DISERTASI TK-186601

PENGEMBANGAN APLIKASI DIMETHYL CARBONATE DAN DIETHYL CARBONATE SEBAGAI ZAT ADITIF GASOLINE YANG RAMAH LINGKUNGAN

RENDRA PANCA ANUGRAHA
NRP. 02211660010007

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng.
Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.S.

PROGRAM DOKTOR
LABORATORIUM THERMODINAMIKA
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019

LEMBAR PENGESAHAN

Disertasi disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Doktor Teknik Kimia

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

oleh:

Rendra Panca Anugraha
NRP. 02211660010007

Tanggal Ujian : 5 Maret 2019

Periode Wisuda : Maret 2019

Disetujui oleh:

1. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng. (Promotor)
   NIP. 19630122 198701 1 001

2. Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.S. (Co-Promotor)
   NIP. 19510804 197412 1 001

3. Dr. Ir. Sarto, M.Sc. (Penguji)
   NIP. 19600708 198601 1 001

4. Prof. Ir. Renanto Handogo, M.S., Ph.D. (Penguji)
   NIP. 19530719 197803 1 001

5. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA. (Penguji)
   NIP. 19580612 198403 1 003

Dekan Fakultas Teknologi Industri,

Dr. Bambang Lelono Widjiantoro, S.T., M.T.
NIP. 19690507 199512 1 001

HALAMAN INI SENGAJA DIKOSONGKAN

PENGEMBANGAN APLIKASI *DIMETHYL CARBONATE* DAN *DIETHYL CARBONATE* SEBAGAI ZAT ADITIF *GASOLINE* YANG RAMAH LINGKUNGAN

Nama Mahasiswa	: Rendra Panca Anugraha
NRP	: 02211660010007
Promotor	: Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng.
Co-Promotor	: Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.Sc.

ABSTRAK

Kebutuhan akan bahan bakar minyak (BBM) di Indonesia masih sangat tinggi. Untuk golongan bensin/*gasoline* sendiri pada tahun 2014 kebutuhannya mencapai 31 milyar liter, mencakup 44% dari kebutuhan BBM secara keseluruhan (Kementrian ESDM, 2016). Padahal penggunaan *gasoline* menimbulkan berbagai masalah lingkungan, baik karena emisi gas buangnya maupun karena emisi dari *gasoline* itu sendiri. Untuk mengurangi dampak negatif dari penggunaan *gasoline* tersebut, diperlukan suatu zat aditif yang berfungsi untuk meningkatkan performa pembakaran sehingga emisi dari gas buang yang dihasilkan lebih ramah lingkungan serta menurunkan emisi dari penguapan *gasoline*. Saat ini, telah digunakan beberapa zat aditif yang umum digunakan pada *gasoline*, antara lain *Tetraethyl Lead* (TEL), *Methyl Tert-Buthyl Ether* (MTBE) dan alkohol. Namun, bahan-bahan tersebut memiliki dampak yang buruk terhadap lingkungan karena sifatnya yang toksik. Untuk mengatasi hal tersebut, DMC dan DEC merupakan *green chemical* yang dapat digunakan sebagai zat aditif *gasoline* untuk menggantikan MTBE.

Aplikasi DMC dan DEC sebagai aditif *gasoline* memerlukan *knowledge physical properties* dari campuran tersebut dan perubahan performa *gasoline* akibat penambahan zat aditif DMC/DEC. Berdasarkan penelusuran di NIST (*National Institute of Standards and Technologies*), data yang tersedia masih terbatas baik ditinjau dari kondisi maupun jumlah sistem sehingga yang tersedia pun belum dapat diaplikasikan secara akurat untuk melakukan optimasi pemakaian aditif pada gasoline, terutama untuk distribusi dan konsumsi *gasoline* di Indonesia.

Tujuan dari penelitian ini untuk memperoleh data physical properties dari sistem untuk senyawa yang terkait meliputi vapor pressure yang dapat dilakukan

dengan metode kesetimbangan fasa uap-cair, *Vapor-Liquid Equilibrium* (VLE), solubility terhadap *gasoline* dan air dengan metode kesetimbangan fasa cair-cair, *Liquid-Liquid Equilibrium* (LLE) dan performa pembakaran *gasoline* ketika ditambahkan DMC/DEC. Sehingga, originalitas dari penelitian ini meliputi sistem yang diteliti belum tersedia dan optimasi dari data yang ada sehingga diperoleh pemakaian aditif yang optimum.

Data eksperimen tekanan uap campuran untuk isooktana + DEC, n-heptana + DEC, toluena + DEC dan etanol + DEC telah diperoleh dan dikorelasi dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC. Model Wilson, NRTL dan UNIQUAC mampu memberikan prediksi tekanan uap yang cukup akurat untuk sistem terner dengan AAD kurang dari 5%. Diethyl carbonate (DEC) sukses menurunkan tekanan uap dalam campuran beberapa hidrokarbon (isooktana, n-heptana dan toluena) dibandingkan dimethyl carbonate (DMC) dan etanol. Penambahan DEC sebesar 20% efektif untuk menurunkan tekanan uap hingga 1,5 kPa sedangkan DMC dan etanol cenderung untuk menaikkan tekanan uap. Diethyl carbonate (DEC) mampu digunakan untuk menurunkan emisi penguapan bahan bakar secara efektif hingga 15%. DEC merupakan aditif terbaik dalam hal kelarutan air jika dibandingkan dengan DMC dan etanol karena bahan bakar beraditif DEC memiliki konten air yang sangat sedikit dengan jumlahnya terhitung sangat kecil (< 0.06% v/v) dan kandungan aditifnya tidak berkurang ketika terpapar dengan tumpahan air. Performa bahan bakar campuran pertamax dengan aditif DEC dan DMC memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan pertamax tanpa tambahan aditif. Campuran bahan bakar DMC10 memberikan performa pembakaran terbaik namun tidak jauh berbeda dengan DEC10. Campuran bahan bakar yang optimum adalah campuran pertamax dengan penambahan DEC sebanyak 10%vol (DEC10).

Manfaat yang diperoleh dari penelitian ini adalah mendapatkan formulasi pencampuran, data eksperimen dan parameter-parameter serta metode-metode yang dapat dijadikan referensi dasar untuk aplikasi DMC/DEC sebagai zat aditif pada campuran bahan bakar di Indonesia.

Kata kunci: Dimetil karbonat, dietil karbonat, *gasoline*, ramah lingkungan.

DEVELOPMENT OF DIMETHYL CARBONATE AND DIETHYL CARBONATE APPLICATION AS GREEN-ADDITIVE OF GASOLINE

Name	: Rendra Panca Anugraha
NRP	: 02211660010007
Promotor	: Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng.
Co-Promotor	: Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.Sc.

ABSTRACT

The usage of fossil fuel in Indonesia is still very high. For gasoline fuel type in 2014, the consumption has reached 31 billion liters, covers 44% of overall usage of fossil fuel (Kementrian ESDM, 2016). However, the usage of gasoline gives rise several environmental problems because of its evaporative emission and exhaust gas emission. To resolve these problems, an additive is required to decrease evaporative emission of gasoline and to improve its combustion performance so that emissions from exhaust gases produced are more environmentally friendly. Recently, several additives were applied to gasoline such as Tetraethyl Lead (TEL), Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) and alcohols. However, these additives have bad impacts to the environment because of its toxicity and its physical properties. To overcome this, Dimethyl Carbonate (DMC) and Diethyl Carbonate (DEC) are green chemicals that can be used as gasoline additives to replace MTBE.

The application of DMC and DEC as gasoline additive require the knowledge of physical properties of the mixture and change in combustion performance due to the addition of DMC/DEC. Based on information from NIST (National Institut of Standards and Technologirs), the available data are still limited both in terms of conditions and number of systems, so the available data cannot be accurately applied to optimize the use of DMC/DEC as gasoline additives, especially for the material handling and consumption in Indonesia.

The objectives of this study are to obtain the physical properties data of the system for the related compounds including vapor pressure that can be carried out with the vapor-liquid phase equilibrium (VLE) method and solubility of water in blended-gasoline by liquid-liquid equilibrium (LLE) method also to obtain the

combustion performance data of blended-gasoline by DMC and DEC. Thus, the novelties of this study include the physical properties and combustion performance data of related system that not available and optimization of the existing data so that the optimum use of additives is obtained.

The vapor pressure experimental data for mixture of isooctane + DEC, n-heptane + DEC, toluene + DEC and ethanol + DEC were obtained and correlated accurately by Wilson, NRTL and UNIQUAC models. The Wilson, NRTL and UNIQUAC models give vapor pressure prediction result accurately with AAD less than 5%. DEC successfully reduces the vapor pressure of mixtures with several hydrocarbons (isooctane, n-heptane and toluene) compared to DMC and ethanol. The addition of DEC by 20% is effective for reducing vapor pressure to 1.5 kPa while DMC and ethanol tend to increase vapor pressure. DEC can be used to reduce emissions of fuel evaporation effectively up to 15%. DEC is the best additive in terms of water solubility compared to DMC and ethanol because DEC-fueled fuels have very little water content with very small amounts (<0.06% v/v) and the additive content does not decrease when exposed to water spills. The combution performance of gasoline (Pertamax) blended with DMC and DEC additives gives better results compared to gasoline without additives. The DMC10 fuel mixture provides the best combustion performance but is not much different from DEC10. The optimum fuel mixture is a mixture of gasoline with DEC addition of 10 vol% (DEC10).

