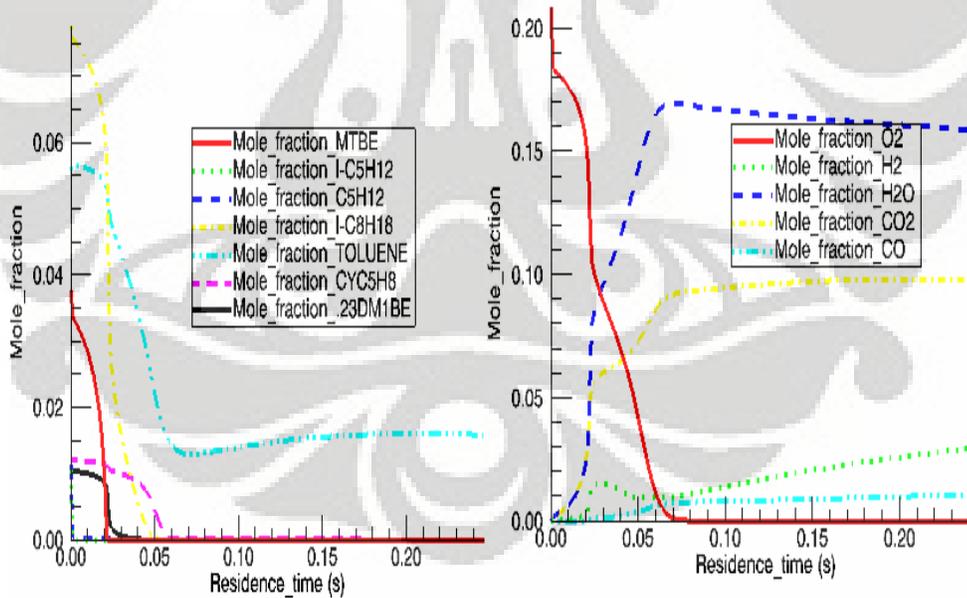
Gambar 5.3. 19. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 800 K ; $\Phi=1,5$

2. Simulasi pada tekanan 12 atm, suhu 800 K dan rasio ekivalensi *rich fuel*



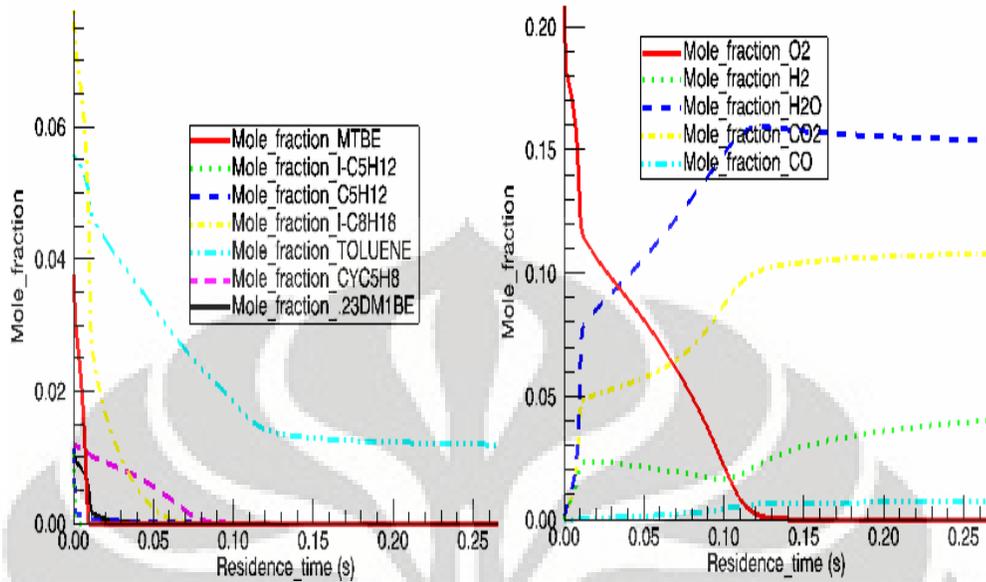
Gambar 5.3. 20. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 800 K ; $\Phi=1,5$

3. Simulasi pada tekanan 25 atm, suhu 800 K dan rasio ekivalensi *rich fuel*



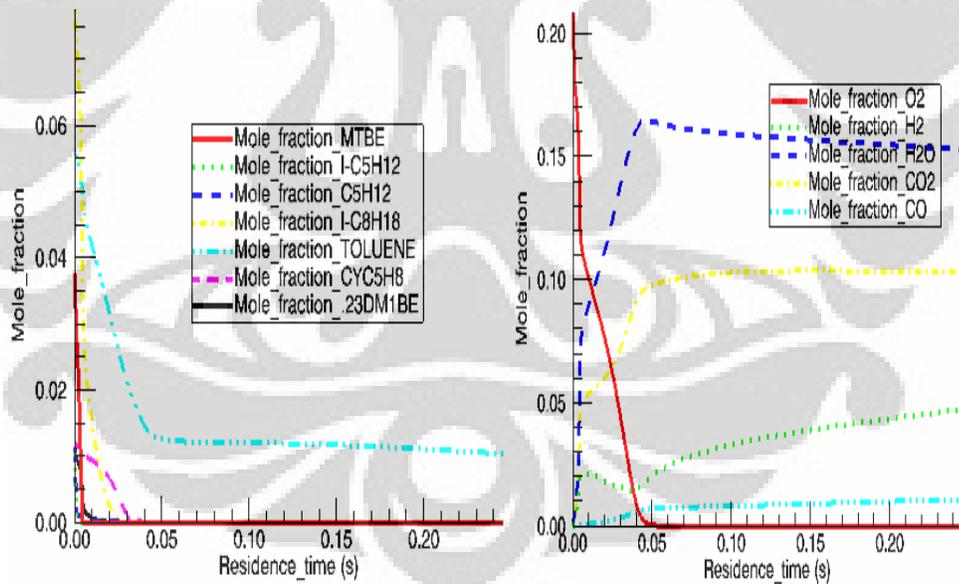
Gambar 5.3. 21. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 800 K ; $\Phi=1,5$

4. Simulasi pada tekanan 5 atm, suhu 900 K dan rasio ekivalensi *rich fuel*



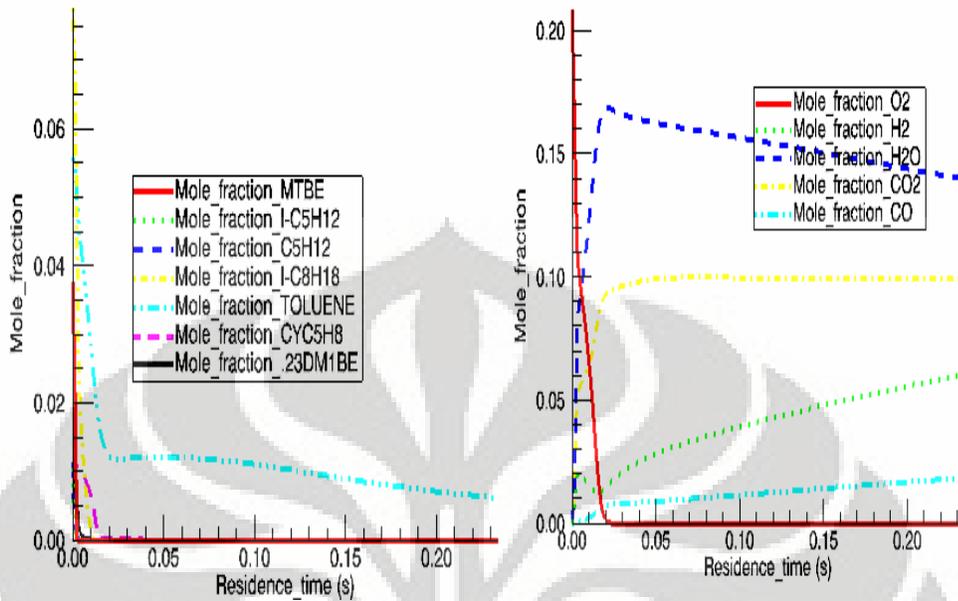
Gambar 5.3. 22. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 900 K ; $\Phi=1,5$

5. Simulasi pada tekanan 12 atm, suhu 900 K dan rasio ekivalensi *rich fuel*



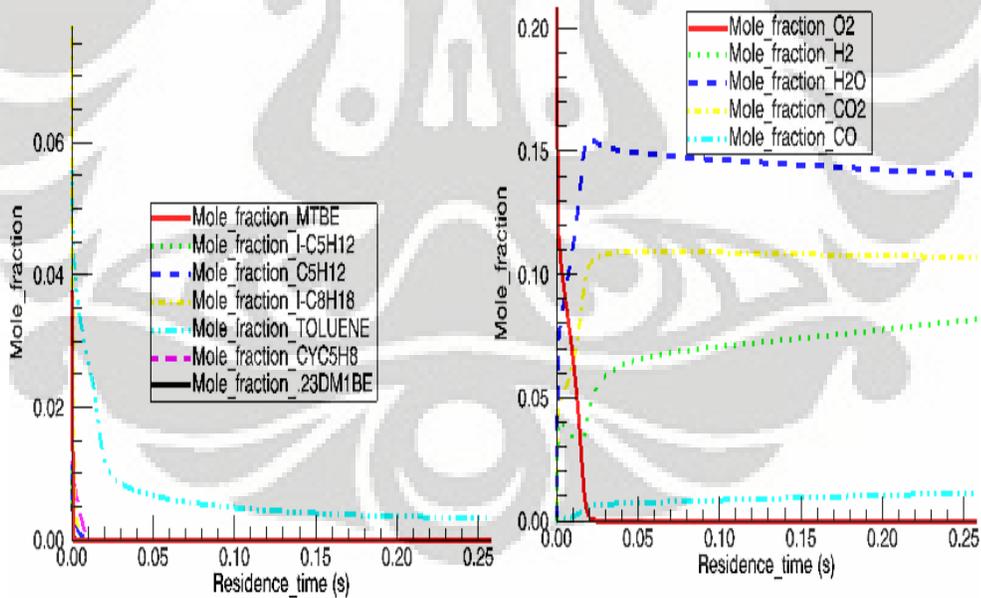
Gambar 5.3. 23. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 900 K ; $\Phi=1,5$

