



UNIVERSITAS INDONESIA

**METODE ALTERNATIF PENENTUAN ANGKA OKTANA
BAHAN BAKAR KOMERSIAL DENGAN MENGGUNAKAN
MODEL KINETIKA PEMBAKARAN HIDROKARBON
MULTIKOMPONEN**

SKRIPSI

**CHANDRA HADIWIJAYA
0806456410**

**FAKULTAS TEKNIK
TEKNIK KIMIA
DEPOK
JUNI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**METODE ALTERNATIF PENENTUAN ANGKA OKTANA
BAHAN BAKAR KOMERSIAL DENGAN MENGGUNAKAN
MODEL KINETIKA PEMBAKARAN HIDROKARBON
MULTIKOMPONEN**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**CHANDRA HADIWIJAYA
0806456410**

**FAKULTAS TEKNIK
TEKNIK KIMIA
DEPOK
JUNI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Chandra Hadiwijaya

NPM : 0806456410

Tanda Tangan :







Tanggal : 27 Juni 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Chandra Hadiwijaya
NPM : 0806456410
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Metode Alternatif Penentuan Angka Oktana Bahan Bakar Komersial Dengan Menggunakan Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr . rer. nat. Ir. Yuswan Muharam, MT ()
Penguji : Dr. Ir. Asep Handaya Saputra, M.Eng ()
Penguji : Ir. Dijan Supramono, M.Sc ()
Penguji : Ir. Abdul Wahid, M.T ()

Ditetapkan di : Departemen Teknik Kimia FTUI, Depok
Tanggal : 27 Juni 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa atas berkat dan rahmat-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan sebaik-baiknya. Skripsi dengan judul “Metode Alternatif Penentuan Angka Oktana Bahan Bakar Komersial Dengan Menggunakan Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen” ini disusun sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

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

1. Dr. rer. nat. Ir. Yuswan Muharam, MT atas bimbingan dan ilmu yang bermanfaat bagi penulis.
2. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
3. Orang tua tercinta atas semua dukungan doa dan kasih sayang serta segala hal yang telah diberikan.
4. Rekan-rekan mahasiswa Teknik Kimia angkatan 2008 atas semua kerjasamanya.
5. Semua staf dan karyawan di Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia atas segala bantuannya.
6. 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, 2012

Penulis

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

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

Nama : Chandra Hadiwijaya
NPM : 0806456410
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Skripsi

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

“Metode Alternatif Penentuan Angka Oktana Bahan Bakar Komersial Dengan Menggunakan Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen”

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 27 Juni 2012

Yang menyatakan



(Chandra Hadiwijaya)

ABSTRAK

Nama : Chandra Hadiwijaya
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Metode Alternatif Penentuan Angka Oktanaa Bahan Bakar Komersial Dengan Menggunakan Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen

Bahan bakar berkualitas memberikan sifat anti ketukan. Salah satu metode pengukuran kualitas bahan bakar adalah dengan angka oktana. Penentuan angka oktana di Indonesia menggunakan mesin CFR. Mesin CFR di Indonesia memiliki kendala jumlah unit terbatas dan usia tua. Penelitian ini menggunakan model kinetika pembakaran untuk mencari data waktu tunda ignisi BBRU (bahan bakar rujukan utama) dan bahan bakar komersial. Angka oktana bahan bakar komersial diketahui apabila waktu tunda ignisi bahan bakar tersebut sama dengan waktu tunda ignisi BBRU yang memiliki persen volume iso-oktana tertentu. Model menghasilkan angka oktana TOTAL 92,5, Shell 94,5, Premium 89, Petronas 90,5, Pertamina 91,5.

Kata kunci : bahan bakar rujukan utama, gasolin, angka oktana, waktu tunda ignisi, kinetika, simulasi, pembakaran dan oksidasi.

ABSTRACT

Name : Chandra Hadiwijaya
Major of Study : Chemical Engineering
Title : Alternative Method To Determine Commercial Fuel Octane Number Use Combustion Kinetic Model of Multycomponent Hydrocarbon.

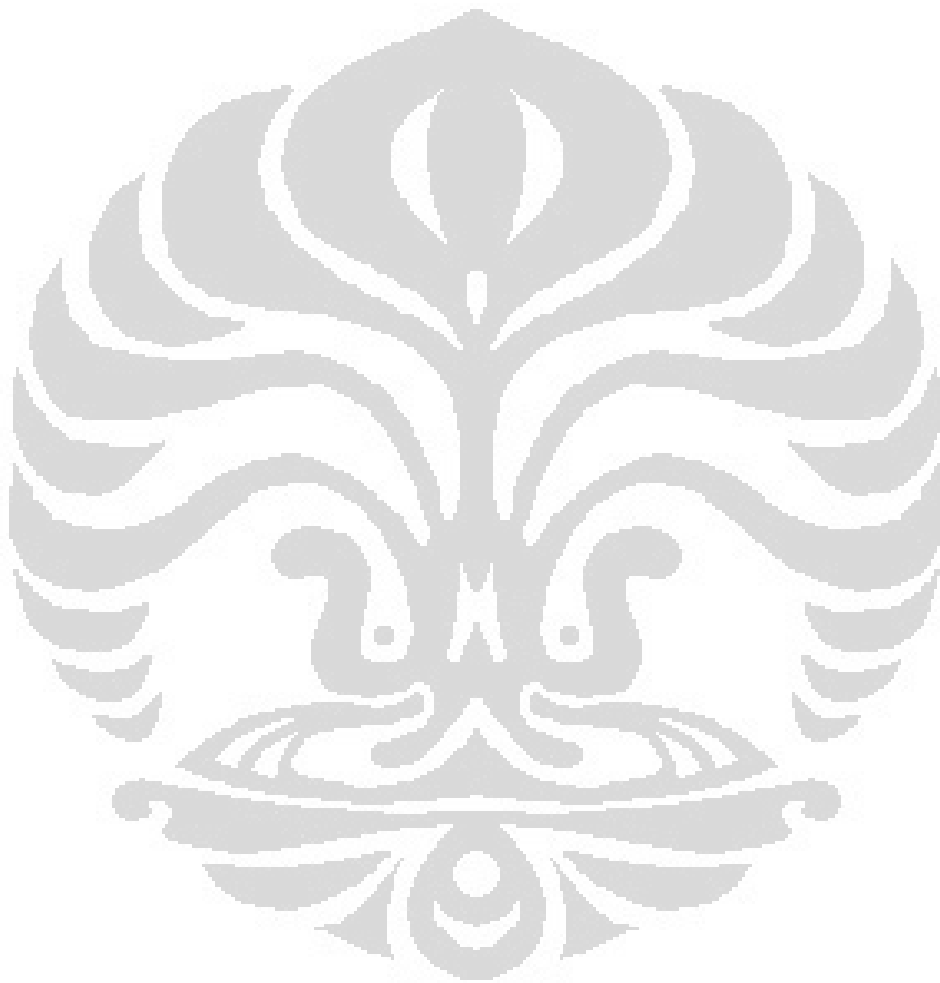
Quality fuel will provided anti-knocking properties. One of fuel quality measuring method is use octane number. Indonesia using CFR machine to determine octane number. CFR machine in Indonesia is limit of unit number and over age. This research use combustion kinetic model to look for PRF (primary reference fuel) and commercial fuel ignition delay time. Octane number is known if ignition delay time of commercial fuel is same as PRF that has certain iso-octane volume percent. Model output is octane number of several fuel merk. TOTAL 92.5, Shell 94.5, Premium 89, Petronas 90.5, Pertamina 91.5.

Keywords : PRF, gasoline, octane number, ignition delay time, kinetic, simulation, combustion and oxidation

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	v
ABSTRAK.....	vi
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR SIMBOL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan Penelitian	2
1.4 Ruang Lingkup Masalah.....	2
2 TINJAUAN PUSTAKA.....	4
2.1 Angka Oktana	4
2.2 Prinsip Kerja Mesin CFR.....	5
2.3 Kinetika Reaksi Kimia Pembakaran	6
2.3.1 Laju Reaksi Global.....	6
2.3.2 Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Temperatur.....	9
2.3.3 Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Tekanan.....	10
2.3.4 Reaksi Rantai	12
2.3.5 Batas Ignisi.....	13
2.3.6 Mekanisme Reaksi Pembakaran	14
2.4 Waktu Tunda Ignisi.....	22
2.5 Chemkin AURORA.....	24
3 METODE PENELITIAN.....	28
3.1 Diagram Alir Penelitian	28
3.2 Rincian Kegiatan Penelitian.....	30
4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	36
4.1 Mekanisme Reaksi	36
4.2 Analisis Sensitivitas.....	36
4.2.1 Analisis Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran BBRU	37
4.2.2 Analisis Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen Setelah Penambahan N-Heptana.....	40
4.3 Penyesuaian Parameter Kinetika.....	43
4.3.1 Penyesuaian Parameter Kinetika Pembakaran BBRU	43

4.3.2 Penyesuaian Parameter Kinetika Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen	47
4.3 Validasi Model Kinetika Pembakaran	47
4.3.1 Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU	47
4.3.2 Validasi Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen	52
4.4 Simulasi Waktu Tunda Ignisi untuk Penentuan Angka Oktana.....	54
5 KESIMPULAN DAN SARAN.....	56
DAFTAR PUSTAKA	57



DAFTAR TABEL

Tabel 4. 1 Reaksi yang Dijadikan Batasan Beserta Derajat Sensitivitas pada Setiap Zona Temperatur untuk Model Kinetika Pembakaran BBRU	40
Tabel 4. 2 Reaksi yang Dijadikan Batasan Beserta Derajat Sensitivitas pada Setiap Zona Temperatur untuk Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen.....	43
Tabel 4. 3 Faktor Tumbukan Sebelum dan Sesudah Modifikasi Model Kinetika Pembakaran BBRU	46
Tabel 4. 4 Fraksi Mol Percobaan Waktu Tunda Ignisi Fiegwer	48
Tabel 4. 5 Temperatur dan Hasil Waktu Tunda Ignisi Percobaan Fiegwer untuk Berbagai Volume Iso-Oktanaa.....	48
Tabel 4. 6 Temperatur dan Hasil Waktu Tunda Ignisi Percobaan Fiegwer untuk Berbagai Volume Iso-Oktanaa.....	49
Tabel 4. 7 Fraksi Mol Percobaan Waktu Tunda Ignisi Gauthier	53
Tabel 4. 8 Temperatur dan Hasil Waktu Tunda Ignisi Percobaan Gauthier	53
Tabel 4. 9 Fraksi Mol Inputan Model untuk Penentuan Angka Oktana Bahan Bakar Komersial.....	54
Tabel 4. 10 Hasil Simulasi Waktu Tunda Ignisi Bahan Bakar Komersial (kiri) dan BBRU (kanan).....	55
Tabel 4. 11 Hasil Penentuan Angka Oktana Bahan Bakar Komersial.....	55

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Perubahan konsentrasi terhadap waktu pada reaksi orde pertama dan kedua.	7
Gambar 2. 2 Batas Ignisi untuk Hidrokarbon	13
Gambar 2. 3 Skema alur reaksi pada temperatur tinggi	18
Gambar 2. 4 Skema alur reaksi pada temperatur rendah	22
Gambar 2. 5 Hubungan Waktu tunda ignisi Time dengan temperatur	23
Gambar 2. 6 Perintah Inputan Untuk Model Kinetika Pembakaran BBRU	24
Gambar 2. 7 Element pada Model Kinetika Pembakaran BBRU	25
Gambar 2. 8 Reaksi Kimia Pembakaran pada Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen.....	26
Gambar 2. 9 Data Termodinamika pada Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen	27
Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian	28
Gambar 3. 2 Struktur Program Mekanisme Reaksi Kimia Chemkin AURORA..	32
Gambar 4. 1 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran BBRU pada Temperatur Tinggi	37
Gambar 4. 2 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran BBRU pada Temperatur Medium.....	38
Gambar 4. 3 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran BBRU pada Temperatur Rendah.....	39
Gambar 4. 4 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen pada Temperatur Tinggi	40
Gambar 4. 5 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen pada Temperatur Medium	41
Gambar 4. 6 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen pada Temperatur Rendah.....	42
Gambar 4. 7 Hasil Model Kinetika Pembakaran BBRU 100 AO Sebelum Penyesuaian Parameter.....	43
Gambar 4. 8 Hasil Model Kinetika Pembakaran BBRU 90 AO Sebelum Penyesuaian Parameter.....	44

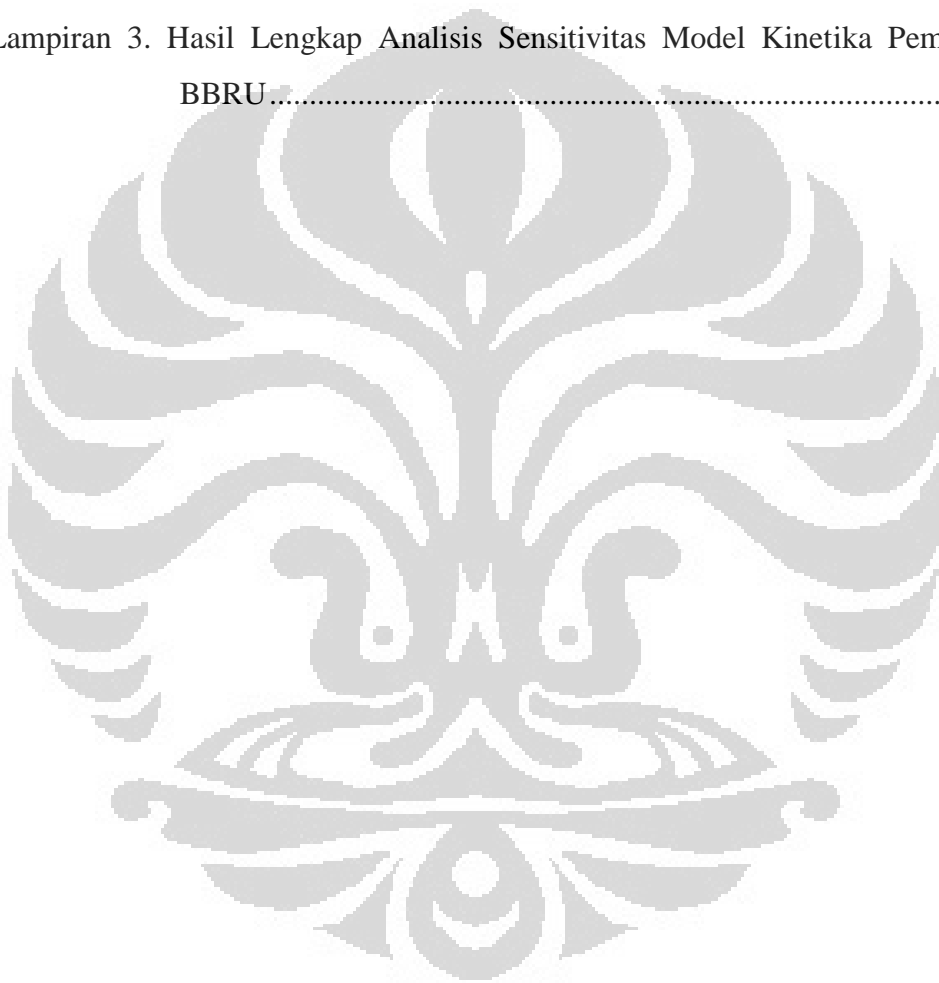
Gambar 4. 9 Hasil Model Kinetika Pembakaran BBRU 80 AO Sebelum Penyesuaian Parameter.....	44
Gambar 4. 10 Hasil Model Kinetika Pembakaran BBRU 60 AO Sebelum Penyesuaian Parameter.....	45
Gambar 4. 11 Hasil Model Kinetika Pembakaran BBRU 0 AO Sebelum Penyesuaian Parameter.....	45
Gambar 4. 12 Hasil Keluaran Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen Setelah Penambahan N-Heptana.	47
Gambar 4. 13 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU 100 AO	50
Gambar 4. 14 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU 90 AO	50
Gambar 4. 15 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU 80 AO	51
Gambar 4. 16 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU 60 AO	51
Gambar 4. 17 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU 0 AO	52
Gambar 4. 18 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen.....	54

DAFTAR SIMBOL

Simbol	Keterangan	Satuan
T	Temperatur	Kelvin
P	Tekanan	Atm
K	koefisien laju reaksi	cm ³ / 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	
K _c	Kesetimbangan konsentrasi	
ΔG°	Energi reaksi standar Gibbs	J/mol
ΔH°	Entalpi standar	J/mol
ΔS°	Entropi reaksi	J/mol K
ΔH_T°	Entalpi standar pada temperatur T	J/mol
ΔS_T°	Entropi reaksi standar pada temperatur T	J/mol K
τ	Waktu tunda ignisi	detik

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Contoh Inputan AURORA untuk Model Kinetika Pembakaran BBRU dan Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen.....	58
Lampiran 2. Hasil Lengkap Analisis Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen.....	59
Lampiran 3. Hasil Lengkap Analisis Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran BBRU.....	62



BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Mesin mobil yang beredar di pasaran Indonesia memiliki rasio kompresi yang tinggi. Rasio kompresi adalah perbandingan tekanan sebelum dan sesudah kompresi pada silinder piston. Mesin mobil jenis ini memerlukan bensin dengan angka oktana di atas 90. Untuk menentukan angka oktana dari bahan bakar komersial digunakan mesin CFR (*cooperative fuel research*). Mesin CFR yang dimiliki oleh BUMN terbatas. Mesin CFR tersedia di Cepu, Tanjung Priok dan Lampung. Mesin CFR yang dapat beroperasi berada di Lampung tetapi telah berusia lanjut. Dari fakta di atas dapat disimpulkan dibutuhkan suatu metode alternatif yang dapat menentukan angka oktana.

Prinsip kerja dari mesin CFR adalah membandingkan waktu tunda ignisi bahan bakar komersial dengan waktu tunda ignisi bahan bakar BBRU (bahan bakar rujukan utama). Bahan bakar BBRU merupakan campuran iso-oktana dan n-heptana. Waktu tunda ignisi adalah waktu yang dibutuhkan bahan bakar untuk meledak secara spontan saat dikompresi. Waktu tunda ignisi kedua bahan bakar di atas dapat ditentukan menggunakan model kinetika pembakaran. Model kinetika pembakaran bahan bakar BBRU (Curran, 1999) dan bahan bakar komersial (Wulandari, 2009) telah berhasil dibuat. Kedua model telah mampu memberikan keluaran waktu tunda ignisi. Dari fakta di atas dapat disimpulkan angka oktana dapat dihitung menggunakan model kinetika pembakaran dengan syarat model kinetika tersebut harus valid.

Model kinetika pembakaran bahan bakar BBRU (Curran, 1999) memiliki simpangan yang besar sehingga diperlukan penyesuaian. Model kinetika pembakaran bahan bakar komersial (Wulandari, 2009) yang ada di grup kami belum mengandung unsur n-heptana sehingga diperlukan penyesuaian. Bahan bakar mengandung senyawa hidrokarbon rantai lurus, bercabang dan aromatis. N-heptana, iso-oktana dan toluena akan digunakan sebagai wakil senyawa hidrokarbon rantai lurus, bercabang dan aromatis. Setelah proses penyesuaian diperlukan validasi model. Perangkat lunak Chemkin memiliki aplikasi AURORA

yang dapat digunakan untuk menyesuaikan parameter kinetika kedua model di atas. Validasi dilakukan menggunakan bantuan *Microsoft Excel*. Kedua model kinetika pembakaran dapat disesuaikan parameter kinetiknya dan divalidasi menggunakan bantuan perangkat lunak Chemkin dan *Microsoft Excel*.

1.2 Rumusan Masalah

- a. Bagaimana cara memvalidasi model kinetika pembakaran BBRU (Curran, 1999) dan hidrokarbon multikomponen (Wulandari, 2009)?
- b. Bagaimana menentukan angka oktana bahan bakar komersial menggunakan model kinetika pembakaran?

