

PENENTUAN ANGKA OKTANA BAHAN BAKAR KOMERSIAL DENGAN MENGGUNAKAN MODEL KINETIKA OKSIDASI DAN PEMBAKARAN HIDROKARBON MULTIKOMPONEN

Yuswan Muharam^{*)}, Chandra Hadiwijaya, dan Jacquin Suryadi

Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus Baru UI Depok 16424; Telp. 021-7863516; Faks. 021-7863515

^{*)}Penulis korespondensi: muharam@che.ui.ac.id

Abstract

DETERMINATION OF OCTANE NUMBER OF COMMERCIAL LIQUID FUEL BASED ON MULTICOMPONENTS HYDROCARBON OXIDATION AND COMBUSTION KINETICS MODEL. *One of the characteristics of gasoline fuel is anti-knock property represented by its octane number. The determination of octane numbers in Indonesia is by using cooperative fuel research engines. The usage of cooperative fuel research engines in Indonesia has constraints, i.e. the limited number of the units and the old age. This study aims to obtain the octane numbers of commercial fuels by using kinetic models. The kinetics models of the oxidation and combustion of primary reference fuel and multi component hydrocarbons are used to calculate the ignition delay times of primary reference fuel and commercial fuels, respectively. The ignition delay times of primary reference fuel and commercial fuels are calculated at the same initial pressure and temperature, as well as the same equivalence ratio. The octane number of a commercial fuel is known if its ignition delay time agrees with that of PFR possessing a certain volume percentage of isooctane. The model generates the octane numbers of commercial fuels BB-A being 92.5, BB-B being 94.5, BB-C being 89, BB-D being 90.5 and BB-E being 91.5 with the good agreement with those claimed by the fuel producers.*

Keywords: *commercial fuel; ignition delay time; kinetic model; octane number; primary reference fuel*

Abstrak

Salah satu karakteristik bahan bakar bensin adalah sifat anti ketukan yang dinyatakan dengan angka oktana. Penentuan angka oktana di Indonesia menggunakan mesin CFR (cooperative fuel research). Pemakaian mesin CFR di Indonesia memiliki kendala, yaitu jumlah unit terbatas dan usia tua. Penelitian ini bertujuan mendapatkan angka oktana bahan bakar komersial dengan menggunakan model kinetika. Model kinetika oksidasi dan pembakaran bahan bakar rujukan utama dan model hidrokarbon multikomponen yang telah divalidasi masing-masing digunakan untuk menghitung waktu tunda ignisi bahan bakar rujukan utama dan bahan bakar komersial. Waktu tunda ignisi bahan bakar rujukan utama dan bahan bakar komersial dihitung pada tekanan dan temperatur awal, serta rasio ekuivalensi yang sama. Angka oktana suatu bahan bakar komersial diketahui apabila waktu tunda ignisinya cocok dengan waktu tunda ignisi bahan bakar rujukan utama yang memiliki persen volume isooktana tertentu. Model menghasilkan angka oktana bahan bakar komersial BB-A sebesar 92,5, BB-B 94,5, BB-C 89, BB-D 90,5 dan BB-E 91,5 yang memiliki ketepatan yang tinggi terhadap klaim produser bahan bakar komersial.

Kata kunci: *bahan bakar komersial; waktu tunda ignisi; model kinetika; angka oktana; bahan bakar rujukan utama*

PENDAHULUAN

Angka oktana suatu bahan bakar menunjukkan seberapa besar tekanan yang dapat diberikan kepada bahan bakar tersebut sebelum terbakar secara spontan. Dalam mesin kendaraan berbahan bakar bensin,

campuran udara dan bahan bakar ditekan oleh piston sampai 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 berbahan bakar bensin, pembakaran secara spontan, yang terjadi sebelum busi memercikan api sangat tidak diinginkan karena menyebabkan ketukan. Ketukan ini dapat merusak mesin. Oleh karena itu, diperlukan bahan bakar yang tidak mudah terbakar pada rasio kompresi tinggi. Indikasi ketahanan bahan bakar dari pembakaran spontan pada tekanan tinggi adalah angka oktana bahan bakar tersebut. Semakin besar angka oktana suatu bahan bakar, semakin tinggi ketahanannya terhadap pembakaran spontan pada tekanan tinggi.

Bahan bakar komersial (BBK), seperti bensin dan solar, merupakan campuran kompleks dari puluhan hingga ratusan senyawa hidrokarbon, berentang dari C_4 hingga C_{20} . Senyawa-senyawa utama penyusun bahan bakar tersebut adalah alkana (rantai lurus, bercabang atau siklis), senyawa aromatik, dan sedikit olefin. Karakteristik pembakarannya sangat dipengaruhi oleh komponen bahan bakar tersebut. Alkana rantai lurus cenderung mudah terbakar, sedangkan alkana rantai bercabang dan senyawa aromatik cenderung sulit terbakar. Senyawa-senyawa yang analog seperti n-pentana, n-heksana, n-heptana, n-oktana, n-nonana dan n-dekana memiliki profil dan waktu tunda ignisi yang hampir sama (Muharam, 2005) pada rasio ekuivalensi dan rentang temperatur dan tekanan awal yang sama. Oleh karena itu, untuk mengetahui karakteristik pembakaran BBK, pengetahuan tentang pembakaran komponen bahan bakar tersebut sangat diperlukan.

Karena senyawa-senyawa hidrokarbon yang analog memiliki karakteristik pembakaran yang hampir sama, maka dalam mempelajari pembakaran hidrokarbon multikomponen, orang dapat mengambil satu perwakilan dari senyawa-senyawa yang analog tersebut. Alkana rantai lurus dapat diwakili oleh n-heptana, alkana rantai bercabang diwakili oleh isooktana, senyawa aromatik oleh toluena, dan sebagainya.