6. Simulasi pada tekanan 25 atm, suhu 900 K dan rasio ekivalensi *rich fuel*



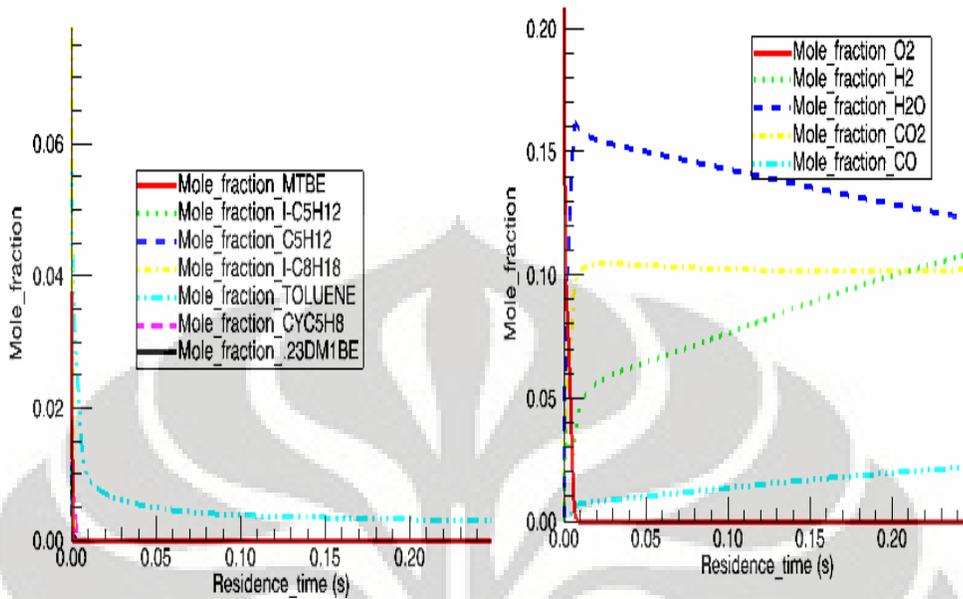
Gambar 5.3. 24. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 900 K ; $\Phi=1,5$

7. Simulasi pada tekanan 5 atm, suhu 1100 K dan rasio ekivalensi *rich fuel*



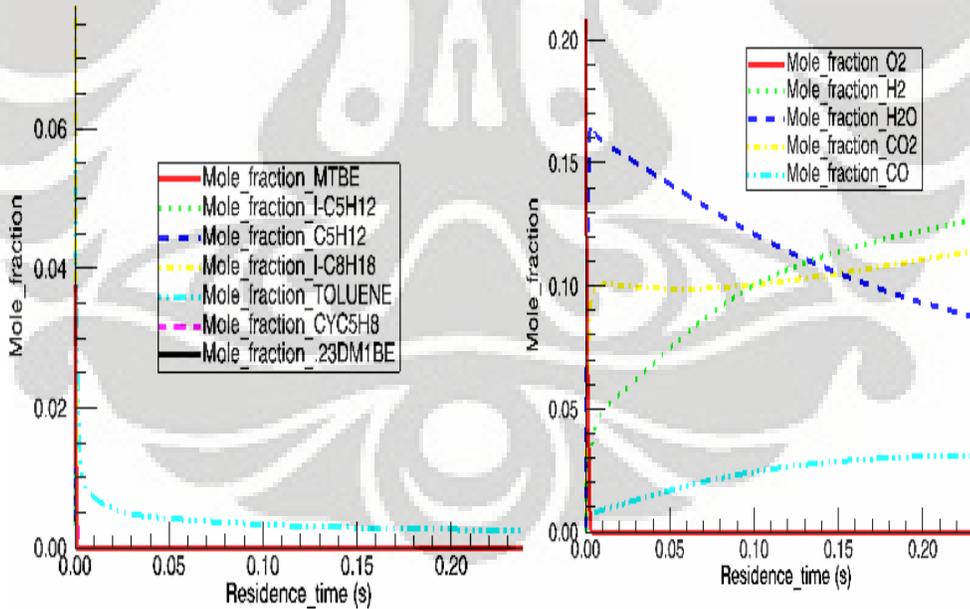
Gambar 5.3. 25. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 5 atm ; 1100 K ; $\Phi=1,5$

8. Simulasi pada tekanan 12 atm, suhu 1100 K dan rasio ekivalensi *rich fuel*



Gambar 5.3. 26. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 12 atm ; 1100 K ; $\Phi=1,5$

9. Simulasi pada tekanan 25 atm, suhu 1100 K dan rasio ekivalensi *rich fuel*



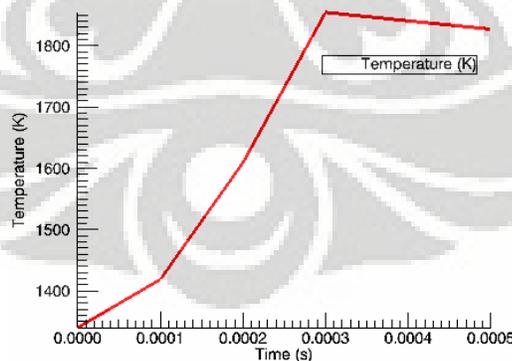
Gambar 5.3. 27. Kurva konsumsi reaktan dan produksi polutan dari bahan bakar B-35 MTBE pada 25 atm ; 1100 K ; $\Phi=1,5$

5.4. Optimasi Bahan Bakar B-35 MTBE

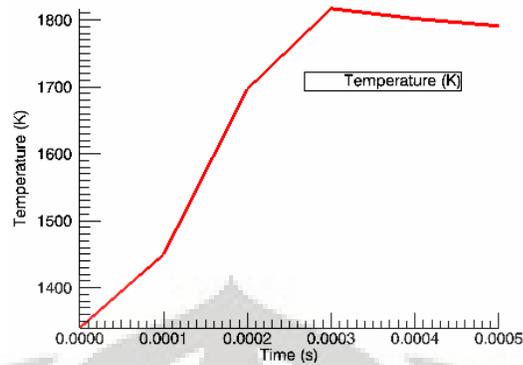
Optimasi ini dilakukan melalui proses yang sama dengan cara mensimulasikan mekanisme reaksi yang telah dikembangkan dengan menggunakan input-input tertentu yang divariasikan parameter suhu, tekanan dan rasio ekivalensinya hingga diperoleh kondisi pembakaran yang optimum yang ditandai dengan tingginya fraksi mol CO_2 dan H_2O sebagai senyawa yang diinginkan dalam proses pembakaran sempurna dan rendahnya polutan CO sebagai senyawa hasil pembakaran tidak sempurna. Optimasi dilakukan juga dengan memvariasikan komposisi MTBE dalam campuran bahan bakar. Hanya komposisi mol MTBE yang diatur dengan penambahan dan pengurangan sebesar 50% dari komposisi awal dalam campuran, yakni campuran lean fuel dan stoikiometri. Campuran rich fuel tidak dilakukan karena perhitungan simulasi yang diperoleh mengalami error, kemungkinan batas ignisi tidak tercapai.

Optimasi ini telah ditentukan setelah melakukan berbagai simulasi pada kondisi pengaturan parameter-parameter yang mempengaruhinya, yakni suhu, tekanan, rasio ekivalensi dan komposisi MTBE. Berdasarkan simulasi, dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi rasio ekivalensi, tekanan dan suhu awal, maka waktu tunda ignisi semakin cepat. Bila diperhatikan, sebelum mencapai ignisi yang ditandai dengan semakin cepatnya pergerakan gradien suhu, kestabilan suhu hingga waktu tertentu sangat kecil, hal ini menguatkan kesimpulan di atas.

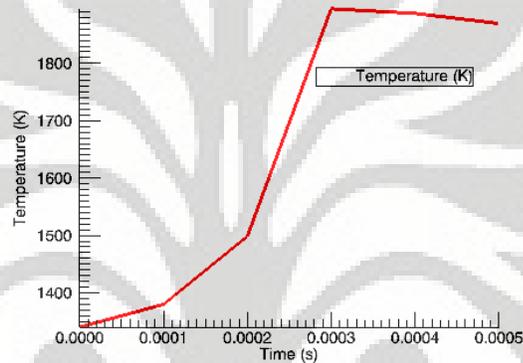
5.4.a. Optimasi menggunakan *AURORA Code*



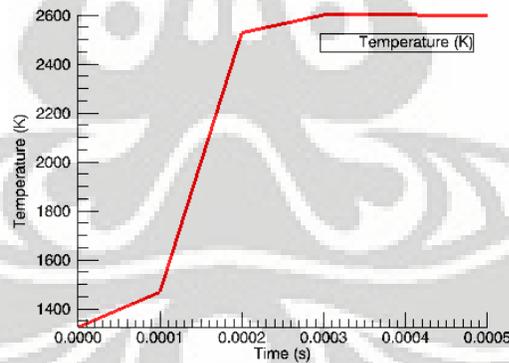
Gambar 5.4. 1. Kurva optimasi waktu tunda ignisi pada suhu 1340 K, tekanan 25 atm, rasio ekivalensi stoikiometri dengan komposisi MTBE 2,54%



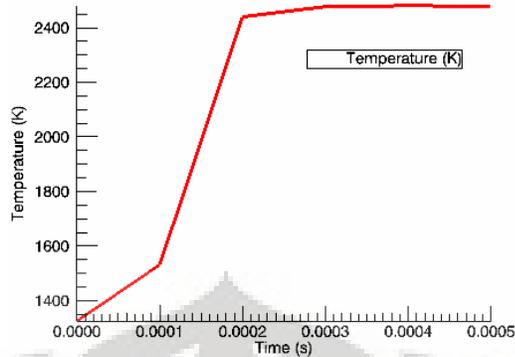
Gambar 5.4. 2. Kurva optimasi waktu tunda ignisi pada suhu 1340 K, tekanan 25 atm, rasio ekivalensi stoikiometri dengan komposisi MTBE 3,81%



Gambar 5.4. 3. Kurva optimasi waktu tunda ignisi pada suhu 1340 K, tekanan 25 atm, rasio ekivalensi stoikiometri dengan komposisi MTBE 1,27%



Gambar 5.4. 4. Kurva optimasi waktu tunda ignisi pada suhu 1325 K, tekanan 25 atm, rasio ekivalensi lean fuel dengan komposisi MTBE 1,287%

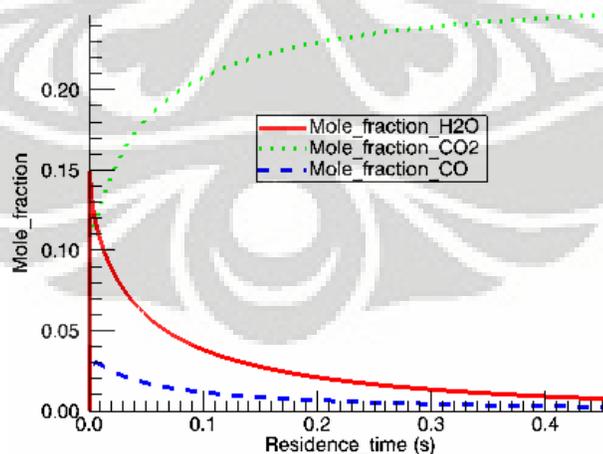


Gambar 5.4. 5. Kurva optimasi waktu tunda ignisi pada suhu 1325 K, tekanan 25 atm, rasio ekivalensi lean fuel dengan komposisi MTBE 1,931%

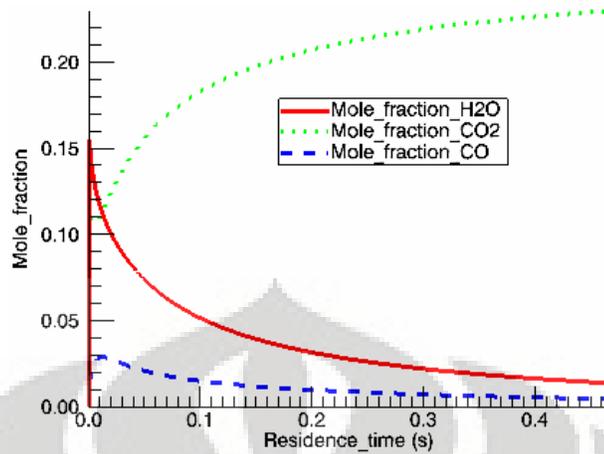
Waktu tunda ignisi yang dicapai pada kondisi suhu 1340 K dan tekanan 25 atm, rasio ekivalensi stoikiometri pada komposisi MTBE 1,27% sebesar 0,261 milidetik ; komposisi MTBE 2,54% sebesar 0,253 milidetik ; komposisi MTBE 3,81% sebesar 0,236 milidetik. Waktu tunda ignisi yang dicapai pada kondisi suhu 1325 K dan tekanan 25 atm, rasio ekivalensi lean fuel pada komposisi MTBE 1,287% sebesar 0,124 milidetik ; komposisi MTBE 1,931% sebesar 0,121 milidetik.