The benefits obtained from this study are obtaining mixing formulations, experimental data and parameters as well as methods that can be used as a basic reference for DMC / DEC applications as additives in fuel mixtures in Indonesia.

Keywords: Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, *gasoline,* eco-friendly.

KATA PENGANTAR

Dengan mengucap syukur Alhamdulillah kepada Allah SWT atas berkat rahmat dan hidayah-Nya, akhirnya penulis dapat menyelesaikan disertasi dengan judul **Pengembangan Aplikasi *Dimethyl Carbonate* dan *Diethyl Carbonate* Sebagai Zat Aditif *Gasoline* yang Ramah Lingkungan.**

Disertasi ini merupakan salah satu syarat untuk menyelesaikan pendidikan program S3 di Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Sebelumnya disertasi ini telah didiskusikan dan banyak mendapatkan masukkan oleh tim pembimbing dan tim penguji mulai dari ujian kualifikasi, ujian kemajuan tiap semester, dan ujian tertutup. Beberapa topik dalam disertasi ini telah dan akan dipublikasikan di jurnal internasional yang terindex Scopus, yaitu: *Journal of Chemical & Engineering Data*, *Indonesian Journal of Chemistry* dan *Journal of Molecular Liquids.*

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Bapak Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng. dan Bapak Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.S. selaku Pembimbing yang telah memberikan bimbingan sehingga disertasi ini dapat diselesaikan dengan baik. Bapak Dr. Ir. Sarto, M.Sc., Bapak Prof. Ir. Renanto Handogo, M.S., Ph.D., dan Bapak Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA. selaku Penguji yang memberikan banyak masukan dan saran perbaikan disertasi ini.

Ucapan terima kasih juga penulis sampaikan kepada Bapak Juwari, S.T., M.T., Ph. D., selaku Kepala Departemen Teknik Kimia FTI-ITS dan Bapak Dr. Tantular Nurtono, S.T., M. Eng., selaku Ketua Program Studi Pascasarjana Departemen Teknik Kimia FTI-ITS. Rekan-rekan mahasiswa S3 dan S2 serta adik-adik mahasiswa S1 di Laboratorium Thermodinamika atas bantuan dan kebersamaannya selama ini serta telah memberikan semangat dan doa yang tulus.

Pada kesempatan ini pula penulis menyampaikan rasa haru yang mendalam dan terima kasih yang tak terhingga kepada orang tua yakni Bapak Suwardjito dan Ibu Miftachul Djannah yang selalu merawat, membimbing, dan mendoakan penulis. Serta kepada kakak-kakakku dan teman-teman yang telah banyak memberikan dorongan, bantuan, dan doa yang tulus.

Semoga laporan disertasi ini nantinya dapat memberikan sumbangsih dan memperkaya ilmu pengetahuan khususnya dibidang Teknik Kimia serta bermanfaat bagi masyarakat dan bangsa Indonesia. Aamiin.

Surabaya, Maret 2019

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMPUL i
LEMBAR PENGESAHAN iii
ABSTRAK v
ABSTRACT vii
KATA PENGANTAR ix
DAFTAR ISI xi
DAFTAR TABEL xv
DAFTAR GAMBAR xvii
DAFTAR NOTASI xix
BAB 1 PENDAHULUAN 1
1.1. Latar Belakang 1
1.2. Perumusan Masalah 6
1.3. Tujuan Penelitian 6
1.4. Manfaat Penelitian 7
1.5. Kebaharuan Penelitian 7
1.6. Ruang Lingkup Penelitian 7
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA 9
2.1. Kajian Literasi 9
2.2. Gasoline 13
2.3. Senyawa Representasi Gasoline 16
2.4. Dimethyl Carbonate dan Diethyl Carbonate 16
2.5. Kesetimbangan Uap-Cair (VLE) 17
2.6. Kesetimbangan Cair-Cair (LLE) 20
2.7. Koefisien Aktivitas dari Teori Regular Solution 22

2.8. Korelasi Koefisien Aktivitas Fase Cair 23
2.9. Fuel Performance 27
2.10. Emisi Gas Buang 31
BAB 3 TEKANAN UAP BAHAN BAKAR BERADITIF DMC & DEC 35
3.1. Pendahuluan 35
3.2. Metode Eksperimen VLE (Pengukuran Tekanan Uap) 35
3.3. Validasi Alat 37
3.4. Data Eksperimen Pengukuran Tekanan Uap (VLE) Sistem Biner 39
3.5. Korelasi Data VLE Sistem Biner DEC dengan Model Wilson, NRTL dan UNIQUAC 43
3.6. Korelasi VLE Sistem Biner DMC dan VLE Sistem Biner Etanol 47
3.7. Komparasi Tekanan Uap Campuran Etanol, DMC dan DEC sebagai Zat Aditif Gasoline 48
3.8. Eksperimen Tekanan Uap VLE Sistem Terner dan Prediksinya 51
3.9. Hubungan Emisi Penguapan (ROG) dengan Tekanan Uap (RVP) 55
3.10. Potensi Aplikasi DEC Dalam Light Naphtha 56
3.11. Performa Penggunaan DMC/DEC Berdasarkan Tekanan Uap 58
BAB 4 KELARUTAN AIR BAHAN BAKAR BERADITIF DMC & DEC 59
4.1. Pendahuluan 59
4.2. Permodelan Kelarutan Air dalam Bahan Bakar 60
4.3. Data Eksperimen Sistem LLE yang Terkait 62
4.4. Prediksi Kelarutan Air Pada Blending Gasoline–DMC/DEC 63
4.5. Performa Penggunaan DMC/DEC Berdasarkan Kelarutan 72
BAB 5 PERFORMA PEMBAKARAN BAHAN BAKAR BERADITIF DMC & DEC 73
5.1. Pendahuluan 73

5.2. Metode Pengujian Performa Bahan Bakar dan Pengukuran Emisi Gas Buang 73
5.3. Emisi CO Bahan Bakar Beraditif DMC/DEC 78
5.4. Emisi HC Bahan Bakar Beraditif DMC/DEC 82
5.6. Konsumsi Penggunaan Bahan Bakar Beraditif DMC/DEC 87
5.7. Penggunaan Udara Pembakaran Bahan Bakar Beraditif DMC/DEC 90
5.8. Performa Pembakaran Secara Keseluruhan 91
BAB 6 KESIMPULAN 93
6.1. Kesimpulan 93
6.2. Saran 94
DAFTAR PUSTAKA 95
APPENDIKS 101
LUARAN PENELITIAN 125
BIODATA PENULIS 127

HALAMAN INI SENGAJA DIKOSONGKAN

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1 Data Properti Fisik dari Berbagai Senyawa *Oxygenate* 2

Tabel 2.1 Senyawa dan Komposisi dari 2 Macam *Gasoline* 14
Tabel 2.2 Properti fisik dari Isooktana, n-Heptana dan Toluena..... 16
Tabel 2.3 Properti Dimetil Karbonat (DMC) 16
Tabel 2.4 Properti Dietil Karbonat (DEC) 17
Tabel 2.5 Spesifikasi Gasoline di Indonesia..... 27

Tabel 3.1 Konstanta Antoine untuk Perhitungan Tekanan Uap 37
Tabel 3.2 Tekanan Uap Murni Isooktana, N-Heptana, Toluena dan DEC..... 38
Tabel 3.3 Data Eksperimen Tekanan Uap Sistem Isooktana + DEC 39
Tabel 3.4 Data Eksperimen Tekanan Uap Sistem N-Heptana + DEC 40
Tabel 3.5 Data Eksperimen Tekanan Uap Sistem Toluena + DEC..... 41
Tabel 3.6 Data Eksperimen Tekanan Uap Sistem Etanol + DEC 41
Tabel 3.7 Daftar Penelitian VLE Sistem Biner yang Mengandung DMC 42
Tabel 3.8 Daftar Penelitian VLE Sistem Biner yang Mengandung Etanol..... 42
Tabel 3.9 Parameter interaksi sistem biner DEC yang terkorelasi dari model koefisien aktivitas beserta AAD..... 44
Tabel 3.10 Parameter interaksi sistem biner DMC dan etanol yang terkorelasi dari model koefisien aktivitas beserta AAD..... 47
Tabel 3.11 Data tekanan uap sistem terner isooktana + etanol + DEC 52
Tabel 3.12 Data tekanan uap sistem terner isooktana + etanol + DEC 52
Tabel 3.13 Daftar persamaan hubungan tekanan uap dengan emisi penguapan .. 55
Tabel 3.14 Nilai emisi penguapan untuk berbagai campuran gasoline 55
Tabel 3.15 Data Tekanan Uap dan RON Sistem *Light Naphtha* + DEC 56
Tabel 3.16 Persamaan polynomial nilai RON dan tekanan uap untuk campuran light naphtha + DEC 57