Berdasarkan pemikiran di atas, campuran n-heptana dan isooktana dapat digunakan sebagai bahan bakar rujukan utama (BBRU) untuk menentukan angka oktana BBK. Angka oktana adalah bilangan yang menyatakan persentase volume iso-oktana di dalam BBRU. Contohnya, Premium dengan angka oktana 88 memiliki karakteristik pembakaran yang sama dengan BBRU yang terdiri dari iso-oktana sebanyak 88% volume, dan n-heptana sebanyak 12% volume.

Untuk menentukan angka oktana BBK digunakan mesin *cooperative fuel research* (CFR). Pada dasarnya, prinsip kerja dari mesin CFR adalah membandingkan waktu tunda ignisi BBK dengan waktu tunda ignisi BBRU. Waktu tunda ignisi adalah waktu yang dibutuhkan oleh bahan bakar untuk meledak secara spontan terhitung sejak campuran bahan bakar/udara ditempatkan pada suatu reaktor (mesin bakar) pada tekanan dan temperatur awal tertentu. Penentuan angka oktana BBK dapat pula dilakukan secara perhitungan (simulasi) dengan mengadopsi prinsip yang sama seperti mesin CFR,

yaitu dengan membandingkan waktu tunda ignisi BBK hasil perhitungan dengan waktu tunda ignisi BBRU hasil perhitungan.

Studi kinetika oksidasi dan pembakaran n-heptana (Westbrook dkk., 2001), isooktana (Curran dkk., 2002), dan toluena (Vasu dkk., 2010; Zhang dkk., 2010) telah dipelajari. Dengan intensifnya penelitian tentang pembakaran komponen bahan bakar hidrokarbon tersebut, maka orang semakin mudah mempelajari karakteristik pembakaran bahan bakar multikomponen.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan angka oktana BBK secara perhitungan. Model yang digunakan untuk perhitungan terdiri dari dua, yaitu model kinetika oksidasi dan pembakaran BBRU, dan model kinetika oksidasi dan pembakaran hidrokarbon multikomponen. Agar dapat digunakan untuk menentukan angka oktana BBK kedua model tersebut harus valid. Model kinetika oksidasi dan pembakaran BBRU telah dikembangkan dan divalidasi oleh Muharam dan Alfredo (2011). Sedangkan model kinetika oksidasi dan pembakaran hidrokarbon multikomponen dikembangkan dan divalidasi pada penelitian ini. Pada penelitian ini perhitungan kedua model tersebut menggunakan piranti lunak Chemkin.

LANDASAN TEORI

Proses oksidasi dan pembakaran hidrokarbon rantai panjang terdiri dari ratusan spesi kimia yang terlibat dalam ribuan reaksi kimia elementer. Reaksi-reaksi tersebut berlangsung secara berantai. Dimulai dengan bahan bakar dan oksigen, spesi-spesi yang dihasilkan dari suatu reaksi menyusun ulang untuk membentuk spesi-spesi baru, begitu seterusnya, hingga membentuk suatu mekanisme reaksi yang terdiri dari ribuan reaksi elementer. Setiap reaksi memiliki koefisien laju reaksi masing-masing.

Meskipun mekanisme detail oksidasi dan pembakaran hidrokarbon rantai panjang terdiri dari beberapa ratus spesi yang terlibat di dalam ribuan reaksi kimia elementer, namun pengamatan terhadap reaksi-reaksi tersebut menemukan bahwa reaksi-reaksi tersebut dapat dikelompokkan ke dalam beberapa jenis reaksi saja (Nehse dkk., 1996). Berdasarkan pengamatan ini, maka semua reaksi yang mungkin terjadi pada oksidasi dan pembakaran hidrokarbon rantai panjang dapat diformulasikan. Begitu juga, koefisien laju reaksinya dapat diformulasikan dengan menggunakan aturan yang sederhana. Setiap aturan merepresentasikan jenis reaksi tertentu. Jenis reaksi yang paling penting adalah:

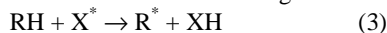
- Dekomposisi hidrokarbon/spesi stabil.
Dekomposisi hidrokarbon/spesi stabil (alkana, alkena, alkanol, aldehida, keton, eter siklik, peroksida) terdiri dari dua aturan reaksi. Aturan reaksi pertama menghasilkan dua spesi radikal, dan aturan reaksi kedua menghasilkan satu spesi radikal dan satu atom hidrogen. Contoh untuk alkana adalah sebagai berikut





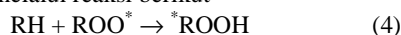
dimana R adalah gugus alkil.

- Abstraksi atom H oleh spesi radikal reaktif. Reaksi ini merupakan pemutusan atom H pada spesi stabil (alkana, alkena, alkanol, aldehida, keton, eter siklik, peroksida) atau spesi radikal (seperti radikal alkil, alkenil, alkil hidroperoksi) oleh radikal reaktif (seperti O^* , H^* , OH^* , HO_2^* , CH_3^*). Contoh untuk alkana adalah sebagai berikut



dimana X^* merupakan spesi radikal aktif.

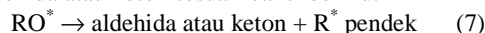
Pada rentang temperatur rendah (650-800 K), spesi radikal alkilperoksi (ROO^*) mampu mengabstraksi atom hidrogen dari molekul bahan bakar untuk membentuk spesi radikal alkil hidroperoksi ($ROOH$) melalui reaksi berikut



- Pemutusan spesi radikal pada posisi β . Pemutusan spesi radikal (seperti radikal alkil, vinil, alil, alkenil, alkil hidroperoksi, alkoksi) terjadi dengan memotong ikatan yang berada pada posisi β dari posisi radikal. Dua alur dipertimbangkan pada jenis reaksi ini. Pertama adalah pemutusan ikatan antara atom C dan atom H yang menghasilkan spesi ikatan ganda dan atom H, dan kedua adalah pemutusan ikatan antara dua atom C yang menghasilkan spesi ikatan ganda dan alkil yang lebih pendek. Contoh untuk radikal alkil R^* adalah sebagai berikut,