Pada rasio stoikiometri, penurunan suhu terjadi setelah ignisi tercapai berada pada kisaran suhu di atas 1800 K, sedangkan pada rasio lean fuel, belum terjadi penurunan suhu, melainkan kestabilan pada suhu kisaran di atas 2400 K.

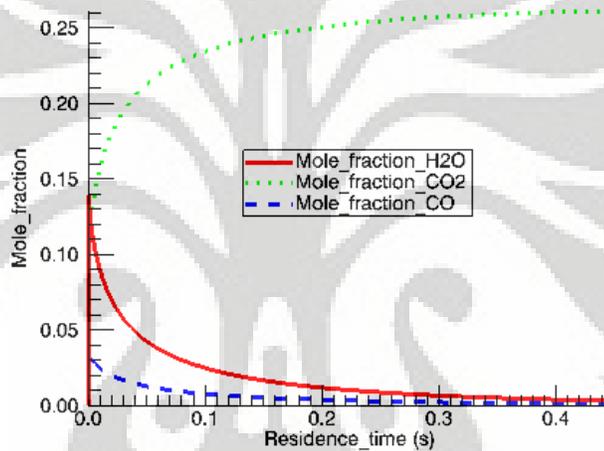
5.4.b. Optimasi menggunakan *PLUG Code*



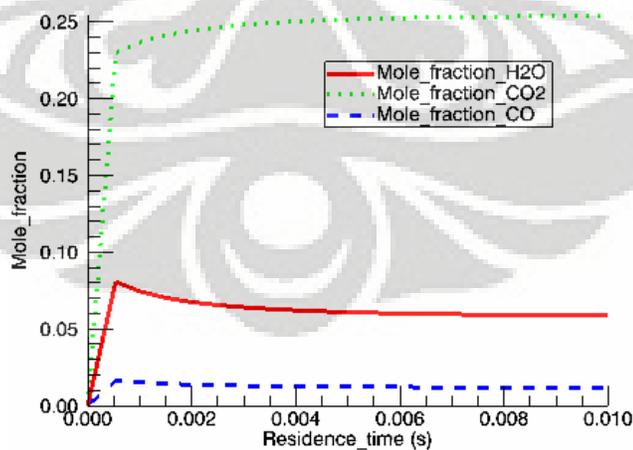
Gambar 5.4. 6. Kurva optimasi CO, CO₂ dan H₂O pada suhu 1340 K ; tekanan 25 atm ; $\Phi=1$ dan komposisi MTBE=2,54%



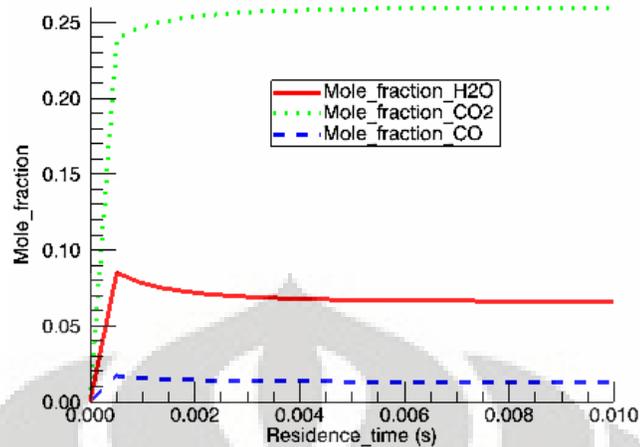
Gambar 5.4. 7. Kurva optimasi CO, CO₂ dan H₂O pada suhu 1340 K ; tekanan 25 atm ; $\Phi=1$ dan komposisi MTBE=3,81%



Gambar 5.4. 8. Kurva optimasi CO, CO₂ dan H₂O pada suhu 1340 K ; tekanan 25 atm ; $\Phi=1$ dan komposisi MTBE=1,27%



Gambar 5.4. 9. Kurva optimasi CO, CO₂ dan H₂O pada suhu 1325 K ; tekanan 25 atm ; $\Phi=0,5$ dan komposisi MTBE=1,287%



Gambar 5.4. 10. Kurva optimasi CO, CO₂ dan H₂O pada suhu 1325 K ; tekanan 25 atm ; $\Phi=0,5$ dan komposisi MTBE=1,931%

Pada simulasi untuk memperoleh kondisi optimum pembakaran, hanya produk yang ditampilkan profilnya. Produk tersebut adalah polutan CO, produk reaksi CO₂ dan H₂O. Hal ini untuk melihat apakah pembakaran tersebut sempurna atau tidak serta jumlah komposisi produk akhir pembakaran. Pada gambar 5.4.6 – 5.4.8, perubahan kurva tidak terlalu signifikan. Hanya pada komposisi MTBE 1,27% (minus 50% dari konsentrasi awal), suhu 1340 K, tekanan 25 atm dan rasio stoikiometri, produk CO₂ paling tinggi serta H₂O dan CO paling rendah walaupun jumlah peningkatannya dan penurunannya kecil. MTBE seharusnya mampu menyuplai oksigen tambahan untuk menyempurnakan pembakaran dan produk CO₂ juga seharusnya meningkat hampir sejajar dengan H₂O. Terjadinya penurunan H₂O disebabkan oleh radikal-radikal aktif yang mampu memproduksi H₂O terkonsumsi sempurna pada akhir reaksi.

Pada rasio stoikiometri, pada waktu tinggal 0,46 detik, bahan bakar B-35 MTBE dengan komposisi 2,54% menghasilkan produk CO 0,25% ; CO₂ 24,69% dan H₂O 0,74%. Pada komposisi MTBE 3,81%, produk CO 0,46% ; CO₂ 22,98% dan H₂O 1,37%. Pada komposisi MTBE 1,27%, produk CO 0,1% ; CO₂ 26,12% dan H₂O 0,3%.

Pada rasio lean fuel, pada waktu tinggal 0,01 detik, bahan bakar B-35 MTBE dengan komposisi 1,287% menghasilkan produk CO 1,69% ; CO₂ 25,39% dan H₂O 5,87%. Pada komposisi MTBE 1,931%, produk CO 1,32% ; CO₂ 25,97% dan H₂O 6,62%.

BAB VI ANALISIS SENSITIVITAS

Studi yang dilakukan oleh para ilmuwan sebelumnya mengenai mekanisme oksidasi dan pembakaran lengkap suatu hidrokarbon melibatkan ribuan reaksi elementer. Masing-masing laju reaksi elementer dalam proses pembakaran mempunyai perbedaan yang besar. Untuk banyak reaksi elementer, perubahan koefisien laju reaksi hampir tidak mempunyai pengaruh yang signifikan pada hasil keluaran sistem. Sebaliknya, sebagian kecil reaksi elementer dapat mempengaruhi hasil keluaran sistem secara signifikan apabila terdapat perubahan koefisien laju reaksi. Hal ini disebut sebagai reaksi laju pembatas.

Dalam bab ini, analisa sensitivitas hanya pada bahan bakar B-35 yang mengandung MTBE. Mekanisme reaksi yang lengkap untuk pembakaran dan oksidasi bahan bakar ini mencapai 1378 reaksi elementer. Sebagian dari reaksi merupakan reaksi yang kurang penting, sehingga dapat diabaikan. Oleh karena itu, metode analisis dilakukan untuk menghilangkan atau menghapus reaksi-reaksi yang tidak penting tersebut. Analisis yang dilakukan adalah analisis sensitivitas. Metode ini mampu menyederhanakan mekanisme reaksi dan mengidentifikasi reaksi-reaksi yang sensitif dalam mekanisme reaksi keseluruhan.

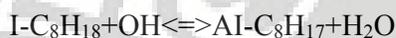
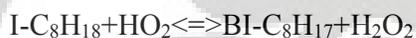
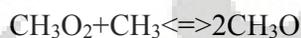
Analisis sensitivitas mengidentifikasi tahapan reaksi laju pembatas (*rate-limiting reaction step*). Pemodelan numerik untuk analisis sensitivitas dapat dilakukan dengan mengubah koefisien laju reaksi khusus yang merupakan koefisien dari tetapan Arrhenius. Perubahan yang sedikit saja dilakukan sangat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