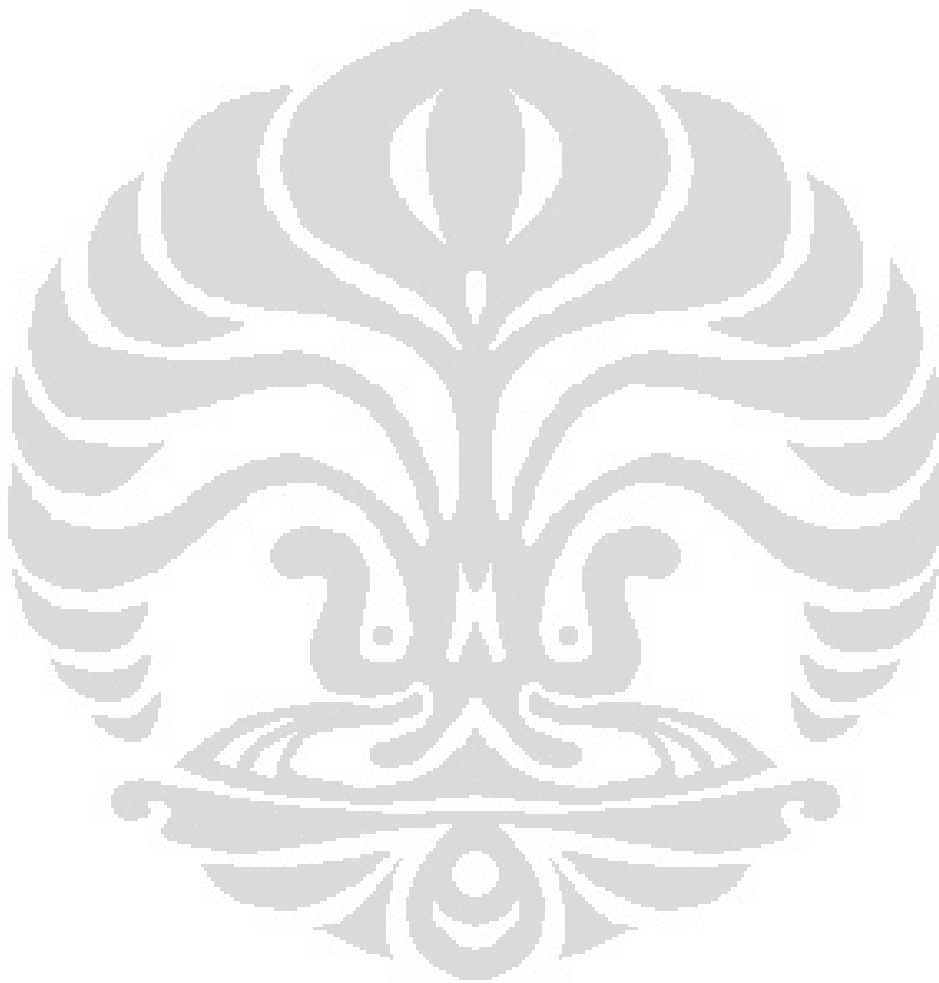
1.3 Tujuan Penelitian

- a. Memvalidasi model kinetika pembakaran BBRU (Curran, 1999) dan hidrokarbon multikomponen (Wulandari, 2009)
- b. Mendapatkan metode alternatif yang mampu menentukan angka oktana bahan bakar komersial.

1.4 Ruang Lingkup Masalah

- a. Menggunakan bahan bakar komersial dari SPBU Jakarta dan Depok.
- b. Model kinetika pembakaran BBRU menggunakan model yang dikembangkan oleh H.J. Curran dengan beberapa penyesuaian parameter kinetika.
- c. Model kinetika oksidasi bahan bakar komersial menggunakan model yang dikembangkan oleh Y.P.Wulandari.
- d. Teknik penentuan angka oktana dengan cara membandingkan hasil perhitungan waktu tunda ignisi gasolin komersial dari SPBU Jakarta dan Depok dengan bahan bakar BBRU.
- e. Simulasi menggunakan Chemkin versi 3.7.
- f. Karakteristik pembakaran yang disimulasikan adalah waktu tunda ignisi.
- g. Hidrokarbon rantai lurus diwakili oleh heptana, rantai bercabang diwakili oleh iso-oktana, dan aromatis diwakili oleh toluena.

- h. Rentang Temperatur uji model adalah 700K sampai dengan 1100K
- i. Model tidak memperhitungkan adanya zat adiktif pada bahan bakar komersial.
- j. Minimal angka penting pada inputan program adalah lima.



BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

Pada bab ini akan dijelaskan mengenai tinjauan pustaka yang menjadi pedoman utama penelitian. Pengertian mengenai angka oktana merupakan hal yang mendasar sehingga akan dijabarkan mengenai pengertian angka oktana dan mengapa angka oktana menjadi penting terkait dengan kinerja mesin. Membuat model yang dapat menggantikan peran mesin CFR dalam menentukan angka oktana adalah tujuan dari penelitian ini, maka dari itu akan dijabarkan dengan jelas dan sederhana mengenai prinsip kerja mesin CFR. Disini akan dijabarkan mengenai teori kinetika reaksi kimia pembakaran yang menjadi pedoman utama penelitian, antara lain laju reaksi global, ketergantungan koefisien laju reaksi kimia terhadap temperatur dan tekanan, dan mekanisme reaksi kimia pembakaran hidrokarbon. Laju reaksi global akan membahas tentang teori kinetika reaksi kimia umum. Perbedaan temperatur dan tekanan akan mempengaruhi karakteristik pembakaran. Pengaruh temperatur dan tekanan akan dijabarkan dengan jelas sehingga mudah dipahami. Waktu tunda ignisi adalah parameter utama dalam penelitian ini sehingga perlu didefinisikan dengan jelas. Model kinetika pembakaran akan dijalankan menggunakan aplikasi Chemkin AURORA. Pengetahuan tentang penggunaan Chemkin AURORA menjadi hal yang penting.

2.1 Angka Oktana

Angka oktana suatu bahan bakar adalah bilangan yang menyatakan persentase volume iso- oktana dalam campuran yang terdiri dari iso-oktana (*2,2,4-trimethylpentane*) dan normal-heptana (*n-heptane*). Contoh sederhana adalah Premium dengan angka oktan 88, yang berarti campuran volume iso-oktana sebanyak 88% dan 12% volume normal-heptana (Sudarmadi & Purwosutrisno, 2001). Angka oktana juga menunjukkan seberapa besar tekanan yang dapat diberikan kepada bahan bakar sebelum bahan bakar tersebut terbakar secara spontan. Dalam mesin mobil, campuran udara dan bahan bakar akan ditekan oleh piston sampai dengan volume yang sangat kecil lalu dibakar dengan menggunakan percikan api yang dihasilkan oleh busi. Bahan bakar sendiri dapat

terbakar secara spontan dengan hanya ditekan saja. Pada mesin mobil pembakaran secara spontan ini sangat tidak diinginkan karena akan menyebabkan ketukan. Ketukan ini dapat merusak mesin. Karena hal tersebut dibutuhkan bahan bakar dengan angka oktana tinggi sehingga bahan bakar tersebut tidak akan terbakar dengan spontan sebelum busi memercikan api.

Nama oktana sendiri berasal dari nama senyawa hidrokarbon penyusun utama bahan bakar yaitu oktana. Nama ini dipakai karena oktana memiliki ketahanan terhadap tekanan tinggi sehingga ia mampu ditekan sampai volume yang sangat kecil tanpa terbakar secara spontan. Sifat ini berkebalikan dengan komponen utama lainnya yaitu heptana.

2.2 Prinsip Kerja Mesin CFR

Cara menentukan angka oktana bahan bakar ialah dengan mengadakan suatu perbandingan bahan bakar tertentu dengan bahan bakar standar. Campuran antara iso-oktana dan n-heptana digunakan sebagai standar atau yang lebih dikenal dengan nama BBRU (bahan bakar rujukan utama).

Untuk melakukan uji angka oktana digunakan mesin CFR (*coordination fuel research*) sebagai alat bantu. Mesin CFR merupakan sebuah mesin silinder tunggal dengan perbandingan kompresi yang dapat diukur dari sekitar 4:1 sampai dengan 14:1. Terdapat dua metode dasar yang umum digunakan yaitu *research method* menggunakan mesin motor CFR F-1, yang hasilnya disebut dengan *Research Octane Number* (RON) dan *motor method* yang menggunakan mesin motor CFR F-2 dimana hasilnya disebut dengan *Motor Octane Number* (MON). RON merupakan angka oktana yang paling banyak digunakan untuk menyebutkan nilai oktana.

Prinsip dari penentuan RON menggunakan mesin CFR adalah dengan membandingkan waktu tunda ignisi dari bahan bakar dengan standar yaitu BBRU. Jika waktu tunda ignisi bahan bakar sama dengan waktu tunda ignisi dari BBRU dengan persen volume iso-oktana tertentu, maka nilai oktana bahan bakar tersebut sama dengan persen volume iso-oktana tersebut. Contoh, premium memiliki waktu tunda ignisi 6 ms. BBRU dengan 88% volume iso-oktana juga memiliki waktu tunda ignisi 6 ms. Jadi angka oktana dari premium tersebut adalah 88.

2.3 Kinetika Reaksi Kimia Pembakaran

2.3.1 Laju Reaksi Global

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.

Semua reaksi kimia terjadi pada laju tertentu yang bergantung pada kondisi sistem. Kondisi sistem ini seperti konsentrasi reaktan, temperatur, dan keberadaan suatu katalis atau inhibitor. Laju reaksi dapat dinyatakan sebagai laju berkurangnya konsentrasi reaktan atau laju bertambahnya produk hasil reaksi. Suatu reaksi global, seperti dibawah ini (Warnatz, Maas, & Dibble, 2006):



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

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

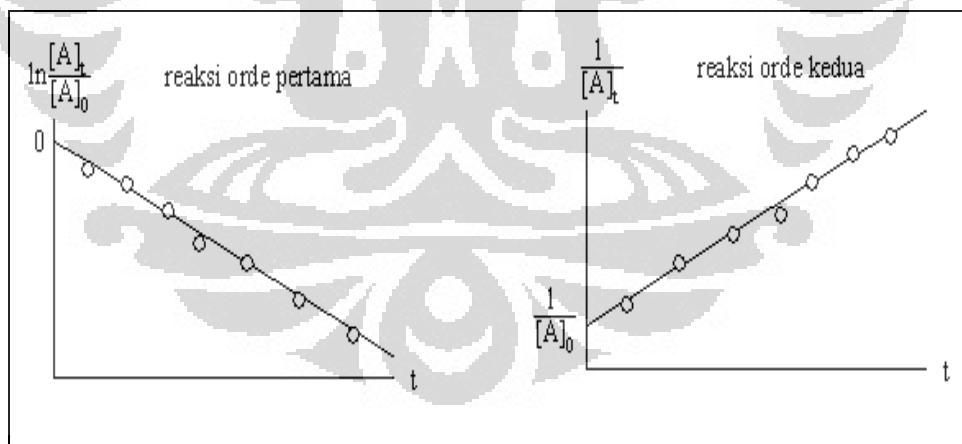
Kemudian, untuk reaksi orde kedua ($a = 2$), hasil integrasinya adalah

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

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

(Warnatz, Maas, & Dibble, 2006)

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 (Muharam, 2005)



hubungan ini muncul pada kesetimbangan

$$\frac{r_f}{r_b} = \frac{k_f [A]_{\text{eq}} [B]_{\text{eq}}}{k_b [C]_{\text{eq}} [D]_{\text{eq}}} = 1 \quad (2.9)$$

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

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]_{\text{eq}} [D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}} [B]_{\text{eq}}} \quad (2.10)$$

$$\frac{k_f}{k_b} = K_{11} \quad (2.11)$$

dimana K_{11} adalah konstanta kesetimbangan.

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



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

$$k_{-2} = \frac{k_2}{K_2} \quad (2.13)$$

Pada umumnya, koefisien laju memiliki unit konsentrasi sehingga K_2 di Persamaan 2.13 adalah K_c . Konstanta K_c ini dapat dikonversi ke K_p (konstanta kesetimbangan yang dinyatakan dalam bentuk kesetimbangan tekanan) melalui

$$K_c = \frac{K_p}{p^0 RT} \quad (2.14)$$

dimana p^0 adalah tekanan standar, dan Persamaan (2.14) menjadi

$$k_{-2} = \frac{k_2}{\left(\frac{K_p}{p^0 RT}\right)} \quad (2.15)$$

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

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{K_p}{p^0} \quad (2.16)$$

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

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.17)$$

persamaan berikut dapat diperoleh

$$k_{-2} = k_2 RT \exp\left(\frac{\Delta H_T^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_T^0}{R}\right) \quad (2.18)$$

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

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{fT}^0(\text{C}_2\text{H}_6) - 2\Delta H_{fT}^0(\text{CH}_3) \quad (2.19)$$

$$\Delta S_T^0 = S_T^0(\text{C}_2\text{H}_6) - 2S_T^0(\text{CH}_3) \quad (2.20)$$

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

2.3.2 Ketergantungan Koefisien Laju Reaksi Terhadap Temperatur

Berdasarkan hukum Arrhenius, untuk mendapatkan koefisien laju reaksi dapat digunakan persamaan sebagai berikut (Warnatz, Maas, & Dibble, 2006) :

$$k = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (2.21)$$

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

Tidak semua tumbukan molekular akan menghasilkan suatu reaksi, tetapi hanya yang memiliki energi kinetik yang lebih tinggi daripada energi yang

dibutuhkan untuk memutuskan ikatan dari molekul reaktan. Energi penghalang ini disebut energi aktivasi. Nilai maksimumnya menunjukkan energi ikatan dalam suatu molekul. Pada reaksi disosiasi, energi aktivasi hampir mendekati energi ikatan yang akan diputuskan. Nilai energi aktivasi mungkin dapat lebih kecil atau bahkan nol.

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

$$k = AT^n \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]. \quad (2.22)$$

2.3.3 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. Untuk memahami ketergantungan koefisien laju terhadap tekanan, maka digunakan model Lindemann. Dekomposisi unimolekular terjadi apabila terdapat cukup energi di dalam molekul untuk memutus ikatan. Oleh karena itu, agar reaksi berlangsung, energi perlu ditambahkan ke molekul dengan cara menumbukkan molekul tersebut dengan molekul lain, M (misalnya untuk merangsang getaran molekul). Tergantung pada kekuatan rangsangannya, molekul yang terangsang ini terdekomposisi menjadi produk, atau terdeaktivasi melalui tumbukan kedua (Warnatz, Maas, & Dibble, 2006)



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:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_u [A^*] \quad (2.26)$$

dan

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

Dengan mengasumsikan bahwa konsentrasi dari intermediet reaktif A^* berada dalam keadaan tunak semu.

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0 \quad (2.28)$$

dapat diperoleh

$$[A^*] = \frac{k_a [A][M]}{k_{-a} [M] + k_u} \quad (2.29)$$

dan

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_u k_a [A][M]}{k_{-a} [M] + k_u}. \quad (2.30)$$

Dua kondisi ekstrim dari reaksi, yaitu pada tekanan sangat rendah dan pada tekanan sangat tinggi, dimana pada tekanan sangat rendah ($P \ll \ll$) maka konsentrasi rekan tumbukan M sangat kecil ($[M] \ll \ll$) sehingga $k_{-a} [M] \ll k_u$, dan Persamaan 2.30 akan menjadi persamaan laju orde dua, dengan tahap pembatas adalah deaktivasi.

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a [A][M] \quad (2.31)$$

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 ($P \gg \gg$), konsentrasi rekan tumbukan M besar ($[M] \gg \gg$) sehingga $k_{-a}[M] \gg k_u$, dan persamaan 2.30 akan menjadi persamaan laju orde satu, dengan tahap pembatas adalah dekomposisi A^* .

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_u k_a}{k_{-a}} [A] = k_{\infty} [A] \quad (2.32)$$

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.

2.3.4 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 (Glassman & Yetter, 2008).



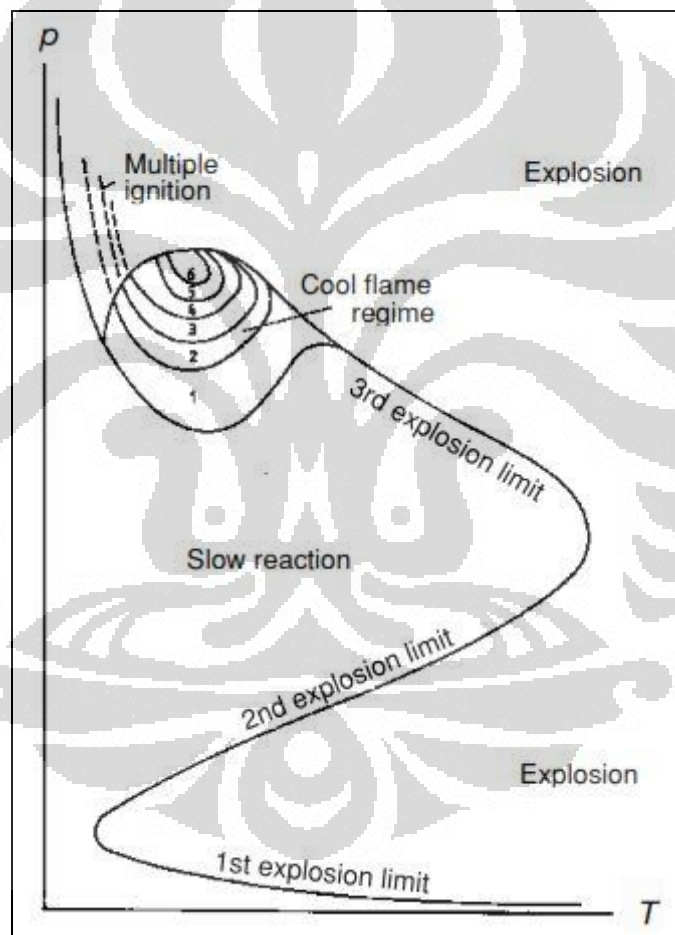
Reaksi 2.33 adalah reaksi inisiasi rantai, dimana suatu intermediet reaktif dibentuk dengan bantuan suatu agen seperti panas atau oksigen molekular. Reaksi 2.34 adalah suatu reaksi pencabangan rantai yang menghasilkan lebih banyak radikal. Reaksi 2.35 adalah reaksi perambatan rantai, dimana radikal dapat berubah identitas, namun jumlahnya tidak berubah. Reaksi 2.36 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.

2.3.5 Batas Ignisi

Batas ignisi adalah suatu batas yang memisahkan daerah dimana munculnya api atau ledakan dan daerah dimana tidak munculnya api atau ledakan pada reaksi pembakaran. Batas ignisi diilustrasikan menggunakan diagram P-T.



Gambar 2. 2 Batas Ignisi untuk Hidrokarbon
(Warnatz, Maas, & Dibble, 2006)

Pada temperatur dan tekanan rendah tidak terjadi ledakan karena spesies radikal yang terbentuk berdifusi ke dinding tempat reaksi berlangsung dan membentuk spesies yang stabil. Hal ini terjadi karena pada temperatur dan

tekanan rendah massa jenis dari hidrokarbon akan menjadi kecil. Laju difusi berbanding terbalik dengan massa jenis. Ketika tekanan ditingkatkan mencapai nilai tertentu, reaksi pembakaran akan melewati batas ignisi pertama dimana ledakan akan terjadi secara spontan. Ledakan terjadi karena laju difusi spesies radikal ke dinding jauh lebih kecil dibandingkan dengan laju pembentukan spesies radikal. Apabila tekanan terus dinaikan reaksi pembakaran akan melewati batas ignisi kedua dan memasuki daerah reaksi lambat. Pada daerah reaksi lambat tidak terjadi ledakan dikarenakan laju terminasi spesies radikal lebih besar dibandingkan dengan laju percabangan spesies radikal. Apabila tekanan terus dinaikan maka reaksi pembakaran akan melewati batas ignisi ketiga dan memasuki daerah ledakan kembali. Batas ignisi ketiga disebut juga batas ignisi termal. Pada batas ignisi ketiga ledakan terjadi karena kompetisi antara laju pembentukan panas oleh reaksi kimia dan laju hilangnya panas ke dinding. Laju pembentukan panas oleh reaksi kimia lebih besar dibandingkan dengan laju hilangnya panas ke dinding (Warnatz, Maas, & Dibble, 2006).

2.3.6 Mekanisme Reaksi Pembakaran

Pada penelitian ini digunakan kinetika reaksi oksidasi dan pembakaran untuk menganalisis angka oktana dari bahan bakar. 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 (Muharam, 2005).

Walaupun mekanisme kinetika kimia yang detail dari iso-oktanaa 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 (Muharam, 2005). Masing-Masing aturan memberikan tipe reaksi tertentu.

2.3.6.1 Reaksi Pada Temperatur Tinggi

Untuk mensimulasikan aplikasi dari reaksi oksidasi dan pembakaran dari alkana dan alkena melalui 19 aturan reaksi, yaitu (Muharam, 2005) :

a) 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.



b) Abstraksi Atom H Dari Alkana

Pada saat temperatur tinggi dan rendah, pelepasan atom H dari suatu alkana merupakan awal dari pembentukan radikal alkil.



Keterangan : X merupakan radikal aktif.

Pelepasan atom H dari suatu molekul bahan bakar melalui serangan molekul oksigen bertindak sebagai reaksi inisiasi. Pada temperatur rendah, reaksi ini adalah agak lambat karena energi aktivasi yang tinggi (> 167 kJ/mol).

c) Dekomposisi Radikal Alkil

Dekomposisi radikal alkil terjadi dengan pemecahan ikatan yang berada pada lokasi β menjadi lokasi radikal. Dua alur dipertimbangkan dalam proses. Pertama menghasilkan alkena dan atom H, kedua menghasilkan alkena lebih kecil dan radikal alkil kecil,



Dekomposisi radikal alkil hanya penting pada temperatur tinggi ($T > 900\text{K}$).

d) 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 lainnya menghasilkan suatu lokasi radikal baru.



e) *Oksidasi Radikal Alkil Membentuk Alkena.*

Reaksi dari suatu radikal dengan oksigen terjadi pada banyak jalur reaksi. Kebanyakan dari saluran ini dapat diwakili dengan penambahan radikal alkil ke dalam molekul oksigen untuk menghasilkan radikal alkilperoksi



f) *Dekomposisi Alkena*

Dekomposisi alkena terjadi pada banyak alur reaksi karena energi aktivasi yang kecil (kira-kira 290 kJ/mol) namun hanya dekomposisi yang mengarah ke pembentukan dari radikal yang akan dipertimbangkan



g) *Abstraksi Atom H Alilik*

Penghilangan atom H alilik merupakan awal dari pembentukan radikal stabil yang beresonansi.