Tabel 4.1 Kelarutan dalam air untuk berbagai senyawa oxygenate..... 59
Tabel 4.2 Studi kasus yang digunakan untuk mempelajari kelarutan air dalam berbagai jenis bahan bakar beraditif..... 61
Tabel 4.3 Daftar sistem eksperimen LLE yang tersedia untuk perhitungan kelarutan air dalam bahan bakar beraditif..... 62
Tabel 4.4 Perbandingan perhitungan LLE Aspen Plus dengan literatur..... 62
Tabel 4.5 Kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif DEC terpapar oleh air pada suhu 25°C..... 63
Tabel 4.6 Kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif DMC terpapar oleh air pada suhu 25°C..... 66
Tabel 4.7 Kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif etanol terpapar oleh air pada suhu 25°C..... 69

Tabel 5.1 Emisi CO Hasil Pengujian Berbagai Campuran Bahan Bakar 79
Tabel 5.2 Persentase Pengurangan Emisi CO Berbagai Campuran Bahan Bakar 79
Tabel 5.3 Emisi HC Hasil Pengujian Berbagai Campuran Bahan Bakar 83
Tabel 5.4 Pengurangan Emisi HC Pada Berbagai Campuran Bahan Bakar..... 83
Tabel 5.5 Pemakaian Bahan Bakar Berbagai Campuran Bahan Bakar 87
Tabel 5.6 Data Kalor Pambakaran Senyawa Murni 89
Tabel 5.7 Data Persentase Selisih Pemakaian Bahan Bakar..... 89
Tabel 5.8 Pemakaian udara pada berbagai campuran bahan bakar 90
Tabel 5.9 Performa Pembakaran Campuran Bahan Bakar pada 6000 RPM 92

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1 Diagram Alir Penelitian 7

Gambar 2.1 Kesetimbangan Fase 20
Gambar 2.2 Proses Penghasilan Kerja pada piston mesin bakar (SI Engine). 29
Gambar 2.3 Mekanisme pembentukan polutan HC dan CO pada mesin bakar .. 32

Gambar 3.1 Skema peralatan untuk pengukuran kesetimbangan uap-cair..... 36
Gambar 3.2 Perbandingan antara tekanan uap murni eksperimen dan literatur .. 38
Gambar 3.3 Diagram VLE (P-x_1) untuk sistem isooktana + DEC 44
Gambar 3.4 Diagram VLE (P-x_1) untuk sistem n-heptana + DEC..... 45
Gambar 3.5 Diagram VLE (P-x_1) untuk sistem toluena + DEC..... 46
Gambar 3.6 Grafik P-x_1 untuk Sistem Biner Etanol + DEC Berbagai Suhu..... 46
Gambar 3.7 Diagram VLE P-x_i untuk campuran biner isooktana + etanol, isooktana + DMC dan isooktana + DEC pada suhu 303,15 K 49
Gambar 3.8 Diagram VLE P-x_i untuk campuran biner n-heptana + etanol, n-heptana + DMC dan n-heptana + DEC pada suhu 303,15 K..... 50
Gambar 3.9 Diagram VLE P-x_i untuk campuran biner toluena + etanol, toluena + DMC dan toluena + DEC pada suhu 303,15 K 51
Gambar 3.10 Perbandingan data eksperimen dan prediksi untuk campuran DEC + etanol + isooktana dengan model UNIQUAC. 53
Gambar 3.11 Perbandingan data eksperimen dan prediksi untuk campuran DEC + etanol + toluena dengan model UNIQUAC 54

Gambar 4.1 Deskripsi studi kasus untuk mempelajari kelarutan air dalam bahan bakar beraditif 60
Gambar 4.2 Kandungan bahan bakar beraditif DEC dengan berbagai komposisi setelah terpapar air 64
Gambar 4.3 Kandungan paparan air setelah berkontak dengan bahan bakar beraditif DEC dengan berbagai komposisi 65

Gambar 4.4 Kandungan bahan bakar beraditif DMC dengan berbagai komposisi setelah terpapar air 67
Gambar 4.5 Kandungan paparan air setelah berkontak dengan bahan bakar beraditif DMC dengan berbagai komposisi 68
Gambar 4.6 Kandungan bahan bakar beraditif etanol dengan berbagai komposisi setelah terpapar air 70
Gambar 4.7 Kandungan paparan air setelah berkontak dengan bahan bakar beraditif etanol dengan berbagai komposisi..... 71

Gambar 5.1 Skema proses pengujian motor Honda CB150R..... 74
Gambar 5.2 Skema alat uji motor Honda CB150R..... 74
Gambar 5.3 Motor Honda CB150R 75
Gambar 5.4 Persentase Pengurangan Emisi CO Untuk Setiap Campuran Bahan Bakar 80
Gambar 5.5 Efek dari penambahan oxygenate additive terhadap emisi CO pada campuran bahan bakar..... 81
Gambar 5.6 Persentase Pengurangan Emisi HC Untuk Setiap Campuran Bahan Bakar 84
Gambar 5.7 Efek dari penambahan additive oxygenate terhadap emisi HC pada campuran bahan bakar..... 85
Gambar 5.8 Hubungan pemakaian bahan bakar dan kecepatan mesin pada campuran bahan bakar..... 88
Gambar 5.9 Grafik hubungan kecepatan mesin, pemakaian bahan bakar serta *intake air flow* pada campuran bahan bakar DEC5..... 91

DAFTAR NOTASI

A	Konstanta untuk Persamaan Antoine
AAD	Average Absolute Deviation (%)
B	Konstanta untuk Persamaan Antoine
b_{ij}	Parameter biner untuk Model NRTL
C	Konstanta untuk Persamaan Antoine
$\hat{f}_i$	Fugasitas parsial komponen i
G	Energi bebas Gibbs
G_{ij}	Konstanta empiris untuk Model NRTL
K	Konstanta kesetimbangan/ K-value
n	Jumlah mol total, mol
P / P_{vp}	Tekanan uap, kPa
q_i	Parameter Area untuk Komponen i
r_i	Parameter Volume untuk Komponen i
R	Konstanta Gas, 8.314 m^3 Pa/(mol. K)
T	Suhu
Δu_{ij}	Parameter biner untuk Model UNIQUAC
x_i	Fraksi mol fase liquid komponen i
y_i	Fraksi mol di fase uap komponen i

Greek

α	Parameter NRTL model (Non-Randomness factor)
γ_i	Koefisien aktifitas komponen i
δ	Solubility parameter pada model regular solution
θ_i	Fraksi Area untuk Komponen i
Φ_i	Fraksi Volume untuk Komponen i
Λ_{ij}	Parameter biner dependen suhu untuk Persamaan Wilson

λ_{ij}	Parameter biner independent suhu untuk Persamaan Wilson
μ	Potensial kimia
ρ	Densitas, kg/m^3
τ	$1 - T / T_c$
τ_{ij}	Konstanta empiris persamaan NRTL
ϕ_i	Koefisien fugasitas komponen i
$\hat{\phi}_i$	Koefisien fugasitas komponen murni i

Superscript

l	Fase liquid
v	Fase uap
^{0}	murni (P_1^0 = tekanan uap komponen 1 murni)

Subscript

c	kondisi kritis
cal	Nilai dari perhitungan
exp	Nilai dari eksperimen
i, j, k	Komponen ke-
Sat	saturated/ jenuh
1,2	Komponen 1,2

BAB 1
PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Kebutuhan akan bahan bakar minyak (BBM) di Indonesia masih sangat tinggi. Pada tahun 2014 saja, kebutuhan akan BBM di Indonesia mencapai 70 milyar liter dan berdasarkan tren konsumsi BBM dari tahun 2010-2014 terlihat semakin tahun kebutuhan akan BBM semakin meningkat. Untuk golongan bensin/*gasoline* sendiri pada tahun 2014 kebutuhannya mencapai 31 milyar liter, mencakup 44% dari kebutuhan BBM secara keseluruhan (Kementrian ESDM, 2016). Padahal penggunaan *gasoline* menimbulkan berbagai masalah lingkungan, baik karena emisi gas buangnya maupun karena emisi penguapan dari *gasoline* itu sendiri. Emisi gas buang dari *gasoline* apabila konversi pembakarannya tidak sempurna akan menghasilkan gas yang bersifat toksik pada manusia, diantaranya adalah CO dan NOx. Emisi penguapan dari *gasoline* itu sendiri yang berupa hidrokarbon yang menguap dapat mengakibatkan berbagai masalah pada makhluk hidup, dimana kandungan senyawa aromatis pada *gasoline* bersifat karsinogenik (Arellano dkk, 2015).

Untuk mengurangi dampak negatif dari penggunaan *gasoline* tersebut, diperlukan suatu zat aditif yang berfungsi untuk meningkatkan performa pembakaran sehingga emisi dari gas buang yang dihasilkan lebih ramah lingkungan serta menurunkan emisi penguapan *gasoline*. Saat ini, telah digunakan beberapa zat aditif yang umum digunakan pada *gasoline*, antara lain *Tetraethyl Lead* (TEL), *Methyl Tert-Buthyl Ether* (MTBE) dan alkohol.