6.1. Analisis Sensitivitas pada suhu intermediet 800 K

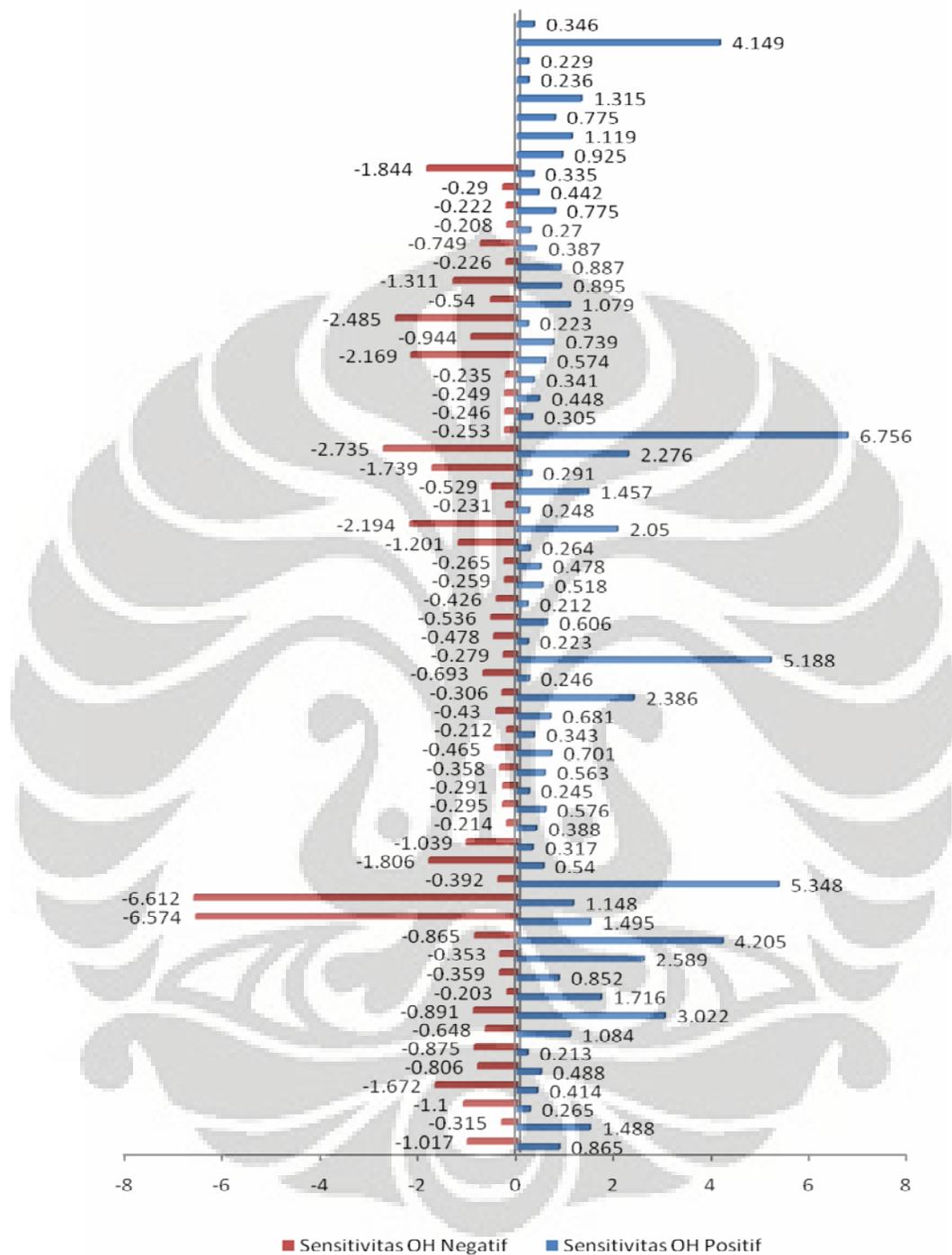
Berdasarkan gambar diagram batang 6.1 untuk nilai sensitivitas OH pada suhu 800 K, tekanan 12,87 atm dan rasio ekivalensi stoikiometri, reaksi-reaksi yang terjadi adalah :

Gas Phase Reaction 175.	$I-C_8H_{18}+OH \rightleftharpoons AI-C_8H_{17}+H_2O$	3.022
Gas Phase Reaction 183.	$I-C_8H_{18}+HO_2 \rightleftharpoons AI-C_8H_{17}+H_2O_2$	2.589
Gas Phase Reaction 184.	$I-C_8H_{18}+HO_2 \rightleftharpoons BI-C_8H_{17}+H_2O_2$	4.205
Gas Phase Reaction 243.	$TOLUENE+HO_2 \rightleftharpoons PHCH_2+H_2O_2$	-6.574
Gas Phase Reaction 244.	$TOLUENE+OH \rightleftharpoons PHCH_2+H_2O$	-6.612
Gas Phase Reaction 235.	$PHCH_2+HO_2 \rightleftharpoons PHCH_2O+OH$	5.348
Gas Phase Reaction 1002.	$CH_3O_2+H_2O_2 \rightleftharpoons CH_3OOH+HO_2$	2.386
Gas Phase Reaction 1073.	$CH_3O_2+CH_3 \rightleftharpoons 2CH_3O$	5.188
Gas Phase Reaction 1097.	$H+O_2(+M) \rightleftharpoons HO_2(+M)$	2.05
Gas Phase Reaction 1103.	$CH_2O+OH \rightleftharpoons HCO+H_2O$	-2.194
Gas Phase Reaction 1121.	$H_2O_2+O_2 \rightleftharpoons 2HO_2$	-2.375
Gas Phase Reaction 1122.	$2OH(+M) \rightleftharpoons H_2O_2(+M)$	2.276
Gas Phase Reaction 1125.	$CH_2O+HO_2 \rightleftharpoons HCO+H_2O_2$	6.756
Gas Phase Reaction 1230.	$C_3H_6+OH \rightleftharpoons A-C_3H_5+H_2O$	-2.169
Gas Phase Reaction 1278.	$I-C_4H_8 \rightleftharpoons I-C_4H_7+H$	-2.485
Gas Phase Reaction 1344.	$I-C_4H_{10}+OH \rightleftharpoons I-C_4H_9+H_2O$	4.149

Pada kondisi ini, yang mengontrol laju reaksi keseluruhan adalah reaksi $CH_2O+HO_2 \rightleftharpoons HCO+H_2O_2$ kemudian diikuti oleh :



Apabila melihat reaksi-reaksi di atas, pada kondisi ini semua reaksi dipengaruhi oleh adanya radikal-radikal aktif HO_2 , CH_3 dan OH . Radikal-radikal tersebut menjadi pemicu terjadinya reaksi konsumsi dan produksi secara berantai dalam proses oksidasi dan pembakaran bahan bakar B-35 MTBE yang mampu menghasilkan pergerakan gradien suhu hingga menghasilkan suatu fenomena otognisi di dalam mesin bakar.



Gambar 6. 1. Diagram Batang Sensitivitas OH pada suhu 800 K, tekanan 12,87 atm dan $\Phi=1$

6.2. Analisis Sensitivitas pada suhu intermediate 904,27 K

Berdasarkan gambar diagram batang 6.2 untuk nilai sensitivitas OH pada suhu 904,27 K, tekanan 12,87 atm dan rasio ekivalensi stoikiometri, reaksi-reaksi yang sensitif positif adalah :

114.	AI-C8H17 \rightleftharpoons CI-C8H17	0.973
131.	DI-C8H17 \rightleftharpoons C3H6+NEOC5H11	1.588
151.	I-C8H18+H \rightleftharpoons CI-C8H17+H2	3.824
152.	CI-C8H17 \rightleftharpoons I-C4H8+T-C4H9	0.813
177.	I-C8H18+OH \rightleftharpoons CI-C8H17+H2O	0.849
179.	I-C8H18+CH3 \rightleftharpoons AI-C8H17+CH4	1.467
181.	I-C8H18+CH3 \rightleftharpoons CI-C8H17+CH4	1.532
242.	TOLUENE+O2 \rightleftharpoons PHCH2+HO2	0.82
244.	TOLUENE+OH \rightleftharpoons PHCH2+H2O	8.264
245.	TOLUENE+H \rightleftharpoons PHCH2+H2	0.818
266.	TOLUENE+C6H5 \rightleftharpoons PHCH2+C6H6	1.711
317.	PHHCO+CH3 \rightleftharpoons PHCO+CH4	0.54
811.	.2-C5H11+O2 \Rightarrow .4-C5O2	1.38
918.	.23DM1BE+CH3 \Rightarrow Z19+CH4	0.656
940.	.4-C5O2 \Rightarrow .2C5OOH4	0.71
1067.	CH4+H \rightleftharpoons CH3+H2	0.952
1083.	HCO+M \rightleftharpoons H+CO+M	1.122
1095.	2CH3(+M) \rightleftharpoons C2H6(+M)	4.15
1103.	CH2O+OH \rightleftharpoons HCO+H2O	2.848
1104.	CH2O+H \rightleftharpoons HCO+H2	0.985
1109.	CH2O+CH3 \rightleftharpoons HCO+CH4	1.306
1116.	CH3+HO2 \rightleftharpoons CH4+O2	4.353
1121.	H2O2+O2 \rightleftharpoons 2HO2	3.596
1230.	C3H6+OH \rightleftharpoons A-C3H5+H2O	2.572
1248.	C3H6+H \rightleftharpoons A-C3H5+H2	1.828
1278.	I-C4H8 \rightleftharpoons I-C4H7+H	4.376
1287.	I-C4H8+CH3 \rightleftharpoons I-C4H7+CH4	2.747
1339.	I-C4H10+H \rightleftharpoons T-C4H9+H2	1.524
1348.	I-C4H10+HO2 \rightleftharpoons T-C4H9+H2O2	1.645
1354.	I-C4H10+O2 \rightleftharpoons T-C4H9+HO2	2.63

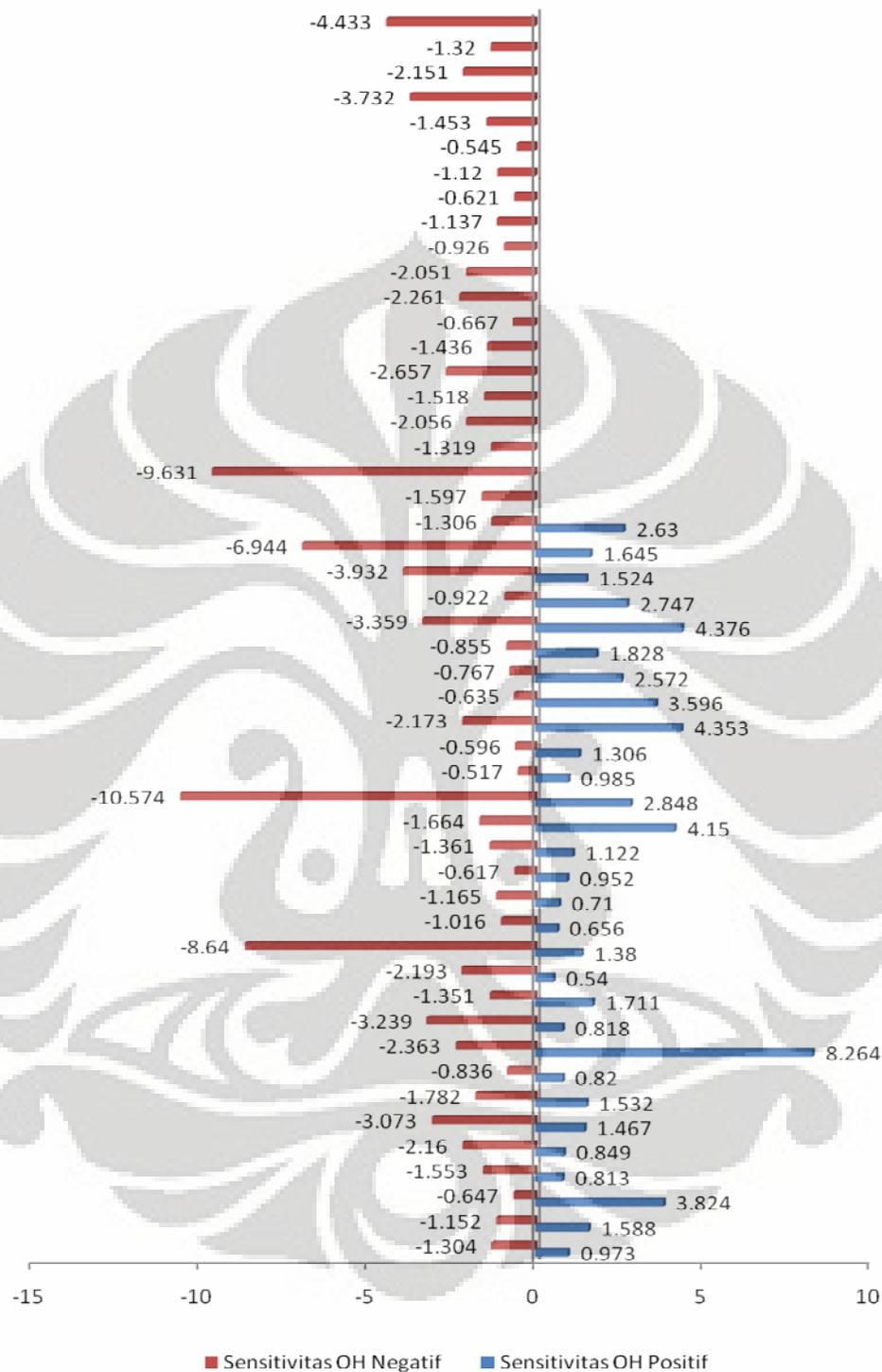
Pada kondisi intermediet ini, yang paling mengontrol laju reaksi oksidasi keseluruhan adalah toluena. Berdasarkan aturan reaksi abstraksi atom H dari alkana, toluena diabstraksi oleh radikal aktif hidroksil (OH) menghasilkan radikal lainnya, PHCH₂ dan H₂O. Radikal PHCH₂ merupakan radikal alkil mula-mula yang nantinya diikuti oleh pembentukan radikal-radikal alkil lainnya pada suhu