Keterangan : X merupakan radikal aktif

h) *Abstraksi Atom H Vinilik*

Penghilangan atom H vinilik merupakan awal dari pembentukan suatu radikal vinilik yang mana pada gilirannya akan mengalami dekomposisi.



i) *Abstraksi Atom H Alkilik*

Penghilangan atom H ini berperan signifikan dalam alkena panjang dan merupakan awal pembentukan produk yang spesifik.



j) *Penambahan Atom H ke Dalam Ikatan Ganda.*

Penambahan radikal ke dalam ikatan ganda sangat signifikan pengaruhnya.



k) *Penambahan Radikal CH₃ ke Dalam Ikatan Ganda*

Penambahan radikal CH₃ ke dalam ikatan ganda alkena disarankan sebagai reaksi balik dari dekomposisi radikal alkil.



l) *Penambahan Atom O ke Dalam Ikatan Ganda*

Reaksi ini merupakan awal dalam pembentukan radikal ketil dan radikal alkil kecil,



m) *Penambahan Radikal OH ke Dalam Ikatan Ganda*

Reaksi ini merupakan awal dalam pembentukan sebuah aldehid atau keton



n) *Penambahan Radikal H₂O ke Dalam Ikatan Ganda*

Penambahan radikal H₂O ke dalam ikatan ganda dalam alkena mengawali pembentukan radikal alkil hidroperoksi.



o) *Reaksi Retro-ena*

Reaksi ini mengawali pembentukan dua alkena kecil,



p) *Isomerisasi Radikal Alkenil*

Pada temperatur 1100 K proses isomerisasi radikal alkenil menghasilkan radikal alilik sekitar 5-10 kali lebih cepat



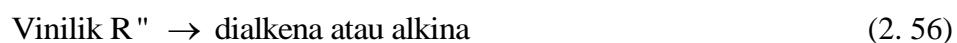
q) *Dekomposisi Radikal Alilik*

Reaksi ini mengawali pembentukan dialkena



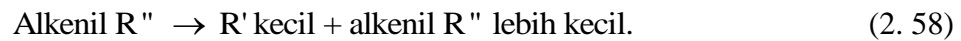
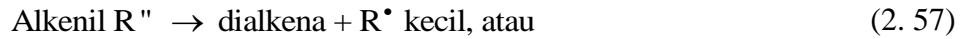
r) *Dekomposisi Radikal Vinilik*

Reaksi ini menghasilkan dialkena atau alkina.

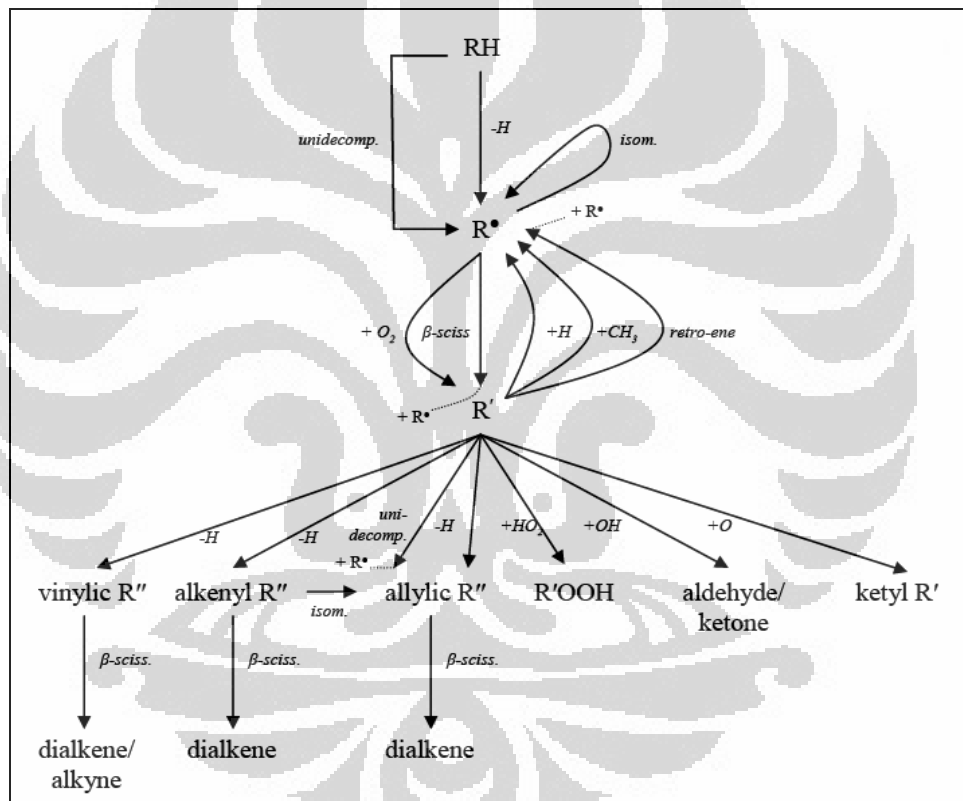


s) *Dekomposisi Radikal Alkenil*

Disamping isomerisasi, reaksi radikal alkenil yang lain adalah dekomposisi. Dekomposisi menjadi signifikan pengaruhnya jika isomerisasi radikal alkenil tidak mungkin terjadi karena alkena pendek.



Semua alur reaksi pada temperatur tinggi secara skematik dapat dilihat pada Gambar 2.3



Gambar 2.3 Skema alur reaksi pada temperatur tinggi

(Muharam, 2005)

2.3.6.2 Reaksi Pada Temperatur Rendah

Reaksi pada temperatur rendah disebut dengan penguraian rantai cabang. Rantai cabang akan didekomposisi pada temperatur lebih tinggi ($T > 800 \text{ K}$).

a) *Penambahan Radikal Alkil Pada Molekul Oksigen*

Pada temperatur rendah 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.

b) *Isomerisasi Radikal Alkilperoksi*

Suatu radikal alkilperoksi diproduksi dengan penambahan radikal alkil yang sesuai terhadap molekul oksigen yang mengalami isomerisasi. Reaksi ini dirumuskan sebagai reaksi reversibel,



c) *Penghilangan Atom H Dari Alkana Dengan Radikal Alkilperoksi*

Reaksi ini merupakan awal terbentuknya hidroperoksi dan radikal alkil,



d) *Reaksi Antara Radikal Alkilperoksi Dengan H₂O*

Hasil dari reaksi ini adalah hidroperoksi dan oksigen,



e) *Reaksi Radikal Alkilperoksi Dengan H₂O₂*

Reaksi ini menghasilkan senyawa stabil yang dan radikal peroksi



f) *Pemotongan Homolisis O–O Pada Hidroperoksida*

Hidroperoksida secara spontan dapat mengalami homolisis untuk menghasilkan radikal alkoksi,



g) *Dekomposisi Radikal Alkoksi*

Radikal alkoksi yang tidak stabil diperlukan untuk persiapan proses penguraian.



h) *Penambahan Radikal Alkil Hidriperoksi ke Dalam Molekul Oksigen*



i) *Pemotongan Radikal Alkil Peroksi Pada Posisi β Yang Dibentuk Melalui Isomerisasi*



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



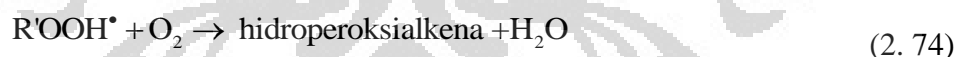
k) *Pemotongan Homolisis C–C Radikal Alkil Hidroperoksi Yang Dibentuk Melalui Isomerisasi (1,6) dan (1,7)*



l) *Pemotongan Homolisis O–O Radikal Alkil Hidroperoksi Dengan Posisi Radikal Pada Atom Karbon Yang Mengikat Atom Oksigen*



m) *Oksidasi Radikal Alkil Hidroperoksi*



n) *Pembentukan Siklik Eter Dari Radikal Alkil Hidroperoksi*



o) *Isomerisasi Radikal Alkil Peroksi Hidroperoksi*

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

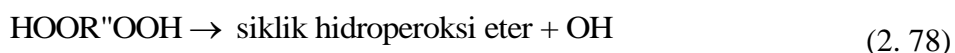


p) *Pemotongan Homolisis O–O Radikal Alkil Hidroperoksi*



q) *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,



r) *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,



s) *Dekomposisi O=R=O*

Radikal karbonil dapat terdekomposisi membentuk aldehida dan radikal ketil,



t) *Abstraksi Atom H Dari Siklik Eter*



Keterangan : X = radikal aktif

u) *Dekomposisi Siklik Hidroperoksi Eter*

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

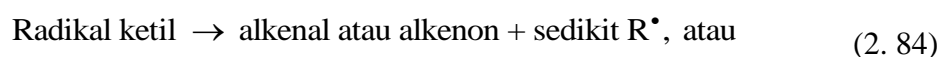


v) *Abstraksi Atom H Dari Aldehida Atau Keton*

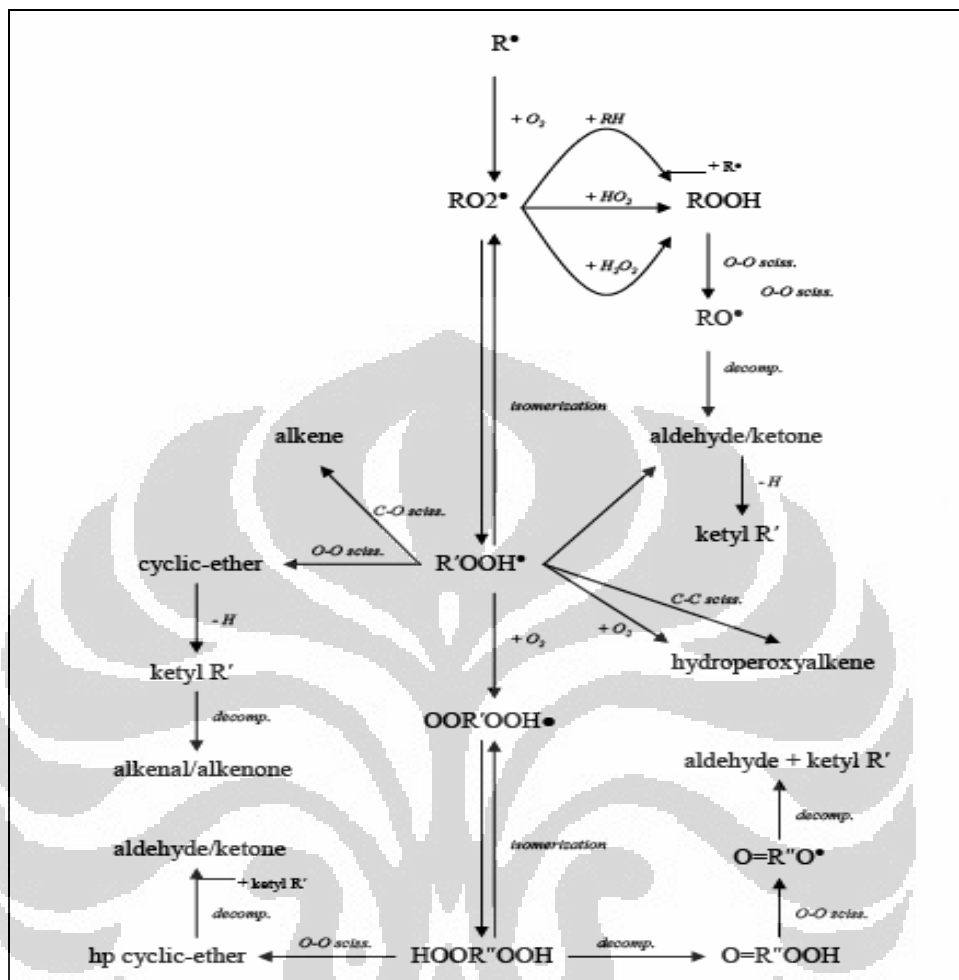
Aldehida dan keton dibentuk selama proses oksidasi pada temperatur rendah yang melibatkan donor atom H pada oksidasi hidrokarbon.



w) *Dekomposisi Radikal Ketil*



Semua alur reaksi pada temperatur rendah digambarkan secara skematik pada Gambar 2. 4 di bawah.



Gambar 2. 4 Skema alur reaksi pada temperatur rendah
(Muharam, 2005)

Hidrokarbon yang memiliki jenis yang sama akan memiliki karakteristik laju kinetika yang mirip (Muharam, 2005). Contoh, karakteristik laju pembakaran n-heptana akan mirip dengan n-heksana, karakteristik laju pembakaran benzena akan mirip dengan toluena, dan karakteristik laju pembakaran iso-heksana akan mirip dengan iso-okatana sehingga komposisi bahan bakar komersial yang terdiri dari ratusan senyawa hidrokarbon dapat disederhanakan.

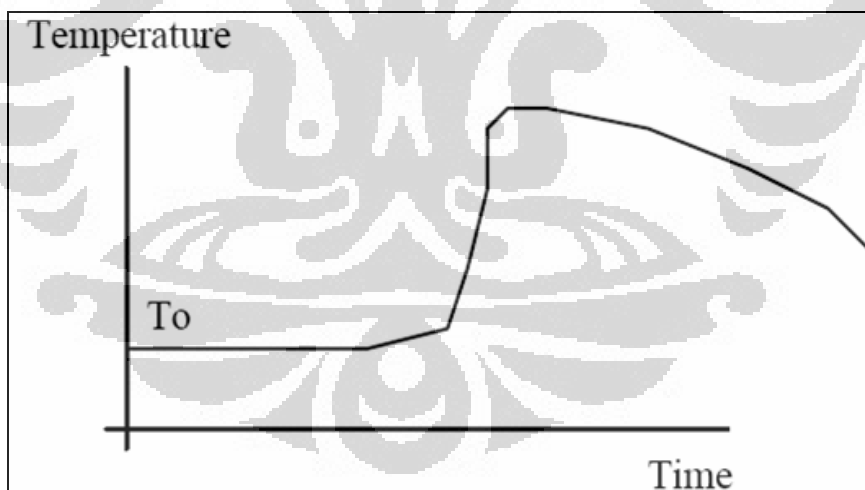
2.4 Waktu Tunda Ignisi

Waktu tunda ignisi merupakan karakteristik eksplosif rantai-radikal. Selama periode waktu tunda ignisi populasi kolom radikal meningkat secara

eksponensial. Meskipun demikian, jumlah bahan bakar yang dikonsumsi dan bahkan jumlah energi yang dibebaskan masih sangat kecil untuk dideteksi. Oleh karena itu, reaksi kimia penting (percabangan rantai, pembentukan radikal) terjadi selama waktu induksi dimana temperatur mendekati nilai konstan (Warnatz, Maas, & Dibble, 2006).

Akhirnya, populasi kolam radikal menjadi cukup banyak untuk mengkonsumsi fraksi bahan bakar dengan jumlah yang cukup signifikan dan ignisi cepat dapat terjadi. Definisi yang tepat untuk waktu induksi tergantung pada kriteria yang digunakan, yaitu konsumsi bahan bakar, pembentukan CO, pembentukan OH, peningkatan tekanan dalam suatu bejana bervolume konstan, dan peningkatan temperatur dalam suatu bejana adiabatik (Warnatz, Maas, & Dibble, 2006).

Karena reaksi elementer dipengaruhi oleh temperatur, maka waktu tunda ignisi sangat tergantung pada temperatur. Sketsa hubungan antara waktu tunda ignisi time dengan temperatur dapat dilihat pada Gambar 2. 5.



Gambar 2. 5 Hubungan Waktu tunda ignisi Time dengan temperatur

Korelasi sebenarnya dari Gambar 2. 5 adalah bahwa waktu tunda ignisi tergantung pada temperatur secara eksponensial,

$$\tau = A \exp(B/T) \quad (2. 86)$$

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

2.5 Chemkin AURORA

Aplikasi AURORA bertujuan memprediksi karakteristik dari reaktor pada kondisi *steady-state* maupun transien. AURORA dapat diaplikasikan pada sistem terbuka maupun tertutup dan sistem yang memperhitungkan reaksi dipermukaan seperti reaksi pengendapan dan reaksi katalisis. AURORA juga dapat menghitung kinetika reaksi pada mesin pembakaran dalam. AURORA dapat menghitung konsentrasi radikal bebas, ion, dan elektron pada kondisi *non-thermal* dan plasma reaktor. Perhitungan sensitivitas konsentrasi spesi dan temperatur dapat dilakukan AURORA secara dinamik ataupun *steady-state*, pada fasa gas dan laju reaksi permukaan. Untuk permasalahan *steady-state*, aplikasi ini akan menyelesaikannya dengan menggunakan metode hibrid Newton/time-integration. Permasalahan transien, diselesaikan dengan solver DASPK dari U.C. Santa Barbara.

Pada penelitian ini AURORA akan digunakan untuk mensimulasikan waktu tunda ignisi dari model bahan bakar komersial dan model bahan bakar BBRU. Agar dapat berjalan program AURORA membutuhkan data berupa mekanisme reaksi pembakaran, data termodinamika reaksi pembakaran dan kalimat perintah untuk memasukkan kondisi operasi yang diinginkan.

```

TRAN
ENRG
QLOS 0.0
PRES 40
TEMP 1000
REAC ic8h18 0.01161
REAC nc7h16 0.00556
REAC o2 0.20639
Reac n2 0.77644
TIME 0.1
DELT 1.E-3
DTSV 1.E-3
TLIM 1400
END

```

Gambar 2. 6 Perintah Inputan Untuk Model Kinetika Pembakaran BBRU

Kalimat perintah mendeskripsikan kondisi awal operasi dan menyatakan metode yang akan digunakan untuk mensimulasikan kinetika reaksi kimia. Pada baris pertama tertulis TRAN yang menyatakan bahwa reaksi kinetika akan diselesaikan sebagai modul transien atau tergantung terhadap waktu. Reaksi pembakaran akan dilaksanakan pada sebuah reaktor tertutup adiabatik dengan

volume tetap. Perpindahan massa dan momentum diabaikan sehingga digunakan kalimat perintah ENRG. ENRG menyatakan bahwa persamaan yang diselesaikan oleh program hanya persamaan energi saja. QLOS menunjukkan berapa banyak kalor yang dilepaskan kelingkungan. Pada kasus ini tidak ada kalor yang dilepaskan ke lingkungan karena proses adalah adiabatik. PRES dan TEMP masing-masing menunjukkan tekanan dan temperatur awal. REAC menunjukkan reaktan pada kondisi awal. Pada kasus ini terdapat iso-okatan, n-heptana, oksigen dan nitrogen. TIME menunjukkan berapa lama simulasi akan dilakukan dalam satuan detik. DELT dan DTSV masing-masing menyatakan interval waktu yang akan ditampilkan pada grafik dan interval waktu program melakukan penyimpanan data. TLIM menyatakan temperatur terjadinya ignisi. Apabila TLIM tidak diisi maka ignisi akan terjadi pada temperatur awal ditambah 400K.

elements				
h c o n a r				
end				
species				
h	h2	o	o2	oh
h2o	n2	co	hco	co2
ch3	ch4	ho2	h2o2	ch2o
ch3o	c2h6	c2h4	c2h5	ch2
ch	c2h	c2h2	c2h3	ch3oh
ch2oh	ch2co	hcco	c2h5oh	pc2h4oh
sc2h4oh	ch3co	ch2cho	ch3cho	c3h4-a
c3h4-p	c3h6	c4h6	nc3h7	ic3h7
c3h8	ic4h7	ic4h8	c4h7	c4h8-2
c4h8-1	pc4h9	pc4h9	tc4h9	ic4h9
ic4h10	c4h10	ch3coch3	ch3coch2	c2h5cho
c2h5co	c5h9	c5h10-1	c5h10-2	ic5h12
ac5h11	bc5h11	cc5h11	dc5h11	ac5h10
bc5h10	cc5h10	ic5h9	nc5h12	c5h11-1
c5h11-2	c5h11-3	neoc5h12	neoc5h11	c2h5o
ch3o2	c2h5o2	ch3o2h	c2h5o2h	c2h3o1-2
ch3co2	c2h4o1-2	c2h4o2h	o2c2h4oh	
ch3co3	ch3co3h	c2h3co	c2h3cho	c3h5o
c3h6ooh1-2	c3h6ooh1-3	c3h6ooh2-1	c3h6ooh1-2o2	c3h6ooh1-3o2
c3h6ooh2-1o2	nc3h7o	ic3h7o	nc3h7o2h	ic3h7o2h
nc3h7o2	ic3h7o2	c3h6o1-3	ic4h8o	ic4h8oh
io2c4h8oh	ic4h7o	c4h7o	c4h8oh-1	c4h8oh-2
c4h8oh-1o2	c4h8oh-2o2	c4h8ooh1-2o2	c4h8ooh1-3o2	c4h8ooh1-4o2
c4h8ooh2-1o2	c4h8ooh2-3o2	c4h8ooh2-4o2	tc4h8ooh-io2	ic4h8ooh-io2
ic4h8ooh-to2	c4h8ooh1-2	c4h8ooh1-3	c4h8ooh1-4	c4h8ooh2-1
c4h8ooh2-3	c4h8ooh2-4	ic4h8o2h-i	ic4h8o2h-t	tc4h8o2h-i
c4h8o1-2	c4h8o1-3	c4h8o1-4	c4h8o2-3	cc4h8o
pc4h9o	sc4h9o	ic4h9o	tc4h9o	pc4h9o2h
sc4h9o2h	ic4h9o2h	tc4h9o2h	tc4h9o2	ic4h9o2
sc4h9o2	pc4h9o2	ch3coch2o2	ch3coch2o2h	ch3coch2o
neoc5ketox	neoc5kejo1	ac5h11o2	bc5h11o2	cc5h11o2
dc5h11o2	ac5h11o2h	bc5h11o2h	cc5h11o2h	dc5h11o2h
ac5h11o	bc5h11o	bc5h11o	dc5h11o	ac5h10ooh-a
ac5h10ooh-b	ac5h10ooh-c	ac5h10ooh-d	bc5h10ooh-a	bc5h10ooh-c