Pemutusan spesi radikal alkoksi menghasilkan aldehida atau keton sesuai reaksi berikut



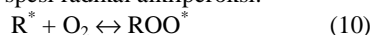
- Abstraksi atom H internal (isomerisasi). Isomerisasi spesi radikal (seperti radikal alkil, alkilperoksi) adalah perpindahan radikal dari satu posisi ke posisi yang lain pada spesi radikal yang sama. Pada reaksi ini, radikal pada suatu spesi radikal mengabstraksi atom H di spesi radikal yang sama. Atom H akan terikat pada posisi yang ditinggalkan radikal tersebut. Untuk radikal alkil, reaksinya adalah sebagai berikut



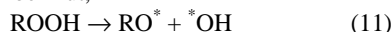
Untuk radikal alkilperoksi, reaksinya adalah



- Penambahan radikal ke molekul oksigen. Reaksi ini berlangsung pada rentang temperatur rendah hingga sedang (650-900 K). Reaksi ini merupakan reaksi eksotermis dan reversibel yang memiliki energi aktivasi yang rendah. Reaksi ini menghasilkan spesi radikal alkilperoksi.



- Pemutusan ikatan O-O. Hidroperoksida secara spontan dapat mengalami homolisis untuk menghasilkan radikal alkoksi sesuai reaksi berikut,



- Penambahan radikal ke ikatan ganda.

Ini merupakan reaksi penambahan radikal (seperti O^* , H^* , OH^* , HO_2^* , CH_3^*) ke ikatan ganda sesuai reaksi berikut



Koefisien laju reaksi jenis-jenis reaksi untuk hidrokarbon dengan lebih dari empat atom karbon tergantung pada:

- Radikal pengabstraksi atom H dari alkana, alkena, alkanol, aldehida, keton, eter siklik, peroksida (misalnya O^* , H^* , OH^* , HO_2^* , CH_3^*),
- Jenis atom H yang diabstraksi (primer, sekunder atau tersier),
- Jumlah atom H yang ekuivalen, dan
- Ukuran struktur cincin intermediet (beranggota 5, 6, 7 atau 8 atom).

Untuk hidrokarbon rantai pendek (C_1 hingga C_4), koefisien laju reaksinya sangat tergantung pada panjang karbon.

Setiap reaksi disertai dengan parameter kinetika Arrhenius, yaitu faktor pra-eksponensial (A), energi aktivasi (E_a) dan eksponen temperatur (n) yang dihubungkan oleh persamaan berikut

$$k = AT^n e^{-E_a/RT} \quad (13)$$

Model kinetika oksidasi dan pembakaran BBRU dan hidrokarbon multikomponen pada penelitian ini dikembangkan berdasarkan teori di atas. Jenis reaksi beserta koefisien Arrheniusnya diperoleh dari Muharam dan Warnatz (2007).

METODE PENELITIAN

Pengembangan dan Validasi Model Hidrokarbon Multikomponen

Model hidrokarbon multi komponen dikembangkan dengan cara menyusun mekanisme reaksi, yang terdiri dari reaksi-reaksi elementer untuk tiga komponen representatif BBK, yaitu n-heptana, isooktana dan toluena. Untuk n-heptana dan isooktana, mekanisme beserta parameter Arrheniusnya dikembangkan secara otomatis dengan menggunakan piranti lunak MOLEC (Nehse, 1996). Sedangkan, mekanisme toluena dikembangkan secara manual. Model diselesaikan dengan menggunakan Chemkin untuk mendapatkan perilaku dinamis semua spesi yang terlibat di dalam model.

Waktu tunda ignisi ditentukan dengan menghitung gradien konsentrasi radikal OH^* . Waktu yang diperlukan sejak bahan bakar/udara dicampur pada temperatur dan tekanan awal agar konsentrasi radikal OH^* memiliki gradien tertinggi adalah waktu tunda ignisi hasil perhitungan.

Validasi dilakukan dengan membandingkan waktu tunda ignisi hasil perhitungan dengan waktu tunda ignisi hasil percobaan oleh Gauthier dkk. (2004) pada rentang temperatur dan tekanan awal, serta komposisi bahan bakar dan rasio ekuivalensi yang sama. Proses validasi dilakukan dengan mengubah nilai faktor pra-eksponensial reaksi-reaksi yang paling sensitif yang berada di daerah ketidakpastiannya sampai terjadi kesesuaian antara

waktu tunda ignisi hasil perhitungan dan hasil percobaan.

Reaksi-reaksi yang paling sensitif diperoleh dengan melakukan analisis sensitivitas. Cara melakukan analisis sensitivitas adalah sebagai berikut: Pertama, model dihitung dengan menggunakan koefisien laju reaksi yang diperoleh dari literatur untuk semua reaksi yang terlibat di dalam model yang digunakan sebagai basis. Sebagai variabel respons pada analisis ini adalah konsentrasi *OH pada reaksi keseluruhan karena radikal ini sangat reaktif. Kemudian nilai faktor pra-eksponensial setiap reaksi diubah sebesar $\pm 10\%$ dari nilai basis, dan dihitung konsentrasi *OH pada reaksi keseluruhan. Nilai konsentrasi *OH reaksi keseluruhan setelah perubahan nilai faktor pra-eksponensial sebesar $\pm 10\%$ untuk masing-masing reaksi elementer dibandingkan dengan konsentrasi *OH keseluruhan basis. Nilai perbandingan yang besar bagi reaksi tertentu menunjukkan bahwa reaksi keseluruhan sensitif terhadap perubahan reaksi tersebut. Nilai perbandingan tersebut bisa positif atau negatif. Nilai positif berarti bahwa naiknya nilai faktor pra-eksponensial suatu reaksi elementer akan meningkatkan reaksi keseluruhan. Nilai negatif berarti bahwa apabila nilai pra-eksponensial dinaikkan, laju reaksi keseluruhan akan berkurang.