tinggi dan rendah. Koefisien laju reaksi bergantung pada pelepasan radikal, tipe dari atom H yang dilepaskan (primer, sekunder, tersier) dan nomor ekivalen atom H dalam bahan bakar. Laju reaksi pembakaran B-35-MTBE ini sangat dipengaruhi oleh reaksi toluena. Pada reaksi sensitif lainnya, reaksi isomerisasi terjadi pada reaksi I-C₄H₈ menjadi radikal I-C₄H₇ dan radikal H, radikal H kemudian mengabstraksi I-C₈H₁₈ menghasilkan radikal CI-C₈H₁₇ dan H₂. Radikal H tidak berbahaya bagi lingkungan, karena akan segera bereaksi secara oksidasi dengan udara bebas menjadi uap air. Reaksi lainnya, dua metana bergabung menjadi senyawa parafin etana yang melibatkan reaksi *third body* (+M) sebagai penyedia energi. Radikal metil oleh HO₂ bereaksi membentuk senyawa metana CH₄ dan oksigen. Pada reaksi ini, mulai terjadi peningkatan reaksi secara keseluruhan. Oksigen yang berasal dari oksigen *excess* hasil pembentukan senyawa metana, mengoksidasi senyawa peroksida membentuk radikal HO₂. Reaksi ini saling terkait. Sedangkan untuk reaksi-reaksi dengan tingkat sensitifitas negatif adalah sebagai berikut :

107.	AI-C ₈ H ₁₇ ⇌.24DM1TE+CH ₃	-1.304
108.	AI-C ₈ H ₁₇ ⇌I-C ₄ H ₈ +I-C ₄ H ₉	-1.152
130.	DI-C ₈ H ₁₇ ⇌.44DM1TE+CH ₃	-0.647
144.	I-C ₈ H ₁₈ ⇌T-C ₄ H ₉ +I-C ₄ H ₉	-1.553
150.	I-C ₈ H ₁₈ +H⇌BI-C ₈ H ₁₇ +H ₂	-2.16
175.	I-C ₈ H ₁₈ +OH⇌AI-C ₈ H ₁₇ +H ₂ O	-3.073
176.	I-C ₈ H ₁₈ +OH⇌BI-C ₈ H ₁₇ +H ₂ O	-1.782
178.	I-C ₈ H ₁₈ +OH⇌DI-C ₈ H ₁₇ +H ₂ O	-0.836
183.	I-C ₈ H ₁₈ +HO ₂ ⇌AI-C ₈ H ₁₇ +H ₂ O ₂	-2.363
184.	I-C ₈ H ₁₈ +HO ₂ ⇌BI-C ₈ H ₁₇ +H ₂ O ₂	-3.239
186.	I-C ₈ H ₁₈ +HO ₂ ⇌DI-C ₈ H ₁₇ +H ₂ O ₂	-1.351
205.	C ₆ H ₅ +O ₂ ⇌C ₆ H ₅ O+O	-2.193
235.	PHCH ₂ +HO ₂ ⇌PHCH ₂ O+OH	-8.64
323.	PHHCO+PHCH ₂ ⇌PHCO+TOLUENE	-1.016
812.	.2-C ₅ H ₁₁ ⇒C ₂ H ₅ +C ₃ H ₆	-1.165
817.	.1-C ₅ H ₁₁ ⇒N-C ₃ H ₇ +C ₂ H ₄	-0.617
951.	.4-C ₅ O ₂ ⇒.2-C ₅ H ₁₁ +O ₂	-1.361
1002.	CH ₃ O ₂ +H ₂ O ₂ ⇌CH ₃ OOH+HO ₂	-1.664
1073.	CH ₃ O ₂ +CH ₃ ⇌2CH ₃ O	-10.574
1074.	CH ₃ O ₂ +HO ₂ ⇌CH ₃ OOH+O ₂	-0.517
1078.	CO+OH⇌CO ₂ +H	-0.596
1079.	H+O ₂ ⇌O+OH	-2.173
1082.	OH+H ₂ ⇌H+H ₂ O	-0.635

1086.	$H+C_2H_4(+M)\rightleftharpoons C_2H_5(+M)$	-0.767
1090.	$C_2H_5+O_2\rightleftharpoons C_2H_4+HO_2$	-0.855
1093.	$CH_3+HO_2\rightleftharpoons CH_3O+OH$	-3.359
1094.	$CO+HO_2\rightleftharpoons CO_2+OH$	-0.922
1097.	$H+O_2(+M)\rightleftharpoons HO_2(+M)$	-3.932
1115.	$CH_3O+O_2\rightleftharpoons CH_2O+HO_2$	-6.944
1117.	$HCO+O_2\rightleftharpoons CO+HO_2$	-1.306
1122.	$2OH(+M)\rightleftharpoons H_2O_2(+M)$	-1.597
1125.	$CH_2O+HO_2\rightleftharpoons HCO+H_2O_2$	-9.631
1133.	$C_2H_4+OH\rightleftharpoons C_2H_3+H_2O$	-1.319
1136.	$C_2H_2+O_2\rightleftharpoons HCCO+OH$	-2.056
1183.	$C_2H_3+O_2\rightleftharpoons CH_2O+HCO$	-1.518
1206.	$C_2H_4+CH_3\rightleftharpoons C_2H_3+CH_4$	-2.657
1231.	$C_3H_6+OH\rightleftharpoons S-C_3H_5+H_2O$	-1.436
1240.	$N-C_3H_7\rightleftharpoons CH_3+C_2H_4$	-0.667
1241.	$N-C_3H_7\rightleftharpoons H+C_3H_6$	-2.261
1250.	$C_3H_6+H\rightleftharpoons C_2H_4+CH_3$	-2.051
1251.	$I-C_3H_7\rightleftharpoons H+C_3H_6$	-0.926
1253.	$I-C_3H_7+O_2\rightleftharpoons C_3H_6+HO_2$	-1.137
1282.	$I-C_4H_8+H\rightleftharpoons I-C_4H_7+H_2$	-0.621
1288.	$I-C_4H_8+HO_2\rightleftharpoons I-C_4H_7+H_2O_2$	-1.12
1292.	$C_4H_7\rightleftharpoons C_2H_4+C_2H_3$	-0.545
1321.	$.1-C_4H_8+O_2\rightleftharpoons C_4H_7+HO_2$	-1.453
1330.	$T-C_4H_9\rightleftharpoons H+I-C_4H_8$	-3.732
1331.	$I-C_4H_8+H\rightleftharpoons C_3H_6+CH_3$	-2.151
1333.	$I-C_4H_9\rightleftharpoons C_3H_6+CH_3$	-1.32
1344.	$I-C_4H_{10}+OH\rightleftharpoons I-C_4H_9+H_2O$	-4.433

Semakin positif atau negatif koefisien sensitivitasnya maka semakin besar pengaruhnya terhadap kinetika reaksi khususnya untuk kasus waktu tunda ignisi. Modifikasi dilakukan dengan mengubah nilai tetapan Arrhenius sebesar $\pm 10\%$, untuk reaksi-reaksi yang nilai sensitivitas OH-nya negatif, maka tetapan Arrheniusnya ditambah 10% , demikian sebaliknya untuk reaksi-reaksi yang sensitivitas OH-nya positif. Nilai 10% diperoleh dari nilai awal tetapan Arrhenius masing-masing reaksi. Nilai ini sudah mampu memberikan hasil perubahan yang cukup sensitif dalam tercapainya peningkatan laju reaksi yang terkait dengan percepatan waktu tunda ignisi yang lebih cepat.



Gambar 6. 2. Diagram Batang Sensitivitas OH pada suhu 904,27 K, tekanan 12,87 atm dan $\Phi=1$

6.3. Analisis Sensitivitas pada suhu tinggi 1000 K

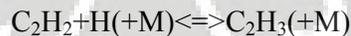
Berdasarkan gambar diagram batang 6.3 untuk nilai sensitivitas OH pada suhu 1000 K, tekanan 12,87 atm dan rasio ekivalensi stoikiometri, tingkat sensitivitas pada suhu ini menunjukkan nilai sensitivitas OH positif dan negatif yang sangat kecil bila dibandingkan pada suhu intermediet 800 dan 904,27 K yang telah dibahas sebelumnya. Akan tetapi, tetap terdapat reaksi yang dianggap paling sensitif pada suhu ini. Reaksi-reaksi tersebut meliputi :

Gas Phase Reaction 108.	$\text{AI-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons \text{I-C}_4\text{H}_8 + \text{I-C}_4\text{H}_9$	-0.059
Gas Phase Reaction 150.	$\text{I-C}_8\text{H}_{18} + \text{H} \rightleftharpoons \text{BI-C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2$	0.105
Gas Phase Reaction 204.	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6$	-0.08
Gas Phase Reaction 284.	$\text{C}_5\text{H}_5 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{CO}$	-0.123
Gas Phase Reaction 288.	$2\text{C}_5\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{NAPHT} + \text{H}_2$	0.127
Gas Phase Reaction 1091.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	0.061
Gas Phase Reaction 1131.	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 (+\text{M})$	0.06
Gas Phase Reaction 1159.	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	-0.074