Gambar 2. 7 Element pada Model Kinetika Pembakaran BBRU

Elemen dan spesies pada program digunakan sebagai identitas. Identitas ini akan terhubung dengan data termodinamika. Setiap program berjalan maka

program akan mengambil data pada termodinamika sesuai dengan identitas yang tertera pada reaksi elementer. Setiap spesies senyawa yang terdapat pada mekanisme reaksi penulisannya harus sama dengan data termodinamika.

```

-----
!-- iso-pentana (I-C5H12) --
-----
I-C5H12 + AC5H11O3    => A-C5H11 + C5H11O3H    1.200E+13    0.0    20000
I-C5H12 + AC5H11O3    => B-C5H11 + C5H11O3H    1.500E+12    0.0    15111.54
I-C5H12 + AC5H11O3    => C-C5H11 + C5H11O3H    3.000E+12    0.0    17500
I-C5H12 + AC5H11O3    => D-C5H11 + C5H11O3H    6.000E+12    0.0    20000
I-C5H12 + BC5H11O3    => A-C5H11 + C5H11O3H    1.200E+13    0.0    20000
I-C5H12 + BC5H11O3    => B-C5H11 + C5H11O3H    1.500E+12    0.0    15111.54
I-C5H12 + BC5H11O3    => C-C5H11 + C5H11O3H    3.000E+12    0.0    17500
I-C5H12 + BC5H11O3    => D-C5H11 + C5H11O3H    6.000E+12    0.0    20000
-----
!-- pentana (C5H12) --
-----
C5H12 + AC5H11O3      => .1-C5H11 + C5H11O3H    1.200E+13    0.0    20000
C5H12 + AC5H11O3      => .2-C5H11 + C5H11O3H    6.000E+12    0.0    17500
C5H12 + AC5H11O3      => .3-C5H11 + C5H11O3H    3.000E+12    0.0    17500
C5H12 + BC5H11O3      => .1-C5H11 + C5H11O3H    1.200E+13    0.0    20000
C5H12 + BC5H11O3      => .2-C5H11 + C5H11O3H    6.000E+12    0.0    17500
C5H12 + BC5H11O3      => .3-C5H11 + C5H11O3H    3.000E+12    0.0    17500
-----
!-- iso-oktana (I-C8H18) --
-----
I-C8H18 + AC5H11O3    => AI-C8H17 + C5H11O3H    1.800E+13    0.0    20000
I-C8H18 + AC5H11O3    => BI-C8H17 + C5H11O3H    3.000E+12    0.0    17500
I-C8H18 + AC5H11O3    => CI-C8H17 + C5H11O3H    1.500E+12    0.0    15111.54
I-C8H18 + AC5H11O3    => DI-C8H17 + C5H11O3H    1.200E+13    0.0    20000
I-C8H18 + BC5H11O3    => AI-C8H17 + C5H11O3H    1.800E+13    0.0    20000
I-C8H18 + BC5H11O3    => BI-C8H17 + C5H11O3H    3.000E+12    0.0    17500
I-C8H18 + BC5H11O3    => CI-C8H17 + C5H11O3H    1.500E+12    0.0    15111.54
I-C8H18 + BC5H11O3    => DI-C8H17 + C5H11O3H    1.200E+13    0.0    20000

```

Gambar 2. 8 Reaksi Kimia Pembakaran pada Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen

Reaksi pembakaran melibatkan ribuan reaksi elementer. Ribuan reaksi elementer ini harus dituliskan pada mekanisme pembakaran. Ribuan reaksi elementer ini berfungsi sebagai *database*. Pada saat menjalankan simulasi. Program akan mencari semua reaksi yang mungkin terjadi sesuai dengan kalimat perintah dan hasil perhitungan energi dengan bantuan data termodinamika. Pada mekanisme reaksi pembakaran setiap reaksi memiliki koefisien tumbukan, orde temperatur dan energi aktivasi.

THERMO										
	300.000	1000.000	5000.000							
H	8/12/99 thermH	10	0	0	Og	300.000	5000.000	1000.000		01
	2.50104422e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+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	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00		3
	0.00000000e+00	0.00000000e+00	2.54747466e+04	-4.65341317e-01						4
O	1201860	1			g	0300.00	5000.00	1000.00		1
	0.02542060e+02	-0.02755062e-03	-0.03102803e-07	0.04551067e-10	-0.04368052e-14					2
	0.02923080e+06	0.04920308e+02	0.02946429e+02	-0.01638166e-01	0.02421032e-04					3
	-0.01602843e-07	0.03890696e-11	0.02914764e+06	0.02963995e+02						4
HE	120186HE	1			G	0300.00	5000.00	1000.00		1
	0.02500000e+02	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00		2
	-0.07453750e+04	0.09153489e+01	0.02500000e+02	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00	0.00000000e+00		3
	0.00000000e+00	0.00000000e+00	-0.07453750e+04	0.09153488e+01						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	10	1	0	Og	300.000	5000.000	1357.000		01
	2.62599754e+00	1.31992406e-03	-3.59724670e-07	4.25630800e-11	-1.82048016e-15					2
	4.12085374e+03	7.10667307e+00	3.43586219e+00	2.02235804e-04	-1.13546412e-07					3
	2.42445149e-10	-7.43651031e-14	3.74321252e+03	2.45014127e+00						4
H2O	20387H	20	1		g	0300.00	5000.00	1000.00		1
	0.02672146e+02	0.03056293e-01	-0.08730260e-05	0.01200996e-08	-0.06391618e-13					2
	-0.02989921e+06	0.06862817e+02	0.03386842e+02	0.03474982e-01	-0.06354696e-04					3
	0.06968581e-07	-0.02506588e-10	-0.03020811e+06	0.02590233e+02						4
HO2	8/12/99 thermH	10	2	0	Og	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

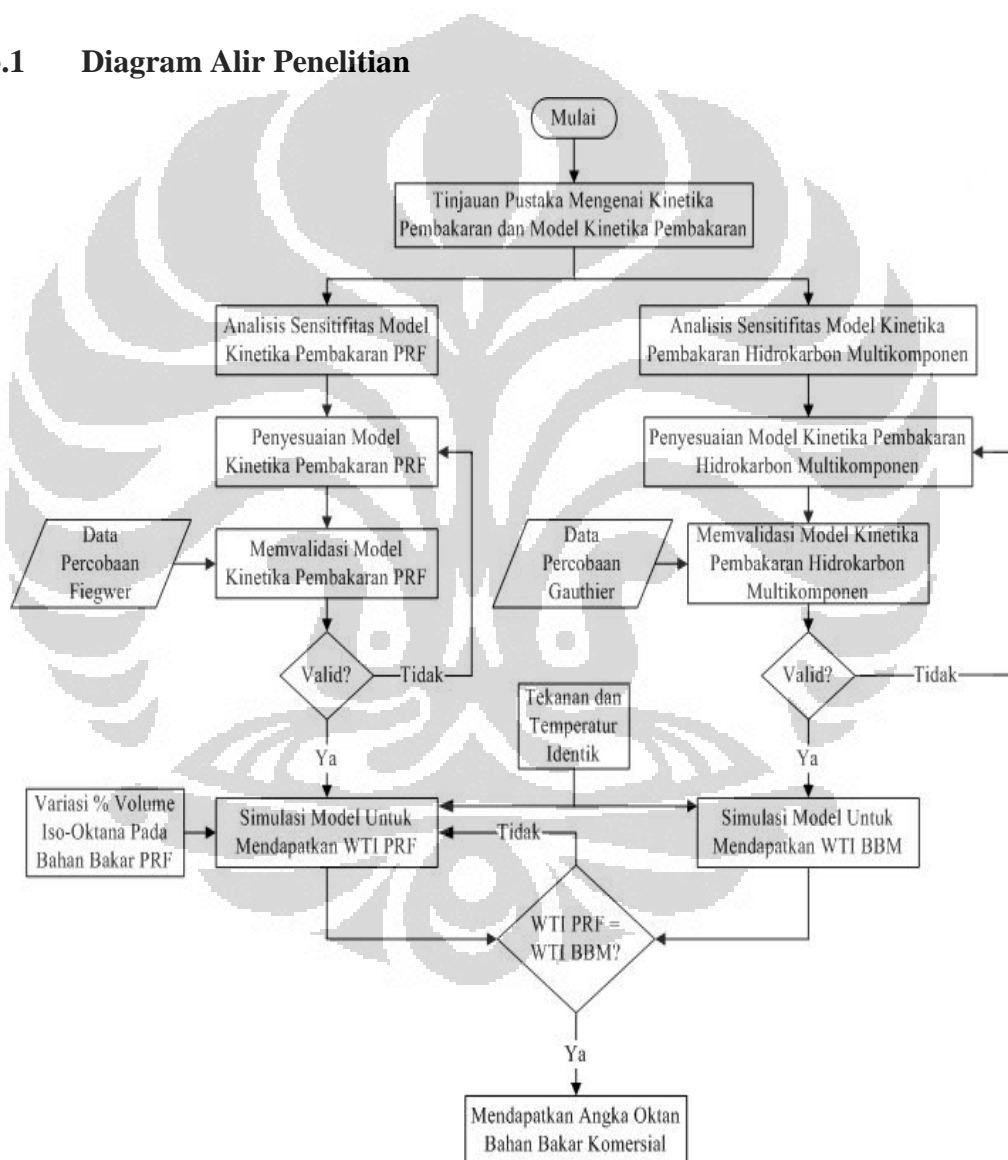
Gambar 2. 9 Data Termodinamika pada Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen

Setiap reaksi kimia memerlukan energi untuk dapat terjadi. Pada program besarnya nilai energi tersebut didapatkan dari data termodinamika. Data termodinamika terdiri atas nama spesies senyawa tertentu dan nilai energi yang dimiliki oleh senyawa tersebut pada suhu tertentu. Pada program CHEMKIN data termodinamika dibagi ke dalam rentang suhu 300, 1000 dan 5000 Kelvin. Setiap spesies memiliki 4 baris data termodinamika.

BAB 3 METODE PENELITIAN

Bab ini menjelaskan tentang prosedur penelitian, metode pengujian model, metode validasi model dan metode yang dipakai untuk menentukan angka oktan bahan bakar komersial dengan menggunakan model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen.

3.1 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian

Secara garis besar tahapan penelitian ini dibagi menjadi tiga tahapan besar. Tahapan pertama adalah analisis sensitivitas model baik itu model kinetika

pembakaran BBRU maupun model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen. Tahapan ini adalah dari tinjauan pustaka sampai dengan analisis sensitivitas. Tahapan pertama ini bertujuan untuk mendapatkan reaksi pembatas. Reaksi pembatas perlu didapatkan karena reaksi pembakaran terdiri dari ribuan reaksi elementer dimana tidak kesemua reaksi tersebut berpengaruh pada laju kinetika reaksi total. Dengan mengetahui reaksi pembatas maka penyesuaian parameter kinetika akan dapat berjalan dengan efektif dan efisien.

Tahap kedua adalah memvalidasi model kinetika pembakaran BBRU (Curran, 1999) dan model kinetika pembakaran bahan bakar hidrokarbon multikomponen (Wulandari, 2009). Tahapan ini adalah dari penyesuaian mode kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen sampai dengan memvalidasi model kinetika pembakaran. Tujuan dari tahapan ini adalah untuk memvalidasi model kinetika pembakaran BBRU (Curran, 1999) dan model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen (Wulandari, 2009). Penyesuaian model kinetika pembakaran dilakukan dengan cara mengubah-ubah nilai faktor tumbukan reaksi pembatas sampai tercapai nilai yang memiliki simpangan yang kecil terhadap data percobaan. Langkah detail akan dijelaskan pada subbab 3.2. Validasi model kinetika pembakaran dilakukan dengan cara mencocokkan hasil keluaran model dengan data percobaan yang dilakukan oleh Fiegwer dan Gauthier. Apabila hasil keluaran data model telah mendekati data percobaan maka model dapat dikatakan valid.

Tahapan ketiga adalah simulasi angka oktana bahan bakar komersial. Tahapan ini adalah dari simulasi model untuk mendapatkan waktu tunda ignisi sampai dengan mendapatkan angka oktana bahan bakar komersial. Tahapan ini bertujuan untuk mendapatkan angka oktana bahan bakar komersial menggunakan model kinetika pembakaran. Angka oktana bahan bakar komersial baru dapat ditentukan apabila waktu tunda ignisi dari kedua model adalah sama. Langkah detail dari penentuan angka oktana menggunakan langkah-langkah yang tertera pada diagram alir akan dijelaskan secara detail pada subbab 3.2.

3.2 Rincian Kegiatan Penelitian

a. Tinjauan Pustaka

Mencari literatur mengenai kinetika pembakaran dan model kinetika pembakaran yang dapat mewakili bahan bakar BBRU maupun bahan bakar komersial. Tahapan ini diperlukan untuk memahami proses kinetika yang terjadi pada reaksi pembakaran, cara menyusun model kinetika pembakaran dan aplikasi yang dapat dipakai untuk menyusun model kinetika pembakaran.

Literatur yang dipergunakan adalah jurnal internasional dan buku tentang dasar pembakaran dan aplikasinya pada bidang keteknikan. Dari sekian banyak jurnal yang ditinjau didapatkan bahwa jurnal hasil penelitian Muharam, Curran, Fiegwer dan Gauthier masing-masing dapat mewakili mekanisme reaksi pembakaran hidrokarbon pada rentang temperatur dan tekanan rendah sampai dengan tinggi, model kinetika pembakaran BBRU, data percobaan waktu tunda ignisi BBRU pada tekanan tinggi dengan variasi temperatur dan data percobaan waktu tunda ignisi hidrokarbon multikomponen (n-heptana, iso-oktana, toluena) pada tekanan tinggi dengan variasi temperatur.

Model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen yang dipakai pada penelitian ini adalah milik Wulandari yang merupakan anggota grup peneliti sebelumnya. Model milik Wulandari belum divalidasi sehingga perlu divalidasi menggunakan data percobaan milik Gauthier.

Pada tahapan ini didapat hasil berupa pengetahuan tentang reaksi pembakaran, laju kinetika pembakaran, model kinetika pembakaran BBRU dan hidrokarbon multikomponen yang akan dipakai untuk mewakili bahan bakar komersial serta pengetahuan untuk menggunakan aplikasi Chemkin AURORA.

b. Analisis Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran

Model kinetika pembakaran BBRU dan hidrokarbon multikomponen belum memiliki kecocokan yang baik dengan data

percobaan sehingga diperlukan penyesuaian parameter kinetika model. Model terdiri dari ribuan reaksi elementer dan tidak semua reaksi elementer tersebut menentukan laju reaksi pembakaran sehingga perlu dicari reaksi mana yang menjadi penentu laju reaksi. Untuk mencari reaksi mana yang menjadi penentu laju reaksi digunakan analisis sensitivitas terhadap radikal OH. Analisis sensitivitas ini dilakukan menggunakan bantuan aplikasi Chemkin AURORA. Radikal OH dipilih menjadi parameter karena radikal ini merupakan radikal yang dominan dalam menentukan laju reaksi pembakaran (Muharam, 2005).

Analisis sensitivitas dilakukan dengan cara meningkatkan secara seragam nilai k dari setiap reaksi elementer. Setelah nilai k ditingkatkan akan dilihat pengaruhnya pada laju reaksi total. Reaksi yang memberikan perubahan terbesar pada laju reaksi dibandingkan dengan reaksi lainnya adalah reaksi tersensitif atau merupakan reaksi *rate limiting step*. Contoh, laju dari lima reaksi elementer akan menentukan laju reaksi total pada suatu reaksi senyawa. Reaksi elementer pertama ditingkatkan nilai k sebesar 10% dari kondisi awal. Ternyata dengan peningkatan 10% menghasilkan peningkatan laju reaksi total sebesar 90% dari kondisi awal. Reaksi elementer kedua ditingkatkan nilai k sebesar 10% dari kondisi awal. Ternyata menghasilkan peningkatan laju reaksi total sebesar 2%. Nilai k pada reaksi ketiga, empat dan lima masing-masing ditingkatkan 10% dan dilihat pengaruhnya terhadap laju reaksi total. Ternyata menghasilkan peningkatan laju reaksi masing-masing sebesar 1%, 70%, 8%. Dari hasil tersebut kita dapat mengetahui bahwa reaksi elementer pertama dan keempat adalah reaksi *rate limiting step* atau dengan kata lain adalah reaksi yang menentukan laju reaksi.

Hasil dari analisis sensitivitas ini berupa reaksi – reaksi penentu laju reaksi beserta derajat kesensitivitas terhadap laju reaksi total. Reaksi-reaksi ini akan digunakan sebagai batasan pada tahap penyesuaian parameter kinetika untuk mendapatkan model kinetika pembakaran yang valid.

c. Penyesuaian parameter kinetika Model Kinetika Pembakaran

Penyesuaian parameter kinetika bertujuan untuk memperkecil simpangan kesalahan hasil simulasi terhadap percobaan sehingga akan didapatkan model yang valid. Persamaan Arrhenius $k = Ae^{-E_a/RT}$ merumuskan ketergantungan laju reaksi kimia terhadap temperatur (T) dan energi aktivasi (E_a). Persamaan tersebut dapat dijelaskan secara sederhana ke dalam dua bagian yaitu faktor tumbukan (A) banyaknya tumbukan yang terjadi dan $e^{-E_a/RT}$ merupakan probabilitas tumbukan yang terjadi akan menghasilkan reaksi kimia. Faktor tumbukan (A) merupakan variabel yang akan diubah dalam penyesuaian parameter kinetika model sehingga didapatkan model yang valid. Model yang valid adalah model yang memiliki simpangan yang kecil relatif terhadap data percobaan. Penyesuaian parameter kinetika model kinetika pembakaran menggunakan aplikasi *notepad*. Berikut adalah gambar model ketika dibuka menggunakan aplikasi *notepad*.

ELEMENTS	H	O	C	N	AR	END										
SPECIES																
H	H2	H2O	OH	O	O2	AR	N2	HO2	H2O2	CO	CO2	OXI	CH3CHO	CH3	CHO	
.....																
END																
REACTION																
!MECHANISM I-C8H18-O2 System at High Temperature																
!--H2-O2 reactions																
O2		+H		=OH				+O		9.700E+09	0.0				62.100	
H2		+O		=OH				+H		5.060E+04	2.670				26.300	
H2		+OH		=H2O				+H		1.000E+08	1.600				13.800	
OH		+OH		=H2O				+O		1.500E+09	1.140				0.420	
H		+H		+M				=H2		1.800E+18	-1.000				0.000	
O		+O		+M				=O2		5.400E+13	0.000				-7.4	
H		+OH		+M				=H2O		5.530E+22	-2.000				0.000	
H		+O2		+M				=HO2		2.100E+18	-0.800				0.0	
HO2		+H		=OH				+OH		1.500E+14	0.0				3.800	
HO2		+H		=H2				+O2		3.000E+13	0.0				4.000	
HO2		+H		=H2O				+O		3.000E+13	0.0				7.200	
HO2		+O		=OH				+O2		2.000E+13	0.0				0.0	
HO2		+OH		=H2O				+O2		6.000E+13	0.0				0.0	
HO2		+HO2		=H2O2				+O2		4.220E+14	0.0				50.140	
HO2		DUPLICATE														
HO2		+HO2		=H2O2				+O2		1.320E+11	0.0				-6.820	
OH		DUPLICATE														
OH		+OH		(+M)				=H2O2		(+M)	7.230E+13	-0.370			0.0	
		LOW		/				5.530E+19		-0.760						
		TROE		/				0.500		0.0						
								0.0		0.0						
H2O2		+H		=H2				+HO2		1.700E+12	0.0				15.700	
H2O2		+H		=H2O				+OH		1.000E+13	0.0				15.000	
H2O2		+O		=OH				+HO2		9.630E+06	2.0				16.630	
H2O2		+OH		=H2O				+HO2		5.400E+12	0.0				4.200	
CO		+OH		=CO2				+H		4.760E+07	1.230				0.290	
CO		+HO2		=CO2				+OH		1.500E+14	0.0				98.700	
CO		+O		+M				=CO2		1.540E+15	0.0				12.560	
CO		+O2		=CO2				+O		2.500E+12	0.0				200.000	
CH		+O		=CO				+H		4.000E+13	0.0				0.0	
CH		+O2		=CHO				+O		3.000E+13	0.0				0.0	
.....																
END																

Gambar 3. 2 Struktur Program Mekanisme Reaksi Kimia Chemkin AURORA

Dalam setiap baris penulisan data reaksi di atas, terdiri dari dua bagian, bagian kiri adalah deskripsi simbolik reaksi dan bagian kanan adalah koefisien laju Arrhenius. Simbol (\rightleftharpoons) menunjukkan reaksi reversibel dan (\Rightarrow) menunjukkan reaksi irreversibel. Huruf M menunjukkan suatu reaktan atau produk yang berperan sebagai *third body*. Pada bagian kanan menunjukkan koefisien laju Arrhenius, urutannya adalah sebagai berikut (dimulai dari kiri) faktor tumbukan, eksponen temperatur dan energi aktivasi.