TEL sudah digunakan sebagai aditif BBM sejak tahun 1920 dan hingga saat ini beberapa negara berkembang masih menggunakannya. TEL sendiri memiliki nilai oktan sebesar 118 dan terlarut sangat baik dalam *gasoline*. Namun TEL memberikan dampak yang sangat buruk untuk lingkungan dan kesehatan manusia karena kandungan timbalnya sehingga beberapa negara maju seperti Amerika Serikat telah melarang pengunaan TEL sebagai zat aditif *gasoline* (Seyferth, 2003).

MTBE dikenal sangat baik digunakan sebagai zat aditif BBM, hal ini dikarenakan kandungan oksigen yang tinggi dan larut dalam BBM serta

kelarutannya dengan air yang rendah. Namun, karena *reid vapor pressure*-nya yang cukup tinggi, MTBE hanya dapat digunakan sedikit sebagai bahan campuran. Selain itu, karena sifatnya yang sulit terdegradasi, MTBE juga merupakan zat yang memiliki dampak buruk terhadap lingkungan hidup, diantaranya yaitu sebagai polutan pada air tanah serta bersifat karsinogenik (Moran, 2005).

Alkohol (C1-C4) juga telah digunakan secara luas sebagai aditif, bahkan sebagai bahan subtituen hingga 80% seperti yang telah diterapkan Uni Eropa yaitu adanya *gasoline* tipe E10, E85 dsb (Iliev, 2015). Namun, alkohol yang sering digunakan sebagai aditif (C_1-C_4) memiliki kelarutan yang tinggi dengan air dan jika penambahan alkohol dilakukan secara berlebihan, maka nilai *reid vapor pressure* (RVP) akan naik secara signifikan.

Tabel 1.1 Data Properti Fisik dari Berbagai Senyawa *Oxygenate*
(Pacheco & Marshall, 1997)

Komponen	RON	Titik didih (°C)	Tekanan uap (mmHg; 37,8°C)	LHV (MBtu/gal)	Kandungan oksigen (%)
Dimethyl carbonate (DMC)	109-111	90	81	55,6	53,3
Diethyl carbonate (DEC)	111-114	126	22,8	74,3	40,7
Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE)	117-121	55	419	93,4	18,2
Methanol	108,7	65	235	56,6	50,0
Ethanol	108,6	78	127	75,7	34,8
1-Propanol	118	97	51	89,3	26,7
1-Butanol	92	117	19	97,7	21,6

Selain zat aditif yang disebutkan di atas, ada juga senyawa lain yang menjanjikan untuk dijadikan sebagai zat aditif yaitu *Dimethyl Carbonate* (DMC) dan *Diethyl Carbonate* (DEC). Sebagai perbandingan, data property fisik dari berbagai senyawa *oxygenate* dapat ditunjukkan pada Tabel 1.1. DMC dan DEC memiliki kadar oksigen sebesar 53,3% - 40,7%, 2-3 kali lipat dibandingkan MTBE. DMC dan DEC memiliki nilai oktan tinggi sebesar 106-111 serta memiliki *lower heating value* sebesar 55,6-74,3 MBtu/gal. DMC dan DEC juga dapat digunakan sebagai agen penurun tekanan uap karena tekanan uap yang rendah, yakni hanya sebesar 81 – 22,8 mmHg pada 37,8°C. Kelarutan dalam hidrokarbon yang sangat tinggi dan ketidaklarutannya dalam air membuat DMC dan DEC merupakan zat

aditif tipe oxygenate yang paling baik di antara senyawa oxygenate lain (alkohol dan eter) dikarenakan resistensinya terhadap paparan air, dimana kandungan air dalam *gasoline* dapat menurunkan kualitas *gasoline*. DMC dan DEC merupakan bahan yang tidak beracun dan mudah terdegradasi sehingga ramah bagi lingkungan (Pacheco dan Marshall, 1996). Dari properti tersebut, DMC dan DEC merupakan zat yang sangat baik jika digunakan sebagai aditif *gasoline* dan juga kandidat paling ideal untuk menggantikan MTBE dimana pengunaan MTBE sudah mulai dihindari karena masalah lingkungannya. Namun, untuk menerapkan DMC dan DEC sebagai zat aditif diperlukan penelitian untuk mengkaji apakah sesuai dan layak untuk dijadikan bahan pencampuran pada *gasoline*. Banyak variabel yang harus diperhatikan untuk mendesain campuran *gasoline*, antara lain *physical properties* campuran *gasoline* dan performa pembakaran *gasoline* setelah penambahan DMC/DEC.

Beberapa penelitian telah mengkaji *physical properties* tentang *vapor pressure* dari campuran DMC/DEC-*gasoline*. Penambahan DMC/DEC pada *gasoline*, diketahui cenderung menurunkan *vapor pressure* untuk senyawa hidrokarbon dan alkohol, tetapi ada juga terjadi fenomena azeotrop sehingga meningkatkan *vapor pressure* untuk komposisi tertentu. Matsuda dkk (2012) melakukan penelitian tentang VLE sistem biner dan terner untuk senyawa (DMC + alkohol C1-C4) dan diketahui campuran (DMC + 1-propanol/ 2-propanol/ 2-butanol) terjadi fenomena azeotrop, namun hasil datanya dikorelasikan dengan model *extended* Redlich-Kister (ERK) dimana parameter yang dihasilkan dependen terhadap suhu. Oh dkk (2006) melakukan eksperimen VLE sistem biner (DMC + benzena/ toluena/ n-heptana/ isooktana) dan diketahui terjadi fenomena azeotrop pada campuran (DMC + n-heptana/ isooktana). Rodriguez dkk (2002 & 2003) melakuan penelitian VLE sistem biner (DEC + alkohol C1-C5) dan sistem biner (DEC + hexana/ heptana/ oktana/ sikloheksana) dan diketahui terjadi fenomena azeotrop untuk campuran (DEC + n-oktana/ 1-butanol/ 1-pentanol). Model Wilson, NRTL dan UNIQUAC memberikan hasil korelasi yang baik namun terdapat deviasi yang besar untuk daerah titik azeotrop sehingga digunakan model ERK yang diketahui baik mengkorelasi data untuk daerah titik azeotrop. Berdasarkan sistem hidrokarbon dan alkohol yang ditambahkan DMC/DEC tersebut, campurannya

memiliki deviasi yang besar terhadap larutan ideal (Hukum Raoult) dikarenakan gugus karbonil dari dialkil karbonat dengan gugus alkil dan gugus hidroksil yang cukup berbeda baik sifat kimianya maupun geometrinya.

Senyawa DMC/DEC juga diketahui memiliki kelarutan dengan air yang rendah dalam berbagai komposisi DMC/DEC yang diketahui pada beberapa penelitian LLE. Hwang dkk (2012) melakukan penelitian LLE sistem terner (DMC + alkohol C1-C4 + air) dan diketahui DMC larut sebagian dengan air serta larut sempurna dengan alkohol. Pada penelitian LLE yang dilakukan Hwang dkk ini terlihat pengaruh penambahan DMC ini signifikan pada campuran metanol + air yang dapat dilihat dari area splitting jika dibandingkan dengan campuran (DMC + etanol/1-propanol + air) padahal gugus alkil lebih besar pada C2-C3 alkohol, sedangkan pada campuran (DMC + butanol + air) area splitting sangat besar karena butanol sendiri yang larut sebagian dengan air. Chen dkk (2008) melakukan studi mengenai LLE 3 sistem kuarterner (air + etanol + DMC + n-heptana/isooktana dan air + DMC + n-heptana + isooktana) dan 4 sistem terner (air + DMC + isooktana/ n-heptana/ toluena dan air + DMC + etanol), diketahui bahwa DMC memiliki distribusi yang baik (larut sempurna) dengan hidrokarbon. Chen dkk (2010) meneliti tentang LLE sistem terner (air+DMC+DEC) dan Arango dkk (2012) meneliti LLE sistem terner (DEC+air+etanol) diketahui bahwa DEC larut sebagian dengan air dan larut sempurna dengan alkohol serta DEC memiliki kecenderungan bergabung dengan etanol dibandingkan dengan alkohol yang lain. Chen dkk (2014) melakukan eksperimen LLE sistem kuarterner (DEC + air + etanol + heptane/ toluena) dan Chen dkk (2015) melakukan eksperimen LLE sistem kuarterner (DEC + air + metanol + heptane/ toluene/ siklohexana) diketahui bahwa DEC memiliki larut sempurna dengan berbagai hidrokarbon. Dialkil karbonat larut sebagian dengan air dikarenakan area kontak antara air dan gugus karbonil yang sangat kecil karena dihimpit oleh 2 gugus alkil sedangkan sebagai bandingan senyawa aldehida (juga memiliki gugus karbonil) larut sempurna dengan air dikarenakan gugus karbonilnya tidak dihimpit oleh gugus alkil. Pada campuran DMC dengan metanol terlihat interaksi yang sangat kuat antara keduanya jika dibanding dengan alkohol lain (C2-C4 alkohol) karena kesamaan gugus metil sedangkan pada campuran DEC

dengan etanol terlihat interaksi yang sangat kuat antara keduanya jika dibanding dengan alkohol lain (C1, C3, C4 alkohol) karena kesamaan gugus etil.