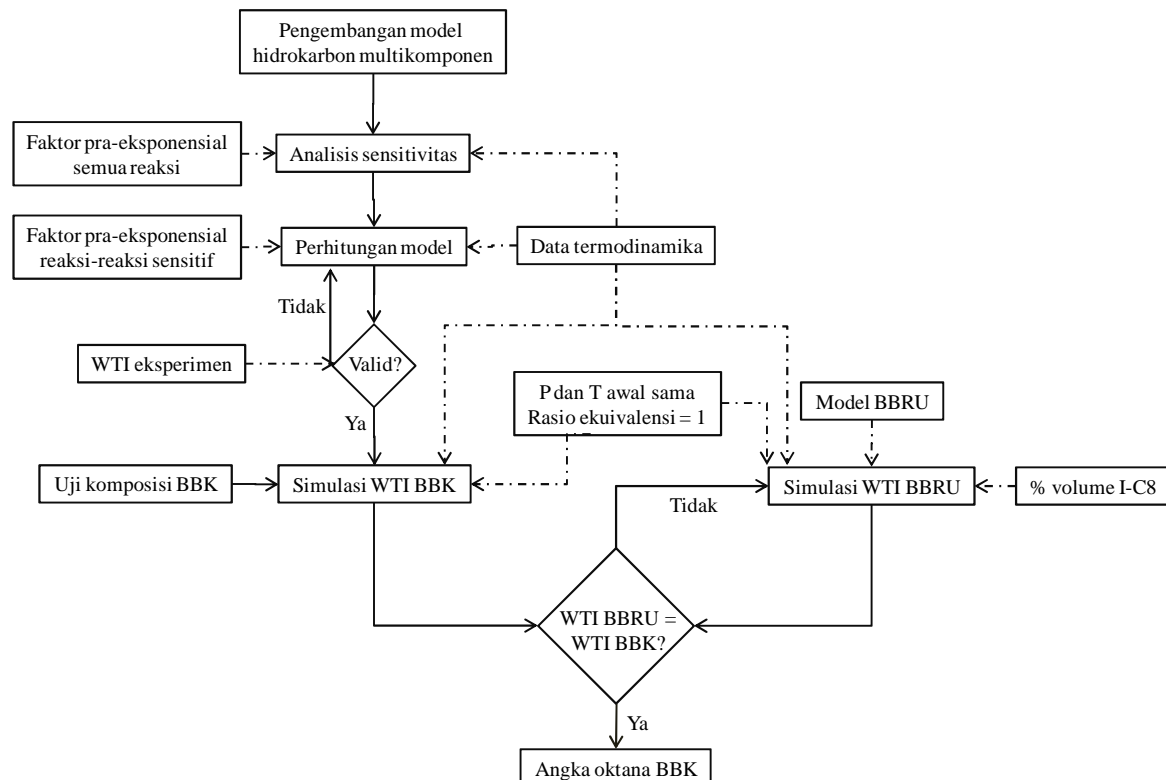
Analisis Komposisi Bahan Bakar Komersial

Lima sampel BBK berbagai merek diambil dari sejumlah SPBU di Jakarta dan sekitarnya. Analisis komposisi dilakukan dengan menggunakan *gas*

chromatography. Komponen-komponen dari hidrokarbon sejenis dikelompokkan menjadi kelompok alkana rantai lurus, alkana rantai bercabang, dan senyawa aromatik. Penjumlahan fraksinya dinormalisasi untuk memperoleh fraksi ternormalisasi komponen BBK yang terdiri dari n-heptana sebagai perwakilan alkana rantai lurus, isooktana sebagai perwakilan alkana rantai bercabang dan toluena sebagai perwakilan senyawa aromatik.

Penentuan Angka Oktana Bahan Bakar Komersial

Simulasi oksidasi dan pembakaran bahan bakar komersial (BBK) dilakukan dengan menggunakan model kinetika hidrokarbon multikomponen. Sebagai imputan adalah komponen BBK sarta fraksi ternormalisasinya, komponen udara dengan rasio ekuivalensi sebesar satu, dan temperatur serta tekanan awal. Hasil perhitungannya berupa waktu tunda ignisi (WTI). Selanjutnya, waktu tunda ignisi BBRU dihitung dengan menggunakan model kinetika oksidasi dan pembakaran BBRU pada temperatur dan tekanan awal serta rasio ekuivalensi yang sama dengan perhitungan untuk BBK, dan dengan persen volume isooktana tertentu. Waktu tunda ignisi BBRU dicocokkan dengan waktu tunda ignisi BBK. Apabila belum cocok, perhitungan waktu tunda ignisi BBRU diulang dengan persen volume yang lain sampai waktu tunda ignisi keduanya cocok. Jika telah cocok, persen volume isooktana pada BBRU menunjukkan angka oktana BBK. Diagram alir penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram alir penelitian

HASIL DAN PEMBAHASAN

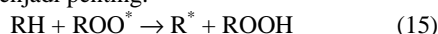
Mekanisme Reaksi

Model kinetika oksidasi dan pembakaran hidrokarbon multikomponen yang dihasilkan terdiri dari 1540 spesies yang terlibat pada 6235 reaksi elementer. Reaksi-reaksi dikelompokkan ke dalam tiga daerah temperatur, yaitu daerah temperatur rendah yang berentang antara 650 K hingga 800 K, daerah temperatur sedang (800 K hingga 950 K), dan daerah temperatur tinggi (di atas 950 K).