Dalam penyesuaian parameter kinetika bagian faktor tumbukan akan diubah-ubah sehingga didapatkan model yang valid. Derajat sensitivitas dapat bernilai positif dan negatif. Secara sederhana nilai positif berarti reaksi tersebut akan menghasilkan radikal dan nilai negatif berarti reaksi tersebut akan mengonsumsi radikal. Apabila reaksi dengan derajat sensitivitas bernilai positif, faktor tumbukannya diperkecil nilainya maka, waktu tunda ignisi akan semakin lama, sebaliknya jika diperbesar maka, waktu tunda ignisi akan semakin cepat. Apabila reaksi dengan derajat sensitivitas bernilai negatif, faktor tumbukan nya diperkecil maka, waktu tunda ignisi akan semakin cepat, sebaliknya jika diperbesar maka, waktu tunda ignisi akan semakin lama.

Penyesuaian parameter kinetika model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen dilakukan dengan cara menambahkan kinetika pembakaran n-heptana terlebih dahulu kemudian dilakukan analisis sensitivitas dan dilanjutkan dengan mengubah nilai faktor tumbukan.

d. Memvalidasi Model Kinetika Pembakaran Menggunakan Data Percobaan

Untuk dapat menentukan angka oktana bahan bakar komersial menggunakan model kinetika pembakaran diperlukan model yang telah valid sehingga tahap validasi merupakan langkah yang sangat penting. Metode yang digunakan dalam validasi adalah membandingkan data percobaan dengan keluaran simulasi. Data percobaan yang dipakai adalah

milik Fiegwer (Fieweger, Blumenthal, & Adomeit, 1997) untuk memvalidasi model BBRU dan milik Gauthier (Gauthier, Davidson, & Hanson, 2004) untuk memvalidasi model hidrokarbon multikomponen. Alat bantu yang digunakan adalah *Microsoft Excel*.

Langkah pertama yang dilakukan dalam memvalidasi model adalah melakukan simulasi menggunakan model kinetika pembakaran pada kondisi yang sama dengan percobaan. Untuk memvalidasi model kinetika pembakaran BBRU menggunakan kondisi awal tekanan 40 atm, rentang temperatur 700 sampai dengan 1100 K, reaktan awal adalah n-heptana, iso-oktana, oksigen dan nitrogen dengan variasi persen volume iso-oktana 100, 90, 80, 60 dan 0. Simulasi akan dilakukan pada kondisi adiabatik dan reaktor tertutup. Validasi model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen menggunakan kondisi awal tekanan 40 atm, rentang temperatur 700 sampai dengan 1100 K, reaktan awal adalah n-heptana, iso-oktana, toluena, oksigen dan nitrogen dengan rasio ekivalen 1. Simulasi model kinetika pembakaran menggunakan aplikasi CHEMKIN.

Hasil keluaran simulasi model kinetika pembakaran akan dibandingkan dengan data percobaan menggunakan *Microsoft Excel*. Plot hasil simulasi dan data percobaan akan disajikan pada bab 4. Model dikatakan valid apabila telah memiliki simpangan yang kecil terhadap data percobaan. Apabila setelah proses *plotting* data keluar simulasi tidak valid maka diperlukan modifikasi ulang terhadap model kinetika pembakaran.

e. Simulasi Waktu Tunda Ignisi pada Model Kinetika Pembakaran

Simulasi model kinetika pembakaran akan menghasilkan waktu tunda ignisi. Untuk dapat melakukan langkah simulasi diperlukan model yang telah valid, kondisi operasi, dan komposisi bahan bakar. Model valid telah didapatkan pada langkah sebelumnya. Kondisi operasi yang diperlukan adalah temperatur dan tekanan. Kondisi operasi harus identik antara simulasi model kinetika pembakaran BBRU dan model kinetika hidrokarbon multikomponen. Apabila model kinetika BBRU disimulasikan pada kondisi tekanan 40 atm dan temperatur 1000K maka

model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen juga harus disimulasikan pada kondisi serupa. Komposisi bahan bakar BBRU terdiri dari n-heptana dan iso-oktana dalam persen volume. Komposisi dari bahan bakar komersial akan diwakili oleh n-heptana sebagai wakil senyawa hidrokarbon rantai lurus, iso-oktana sebagai wakil senyawa hidrokarbon rantai bercabang, dan toluena sebagai wakil senyawa hidrokarbon aromatis. Senyawa tersebut dipilih karena senyawa tersebut merupakan senyawa dominan penyusun bahan bakar komersial. Simulasi dilakukan menggunakan aplikasi Chemkin AURORA.

Pertama dilakukan simulasi bahan bakar komersial menggunakan model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen. Simulasi akan mengeluarkan nilai waktu tunda ignisi bahan bakar komersial. Langkah kedua adalah melakukan simulasi menggunakan model kinetika pembakaran BBRU dengan persen volume iso-oktana tertentu. Apabila waktu tunda ignisi dari bahan bakar komersial sama dengan waktu tunda ignisi dari BBRU yang memiliki persen volume iso-oktana tertentu, maka angka oktana bahan bakar komersial akan sama dengan persen volume iso-oktana dalam BBRU.

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil dari penelitian akan ditampilkan dianalisis dengan jelas dan sederhana. Hasil penelitian berupa hasil akhir mekanisme reaksi, data analisis sensitivitas, penyesuaian model, validasi model dan simulasi penentuan angka oktana oleh model. Mekanisme reaksi kimia akan menunjukkan data elemen, spesies dan reaksi elementer yang terdapat pada model. Analisis sensitivitas akan menghasilkan reaksi penentu laju reaksi. Reaksi tersebut akan dipakai sebagai batasan dalam penyesuaian model. Penyesuaian model akan menunjukkan metode yang dipakai untuk mendapatkan model yang valid. Validasi model memperlihatkan perbandingan antara data percobaan dan keluaran program. Simulasi model kinetika kimia akan menunjukkan hasil penentuan angka oktana bahan bakar komersial.

4.1 Mekanisme Reaksi

Model kinetika kimia pembakaran terdiri dari tiga bagian besar yaitu, elemen, spesies dan reaksi elementer. Elemen menyatakan unsur kimia. Spesies menyatakan senyawa yang terlibat dalam reaksi elementer baik reaktan maupun produk. Reaksi elementer menyatakan mekanisme reaksi pembakaran beserta parameter Arrhenius. Model kinetika pembakaran BBRU terdiri dari 5 elemen, 1043 spesies senyawa dan 4255 reaksi elementer. Model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen terdiri dari 6 elemen, 1540 spesies senyawa dan 6235 reaksi elementer.

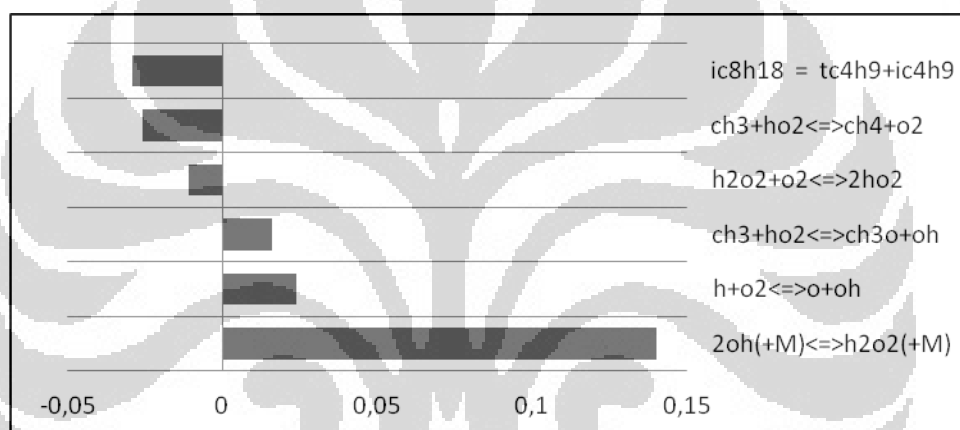
4.2 Analisis Sensitivitas

Analisis sensitivitas dibagi ke dalam tiga zona yaitu, temperatur tinggi, medium dan rendah. Analisis sensitivitas dilakukan pada tekanan tinggi. Pemilihan tekanan tinggi karena proses pembakaran bahan bakar pada ruang bakar selalu terjadi pada tekanan tinggi. Tekanan yang dipilih sebesar 40 bar.

Dari hasil analisis sensitivitas di atas akan diambil beberapa reaksi yang dominan pengaruhnya terhadap laju reaksi keseluruhan untuk dijadikan batasan

dalam proses penyesuaian parameter kinetika model. Reaksi yang dijadikan batasan yaitu, setiap reaksi yang memiliki sensitivitas terpositif dan ternegatif dari setiap zona temperatur. Jumlah total reaksi bersensitivitas negatif harus sebanding dengan reaksi bersensitivitas positif. Apabila tidak sebanding maka akan dicari reaksi dominan lainnya untuk menyeimbangkan sensitivitas positif dan negatif. Data yang ditampilkan telah diolah sehingga hanya reaksi yang sensitif saja yang ditampilkan.

4.2.1 Analisis Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran BBRU



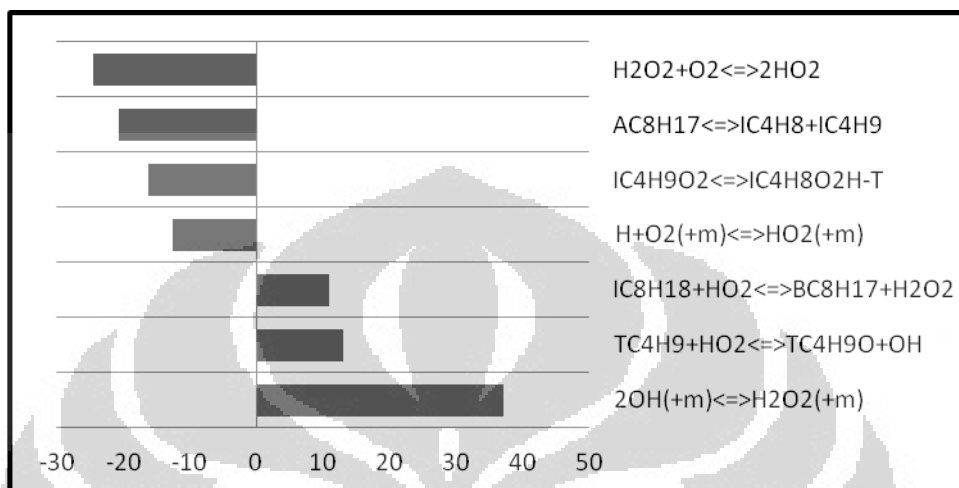
Gambar 4. 1 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran BBRU pada Temperatur Tinggi

Pada temperatur tinggi reaksi yang memegang peranan penting sebagai penentu laju reaksi adalah



Reaksi 4.1 merupakan reaksi dekomposisi alkana. Reaksi dekomposisi alkana merupakan reaksi percabangan alkana yang menghasilkan dua buah radikal sehingga menjadi reaksi yang sensitif atau penentu laju reaksi. Munculnya reaksi ini telah sesuai dengan aturan reaksi $RH \rightarrow R^\bullet + R^\bullet$, (2. 37).

Reaksi 4.2 merupakan reaksi terminasi. Reaksi ini sering muncul dalam banyak jalur reaksi karena hal tersebut reaksi ini menjadi sensitif terhadap laju reaksi.



Gambar 4. 2 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran BBRU pada Temperatur Medium

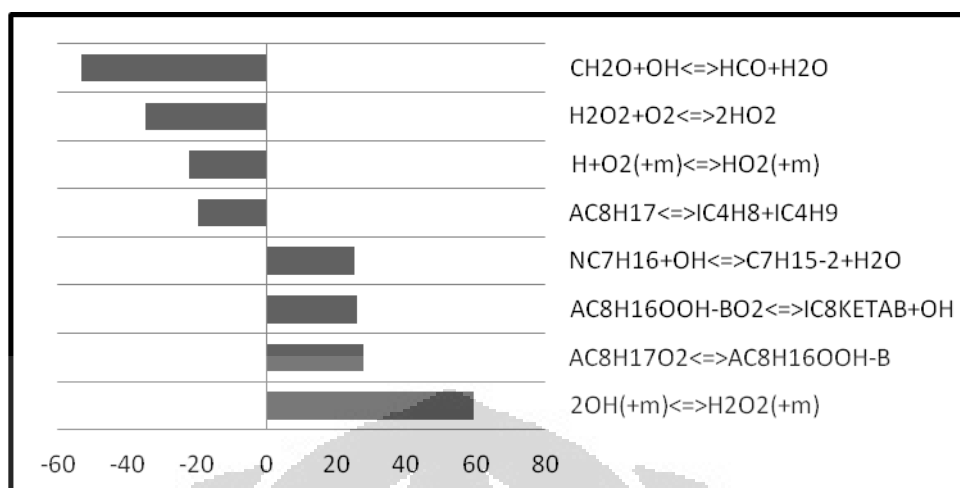
Pada temperatur medium reaksi yang memegang peranan penting sebagai penentu laju reaksi adalah



Reaksi 4.3 merupakan reaksi terminasi. Reaksi ini sering muncul dalam banyak jalur reaksi karena hal tersebut reaksi ini menjadi sensitif terhadap laju reaksi.

Reaksi 4.4 merupakan reaksi dekomposisi alkana. Reaksi dekomposisi alkana merupakan reaksi percabangan alkana yang menghasilkan dua buah radikal sehingga menjadi reaksi yang sensitif atau penentu laju reaksi. Munculnya reaksi ini telah sesuai dengan aturan reaksi $\text{RH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}^\bullet$.
(2. 38.

Reaksi 4.5 memiliki energi aktivasi yang tinggi sehingga reaksi ini menjadi lambat dan berperan sebagai penentu laju reaksi.



Gambar 4. 3 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran BBRU pada Temperatur Rendah

Pada temperatur rendah reaksi yang memegang peranan penting sebagai penentu laju reaksi adalah



Reaksi 4.6 merupakan reaksi terminasi. Reaksi ini sering muncul dalam banyak jalur reaksi karena hal tersebut reaksi ini menjadi sensitif terhadap laju reaksi.

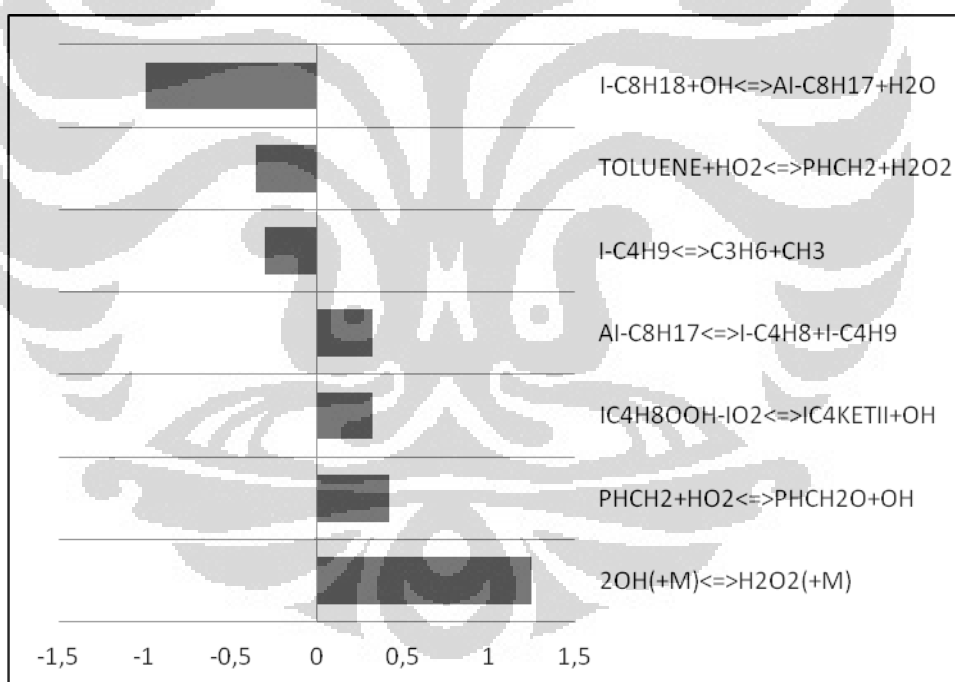
Reaksi 4.7 merupakan reaksi eksotermal dengan energi aktivasi yang tinggi. Reaksi yang memiliki energi aktivasi yang tinggi akan menjadi lambat sehingga akan berperan menjadi penentu laju reaksi.

Berdasarkan hasil analisis sensitivitas maka untuk model kinetika dan pembakaran BBRU akan diambil enam buah reaksi untuk dijadikan batasan dalam penyesuaian parameter kinetika model. Reaksi tersebut dapat dilihat pada tabel 4.1. Pada tabel dicantumkan jenis sensitivitas, persamaan reaksi dan nilai derajat sensitivitas dari masing-masing reaksi sesuai dengan zona temperatur.

Tabel 4. 1 Reaksi yang Dijadikan Batasan Beserta Derajat Sensitivitas pada Setiap Zona Temperatur untuk Model Kinetika Pembakaran BBRU

Sensitivitas	Reaksi	Zona		
		Tinggi	Medium	Rendah
Positif	$H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$	0,024		
	$2OH_{(+m)} \rightleftharpoons H_2O_{2(+m)}$	0,14	37,164	59,415
	$AC_8H_{17}O_2 \rightleftharpoons AC_8H_{16}OOH-B$			27668
Negatif	$H_2O_2+O_2 \rightleftharpoons 2HO_2$	-0,011	-24,511	-34,707
	$CH_2O+OH \rightleftharpoons HCO+H_2O$			-53,374
	$IC_8H_{18} \rightleftharpoons TC_4H_9+IC_4H_9$	-0,650		

4.2.2 Analisis Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen Setelah Penambahan N-Heptana



Gambar 4. 4 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen pada Temperatur Tinggi

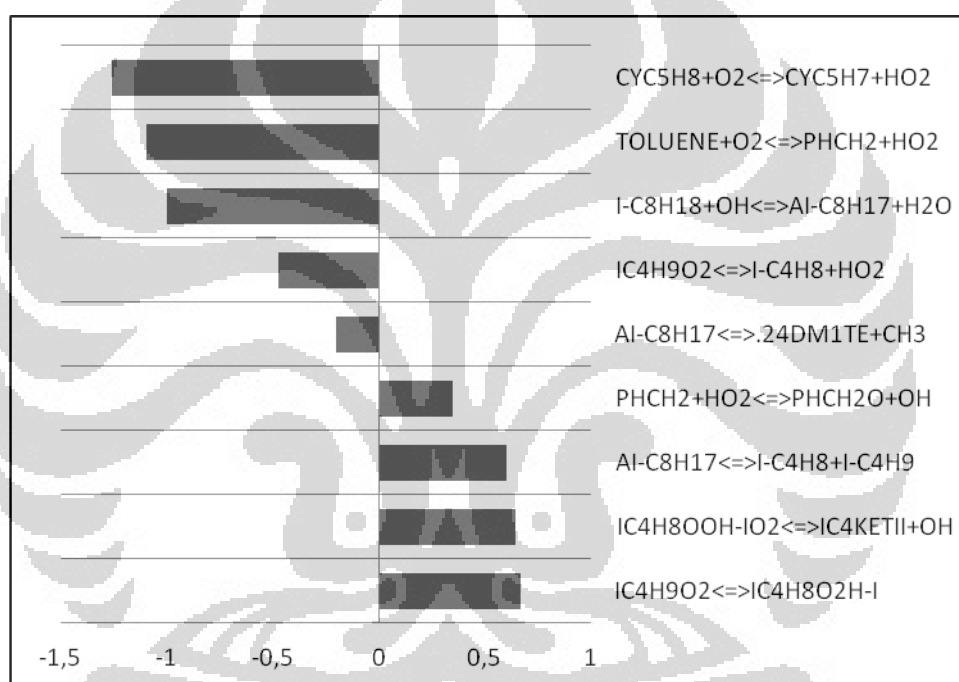
Pada temperatur tinggi reaksi yang memegang peranan penting sebagai penentu laju reaksi adalah





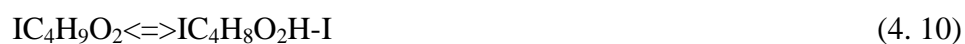
Reaksi 4.8 merupakan reaksi terminasi. Reaksi ini sering muncul dalam banyak jalur reaksi karena hal tersebut reaksi ini menjadi sensitif terhadap laju reaksi.