Untuk *excess* molar volume campuran, telah dilakukan beberapa penelitian seperti yang oleh dilakukan Francesconi (1996) mengenai *excess* molar volume sistem biner (DMC/ DEC + isooktana) dan diketahui terdapat *excess* molar volume antara campurannya bernilai positif sehingga adanya DMC/DEC menambah volume campuran. Oh dkk (2006) meneliti *excess* molar volume sistem (DMC + etanol + isooktana) dan diketahui bahwa *excess* molar volume campuran DMC + etanol bernilai positif namun tidak sebesar campuran dengan isooktana. Lopez dkk (2000) mempelajari *excess* molar volume sistem biner (DMC/DEC+toluena) dan diketahui bahwa *excess* molar volume campuran DMC + toluena bernilai positif sedangkan untuk campuran DEC + toluena bernilai negative tetapi sangat kecil. Zhou dkk (2010) melakukan penelitian tentang *excess* molar volume sistem biner (DMC + n-hexana) dan Hwang dkk (2011) meneliti *excess* molar volume sistem (DMC + etanol + toluena dan DMC+ etanol+ benzena). Dari penelitian tersebut, diketahui bahwa penambahan DMC/DEC kebanyakan dapat meningkatkan *excess* molar volume dari campuran namun untuk campuran DEC dengan senyawa aromatis bernilai negatif. Hampir semua data *excess* molar volume dikorelasi dengan persamaan Redlich-Kister dimana pada persamaan ini bergantung terhadap suhu. *Excess* volume campuran ini menjadi suatu hal yang penting karena penjualan *gasoline* di Indonesia berbasis volume dan diperlukan pengkajian sifat fisik campuran DEC dengan sistem yang mengandung isooktana, n-heptana dan toluene dimana senyawa ini merupakan komponen utama dari *gasoline* (Kreamer, 1990).

Ada beberapa penelitian yang mengkaji performa bahan bakar (fuel performance) dari campuran DMC/DEC-*gasoline*. Suryawanshi dkk (2015) meneliti pengaruh penambahan DMC dan kecepatan putar mesin (*engine speed*) terhadap *fuel consumption*, emisi gas buang dan temperatur gas buang. Wen dkk (2010) meneliti pengaruh penambahan DMC dan etanol terhadap emisi gas buang dan *fuel consumption*. Dan dari penelitian tersebut diketahui bahwa komposisi optimum dari variabel 5-15% adalah 5% DMC. Data mengenai pengaruh penambahan DEC terhadap *fuel performance* tidak tersedia dan juga hasil dari *fuel*

performance yang tersedia ini tidak dapat langsung diterapkan karena tidak mempertimbangkan *physical property* dari campurannya.

Dari uraian di atas, eksperimen untuk memperoleh data *physical properties* dari sistem yang belum tersedia sangat diperlukan, yakni meliputi *vapor pressure* yang dapat dilakukan dengan metode kesetimbangan fasa uap-cair, *Vapor-Liquid Equilibrium* (VLE), *solubility* terhadap *gasoline* dan air dengan metode kesetimbangan fasa cair-cair, *Liquid-Liquid Equilibrium* (LLE) dan performa *gasoline* ketika ditambah DMC/DEC serta mengoptimasi dari berbagai variabel tersebut sehingga diperoleh campuran yang optimum.

1.2. Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas, dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut:

1. Kurangnya ketersediaan data mengenai *physical properties* campuran meliputi kesetimbangan fasa (VLE dan LLE) untuk mengetahui *vapor pressure* campuran dan kelarutan campuran serta data mengenai performa pembakaran dari campuran *gasoline*-DMC/DEC yang meliputi *fuel consumption, exhaust gas emission* dan *air intake consumption*.
2. Perlunya teori dan model larutan untuk mendesain campuran DMC/DEC + *gasoline* yang tepat sehingga diperoleh karakteristik yang sesuai dengan kebutuhan di Indonesia.
3. Tidak adanya formulasi komposisi blending DMC/DEC-*gasoline* yang optimum dan karakteristiknya.

1.3. Tujuan Penelitian

Berdasarkan perumusan masalah tersebut, maka tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Memperoleh data *physical properties* yang meliputi kesetimbangan fasa (VLE dan LLE) dari campuran DEC/DMC dengan senyawa yang relevan dengan *gasoline* (n-heptana, isooktana, toluena dan alkohol) dan impuritisnya yang berupa air serta data mengenai performa pembakaran dari campuran *gasoline*-DMC/DEC.
2. Mengembangkan teori dan model larutan untuk campuran DMC/DEC dan *gasoline*.

3. Memperoleh formulasi komposisi blending DMC/DEC-*gasoline* yang optimum dan karakteristiknya.

1.4. Manfaat Penelitian

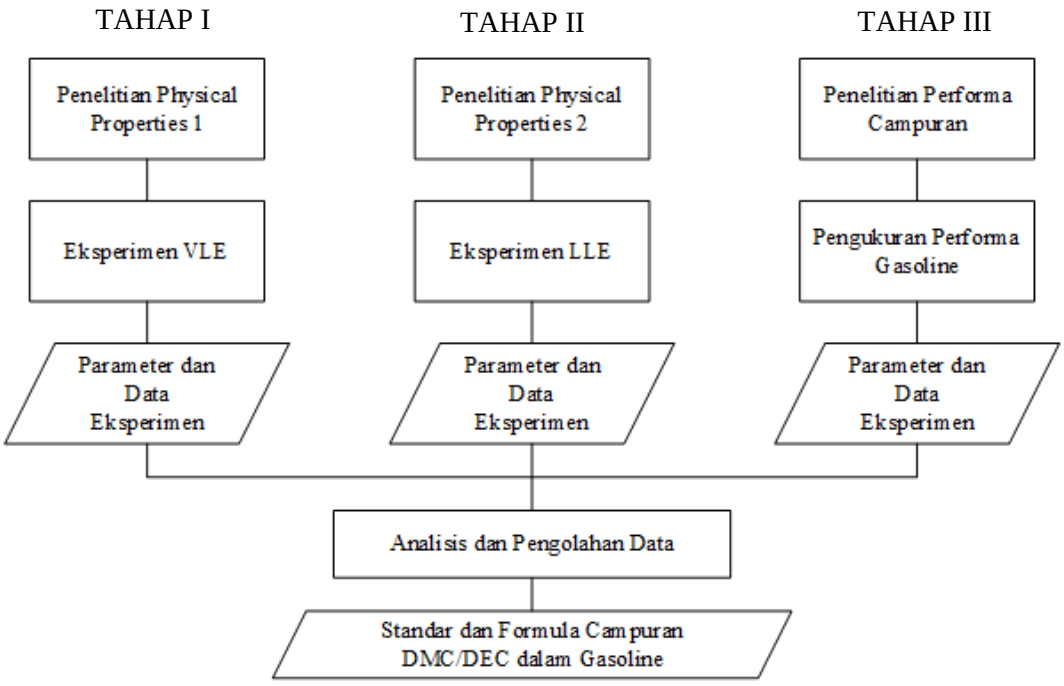
Manfaat yang diperoleh dari penelitian ini adalah mendapatkan formulasi pencampuran, data eksperimen dan parameter-parameter serta metode-metode yang dapat dijadikan referensi dasar untuk aplikasi DMC/DEC sebagai zat aditif pada campuran bahan bakar di Indonesia.

1.5. Kebaharuan Penelitian

Kebaharuan dari penelitian ini adalah sistem campuran dan rentang kondisi dari kesetimbangan fase yang sesuai dengan kondisi di Indonesia, data dan parameter yang diperoleh, serta hasil formulasi komposisi campuran DMC/DEC-*gasoline* dengan karakteristik yang sesuai dengan kebutuhan di Indonesia.

1.6. Ruang Lingkup Penelitian

Ruang lingkup penelitian secara keseluruhan ditunjukkan pada Gambar 1.1 sebagai berikut.



Gambar 1.1 Diagram Alir Penelitian

Pada penelitian ini dibagi menjadi 3 tahapan, pada tahapan pertama akan dilakukan eksperimen untuk mengetahui *physical properties* meliputi *vapor pressure* yang dapat dilakukan dengan *Vapor-Liquid Equilibrium* (VLE). Pada tahapan kedua

akan dilakukan eksperimen *physical properties* meliputi *solubility* yang dapat dilakukan dengan *Liquid-Liquid Equilibrium* (LLE). Pada tahapan ketiga, dilakukan eksperimen untuk mengetahui performa *gasoline* ketika ditambah DMC/DEC dan melakukan analisa untuk memperoleh kondisi terbaik. Kemudian data yang diperoleh dari ketiga tahap tersebut, akan dianalisa untuk mendapatkan komposisi campuran terbaik yang optimum dengan karakteristik yang sesuai dengan kebutuhan di Indonesia.