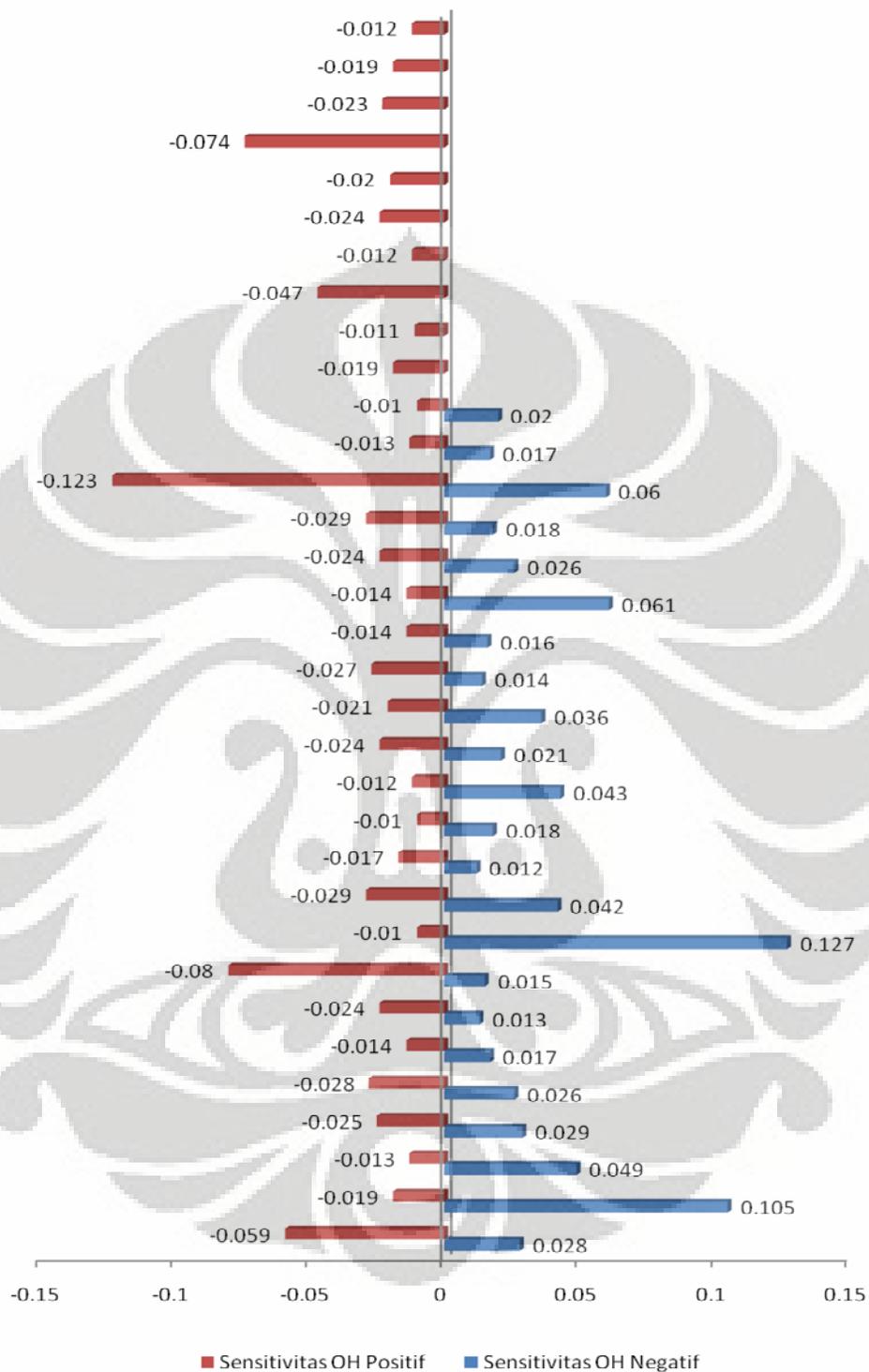
Reaksi yang mengontrol dan meningkatkan laju reaksi oksidasi bahan bakar secara keseluruhan adalah reaksi :



dan proses ignisi dimulai pada tahap reaksi isomerisasi. Pada reaksi ini C_5H_5 terdekomposisi menjadi NAPHT dan radikal H_2 . Reaksi ini memiliki kecenderungan untuk membentuk radikal aktif H_2 karena memiliki energi aktivasi yang kecil. Reaksi yang paling sensitif berikutnya adalah :



Pada reaksi ini, radikal H mengabstraksi isooktana dan C_2H_2 dengan keterlibatan *third body*. Third body ini menyediakan energi untuk proses oksidasi secara keseluruhan. Reaksi pada suhu tinggi cukup sulit menghitung waktu tunda ignisinya, biasanya pada kondisi ini terjadi *knocking* dan nilai waktu tunda ignisi dihitung berdasarkan tekanan-tekanan awal yang disimulasikan sebelumnya, mulai dari tekanan rendah hingga tinggi, sehingga mampu menghitung suhu yang saat terjadi ignisi.



Gambar 6. 3. Diagram Batang Sensitivitas OH pada suhu 1000 K, tekanan 12,87 atm dan $\Phi=1$

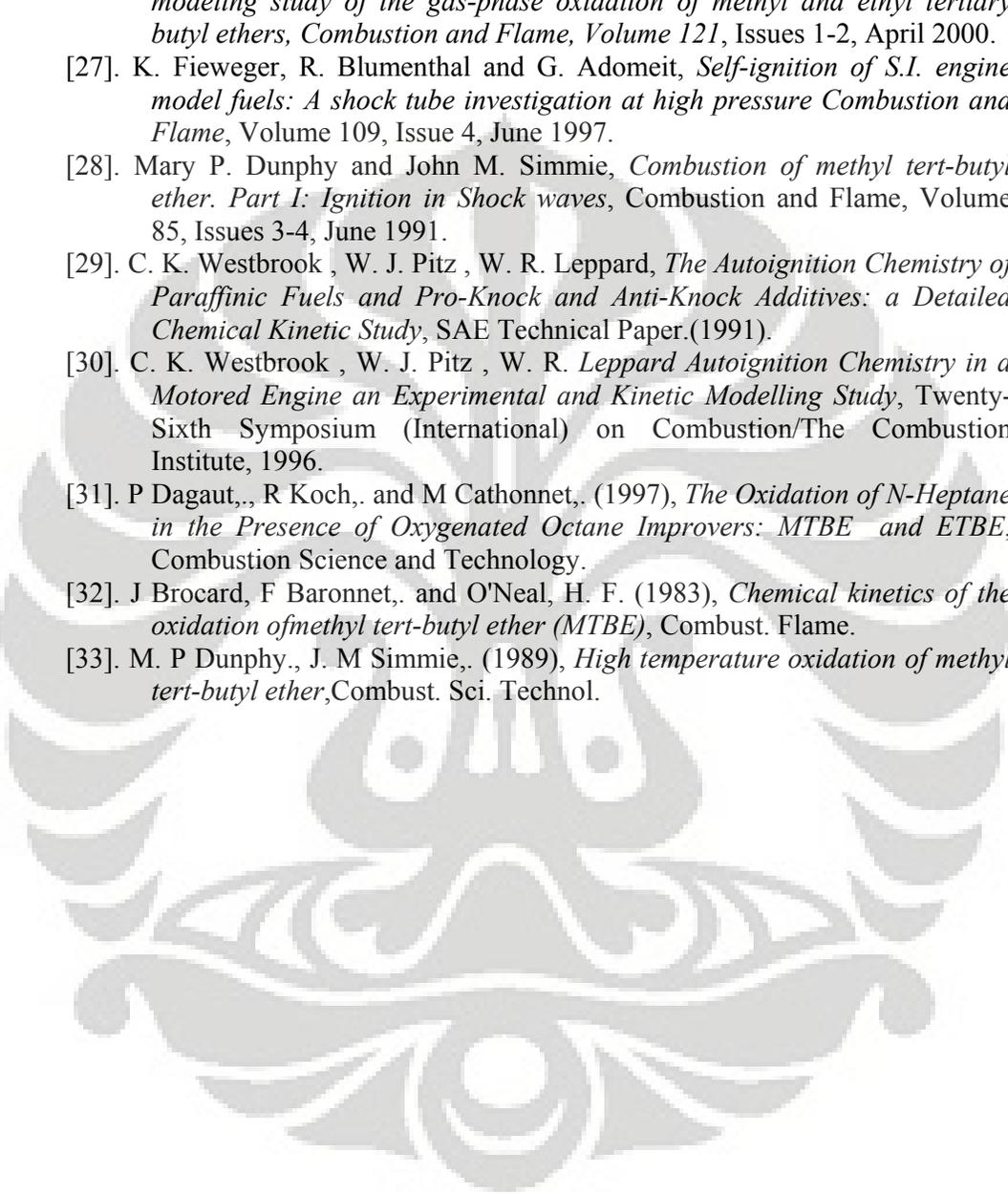
BAB VII KESIMPULAN

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

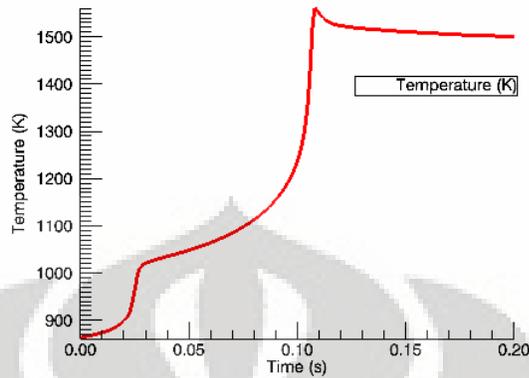
1. Hasil validasi *ignition delay times* pada *shock tubes* menunjukkan kecenderungan kesesuaian yang cukup baik antara hasil perhitungan melalui pemodelan dengan data percobaan dan tingkat persentase error sangat kecil (minus). Validasi dilaksanakan pada tekanan 12,87 atm, suhu 860,8 – 932,6 K dan rasio ekivalensi stoikiometri.
2. Hasil analisa sensitivitas OH pada suhu intermediet 800 – 904,27 K, laju reaksi keseluruhan dikontrol oleh radikal-radikal aktif HO₂, CH₃ dan OH yang mengabstraksi TOLUENA, tingkat sensitivitas paling tinggi.
3. Hasil analisa sensitivitas OH pada suhu tinggi 1000 K, laju reaksi keseluruhan dikontrol oleh reaksi $2C_5H_5 \rightleftharpoons NAPHT + H_2$, yakni reaksi isomerisasi. Pada kondisi ini terdapat keterlibatan *third body* sebagai penyedia energi untuk proses oksidasi keseluruhan.
4. Kondisi optimum pertama berdasarkan simulasi tercapai pada tekanan 25 atm, suhu 1340 K untuk campuran stoikiometri dengan fraksi mol awal MTBE 1,27%. Diameter reaktor Plug Flow 2 cm dan panjang 8 cm dengan waktu tinggal akhir fraksi-fraksi dalam reaktor Plug Flow adalah 0,45 detik dan dihasilkan fraksi mol produk akhir CO sebesar 0,096% ; CO₂ sebesar 26,12% ; H₂O sebesar 0,30%. Pada kondisi ini, diperoleh waktu tunda ignisi 0,261 milidetik.
5. Kondisi optimum kedua berdasarkan simulasi tercapai pada tekanan 25 atm, suhu 1325 K untuk campuran lean fuel dengan fraksi mol awal MTBE 1,931%. Diameter reaktor Plug Flow 2 cm dan panjang 8 cm dengan waktu tinggal akhir fraksi-fraksi dalam reaktor Plug Flow adalah 0,34 detik dan dihasilkan fraksi mol produk akhir CO sebesar 1,31% ; CO₂ sebesar 25,99% ; H₂O sebesar 6,60%. Pada kondisi ini, diperoleh waktu tunda ignisi 0,121 milidetik.