Reaksi 4.9 merupakan reaksi dengan energi aktivasi yang tinggi. Reaksi yang memiliki energi aktivasi yang tinggi akan menjadi lambat sehingga akan berperan menjadi penentu laju reaksi.



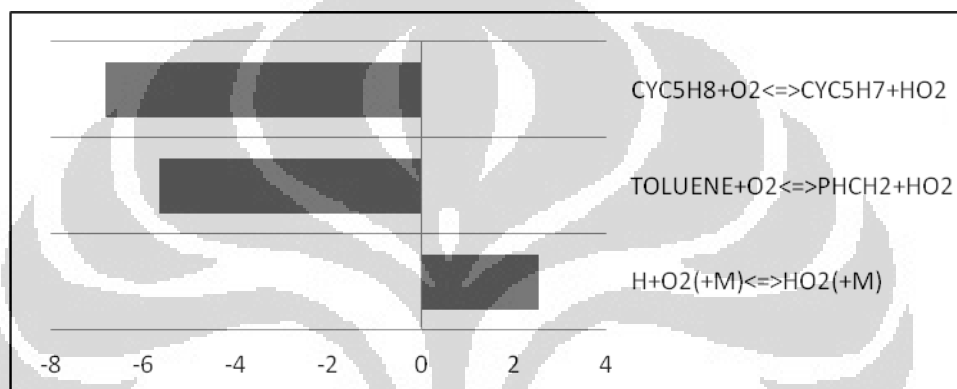
Gambar 4. 5 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen pada Temperatur Medium

Pada temperatur medium reaksi yang memegang peranan penting sebagai penentu laju reaksi adalah



Reaksi 4.10 memiliki energi aktivasi yang tinggi. Energi aktivasi yang tinggi akan menyebabkan laju menjadi lambat. Berdasarkan hal tersebut maka reaksi ini menjadi reaksi penentu laju reaksi.

Reaksi 4.11 merupakan reaksi Isomerisasi Radikal Alkil. Reaksi tersebut merupakan reaksi penentu laju disebabkan reaksi tersebut memiliki energi aktivasi yang sangat tinggi dibandingkan dengan reaksi lainnya. Reaksi 4.10 telah sesuai dengan aturan reaksi 2.42.



Gambar 4. 6 Hasil Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen pada Temperatur Rendah

Pada temperatur rendah reaksi yang memegang peranan penting sebagai penentu laju reaksi adalah



Reaksi 4.12 merupakan reaksi propagasi. Jenis reaksi ini sering muncul pada temperatur rendah. Selain itu reaksi ini sering muncul dalam banyak jalur reaksi karena hal tersebut reaksi ini menjadi sensitif terhadap laju reaksi.

Reaksi 4.13 merupakan reaksi Isomerisasi Radikal Alkil. Reaksi tersebut merupakan reaksi penentu laju disebabkan reaksi tersebut memiliki energi aktivasi yang sangat tinggi dibandingkan dengan reaksi lainnya. Reaksi 4.10 telah sesuai dengan aturan reaksi 2.42.

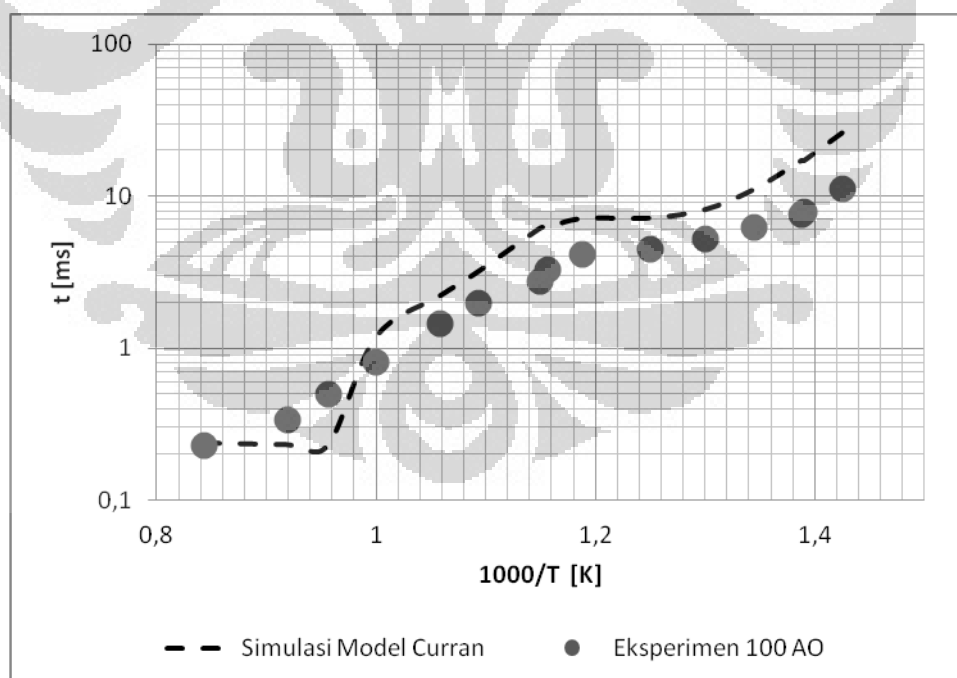
Berdasarkan hasil analisis sensitivitas di atas maka untuk model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen diambil lima buah reaksi yang akan dijadikan batasan yang akan digunakan untuk penyesuaian parameter kinetika model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen.

Tabel 4. 2 Reaksi yang Dijadikan Batasan Beserta Derajat Sensitivitas pada Setiap Zona Temperatur untuk Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen

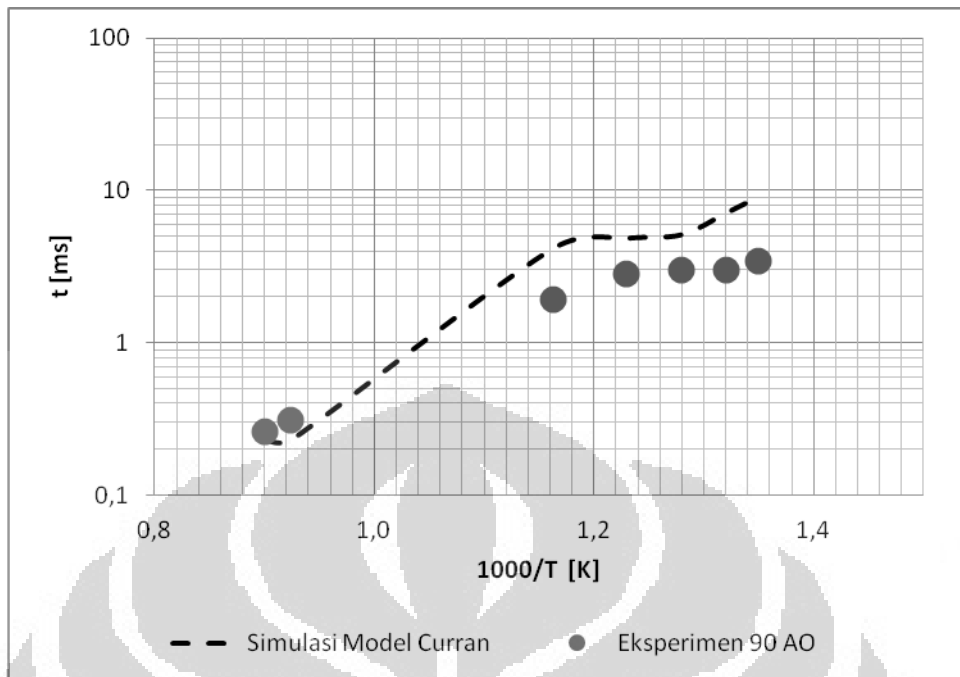
Sensitivitas	Reaksi	Zona		
		Tinggi	Medium	Rendah
Positif	$2\text{OH}(+M) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(+M)$	1,252	0,067	
	$\text{H}+\text{O}_2(+M) \rightleftharpoons \text{HO}_2(+M)$			2,546
	$\text{IC}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{IC}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{H-I}$	0,264	0,67	
Negatif	$\text{CYC}_5\text{H}_8+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CYC}_5\text{H}_7+\text{HO}_2$		-1,262	-6,826
	$\text{I-C}_8\text{H}_{18}+\text{OH} \rightleftharpoons \text{AI-C}_8\text{H}_{17}+\text{H}_2\text{O}$	-0,996	-0,998	-0,997

4.3 Penyesuaian Parameter Kinetika

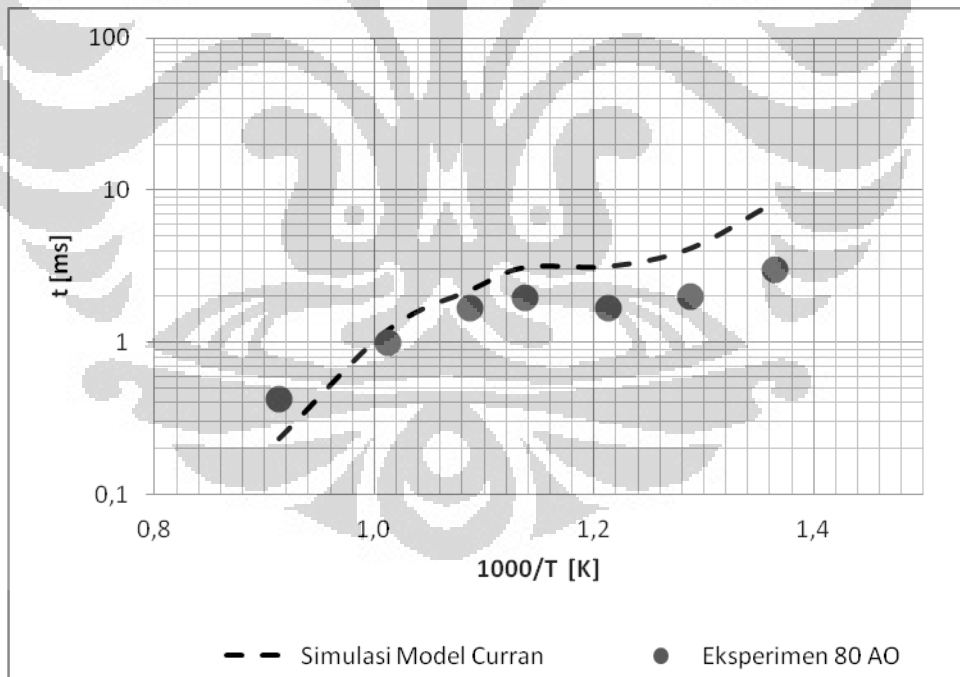
4.3.1 Penyesuaian Parameter Kinetika Pembakaran BBRU



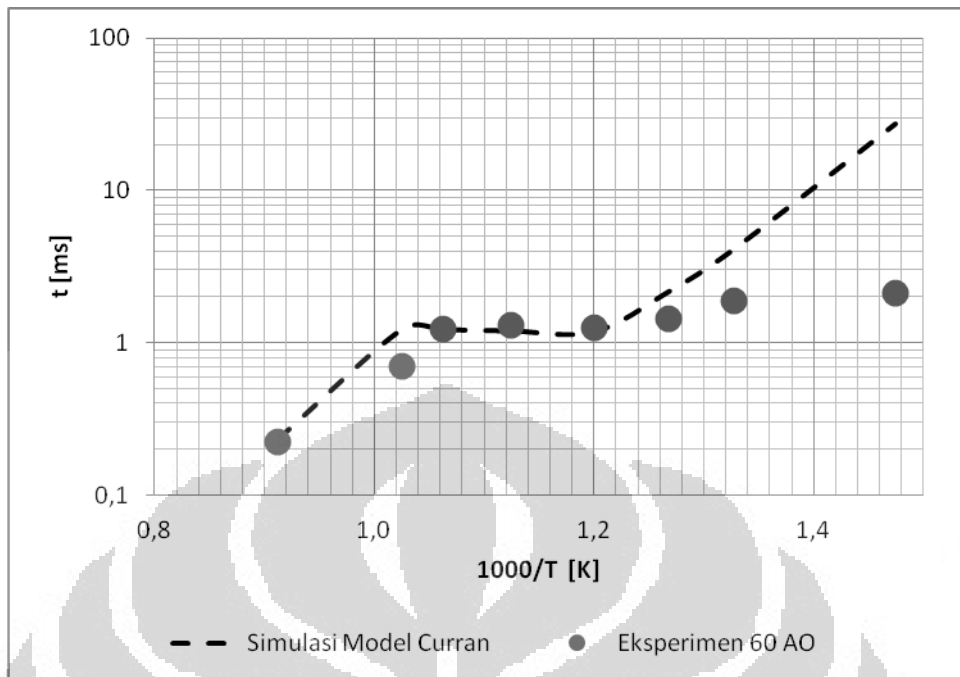
Gambar 4. 7 Hasil Model Kinetika Pembakaran BBRU 100 AO Sebelum Penyesuaian Parameter



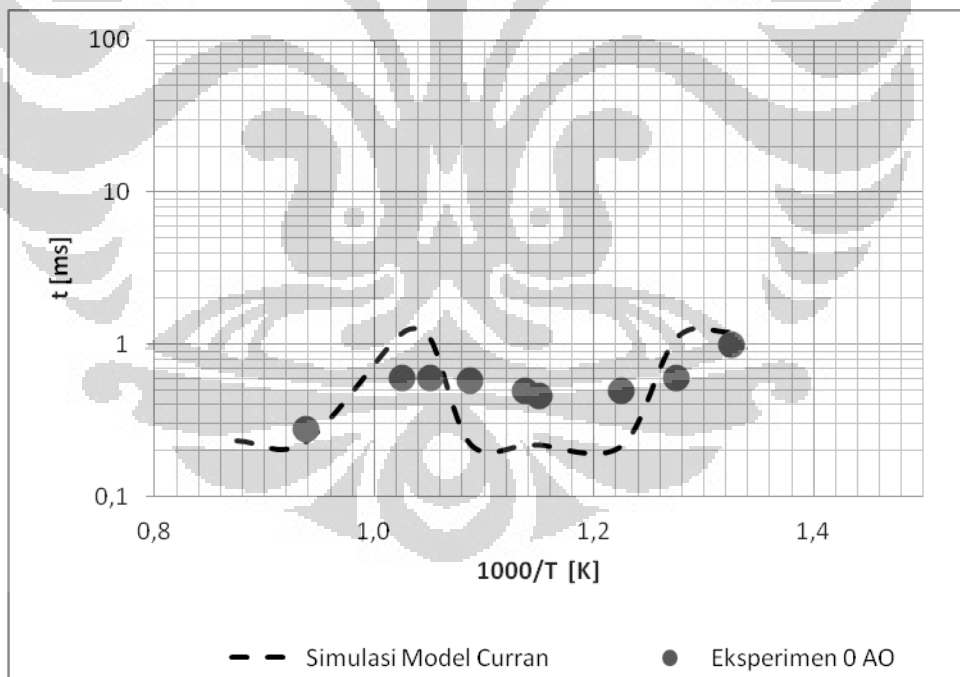
Gambar 4. 8 Hasil Model Kinetika Pembakaran BBRU 90 AO Sebelum Penyesuaian Parameter



Gambar 4. 9 Hasil Model Kinetika Pembakaran BBRU 80 AO Sebelum Penyesuaian Parameter



Gambar 4. 10 Hasil Model Kinetika Pembakaran BBRU 60 AO Sebelum Penyesuaian Parameter



Gambar 4. 11 Hasil Model Kinetika Pembakaran BBRU 0 AO Sebelum Penyesuaian Parameter

Dari grafik di atas terlihat bahwa keluaran waktu tunda ignisi model (garis putus-putus) memiliki simpangan yang besar terhadap data percobaan (lingkaran) waktu tunda ignisi BBRU untuk setiap variasi angka oktana.

Simpangan positif terbesar berada pada zona temperatur rendah (kanan grafik) dan simpangan negatif berada di zona temperatur tinggi (kiri grafik). Dari hasil ini dapat ditarik beberapa kesimpulan yaitu,

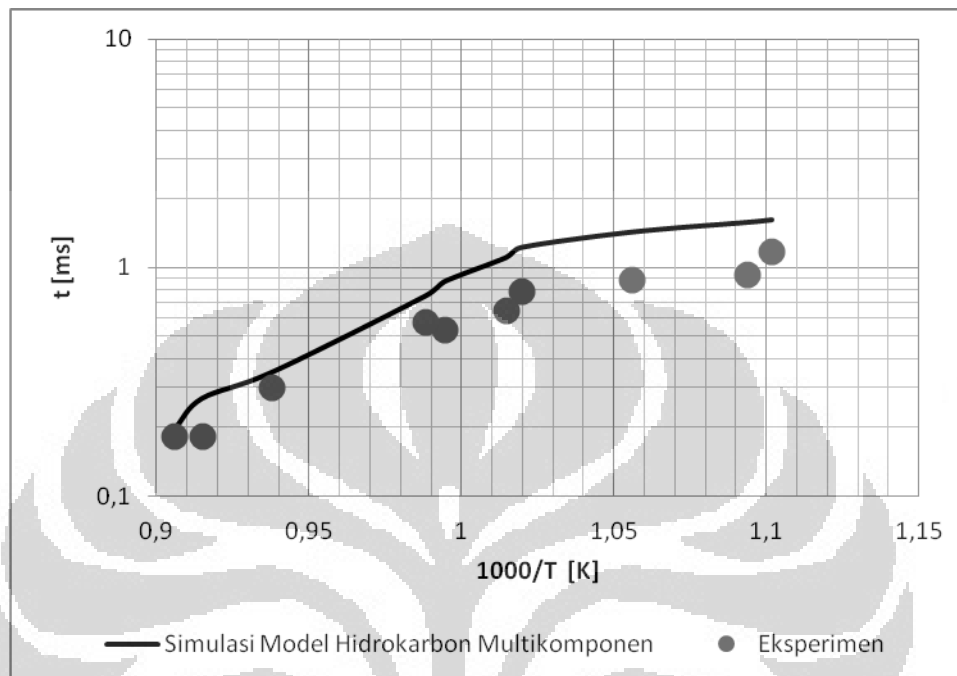
- Pada zona temperatur rendah, faktor tumbukan reaksi dengan derajat sensitivitas positif harus diperbesar dan reaksi dengan derajat sensitivitas negatif harus diperkecil
- Pada zona temperatur tinggi, faktor tumbukan reaksi dengan derajat sensitivitas positif harus diperkecil dan reaksi dengan derajat sensitivitas negatif harus diperbesar

Hasil perubahan nilai faktor tumbukan model kinetika pembakaran BBRU disajikan pada tabel berikut:

Tabel 4. 3 Faktor Tumbukan Sebelum dan Sesudah Penyesuaian parameter kinetika Model Kinetika Pembakaran BBRU

Sensitivitas	Reaksi	Faktor Tumbukan	
		Sebelum	Sesudah
Positif	$H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$	1,97E+14	1,97E+11
	$2OH_{(+m)} \rightleftharpoons H_2O_{2(+m)}$	1,24E+14	2,72E+15
	$AC_8H_{17}O_2 \rightleftharpoons AC_8H_{16}OOH-B$	7,50E+09	9,08E+11
Negatif	$H_2O_2+O_2 \rightleftharpoons 2HO_2$	5,94E+17	6,00E+15
	$CH_2O+OH \rightleftharpoons HCO+H_2O$	3,43E+09	3,43E+06
	$IC_8H_{18} \rightleftharpoons TC_4H_9+IC_4H_9$	1,94E+57	6,01E+58

4.3.2 Penyesuaian Parameter Kinetika Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen



Gambar 4. 12 Hasil Keluaran Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen Setelah Penambahan N-Heptana.

Dari gambar di atas kita dapat melihat bahwa keluaran waktu tunda ignisi model (garis tegas) memiliki simpangan yang besar terhadap data percobaan (lingkaran). Model memiliki simpangan positif terhadap data percobaan sehingga dapat ditarik beberapa kesimpulan yaitu, pada semua zona temperatur, faktor tumbukan dengan sensitivitas positif harus diperbesar dan faktor tumbukan dengan sensitivitas negatif harus diperkecil.

4.3 Validasi Model Kinetika Pembakaran

4.3.1 Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU

Berikut akan disajikan data hasil percobaan yang dipakai sebagai *input-an* dan kondisi operasi model.

Tabel 4. 4 Fraksi Mol Percobaan Waktu Tunda Ignisi Fiegwer

Fraksi Mol				ON
C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	O ₂	N ₂	
0,00694	0,0104	0,20636	0,7763	60
0,00514	0,01199	0,2064	0,77647	70
0,00338	0,01354	0,20645	0,77663	80
0,00167	0,01505	0,20649	0,77679	90
0	0,01652	0,20653	0,77695	100

Inputan awal merupakan fraksi mol dengan rasio ekivalen 1. Nilai dari fraksi mol didapatkan dengan mengkonversikan nilai persen volume iso-oktana ke nilai mol kemudian dicari fraksi molnya.