BAB 2
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Kajian Literasi

Kajian Literasi Vapor-Liquid Equilibrium

Berikut kajian penelitian VLE yang membahas mengenai campuran DMC/DEC-*gasoline*.

Matsuda dkk (2012) melakukan eksperimen untuk mengukur kesetimbangan uap-cair sistem biner dan terner dalam campuran yang mengandung *dimethyl carbonate* (DMC) dan berbagai alkohol (metanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol dan 2-butanol). Hasil eksperimen dikorelasikan dengan model Wilson untuk sistem biner dan model *extended* Redlich-Kister (ERK) untuk sistem terner. Model *modified* UNIFAC (Dortmund) juga digunakan untuk mengetes prediksi VLE untuk sistem biner dan terner. Campuran sistem biner yang mengandung DMC + (1-propanol, 2-propanol, atau 2-butanol) terdapat titik didih azeotrop minimum. Dari hasil korelasi diketahui bahwa model ERK lebih akurat dibanding model Wilson, terutama untuk campuran sistem terner.

Oh dkk (2006) melakukan eksperimen untuk mengukur *excess* molar volume pada 298,15 K dan isotermal VLE pada 333,15 K untuk campuran sistem biner yang mengandung DMC dan beberapa hidrokarbon (benzena, toluena, n-heptana, dan isooktana). Hasil eksperimen *excess* molar volume dikorelasikan dengan polinomial Redlich-Kister 5-parameter dan untuk eksperimen isotermal VLE dikorelasikan dengan berbagai G^E model (Margules, Van Laar, Wilson, NRTL dan UNIQUAC). Semua hasil eksperimen *excess* molar volume menunjukkan deviasi positif dari campuran ideal (*excess* molar volume bertambah). Untuk campuran biner antara DMC + (n-heptana atau isooktana) terdapat titik didih azeotrop minimum.

Rodriguez dkk (2002) melakukan eksperimen mengenai isobarik VLE pada 101,3 kPa untuk campuran sistem biner yang mengandung DEC dan 4 alkana (n-heksana, n-heptana, n-oktana dan sikloheksana). Hasil eksperimen kemudian dikorelasikan dengan model Wilson dan UNIQUAC serta dibandingkan dengan hasil prediksi dari model ASOG dan UNIFAC. Untuk camputan biner antara DEC

+ n-oktana terdapat titik didih azeotrop minimum. Model Wilson dan UNIQUAC memberikan hasil korelasi yang baik namun terdapat deviasi yang cukup besar pada daerah titik azeotrop. Model ASOG memberikan hasil prediksi yang lebih baik dibanding dengan model UNIFAC untuk sistem yang dikaji.

Rodriguez dkk (2003) melakukan eksperimen mengenai isobarik VLE pada 101,3 kPa untuk campuran sistem biner yang mengandung DEC dan 4 alkohol (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol dan 1-pentanol). Hasil eksperimen kemudian dikorelasikan dengan model Wilson dan UNIQUAC serta dibandingkan dengan hasil prediksi dari model ASOG dan UNIFAC. Untuk campuran biner antara DEC + (1-butanol dan 1-pentanol) terdapat titik didih azeotrop minimum. Model Wilson dan UNIQUAC memberikan hasil korelasi yang baik namun terdapat deviasi yang cukup besar pada daerah titik azeotrop. Model ASOG memberikan hasil prediksi yang lebih baik dibanding dengan model UNIFAC untuk sistem alkohol C_3-C_5 dengan DEC.

Dari penelitian-penelitian tersebut, masih ada beberapa data yang belum tersedia, terutama untuk campuran yang mengandung DEC dengan hidrokarbon (n-heptana, isooktana dan toluena). Oleh karena itu, diperlukan penelitian VLE untuk campuran yang mengandung senyawa tersebut untuk melengkapi data VLE campuran DMC/DEC-*gasoline*.

Kajian Literasi Liquid-Liquid Equilibrium

Berikut kajian penelitian LLE yang membahas mengenai campuran DMC/DEC-*gasoline*.

Hwang dkk (2012) melakukan eksperimen mengenai LLE sistem terner pada kondisi atmosferik dan 298,15 K untuk campuran yang mengandung DMC, air dan C_1-C_4 alkohol (metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol dan 2-butanol). Kehandalan data eksperimen diuji menggunakan korelasi Bachmann-Brown. Data eksperimen kemudian dikorelasikan dengan model NRTL dan UNIQUAC. Diketahui bahwa gugus OH pada alkohol meningkatkan kelarutan air, sedangkan semakin panjang rantai karbon maka akan mengurangi kelarutan air. Sehingga untuk campuran DMC + C1-C3 alkohol + air menghasilkan diagram Treyball tipe 1 dan untuk campuran DMC + C4 alkohol + air menghasilkan diagram Treyball tipe 2 dikarenakan butanol yang larut sebagian dengan air.

Chen dkk (2008 dan 2009) melakukan eksperimen mengenai LLE untuk campuran yang mengandung DMC. Pada tahun 2008, 3 sistem kuaterner dan 5 sistem terner dikaji. Untuk sistem kuaterner, campuran yang dikaji adalah (DMC + etanol + air + isooktana/n-heptana) dan (DMC + air + n-heptana + toluena). Untuk sistem terner, campuran yang dikaji adalah (DMC + air + n-heptana/toluena/ isooktana), (DMC + etanol + air) dan (air + n-heptana + toluena). Pada tahun 2009, 3 sistem kuaterner dikaji yaitu untuk campuran (DMC + air + 2-propanol + isooktana/toluena/n-heptana). Hasil eksperimen dikorelasikan dengan model *modified* and *extended* UNIQUAC. Diketahui bahwa dengan adanya DMC dapat mengurangi kandungan air dalam campuran hidrokarbon dan/atau alkohol.

Chen dkk (2010, 2014, 2015) melakukan eksperimen LLE untuk campuran yang mengandung DEC. Pada tahun 2010, 2 sistem kuaterner (air + DMC + DEC + etanol/n-heptana) dan 1 sistem terner (air + DMC + DEC) dikaji. Pada tahun 2014, 2 sistem kuaterner (DEC + etanol + air + toluena/n-heptana) dan 3 sistem terner (DEC + air + etanol/toluena/n-heptana) dikaji. Pada tahun 2015, 3 sistem kuaterner (DEC + air + metanol + toluena/n-heptana/sikloheksana) dan 1 sistem terner (DEC + air + toluena) dikaji. Hasil eksperimen dikorelasi dengan model *modified* dan *extended* UNIQUAC. Diketahui bahwa DEC mempunyai distribusi yang lebih baik dalam hidrokarbon dan alkohol dibandingkan dengan DMC. Penambahan DEC juga diketahui lebih banyak menurunkan kelarutan air dibandingkan dengan DMC.

Arango dkk (2012) melakukan eksperimen LLE untuk campuran sistem terner (air + DEC + etanol) pada suhu 296.15-338.15 K dan tekanan atmosferik. Konsistensi data eksperimen diuji dengan korelasi Othmer-Tobias. Hasil eksperimen kemudian dikorelasi dengan model NRTL dan UNIQUAC. Diketahui bahwa semakin tinggi suhu sistem, maka daerah kelarutan satu fasa akan semakin besar (kelarutan air juga semakin tinggi).

Zeng dkk (2013) melakukan eksperimen LLE untuk campuran sistem terner (air + DMC/DEC + 1-propanol) pada suhu 293.15-313.15 K dan tekanan atmosferik. Konsistensi data eksperimen diuji dengan korelasi Othmer-Tobias. Hasil eksperimen kemudian dikorelasi dengan model *extended* and *modified*

UNIQUAC. Pada sistem yang dikaji, terlihat bahwa pengaruh perbedaan suhu tidak berpengaruh besar terhadap kelarutan.

Dari penelitian-penelitian tersebut, masih ada beberapa data yang belum tersedia, terutama untuk campuran yang mengandung DEC, air, dan hidrokarbon (n-heptana, isooktana dan toluena). Oleh karena itu, diperlukan penelitian LLE untuk campuran yang mengandung senyawa tersebut untuk melengkapi data LLE campuran DMC/DEC-*gasoline*.

Kajian Literasi Performa Bahan Bakar

Wen dkk (2010) melakukan eksperimen mengenai pengaruh penambahan DMC dan etanol dalam *gasoline*-tanpa-timbal terhadap emisi gas buang, suhu gas buang dan konsumsi bahan bakar. Variabel yang divariasikan meliputi komposisi dan kecepatan mesin. Dari penelitian ini, diketahui bahwa aditif oxygenated dapat mengurangi emisi gas buang secara efektif. Komposisi terbaik untuk memperoleh minimum emisi gas buang adalah etanol 10% dan DMC 5%. Diketahui juga semakin bertambahnya aditif, maka konsumsi bahan bakar meningkat dikarenakan rendahnya heating value dari etanol dan DMC. Namun, secara keseluruhan nilai ekonomis dari penambahan etanol/DMC meningkat.