Pada daerah temperatur rendah, reaksi didominasi oleh penambahan spesi radikal alkil pada molekul oksigen dan membentuk spesi oksigenat. Tahap pencabangan rantai adalah reaksi pemutusan homolisis O-O pada spesi hidroperoksida (ROOH) menjadi radikal *OH dan radikal alkoksi (RO*), sesuai reaksi berikut



Reaksi ini merupakan proses pencabangan karena dua spesi radikal dibentuk dari satu molekul stabil. Pada proses oksidasi yang lambat, kebanyakan molekul hidroperoksida dihasilkan melalui abstraksi atom H dari alkana (RH) melalui penyerangan oleh radikal alkilperoksi (ROO*) sedemikian rupa sehingga reaksi ini menjadi penting.



Pada daerah temperatur sedang, reaksi penambahan spesi radikal alkil pada molekul oksigen yang berlangsung pada temperatur rendah akan mengalami reaksi balik.



Hal ini berakibat konsentrasi radikal alkilperoksi yang merupakan prekursor pembentukan

| | | | | | | |
|---------------|---|----------|--------|-----------|------|------------|
| I-C8H18 +OH | = | AI-C8H17 | +H2O | 2.000E+10 | 1.80 | 2.782E+02 |
| I-C8H18 +OH | = | BI-C8H17 | +H2O | 9.900E+05 | 2.00 | -1.133E+03 |
| I-C8H18 +OH | = | CI-C8H17 | +H2O | 1.700E+06 | 1.90 | -1.451E+03 |
| I-C8H18 +OH | = | DI-C8H17 | +H2O | 1.780E+07 | 1.80 | 1.431E+03 |
| I-C8H18 +CH3 | = | AI-C8H17 | +CH4 | 4.257E-14 | 8.06 | 4.154E+03 |
| I-C8H18 +CH3 | = | BI-C8H17 | +CH4 | 2.705E+04 | 2.26 | 7.287E+03 |
| I-C8H18 +CH3 | = | CI-C8H17 | +CH4 | 6.010E-10 | 6.36 | 8.930E+02 |
| I-C8H18 +CH3 | = | DI-C8H17 | +CH4 | 1.470E-01 | 3.87 | 6.808E+03 |
| I-C8H18 +HO2 | = | AI-C8H17 | +H2O2 | 2.772E+13 | 0.00 | 2.044E+04 |
| I-C8H18 +HO2 | = | BI-C8H17 | +H2O2 | 6.160E+12 | 0.00 | 1.769E+04 |
| I-C8H18 +HO2 | = | CI-C8H17 | +H2O2 | 2.800E+12 | 0.00 | 1.601E+04 |
| I-C8H18 +HO2 | = | DI-C8H17 | +H2O2 | 1.680E+13 | 0.00 | 2.044E+04 |
| I-C8H18 +CH3O | = | AI-C8H17 | +CH3OH | 4.740E+11 | 0.00 | 7.000E+03 |
| I-C8H18 +CH3O | = | BI-C8H17 | +CH3OH | 1.095E+11 | 0.00 | 5.000E+03 |
| I-C8H18 +CH3O | = | CI-C8H17 | +CH3OH | 1.900E+10 | 0.00 | 2.800E+03 |
| I-C8H18 +CH3O | = | DI-C8H17 | +CH3OH | 3.200E+11 | 0.00 | 7.000E+03 |
| I-C8H18 +O2 | = | AI-C8H17 | +HO2 | 6.300E+13 | 0.00 | 5.076E+04 |
| I-C8H18 +O2 | = | BI-C8H17 | +HO2 | 1.400E+13 | 0.00 | 4.821E+04 |
| I-C8H18 +O2 | = | CI-C8H17 | +HO2 | 7.000E+12 | 0.00 | 4.606E+04 |
| I-C8H18 +O2 | = | DI-C8H17 | +HO2 | 4.200E+13 | 0.00 | 5.076E+04 |
| I-C8H18 +C2H5 | = | AI-C8H17 | +C2H6 | 1.500E+11 | 0.00 | 1.340E+04 |
| I-C8H18 +C2H5 | = | BI-C8H17 | +C2H6 | 5.000E+10 | 0.00 | 1.040E+04 |
| I-C8H18 +C2H5 | = | CI-C8H17 | +C2H6 | 1.000E+11 | 0.00 | 7.900E+03 |
| I-C8H18 +C2H5 | = | DI-C8H17 | +C2H6 | 1.000E+11 | 0.00 | 1.340E+04 |
| I-C8H18 +C2H3 | = | AI-C8H17 | +C2H4 | 1.500E+12 | 0.00 | 1.800E+04 |
| I-C8H18 +C2H3 | = | BI-C8H17 | +C2H4 | 4.000E+11 | 0.00 | 1.680E+04 |
| I-C8H18 +C2H3 | = | CI-C8H17 | +C2H4 | 2.000E+11 | 0.00 | 1.430E+04 |
| I-C8H18 +C2H3 | = | DI-C8H17 | +C2H4 | 1.000E+12 | 0.00 | 1.800E+04 |

Gambar 2. Sebagian model kinetika

hidroperoksida menjadi berkurang dengan naiknya temperatur. Akibatnya konsentrasi *OH juga berkurang dan reaksi keseluruhan melambat.

Pada daerah temperatur tinggi, kebanyakan reaksi yang terjadi adalah perengkahan yang membentuk spesi-spesi radikal pendek dan olefin.

Gambar 2 memperlihatkan sebagian model kinetika yang telah dikembangkan pada penelitian ini.

Analisis Sensitivitas

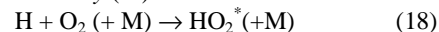
Analisis sensitivitas dibagi ke dalam tiga daerah yaitu, daerah temperatur rendah, sedang dan tinggi, dan dilakukan pada tekanan tinggi. Pemilihan tekanan tinggi karena proses pembakaran bahan bakar pada ruang bakar selalu terjadi pada tekanan tinggi (di atas 10 bar). Tekanan yang dipilih adalah sebesar 40 bar. Hanya reaksi-reaksi yang memberikan sensitivitas tinggi saja yang ditampilkan pada makalah ini.