Tabel 4. 5 Temperatur dan Hasil Waktu Tunda Ignisi Percobaan Fiegwer untuk Berbagai Volume Iso-Oktanaa

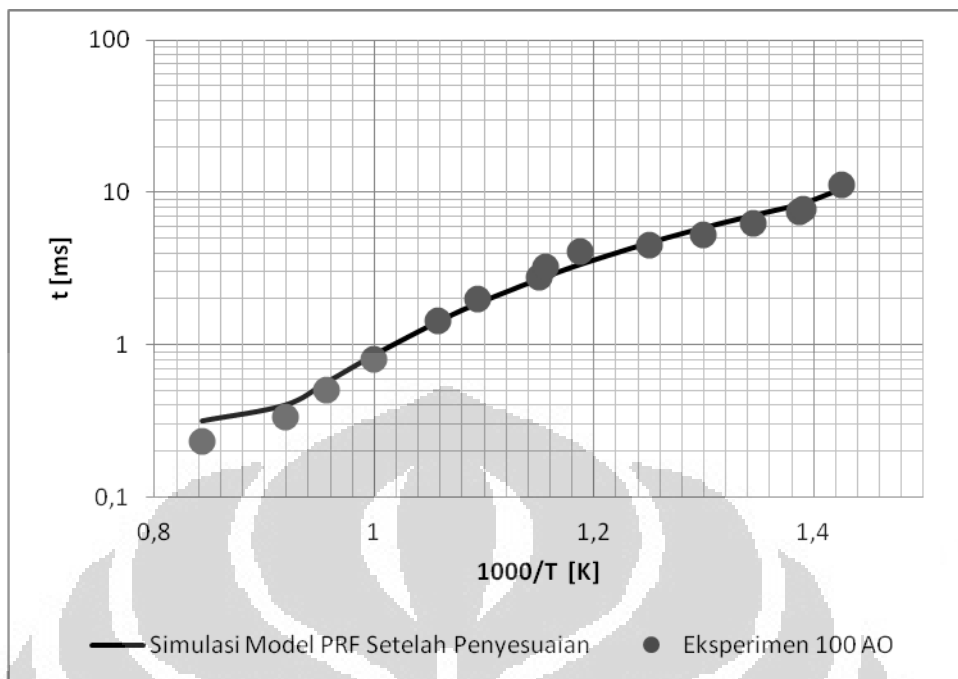
100 ON		90 ON	
WTI	Temperatur	WTI	Temperatur
0,23	1185,185	0,260	1111,111
0,3375	1088,435	0,310	1082,251
0,5	1045,752	1,938	860,215
0,8	1000,000	2,850	813,008
1,4375	944,882	3,000	781,250
1,9875	914,286	3,000	757,576
2,75	869,565	3,450	740,741
3,25	864,865		
4,125	842,105		
4,5	800,000		
5,25	769,231		
6,25	743,494		
7,5	720,721		
7,8	719,424		
11,25	701,754		

Tabel 4. 6 Temperatur dan Hasil Waktu Tunda Ignisi Percobaan Fiegwer untuk Berbagai Volume Iso-Oktanaa

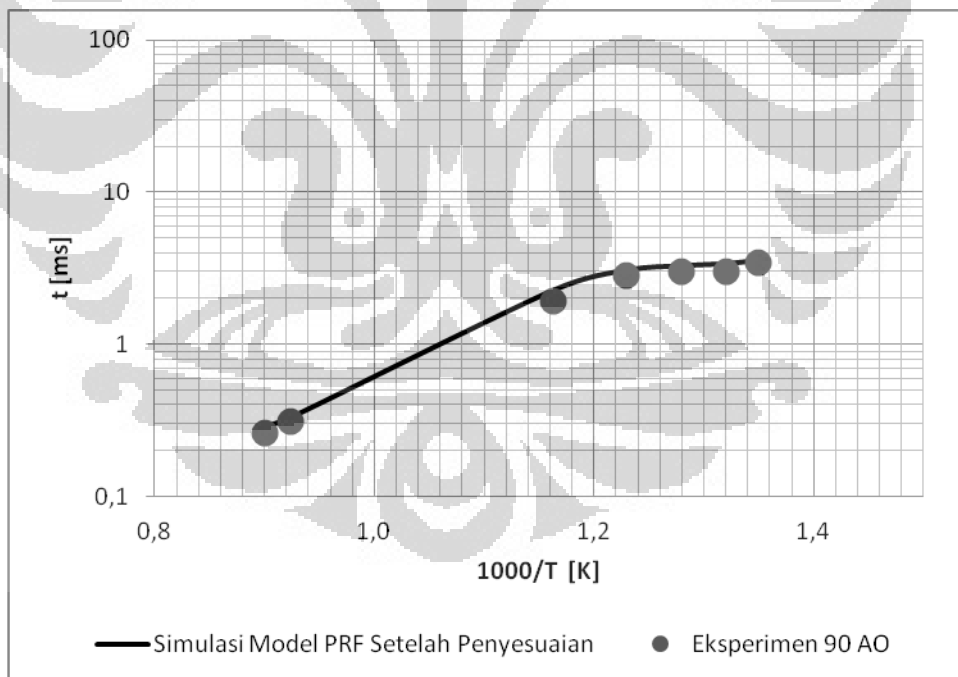
80 ON		60 ON	
WTI	Temperatur	WTI	Temperatur
0,425	1095,290	0,225	1095,890
0,990	988,142	0,700	975,610
1,688	919,540	1,240	941,176
1,970	879,121	1,310	888,889
1,688	824,402	1,250	833,333
2,000	776,699	1,425	788,955
3,000	732,601	1,870	753,296
		2,125	677,966

Tabel 4.5 dan 4.6 didapatkan dari jurnal hasil penelitian fiegwer. Tabel di atas menunjukkan nilai waktu tunda ignisi dalam ms pada saat temperatur tertentu. Fiegwer melakukan percobaan dengan variasi temperatur pada tekanan tinggi. Data temperatur akan dijadikan sebagai inputan model. Data waktu tunda ignisi akan dijadikan pembanding dalam proses validasi.

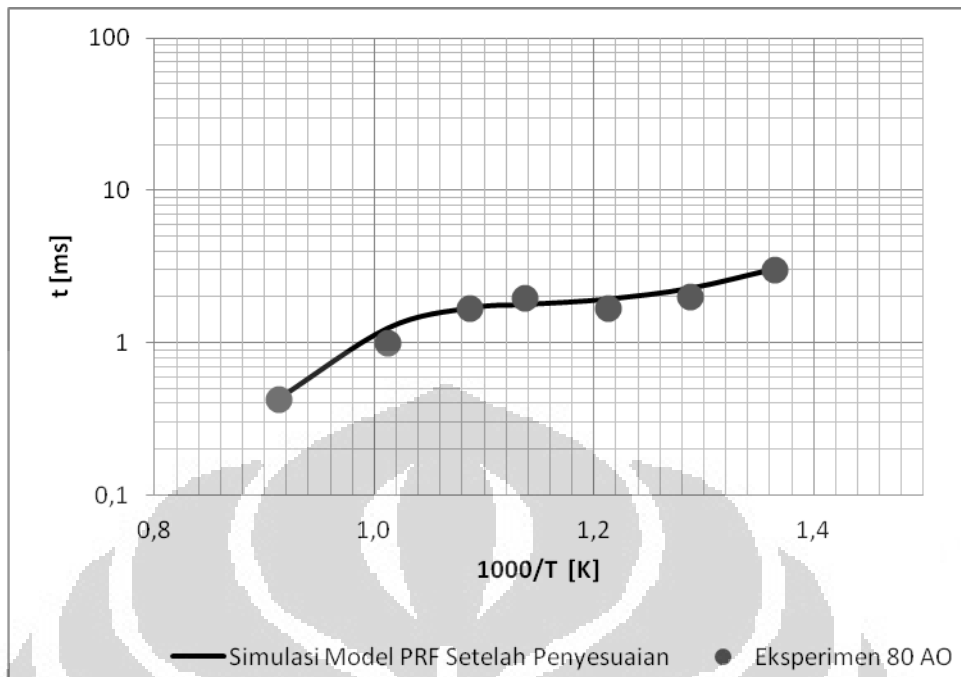
Setelah melakukan simulasi model menggunakan Chemkin 3.7 menggunakan *input* di atas akan didapatkan data waktu tunda ignisi pada setiap temperatur. Data waktu tunda ignisi dari model kinetika kemudian diplot dalam grafik hubungan waktu tunda ignisi terhadap $1000/T$ dalam skala logaritma. Data hasil percobaan juga diplot dalam satu grafik sebagai pembanding. Setelah melakukan simulasi model didapatkan hasil sebagai berikut:



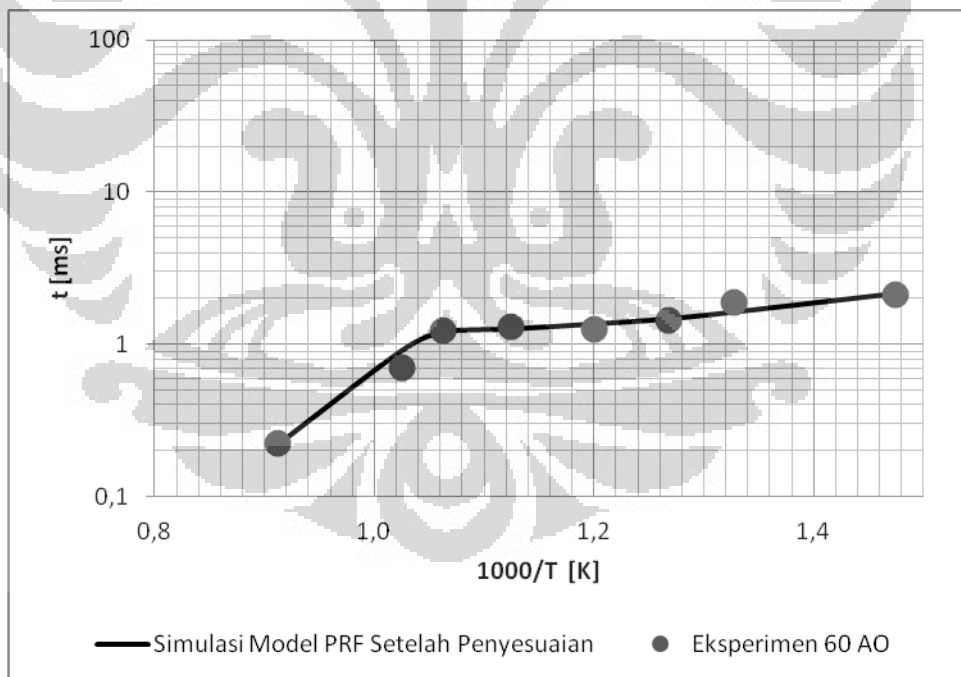
Gambar 4. 13 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU 100 AO



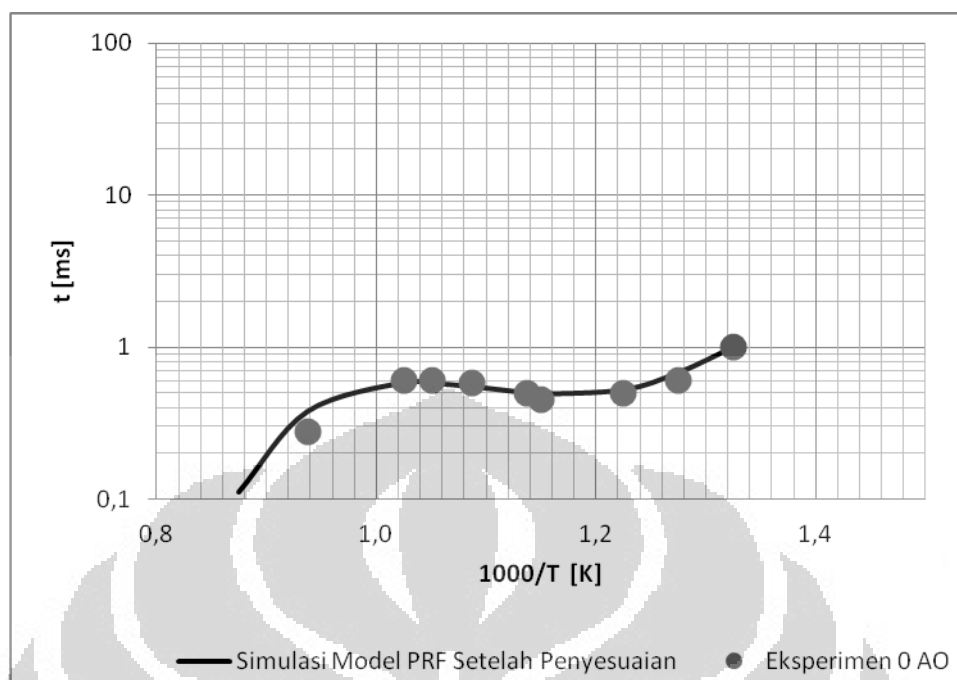
Gambar 4. 14 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU 90 AO



Gambar 4. 15 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU 80 AO



Gambar 4. 16 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU 60 AO



Gambar 4. 17 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran BBRU 0 AO

Apabila kita lihat dengan seksama pada simulasi dengan angka oktan 0 atau 100% n-heptana terjadi anomali dimana waktu tunda ignisi mengalami penurunan kemudian kembali menanjak. Hal ini tidak terlihat pada simulasi lainnya. Peristiwa ini dikenal dengan nama NTC (*negative temperature coefficient*). NTC terjadi karena radikal OH yang dihasilkan dari percabangan reaksi semakin banyak ketika temperatur dinaikkan yang mengakibatkan terjadi percepatan pembakaran yang kemudian terjadi perlambatan pada temperatur tertentu karena radikal OH semakin habis terbakar. Percepatan kembali terjadi karena banyaknya radikal OH yang dihasilkan kembali oleh tahap percabangan rantai akibat dari kenaikan temperatur.

Dari grafik di atas terlihat bahwa hasil keluaran simulasi telah memiliki kecocokan dengan data percobaan. Dengan hasil di atas dapat ditarik kesimpulan bahwa model kinetika pembakaran bahan bakar BBRU telah valid.

4.3.2 Validasi Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen

Berikut akan disajikan data hasil percobaan yang dipakai sebagai *input*-an dan kondisi operasi model.

Tabel 4. 7 Fraksi Mol Percobaan Waktu Tunda Ignisi Gauthier

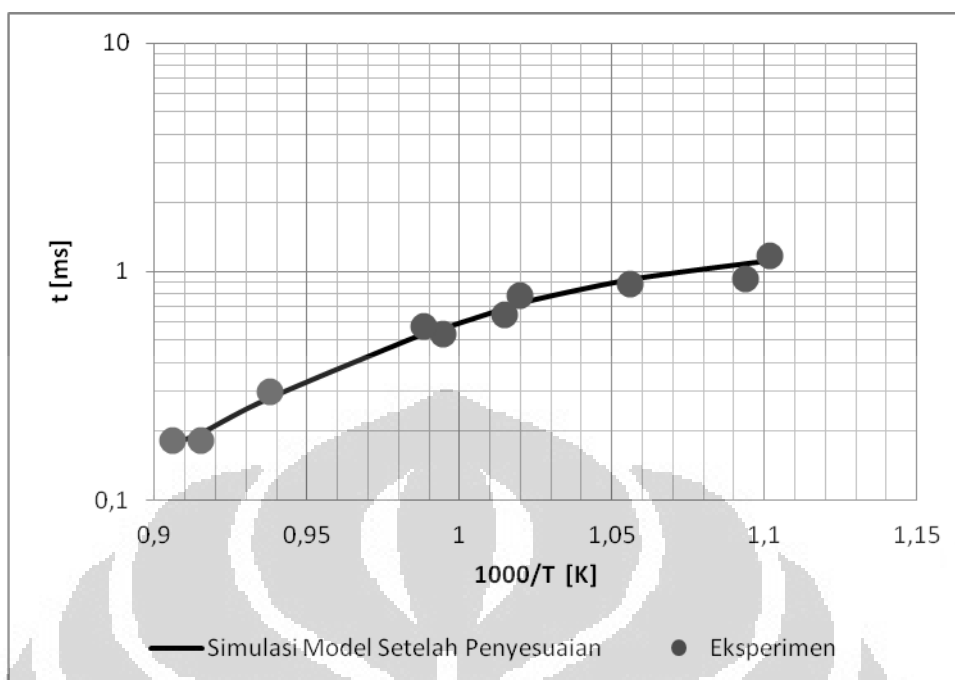
Senyawa	Fraksi Mol
N-C ₇ H ₁₆	0,0030246
I-C ₈ H ₁₈	0,0109653
C ₇ H ₈	0,0034541
O ₂	0,2014240
N ₂	0,7811320

Fraksi mol di atas didapatkan dari konversi nilai mol yang tertera pada jurnal ke nilai fraksi mol. Fraksi mol di atas dihitung dengan rasio ekivalen 1 sesuai dengan percobaan yang dilakukan oleh Gauthier. Nilai dari fraksi mol ini akan dimasukkan dalam kalimat perintah.

Tabel 4. 8 Temperatur dan Hasil Waktu Tunda Ignisi Percobaan Gauthier

WTI	Temperatur
1,168	908
9,28	915
8,80	947
7,83	981
6,45	986
5,35	1006
5,75	1012
2,98	1067
1,82	1093
1,82	1104

Tabel di atas menunjukkan waktu tunda ignisi dalam ms dari pembakaran campuran n-heptana, iso-oktana dan toluena pada tiap temperatur pada percobaan Gauthier. Data temperatur akan dijadikan sebagai inputan atau kondisi awal model. Data waktu tunda ignisi akan dijadikan sebagai data pembanding untuk kepentingan validasi model. Data waktu tunda ignisi dari model kinetika kemudian diplot dalam grafik hubungan waktu tunda ignisi terhadap $1000/T$ dalam skala logaritma. Data hasil percobaan juga diplot dalam satu grafik sebagai pembanding. Setelah melakukan simulasi didapatkan hasil sebagai berikut:



Gambar 4. 18 Hasil Validasi Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen

Dari gambar di atas terlihat bahwa hasil keluaran simulasi telah memiliki kecocokan dengan data percobaan. Dengan hasil di atas dapat ditarik kesimpulan bahwa model kinetika pembakaran bahan bakar hidrokarbon multikomponen telah valid.

4.4 Simulasi Waktu Tunda Ignisi untuk Penentuan Angka Oktana

Berikut akan disajikan fraksi mol dan senyawa yang akan dipakai sebagai *input*-an model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen untuk masing-masing bahan bakar komersial.

Tabel 4. 9 Fraksi Mol Inputan Model untuk Penentuan Angka Oktana Bahan Bakar Komersial

Senyawa Inputan	Nama Bahan Bakar Komersial				
	Total	Shell	Premium	Petronas	Pertamax
N-heptane	0,01072026	0,01080266	0,01159988	0,01181194	0,01105186
Toluene	0,00488848	0,0038162	0,00387693	0,00298601	0,00435168
Iso-octane	0,00352501	0,00422935	0,0034822	0,00394075	0,00362153
O ₂	0,20598191	0,20604188	0,20601861	0,20606487	0,20600473
N ₂	0,77488433	0,77510992	0,77502238	0,77519642	0,77497019

Setelah dilakukan simulasi untuk masing-masing bahan bakar akan didapatkan waktu tunda ignisi dari setiap bahan bakar. Bahan bakar BBRU akan disimulasikan dengan variasi persen volume iso-oktanaa sampai mendapatkan waktu tunda ignisi yang sama dengan bahan bakar komersial. Hasil dari simulasi dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 4. 10 Hasil Simulasi Waktu Tunda Ignisi Bahan Bakar Komersial (kiri) dan BBRU (kanan)

Bahan Bakar Komersial	Waktu Tunda Ignisi (ms)	Persen Volume Iso-Oktanaa	Waktu Tunda Ignisi (ms)
Total	5,33E-03	92,5	5,32E-03
Shell	5,36E-03	94,5	5,35E-03
Premium	5,08E-03	89	5,05E-03
Petronas	5,10E-03	90,5	5,09E-03
Pertamax	5,25E-03	91,5	5,23E-03

Terlihat pada tabel di atas bahwa waktu tunda ignisi dari bahan bakar komersial telah memiliki kecocokan dengan waktu tunda ignisi dari bahan bakar BBRU yang memiliki persen volume iso-oktanaa tertentu. Dari hasil tersebut angka oktana dari bahan bakar komersial dapat ditentukan nilainya. Nilai angka oktana bahan bakar komersial dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 4. 11 Hasil Penentuan Angka Oktana Bahan Bakar Komersial

Bahan Bakar Komersial	Angka Oktana Model	Angka Oktana Perusahaan
Total	92,5	92
Shell	94,5	95
Premium	89	88
Petronas	90,5	92
Pertamax	91,5	92

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

Dari hasil dan pembahasan maka didapatkan kesimpulan sebagai berikut:

- Model kinetika pembakaran BBRU milik Curran dan hidrokarbon multikomponen milik Wulandari telah divalidasi dengan menggunakan data percobaan Fiegwer dan Gauthier.
- Model kinetika pembakaran BBRU dan model kinetika pembakaran hidrokarbon multikomponen dapat digunakan untuk menentukan angka oktana bahan bakar komersial. Model kinetika pembakaran dapat dijadikan metode alternatif penentuan angka oktana bahan bakar komersial.