DAFTAR PUSTAKA

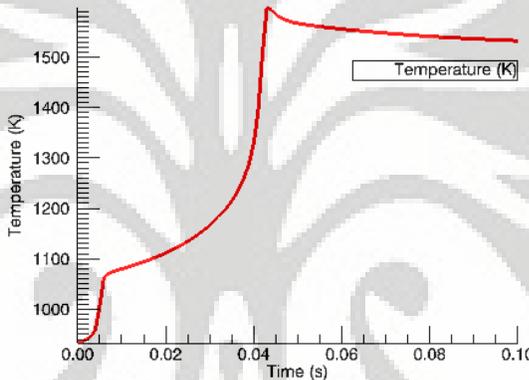
- [1]. Anonim. *Detailed of Mechanism Reactions of MTBE*. <http://www.ensic.u-nancy.fr>
- [2]. Anonim. *Rapid Compression Machine*. <http://cerc.kaist.ac.kr>
- [3]. Anonim. *Bensin*. <http://en.wikipedia.org/wiki/Bensin.htm>
- [4]. Anonim. *Oxygenate*. <http://en.wikipedia.org/wiki/Oxygenate.htm>
- [5]. Soraya, Nonni. *Model Oksidasi dan Pembakaran Etanol pada Rentang Tekanan, Rasio Ekuivalens, dan Suhu Lebar*. (Universitas Indonesia, 2007)
- [6]. Muharam, Yuswan. *Detailed Kinetic Modelling of the Oxidation and Combustion of Large Hydrocarbons Using an Automatic Generation of Mechanisms*. (Heidelberg:University of Heidelberg, 2005)
- [7]. 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)
- [8]. H. J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz dan C.K. Westbrook. *A Comprehensive Modelling Study of Iso-Octane Oxidation*. (Livermore:Lawrence Livermore National Laboratory, 1997)
- [9]. 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)
- [10]. X. He, M. T. Donovan, B. T. Zigler, T. R. Palmer, S. M. Walton, M. S. Wooldridge, A. Atreya, *Combustion and Flame*, 2005
- [11]. N. Semenov. *Chemical Kinetics and Chain Reactions*. Oxford University Press, London (1935).
- [12]. W. Jost. *Explosions- und Verbrennungsvorgnge in Gasen*, Springer, Berlin (1939).
- [13]. G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W.Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T.Bowman, R. Hanson, S. Song, W.C.Gardiner, Jr., V. Lissianski, Z. Qin. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [14]. L.R. Lynd *Ann. Rev. Energy Environ.*, 21, 403 (1996).
- [15]. W. Tsang. *Int. J. Chem. Kinet.*, 8, 173 (1976).
- [16]. K.A. Bhaskaran, R. Ravikumar, K.M. Karuppanan, K. Natajaran, *1st Specialists Meeting (International) of the Combustion Institute*, France, 278 (1981).
- [17]. P. Dagaut, M. Cathonnet, J.-C. Boettner, *Int. J. Chem. Kinet.*, 24, 813 (1992).
- [18]. M. Ribaccour, R. Minetti, L. R. Sochet, H. J. Curran, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, *Proc. Comb. Inst.* 28, 1671-1678 (2000).
- [19]. E. Silke, H. Curran, J. Simmie, *Proc. Comb. Inst.*, 30 (2004).
- [20]. P. Park, J. C. Keck, *SAE Technical Paper* No. 900027 (1990).
- [21]. D. Lee, S. Hochgreb, *Comb. and Flame* 114 (1998).
- [22]. J. F. Griffiths, B. J. Whittaker, *Comb. and Flame* 131 (2002).
- [23]. R. J. Kee, F. M., Rupley, J. A. Miller, Sandia Report SAND87-8215 (1987).
- [24]. B.J. McBride, S. Gordon, M.A. Reno, NASA Technical Memorandum 4513 (1993).

- 
- [25]. F. N. Egolfopoulos, D. X. Du, C. K. Law, *Proc. Comb. Inst.* 24, 833-841 (1992).
- [26]. P. A. Glaude, F. Battin-Leclerc, B. Judenherc, V. Warth, R. Fournet, G. M. Côme, G. Scacchi, P. Dagaut and M. Cathonnet, *Experimental and modeling study of the gas-phase oxidation of methyl and ethyl tertiary butyl ethers*, *Combustion and Flame*, Volume 121, Issues 1-2, April 2000.
- [27]. K. Fieweger, R. Blumenthal and G. Adomeit, *Self-ignition of S.I. engine model fuels: A shock tube investigation at high pressure* *Combustion and Flame*, Volume 109, Issue 4, June 1997.
- [28]. Mary P. Dunphy and John M. Simmie, *Combustion of methyl tert-butyl ether. Part I: Ignition in Shock waves*, *Combustion and Flame*, Volume 85, Issues 3-4, June 1991.
- [29]. C. K. Westbrook, W. J. Pitz, W. R. Leppard, *The Autoignition Chemistry of Paraffinic Fuels and Pro-Knock and Anti-Knock Additives: a Detailed Chemical Kinetic Study*, SAE Technical Paper.(1991).
- [30]. C. K. Westbrook, W. J. Pitz, W. R. Leppard *Autoignition Chemistry in a Motored Engine an Experimental and Kinetic Modelling Study*, Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1996.
- [31]. P. Dagaut, R. Koch, and M. Cathonnet, (1997), *The Oxidation of N-Heptane in the Presence of Oxygenated Octane Improvers: MTBE and ETBE*, *Combustion Science and Technology*.
- [32]. J. Brocard, F. Baronnet, and O'Neal, H. F. (1983), *Chemical kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE)*, *Combust. Flame*.
- [33]. M. P. Dunphy, J. M. Simmie, (1989), *High temperature oxidation of methyl tert-butyl ether*, *Combust. Sci. Technol.*

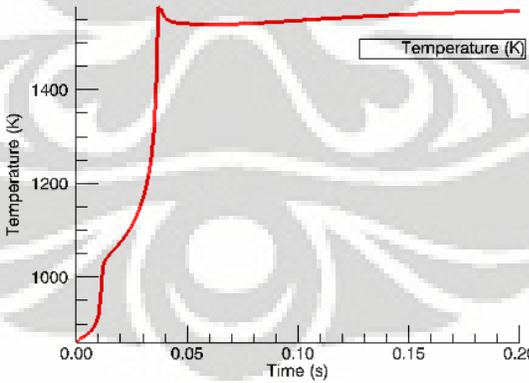
LAMPIRAN



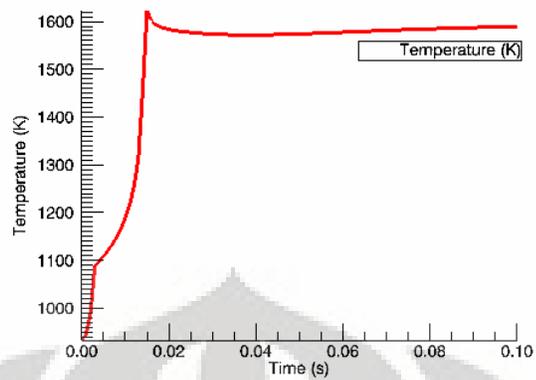
Gambar Lampiran 1. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1$



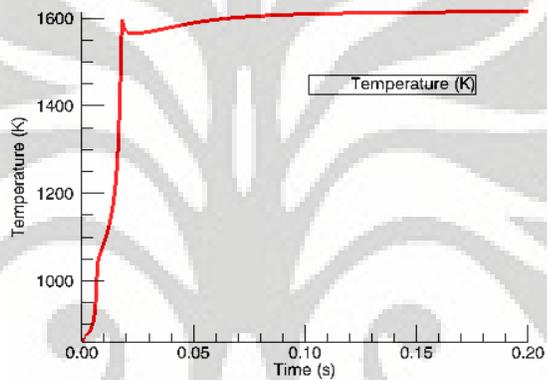
Gambar Lampiran 2. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1$



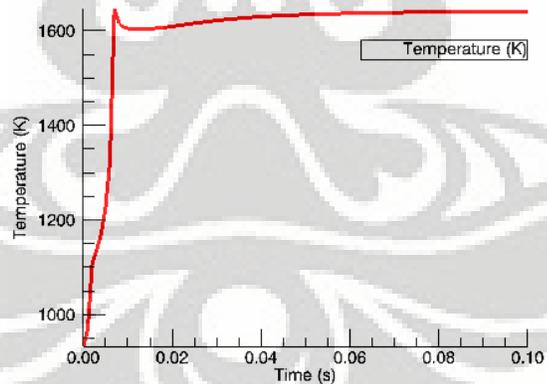
Gambar Lampiran 3. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1$



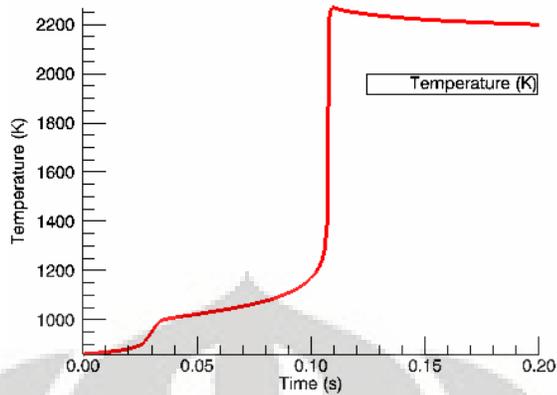
Gambar Lampiran 4. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1$



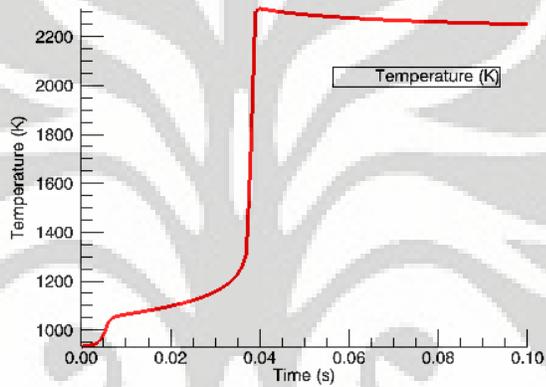
Gambar Lampiran 5. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1$



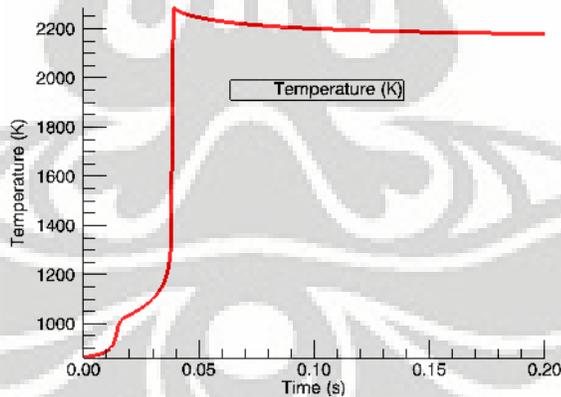
Gambar Lampiran 6. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1$