Suryawanshi dkk (2015) melakukan eksperimen mengenai pengaruh penambahan DMC dalam *gasoline*-tanpa-timbal terhadap emisi gas buang, suhu gas buang dan konsumsi bahan bakar. Dari penelitian ini, diketahui bahwa aditif oxygenated dapat mengurangi emisi gas buang secara efektif. Komposisi terbaik untuk memperoleh minimum emisi gas buang adalah DMC 5%. Diketahui juga semakin bertambahnya aditif, maka konsumsi bahan bakar meningkat dikarenakan rendahnya heating value dari etanol dan DMC.

Sedangkan data performa bahan bakar untuk campuran yang mengandung DEC tidak tersedia sama sekali. Dikarenakn hal tersebut, diperlukan data perfoma bahan bakar untuk campuran yang mengandung DEC dan *gasoline*.

Data mengenai VLE, LLE, dan performa *gasoline* tersebut masih hanya sebatas data mentah yang memberikan informasi mengenai pengaruh dan kesetimbangannya serta antara data tersebut tidak terkait satu sama lain. Untuk dapat memanfaatkan data tersebut, perlunya mengaitkan data VLE, LLE dan performa bahan bakar untuk memperoleh formulasi campuran DMC/DEC-*gasoline*

yang optimum. Oleh karena itu, diperlukan analisis optimasi sehingga dapat diperoleh komposisi optimum yang baik secara teknis maupun ekonomis.

2.2. Gasoline

Gasoline merupakan salah satu fraksi minyak bumi yang secara luas digunakan sebagai bahan bakar transportasi. *Gasoline* sedikitnya mengandung 100 macam lebih senyawa hidrokarbon yang berbeda dan komposisinya pun berbeda tergantung dari sumber sumur minyak bumi dan juga proses pemisahan (Kreamer, 1990). Sebagai contoh ditunjukkan pada Tabel 2.1 yang merupakan komposisi dari 2 jenis *gasoline* yang berbeda. Karena macam senyawa dan komposisi dari *gasoline* itu selalu berbeda untuk setiap tempat, maka diperlukan adanya standarisasi yang digunakan sebagai komponen dasar *gasoline* untuk keperluan penelitian seperti tes additive, tes toksikologi, performa efisiensi pembakaran, penentuan property fisik, dan sebagainya (Kreamer, 1990).

Beberapa standar untuk komposisi senyawa utama telah ditentukan sebagai acuan dasar. Salah satunya adalah API PS-6 Standard *Gasoline* yang digunakan untuk tes toksikologi dan solubility (Brookman dkk, 1985), AI-93 Standard yang digunakan tes aditif MTBE dan isomerisasi *gasoline* (Bursian dkk, 1985), dan Indolene O yang digunakan sebagai tes macam-macam aditif (Gentel dkk, 1974). Namun pada ASTM (ASTM, 1988), ada 3 grup senyawa utama yang telah digunakan untuk menentukkan nilai oktan, yaitu toluena, isooktana dan n-heptana. Diketahui juga dari komposisi pada Tabel 2.1, toluena merupakan salah satu komponen yang memiliki komposisi terbesar dalam gasoline. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan senyawa toluena, isooktana dan n-heptana sebagai representasi atau senyawa dasar dari *gasoline*.

Tabel 2.1 Senyawa dan Komposisi dari 2 Macam *Gasoline* (Sigsby dkk, 1987)

No.	Hidrokarbon	Persen Komposisi		No.	Hidrokarbon	Persen Komposisi	
		Union 76 No-Lead Regular	Amoco Premium No-Lead			Union 76 No-Lead Regular	Amoco Premium No-Lead
1	isobutene	1.86	1.40	40	2-methylheptane/1-methylcyclohexene	0.37	0.10
2	1-butene/isobutylene	0.00	0.00	41	4-methylheptane	1.20	0.25
3	n-butane/1,3-butadiene	7.75	3.52	42	3-methylheptane	0.70	0.23
4	trans-2-butene/2,2-dimethylpropane	0.25	0.13	43	2,2,5-trimethylhexane	0.81	0.76
5	cis-2-butene/1-butyne	0.25	0.13	44	n-octane	0.76	0.20
6	3-methyl-1-butene	0.10	0.07	45	2,3,5-trimethylhexane	0.18	0.13
7	isopentane	6.16	7.12	46	2,4-dimethylheptane	0.14	0.08
8	1-pentene/2-butyne	0.32	0.18	47	2,5- and 3,5-dimethylheptane	0.24	0.09
9	n-pentane	3.06	2.37	48	ethylbenzene/2,3-dimethylheptane	1.14	0.94
10	2-methyl-1,3-butadiene	0.00	0.00	49	p- and m-xylene	4.58	2.60
11	trans-2-pentene	0.89	0.73	50	2-methyloctane	0.00	0.00
12	cis-2-pentene	0.51	0.41	51	2,4,5-trimethylheptane	0.37	0.10
13	2-methyl-2-butene	1.22	1.50	52	o-oxylene/unknown C9 paraffin	2.46	1.61
14	2,2-dimethylbutane	0.41	0.08	53	2,4-dimethyloctane	0.14	0.05
15	cyclopentene	0.37	0.31	54	n-nonane	0.27	0.18
16	cyclopentane/3- and 4-methyl-1-pentene	0.48	0.42	55	C10 parrafin	0.16	0.32
17	2,3-dimethylbutane	0.86	0.78	56	n-propylbenzene	0.70	0.90
18	2-methylpentane/2,3-dimethyl-1-butene	2.76	2.76	57	1,3,5-trimethylbenzene	2.74	3.35
19	3-methylpentane	1.76	1.47	58	3,4-dimethyloctane	1.12	1.42
20	1-hexene/2-ethyl-1-butene	0.64	0.64	59	1-methyl-3-ethylbenzene	1.52	1.53

Tabel 2.1 Senyawa dan Komposisi dari 2 Macam Gasoline *(Lanjutan)*

No.	Hidrokarbon	Persen Komposisi		No.	Hidrokarbon	Persen Komposisi	
		Union 76 No-Lead Regular	Amoco Premium No-Lead			Union 76 No-Lead Regular	Amoco Premium No-Lead
21	n-hexane/ cis-3-hexene	1.32	0.83	60	1-methyl-2-ethyl benzene	0.28	0.07
22	trans-3-hexene	0.80	0.73	61	1,2,4-trimethyl benzene	3.75	4.59
23	2-methyl-2-pentene	0.61	0.65	62	sec-butylbenzene	0.25	0.17
24	2-hexene (cis/trans)	0.33	0.27	63	n-decane	0.00	0.00
25	methylcyclopentane/ 3-methyl-trans-2-pentane	1.17	0.77	64	1,2,3-trimethylbenzene	1.21	1.26
26	2,4-dimethylpentane	1.15	0.86	65	indane	0.62	0.66
27	methylcyclopentene	0.00	0.00	66	isobutylbenzene	0.42	0.48
28	benzene/cyclohexane	1.76	1.96	67	1-methyl-3-n-propylbenzene	1.15	1.32
29	cyclohexene/2,3-dimethyl-pentane/2-methylhexane	2.73	1.31	68	1,3-diethylbenzene	0.67	0.78
30	3-methylhexane	1.91	1.04	69	1-methyl-3-isopropylbenzene	0.82	0.99
31	2,2,4-trimethylpentane	3.75	2.07	70	1,2-diethylbenzene	0.57	0.68
32	n-heptane	1.23	0.42	71	2-methyldecane	1.83	1.38
33	methylcyclohexane	1.57	0.33	72	C10 aromatic	1.53	1.62
34	dimethylhexene	0.28	0.25	73	C10 aromatic	0.51	0.67
35	2,2-diemethylhexane	0.12	0.18	74	n-undecane	0.75	0.69
36	2,4- and 2,5-dimethylhexane	1.14	0.84	75	C10 aromatic	0.77	1.03
37	2,3,4-trimethylpentane	0.00	0.00	76	unknowns	7.90	10.17
38	2,3,3-trimethylpentane	2.26	1.82				
39	toluene/2,3-dimethylhexane	5.54	20.25				

2.3. Senyawa Representasi Gasoline

Dari paparan sub-bab 2.2, diketahui bahwa ada 3 senyawa hidrokarbon yang dapat dijadikan representasi atau senyawa dasar dari gasoline, yakni toluena, isooktana dan n-heptana. Berikut properti fisik dari ketiga senyawa hidrokarbon tersebut yang ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Properti fisik dari Isooktana, n-Heptana dan Toluena

Nama Senyawa	**Isooktana**	**n-Heptana**	**Toluena**
Rumus Kimia	C_8H_{18}	C_7H_{16}	C_7H_8
Berat Molekul	114,23 g/mol	100,21 g/mol	92,14 g/mol
Normal Boiling Point	99,3°C	98,38°C	111°C
Higher Heating Value	5461,3 kJ/mol	4817 kJ/mol	3920 kJ/mol
Vapor Pressure (20°C)	5,5 kPa	5,33 kPa	2,8 kPa

*National Institut of Standards and Technology (NIST), US Dept. of Commerce

2.4. Dimethyl Carbonate dan Diethyl Carbonate

Dimethyl Carbonate (DMC) termasuk sebagai green chemical, karena memiliki karakteristik tidak beracun, ramah lingkungan dan dapat terdegradasi (biodegradable). DMC termasuk bahan yang mudah terbakar, memiliki rasa seperti methanol, tidak memiliki efek iritasi dan mutagenik (Tundo dan Selva, 2002). Saat ini DMC mulai menjadi perhatian khusus untuk digunakan sebagai aditif bahan bakar. Hal ini disebabkan DMC memiliki kandungan oksigen 3 kali lebih besar dibandingkan MTBE sehingga mampu mereduksi emisi hidrokarbon dan CO lebih banyak daripada MTBE (Pacheco dan Marshall, 1997).