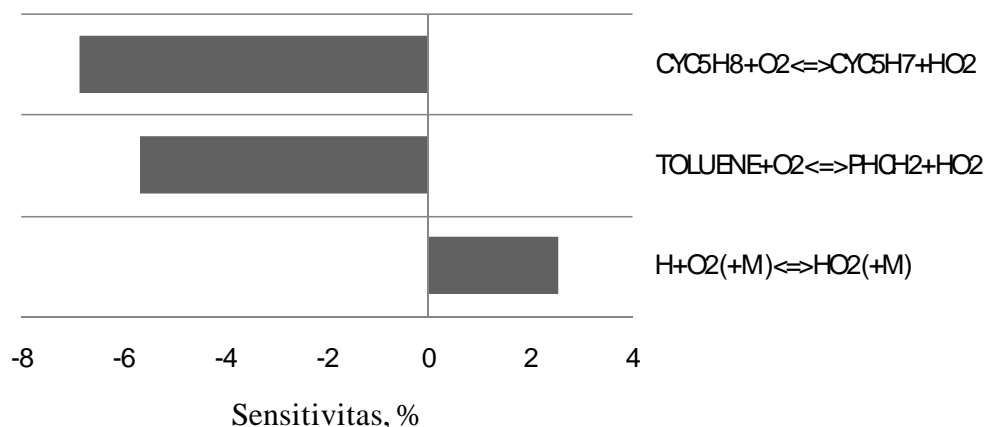
Gambar 3 memperlihatkan sensitivitas reaksi keseluruhan terhadap perubahan beberapa reaksi elementer yang memberikan sensitivitas tertinggi pada daerah temperatur rendah.

Pada temperatur rendah, reaksi abstraksi atom H dari siklopentena (CYC₅H₈) oleh molekul oksigen memiliki pengaruh negatif terbesar terhadap reaksi keseluruhan



Adapun reaksi yang memberikan sensitivitas positif terbesar adalah reaksi termolekular yang melibatkan *third body* (M)





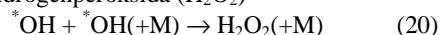
Gambar 3. Sensitivitas pada daerah temperatur rendah

Reaksi-reaksi yang memberikan sensitivitas tertinggi pada daerah temperatur sedang diperlihatkan pada Gambar 4.

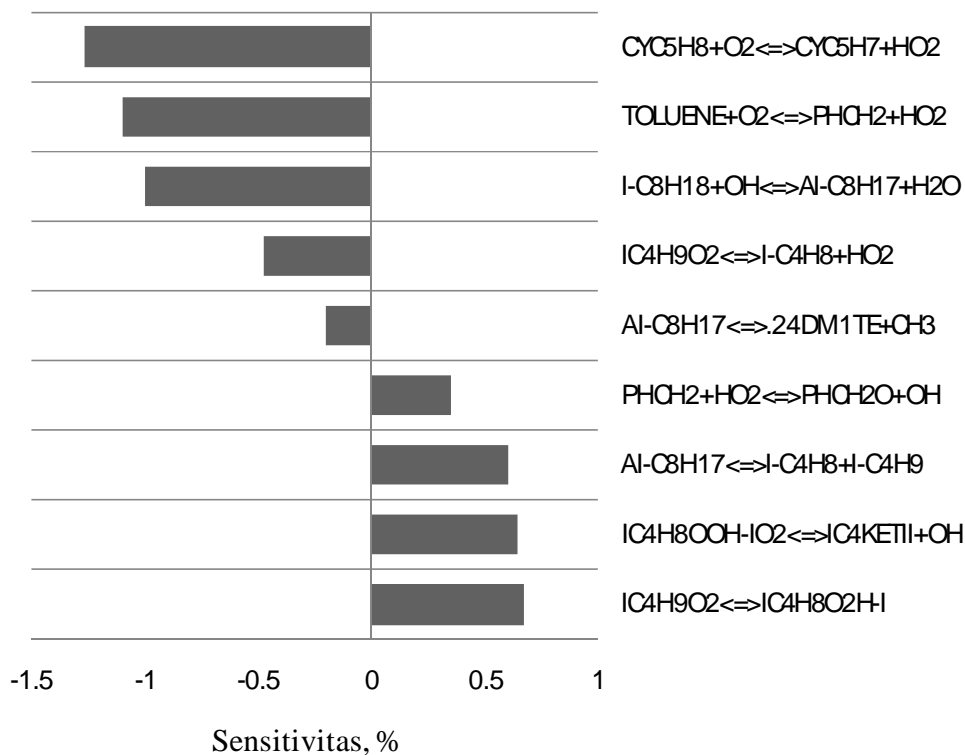
Reaksi isomerisasi spesi radikal isobutil peroksi ($IC_4H_9O_2^*$) memiliki pengaruh positif terbesar pada daerah temperatur sedang, sedangkan reaksi abstraksi atom H dari siklopentena (CYC_5H_8) oleh molekul oksigen (persamaan 17) memiliki pengaruh negatif terbesar.