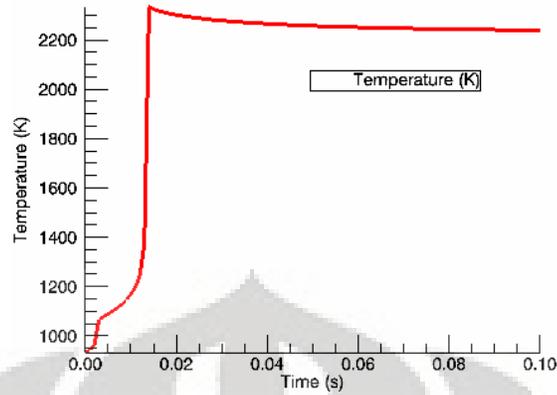
Gambar Lampiran 7. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 860,8 K ; $\Phi=0,5$



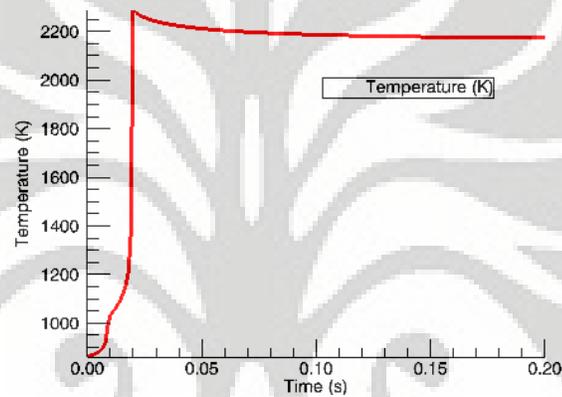
Gambar Lampiran 8. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 932,6 K ; $\Phi=0,5$



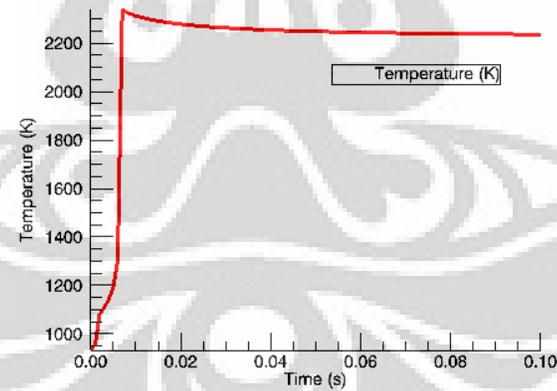
Gambar Lampiran 9. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 860,8 K ; $\Phi=0,5$



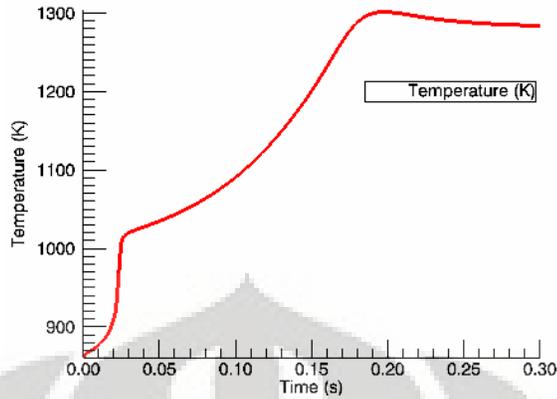
Gambar Lampiran 10. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 932,6 K ; $\Phi=0,5$



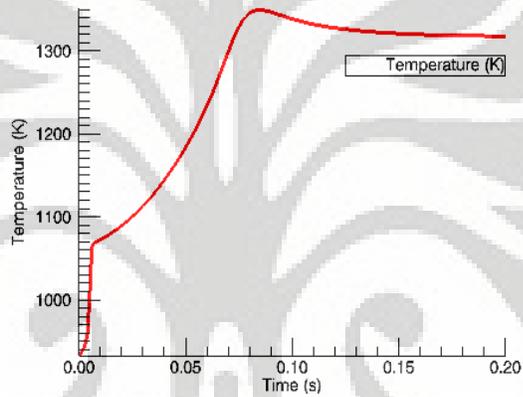
Gambar Lampiran 11. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 860,8 K ; $\Phi=0,5$



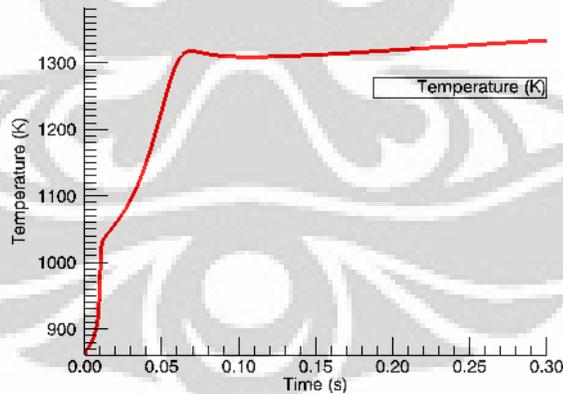
Gambar Lampiran 12. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 932,6 K ; $\Phi=0,5$



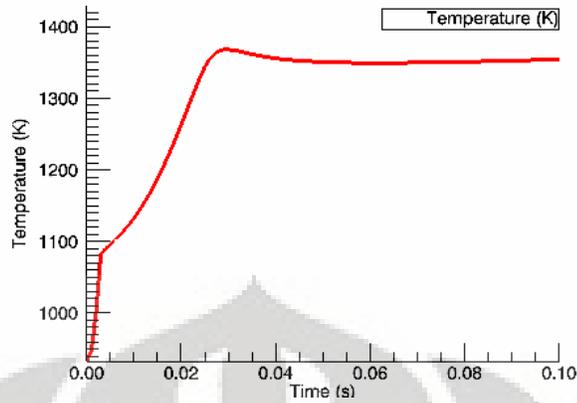
Gambar Lampiran 13. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1,5$



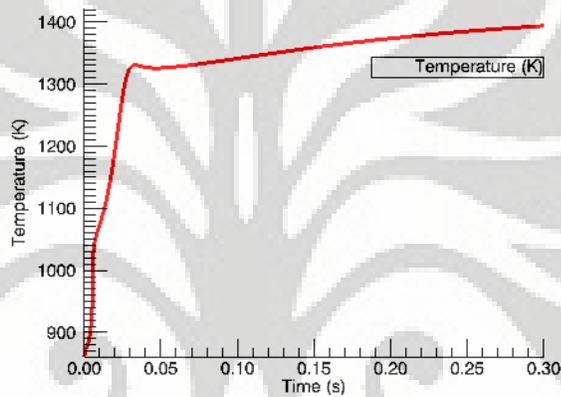
Gambar Lampiran 14. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 5 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1,5$



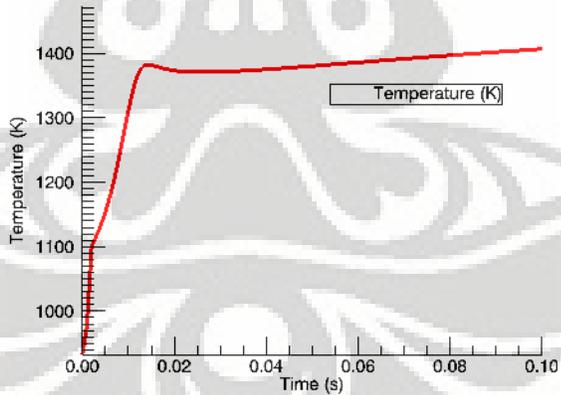
Gambar Lampiran 15. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1,5$



Gambar Lampiran 16. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 12,87 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1,5$



Gambar Lampiran 17. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 860,8 K ; $\Phi=1,5$



Gambar Lampiran 18. Kurva waktu tunda ignisi pada kondisi operasi 25 atm ; 932,6 K ; $\Phi=1,5$

Lampiran Input 1. Aurora input pada rasio ekivalensi *lean fuel*

```
TRAN
ENRG
QLOS 0.0
SEN OH
PRES 12.87
TEMP 800
REAC I-C5H12      0.00359
REAC C5H12        0.00385
REAC .23DM1BE    0.00356
REAC CYC5H8      0.00405
REAC TOLUENE     0.01909
REAC MTBE        0.01287
REAC I-C8H18     0.02651
REAC O2           0.24628
REAC AR          0.6802
TIME 1
DELT 1.E-4
DTSV 1.E-6
END
```

Lampiran Input 2. Aurora input pada rasio ekivalensi *stoikiometri*

```
TRAN
ENRG
QLOS 0.0
SEN OH
PRES 12.87
TEMP 800
REAC I-C5H12      0.0071
REAC C5H12        0.0076
REAC .23DM1BE    0.007
REAC CYC5H8      0.008
REAC TOLUENE     0.0377
REAC MTBE        0.0254
REAC I-C8H18     0.0524
REAC O2           0.2272
REAC AR          0.6276
TIME 1
DELT 1.E-4
DTSV 1.E-6
END
```

Lampiran Input 3. Aurora input pada rasio ekivalensi *rich fuel*

```
TRAN
ENRG
QLOS 0.0
SEN OH
PRES 12.87
TEMP 800
REAC I-C5H12      0.01051
REAC C5H12        0.01126
REAC .23DM1BE     0.01043
REAC CYC5H8       0.01184
REAC TOLUENE      0.05587
REAC MTBE         0.03768
REAC I-C8H18      0.07759
REAC O2           0.20862
REAC AR           0.5762
TIME 1
DELT 1.E-4
DTSV 1.E-6
END
```

Lampiran Input 4. Plug input pada rasio ekivalensi *lean fuel*

```
XEND 40
ADIA
DIAM 2
PRES 12
TEMP 1100
REAC I-C5H12      0.00359
REAC C5H12        0.00385
REAC .23DM1BE     0.00356
REAC CYC5H8       0.00405
REAC TOLUENE      0.01909
REAC MTBE         0.01287
REAC I-C8H18      0.02651
REAC O2           0.24628
REAC AR           0.6802
VEL 8
DX 0.001
NNEG
END
```

Lampiran Input 5. Plug input pada rasio ekivalensi *stoikiometri*

```
XEND 40
ADIA
DIAM 2
PRES 12
TEMP 1100
REAC I-C5H12      0.0071
REAC C5H12        0.0076
REAC .23DM1BE    0.007
REAC CYC5H8       0.008
REAC TOLUENE     0.0377
REAC MTBE        0.0254
REAC I-C8H18     0.0524
REAC O2          0.2272
REAC AR          0.6276
VEL 8
DX 0.001
NNEG
END
```

Lampiran Input 6. Plug input pada rasio ekivalensi *rich fuel*

```
XEND 40
ADIA
DIAM 2
PRES 12
TEMP 1100
REAC I-C5H12      0.01051
REAC C5H12        0.01126
REAC .23DM1BE    0.01043
REAC CYC5H8       0.01184
REAC TOLUENE     0.05587
REAC MTBE        0.03768
REAC I-C8H18     0.07759
REAC O2          0.20862
REAC AR          0.5762
VEL 8
DX 0.001
NNEG
END
```