Saran untuk kedepannya model kinetika dapat dikembangkan dengan menambahkan reaksi elementer pembakaran adiktif bahan bakar komersial sehingga model kinetika pembakaran lebih merepresentasikan kondisi bahan bakar secara nyata

DAFTAR PUSTAKA

- Curran, H. J. (1999). *Oxidation of Automotive Primary Reference*. Livermore: Lawrence Livermore National Library.
- Fieweger, Blumenthal, & Adomeit. (1997). *Self-Ignition of S.I. Engine Model Fuels: a Shock Tube Investigation at High Pressure*. Aachen: Institut Fur Allgemeine Mechanik.
- Gauthier, Davidson, & Hanson. (2004). Shock Tube Determination of Ignition Delay Time in Fuel-Blend and Surrogate Fuel Mixtures. *Combustion and Flame*, 139.
- Glassman, I., & Yetter, R. A. (2008). *Combustion*. California: Elsevier.
- Muharam, Y. (2005). *Detailed Kinetic Modelling of the Oxidation and Combustion of Large Hydrocarbons Using an Automatic Generation of Mechanisms*. Heidelberg: University of Heidelberg.
- Sudarmadi, & Purwosutrisno. (2001). *Angka Oktan dan Pencemaran Udara*. Jakarta.
- Warnatz, Maas, & Dibble. (2006). *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiment Pollutant Formation*. Heildenberg: Springer.
- Wulandari, Y. P. (2009). *Pemodelan Kinetika Oksidasi dan Pembakaran*. Depok: Universitas Indonesia.

**Lampiran 1. Contoh Inputan AURORA untuk Model Kinetika
Pembakaran BBRU dan Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon
Multikomponen**

a) Inputan Model Kinetika Pembakaran BBRU

```

TRAN
ENRG
QLOS          0.0
PRES          40
TEMP          1000
REAC ic8h18   0.01161
REAC nc7h16   0.00556
REAC o2        0.20639
Reac n2       0.77644
TIME          0.1
DELT          1.E-3
DTSV          1.E-3
TLIM          1400
END
  
```

b) Inputan Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen

```

TRAN
ENRG
QLOS          0.0
PRES          24.27
TEMP          1137
REAC NC7H16   0.0030246
REAC I-C8H18  0.0109653
REAC TOLUENE  0.0034541
REAC O2        0.2014239
REAC N2        0.7811319
TIME          0.1
DELT          1.E-3
  
```

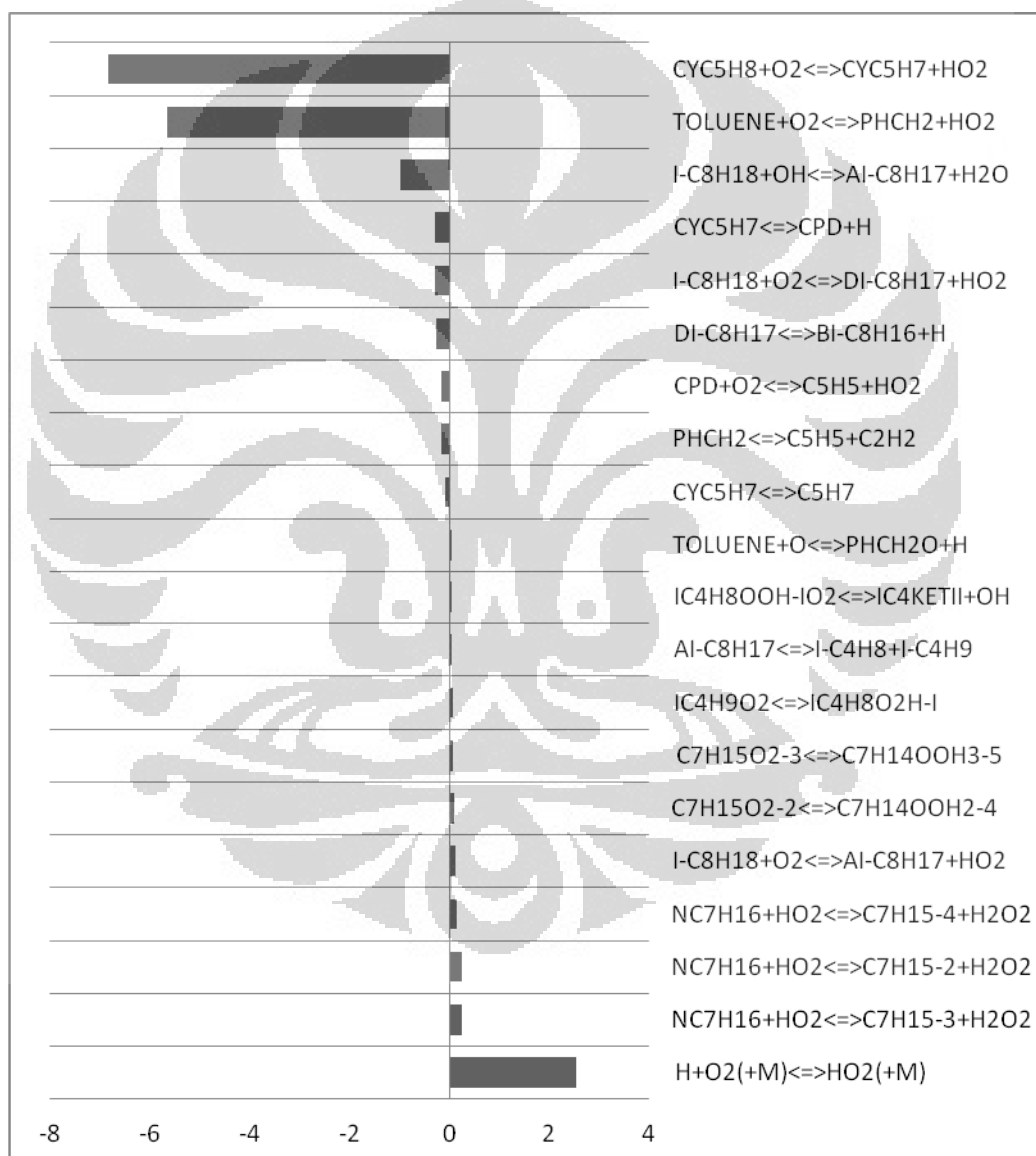
(lanjutan)

DTSV 1.E-3

END

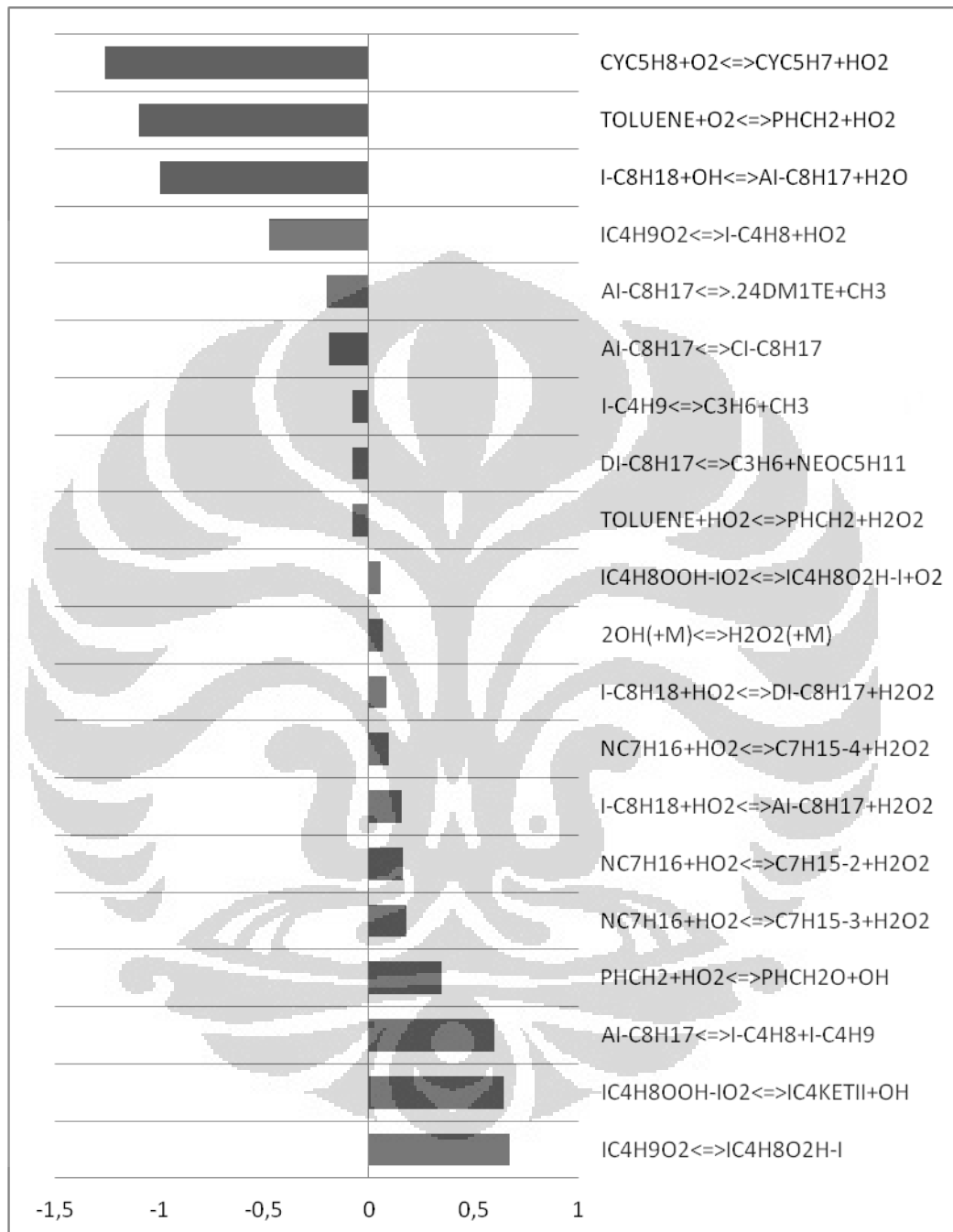
Lampiran 2. Hasil Lengkap Analisis Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran Hidrokarbon Multikomponen

a) Analisis Sensitivitas Temperatur Rendah



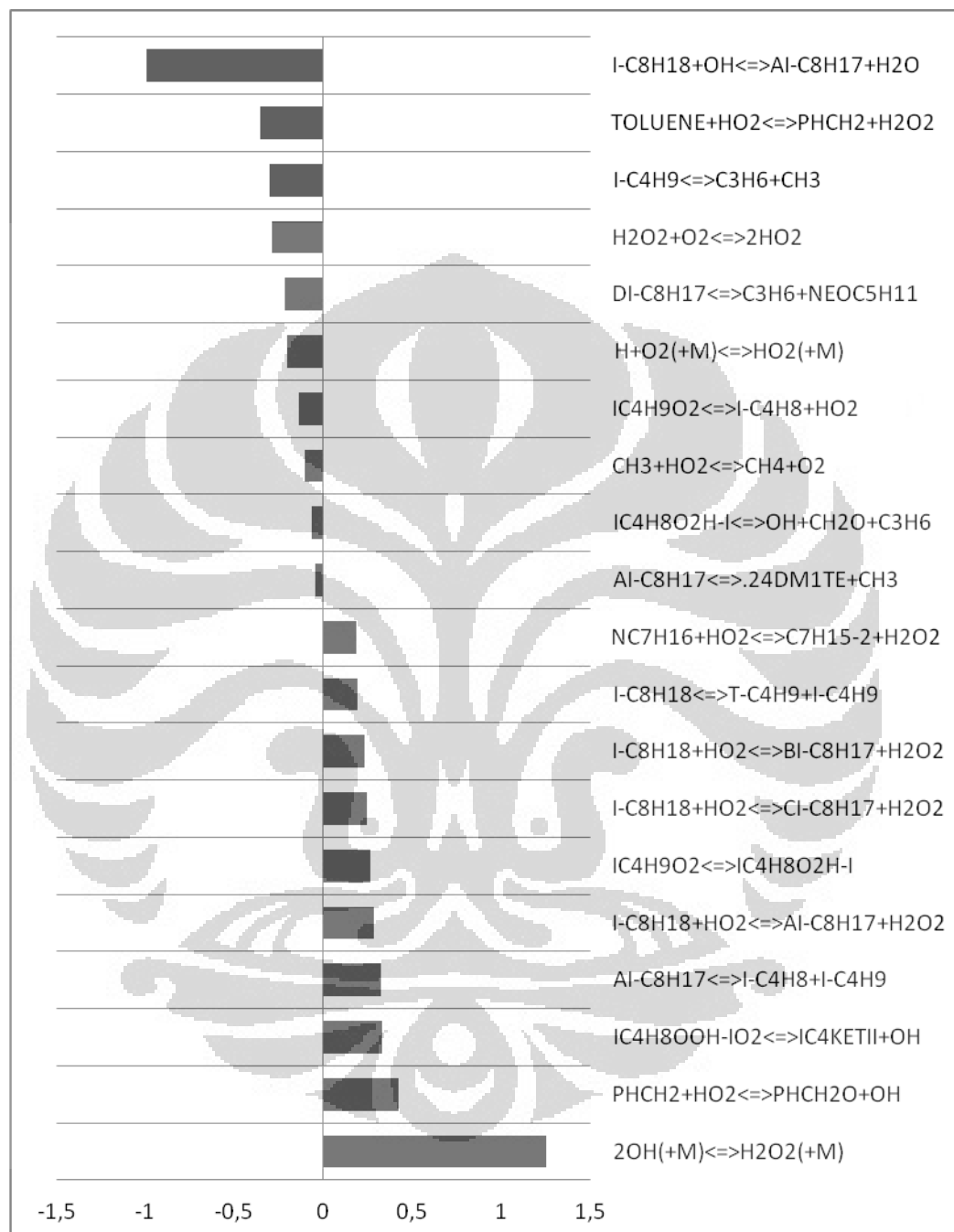
(lanjutan)

b) Analisis Sensitivitas Temperatur Medium



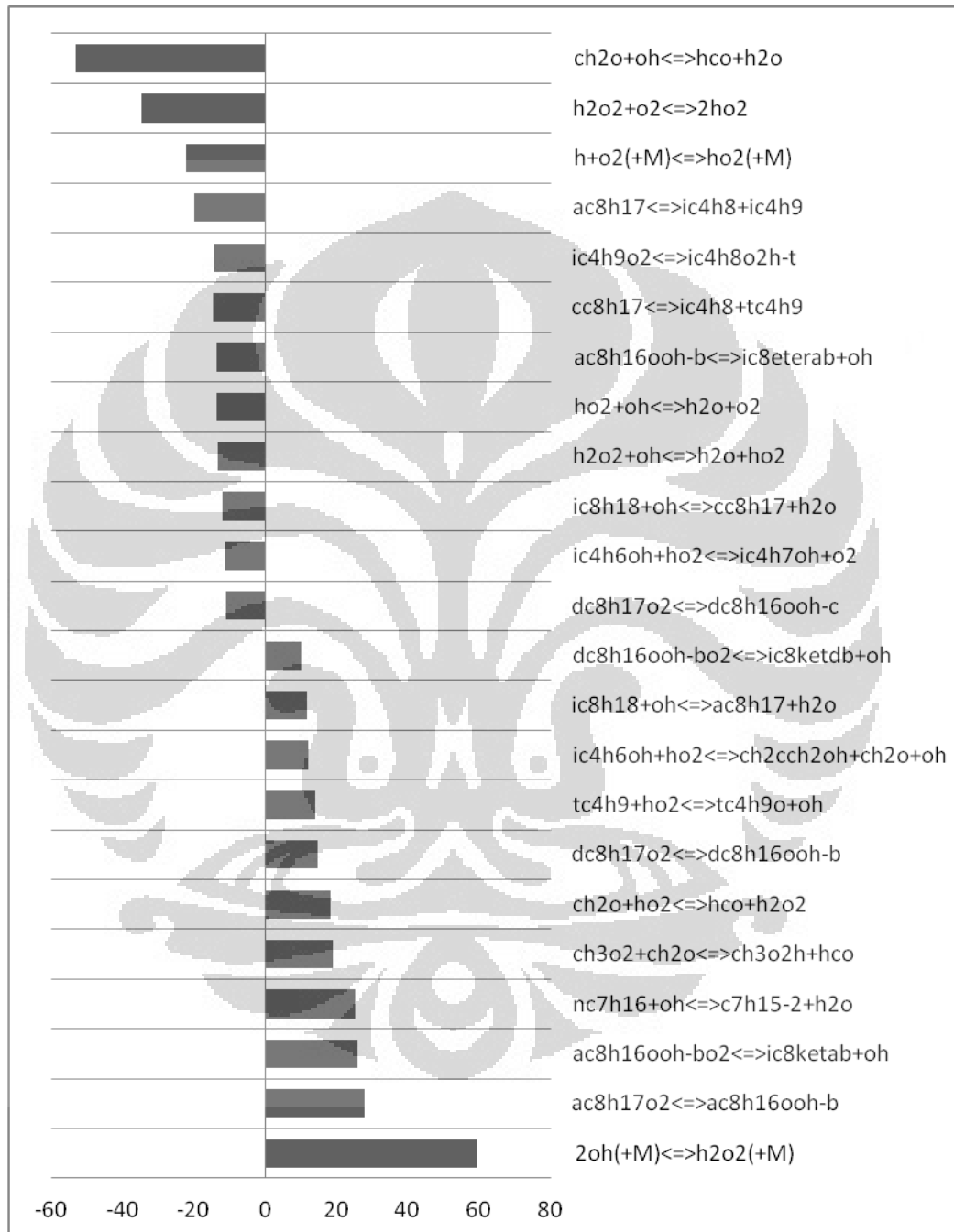
(lanjutan)

c) Analisis Sensitivitas Temperatur Tinggi



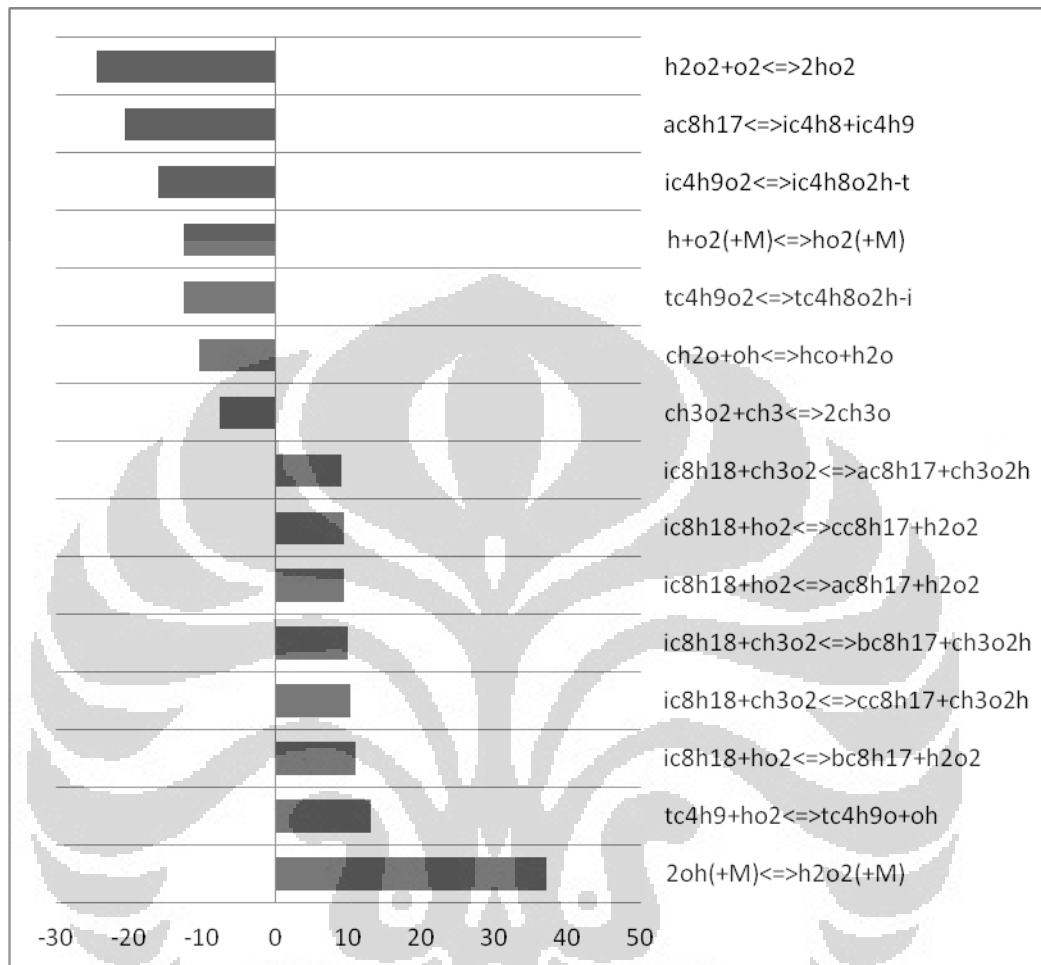
Lampiran 3. Hasil Lengkap Analisis Sensitivitas Model Kinetika Pembakaran BBRU

a) Analisis Sensitivitas Temperatur Rendah



(lanjutan)

b) Analisis Sensitivitas Temperatur Medium



c) Analisis Sensitivitas Temperatur Tinggi