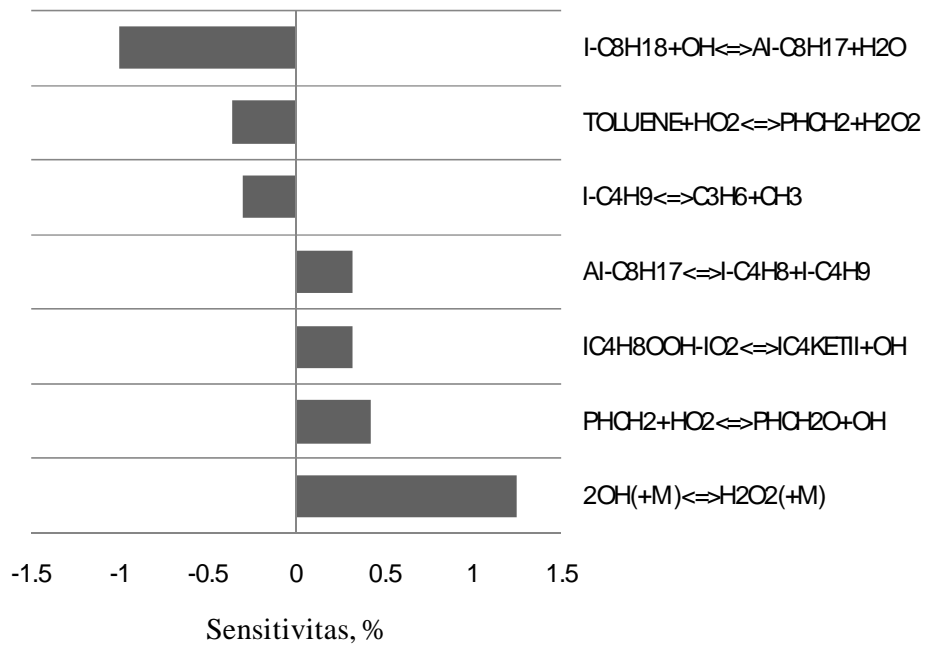
Pada daerah temperatur tinggi, reaksi-reaksi yang memberikan sensitivitas tertinggi dapat dilihat pada Gambar 5, dengan sensitivitas positif terbesar diberikan oleh reaksi penggabungan dua radikal *OH menjadi hidrogenperoksida (H_2O_2)



dan sensitivitas negatif terbesar oleh abstraksi atom H pada isooktana oleh radikal *OH



Gambar 4. Sensitivitas pada daerah temperatur sedang



Gambar 5. Sensitivitas pada daerah temperatur tinggi.

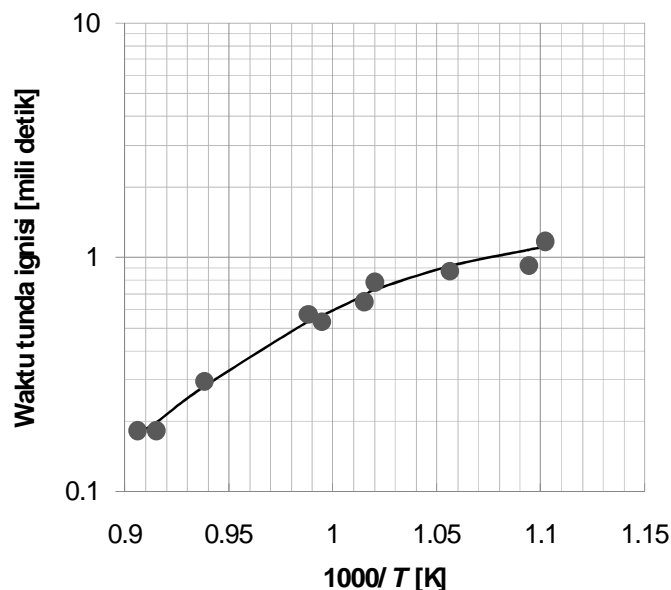
Validasi Model

Waktu tunda ignisi hasil percobaan oleh Gauthier dkk. (2004) dibandingkan dengan waktu tunda ignisi yang dihitung dengan menggunakan model kinetika hidrokarbon multikomponen. Kondisi operasi untuk perhitungan model disesuaikan dengan kondisi operasi percobaan, yaitu pada rentang temperatur awal 900 K hingga 1100 K dan tekanan awal 55 bar. Fraksi mol campuran bahan bakar dan udara dengan rasio ekuivalensi sebesar satu, dapat dilihat pada Tabel 1.

Waktu tunda ignisi hasil percobaan dan perhitungan diplot secara bersamaan pada Gambar 6.

Tabel 1. Fraksi mol campuran bahan bakar dan udara pada percobaan Gauthier dkk. (2004)

| Senyawa | Fraksi mol |
|----------------------------------|------------|
| n-C ₇ H ₁₆ | 0,00302 |
| i-C ₈ H ₁₈ | 0,01097 |
| Toluena | 0,00345 |
| O ₂ | 0,20142 |
| N ₂ | 0,78113 |



Gambar 6. Waktu tunda ignisi percobaan (lingkaran padat) dan perhitungan (garis)

Dari Gambar 6 terlihat bahwa waktu tunda ignisi hasil perhitungan memiliki kesesuaian yang sangat baik dengan waktu tunda ignisi hasil percobaan. Model ini mampu mereproduksi hasil percobaan pada rentang temperatur percobaan.

Semakin tinggi temperatur, waktu tunda ignisi semakin cepat. Hal ini disebabkan energi termal yang diberikan pada temperatur yang lebih tinggi mampu meningkatkan energi kinetika molekul-molekul spesi yang terlibat di dalam reaksi berenergiaktivasi tinggi sehingga fraksi molekul yang energi kinetiknya melebihi energi aktivasi semakin banyak.

Simulasi Penentuan Angka Oktana Bahan Bakar Komersial

Lima bahan bakar komersial dengan berbagai merek diberi simbol BB-A, BB-B, BB-C, BB-D, BB-E. Fraksi campuran bahan bakar dan udara untuk kelima bahan bakar komersial tersebut dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi campuran bahan bakar komersial udara

| Senyawa | Bahan bakar komersial | | | | |
|----------------------------------|-----------------------|---------|---------|---------|---------|
| | BB-A | BB-B | BB-C | BB-D | BB-E |
| n-C ₇ H ₁₆ | 0,01072 | 0,01080 | 0,01160 | 0,01181 | 0,01105 |
| i-C ₈ H ₁₈ | 0,00353 | 0,00423 | 0,00348 | 0,00394 | 0,00362 |
| Toluena | 0,00489 | 0,00382 | 0,00388 | 0,00299 | 0,00435 |
| O ₂ | 0,20598 | 0,20604 | 0,20602 | 0,20606 | 0,20600 |
| N ₂ | 0,77488 | 0,77511 | 0,77502 | 0,77520 | 0,77497 |

Perhitungan waktu tunda ignisi setiap bahan bakar komersial dilakukan dengan menggunakan komposisi campuran bahan bakar dan udara di atas dan pada temperatur awal 1000 K dan tekanan awal 40 bar. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil perhitungan waktu tunda ignisi bahan bakar komersial

| Bahan bakar komersial | Waktu tunda ignisi (milidetik) |
|-----------------------|--------------------------------|
| BB-A | 5,33 x 10 ⁻⁰³ |
| BB-B | 5,36 x 10 ⁻⁰³ |
| BB-C | 5,08 x 10 ⁻⁰³ |
| BB-D | 5,10 x 10 ⁻⁰³ |
| BB-C | 5,25 x 10 ⁻⁰³ |

Bahan bakar rujukan utama selanjutnya disimulasikan pada temperatur dan tekanan awal serta rasio ekuivalensi yang sama dengan mengubah-ubah persen volume isooktana sampai mendapatkan waktu tunda ignisi yang cocok dengan waktu tunda ignisi masing-masing bahan bakar komersial. Hasil simulasi BBRU dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil perhitungan waktu tunda ignisi BBRU

| Persen volume isooktana | Waktu tunda ignisi (milidetik) |
|-------------------------|--------------------------------|
| 92,5 | 5,32 x 10 ⁻⁰³ |
| 94,5 | 5,35 x 10 ⁻⁰³ |
| 89 | 5,05 x 10 ⁻⁰³ |
| 90,5 | 5,09 x 10 ⁻⁰³ |
| 91,5 | 5,23 x 10 ⁻⁰³ |

Terlihat pada Tabel 3 dan Tabel 4 bahwa waktu tunda ignisi masing-masing bahan bakar komersial memiliki kecocokan dengan waktu tunda ignisi BBRU padanannya pada persen volume isooktana tertentu. Sebagai contoh, waktu tunda ignisi bahan bakar BB-A sebesar 5,33 x 10⁻⁰³ milidetik cocok dengan waktu tunda ignisi BBRU sebesar 5,32 x 10⁻⁰³ milidetik pada persen volume isooktana 92,5%. Dari sini, angka oktana bahan bakar BB-A dapat ditentukan, yaitu sebesar 92,5. Dengan cara yang sama, bahan bakar BB-C diketahui memiliki angka oktana 94,5, BB-C 89, BB-D 90,5 dan BB-E 91,5.

Jika dibandingkan dengan angka oktana yang diklaim oleh produser masing-masing bahan bakar komersial tersebut, angka oktana yang dihitung dengan menggunakan model memiliki kecocokan yang baik, sebagaimana terlihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Perbandingan angka oktana bahan bakar komersial hasil perhitungan model dan klaim produser bahan bakar

| Bahan bakar komersial | Angka oktana model | Angka oktana perusahaan |
|-----------------------|--------------------|-------------------------|
| BB-A | 92,5 | 92 |
| BB-B | 94,5 | 95 |
| BB-C | 89 | 88 |
| BB-D | 90,5 | 92 |
| BB-C | 91,5 | 92 |

KESIMPULAN

Model kinetika oksidasi dan pembakaran BBRU dan model hidrokarbon multikomponen dapat digunakan untuk menentukan angka oktana bahan bakar komersial. Walaupun demikian, penentuan angka oktana dengan model masih memerlukan informasi komposisi bahan bakar. Model ini dapat menjadi alternatif penentuan angka oktana bahan bakar komersial apabila metode penentuan dengan menggunakan mesin CFR kurang layak dilakukan.

DAFTAR PUSTAKA

Curran, H.J., Gaffuri, P., Pitz, W.J., and Westbrook, C.K., (2002), A Comprehensive Modeling Study of Iso-octane Oxidation, *Combust. Flame*, 129, pp. 253.

Gauthier, B.M., Davidson, D.F., and Hanson, R.K., (2004), Shock Tube Determination of Ignition Delay Times in Full-blend and Surrogate Fuel Mixtures, *Combustion and Flame*, 139, pp. 300-311.

Muharam, Y., (2005), Detailed Kinetic Modelling of the Oxidation and Combustion of Large Hydrocarbons Using an Automatic Generation of Mechanisms. *Dissertation*, University of Heidelberg, Germany.

Muharam, Y. and Warnatz, J., (2007), Kinetic Modelling of the Oxidation of Large Aliphatic Hydrocarbons Using an Automatic Mechanism Generation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, pp. 4218-4229.

Muharam, Y. and Alfredo, M.N., (2011), Model to Predict Species Concentrations from the Oxidation and Combustion of the Mixture of N-Heptane and Iso-Octane, *Proceeding of the 12th International Conference on QiR (Quality in Research)*, Bali, Indonesia.

Nehse, M., Warnatz, J., Chevalier, C., Louessard, P., and Melenk, H., (1996), MOLEC: A Program for the Generation of Chemical Reaction Equations, *User's Manual*, Interdisziplinäres Zentrum fuer Wissenschaftliches Rechnen, Universitaet Heidelberg, Germany.

Vasu, S.S., Davidson, D.F., and Hanson, R.K., (2010), Shock-Tube Experiments and Kinetic Modeling of Toluene Ignition, *J. Prop. Power*, 26 (4), pp. 776-783.

Westbrook, C.K., Pitz, W.J., Curran, H.C., Boercker, J., and Kunrath, E., (2001), Chemical Kinetic Modelling Study of Shock Tube Ignition of Heptane Isomers, *Int. J. Chem. Kinet.*, 33, pp. 868.

Zhang, L., Cai, J., Zhang, T., and Qi, F., (2010), Kinetic Modeling Study of Toluene Pyrolysis at Low Pressure, *Comb. Flame*. 157 (9), pp. 1686-1697.