Tabel 2.3 Properti Dimetil Karbonat (DMC)

Nama Lain	DMC, Methyl carbonate
Rumus Kimia	$OC(OCH_3)_2$
Berat Molekul	90,08 g/mole
Normal Boiling Point	90°C
Lower Heating Value	55,6 MBtu/gal
Vapor Pressure @37,8 °C	22,8 mmHg
Kelarutan (25°C)	139 g/L dalam air

(Marshall, 1997 dan Lewis, 1997)

DMC dapat diproduksi dengan berbagai metode antara lain proses phosgene, oksidatif carbonylation dari methanol, pertukaran ester dengan methanol dan reaksi

langsung antara CO_2 dan methanol (Choi dkk, 2008). Properti DMC dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.4 Properti Dietil Karbonat (DEC)

Nama Lain	Carbonic Ether, Ethyl Carbonate, Eufin
Rumus Kimia	$OC(OCH_2CH_3)_2$
Berat Molekul	118.13 g/mole
Normal Boiling Point	126 °C
Lower Heating Value	74.3 MBtu/gal
Vapor Pressure @37,8 °C	22,8 mmHg
Kelarutan (25°C)	18,8 g/L dalam air

(Marshall, 1997 dan Christensen, 2011)

Diethyl Carbonate (DEC) dikenal sebagai bahan kimia yang ramah lingkungan karena memiliki kandungan beracun yang dapat diabaikan. Kandungan oksigen yang tinggi dalam DEC membuat DEC menjadi bahan yang menjanjikan sebagai bahan aditif penambah nilai oksigen dalam bahan (Pacheco dan Marshall, 1997). Keuntungan lain dari DEC adalah DEC dapat terurai dengan lambat menjadi karbon dioksida dan etanol dimana keduanya tidak mempunyai efek pada saat dibuang ke lingkungan (Crandall dkk, 1987). Terdapat beberapa metode secara sintetis untuk memproduksi DEC, seperti proses *phosgene* (Muskat, 1941), oksidatif *carbonylation* dari etanol (Dunn dkk, 2002), aktivasi dari karbon dioksida (Tomishige dkk, 199), reaksi dari ethanol dengan urea dengan katalis organotin (Ryu, 1999), dan pertukaran ester (Urano dkk, 1993). Properti DEC dapat dilihat pada Tabel 2.4.

2.5. Kesetimbangan Uap-Cair (VLE)

Apabila suatu campuran zat cair berada dalam kesetimbangan dengan campuran uap pada temperatur dan tekanan yang sama, besaran yang diperlukan adalah temperatur, tekanan dan komposisi kedua fase. Suatu sistem dikatakan setimbang secara thermodinamika jika sistem tersebut tidak mengalami kecenderungan ke arah perubahan pada skala makroskopis dan fugasitas dari kedua fase memiliki nilai yang sama.

Uap berasal dari fase liquida yang menunjukan kecenderungan untuk berubah menjadi uap. Fase uap juga memiliki kecenderungan menjadi fase liquida dengan

cara kondensasi. Kecenderungan untuk berubah dapat diukur dengan kuantitas *f* yang disebut fugasitas. Pada keadaan setimbang properti-properti yang teramati tidak berubah terhadap waktu, sehingga properti-properti intensif atau potensial termodinamikanya (suhu, tekanan, potensial kimia) sama dalam suatu sistem. Keseragaman tersebut berpengaruh pada tidak adanya transfer panas, transfer massa, dan kerja dari dalam maupun ke luar sistem.

Untuk setiap komponen dalam campuran, kondisi kesetimbangan dapat di nyatakan dengan persamaan :

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \tag{2.1}$$

Untuk fase uap dengan fraksi mol y, hubungan antara fugasitas dengan temperatur, tekanan dan fraksi mol, koefisien fugasitas dapat di nyatakan dengan persamaan :

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P \tag{2.2}$$

Fugasitas komponen *i* dalam fase cair terhubung dengan komposisi fase yang bersangkutan melalui koefisien aktivitas γ_i yang dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^0 \tag{2.3}$$

Dengan harga f_i^0 didapatkan dari persamaan,

$$f_i^0 = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp\left(\frac{Vi\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right) \tag{2.4}$$

Pada tekanan rendah, faktor exponensial (*poynting factor*) uang nilainya mendekati 1 dan ϕ_i dianggap 1 sehingga :

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i P_i^{sat} \tag{2.5}$$

Pada tekanan rendah fasa gas diasumsikan mengikuti kelakuan gas ideal maka :

$$\hat{\phi}_i = 1 \tag{2.6}$$

Maka Dari Persamaan (2.2) dan (2.5) didapatkan persamaan :

$$y_i P = P_i^{sat} \gamma_i x_i \tag{2.7}$$

Sedangkan koefisien aktivitas dinyatakan dengan persamaan :

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i f_i^0} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \tag{2.8}$$

Pada Persamaan Gibbs Duhem dinyatakan bahwa di dalam suatu campuran, koefisien aktivitas tiap komponennya tidak bebas terhadap yang lain melainkan terhubung melalui Persamaan Diferensial.

Persamaan Umum Gibbs Duhem :

$$\left[\frac{\partial M}{\partial P}\right]_{T,x} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{P,x} dT - \sum_i x_i d\overline{M}_i = 0 \tag{2.9}$$

Pada *P* dan *T* konstan, maka :

$$\sum_i x_i d\overline{M}_i = 0 \tag{2.10}$$

Jika ln γ_i adalah properti parsial, maka Persamaan (2.10) menjadi:

$$\sum x_i d\ln\gamma_i = 0 \tag{2.11}$$

Maka diperoleh hubungan Persamaan Gibbs-Duhem untuk sistem biner sebagai berikut :

$$x_1\left[\frac{\partial \ln\gamma_1}{\partial x_1}\right]_{T,P} = x_2\left[\frac{\partial \ln\gamma_2}{\partial x_2}\right]_{T,P} \tag{2.12}$$

Agar suatu data mudah diolah maka harganya relatif terhadap suatu keaadaan ideal dengan ekses properti yaitu perbedaan antara harga nyata dan harga idealnya, dimana :

$$M^E = M - M^{id} \tag{2.13}$$

$$nG^E = nG - nG^{id} \tag{2.14}$$

Penggunaan Persamaan Gibbs-Duhem paling baik dilakukan melalui konsep kelebihan energi Gibbs (*excess* energi Gibbs), yaitu energi Gibbs teramati pada suatu campuran yang di atas atau lebih besar untuk larutan ideal pada temperatur, tekanan dan komposisi yang sama.

Total kelebihan energi Gibbs G^E untuk larutan biner, mengandung n_1 mol komponen 1 dan n_2 mol komponen 2 di definisikan dengan :

$$G^{\mathrm{E}} = RT(x_1 \ln\gamma_1 + x_2 \ln\gamma_2) \tag{2.15}$$

Pada Persamaan Gibbs Duhem kita dapat menghubungkan koefisien aktifitas tiap komponen γ_1 dan γ_2 dengan G^E melalui diferensiasi :

$$RT \ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} \tag{2.16}$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left[\frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right]_{T,P,n1} \tag{2.17}$$

Persamaan untuk mencari konstanta kesetimbangannya (*K*) adalah

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P^{sat}}{P} \tag{2.18}$$

2.6. Kesetimbangan Cair-Cair (LLE)

Sejumlah proses pemisahan yang penting dalam industri seperti absorbsi, ekstraksi, dan distilasi merupakan proses kontak dua fase. Bila fase-fase tersebut tidak berada dalam kesetimbangan maka akan terjadi transfer massa antar fase. Laju transfer masing-masing komponen tergantung dari *driving force*, dalam hal ini adalah besarnya penyimpangan sistem dari suatu kesetimbangan. Dengan demikian penentuan laju transfer massa memerlukan data kesetimbangan dari sistem tersebut. Kesetimbangan merupakan kondisi statis di mana secara makroskopis tidak ada perubahan property sistem terhadap waktu dan nilai fugasitas antar fase bernilai sama.

Kesetimbangan termodinamika merupakan terdistribusinya komponen dalam semua fase pada harga potensial kimia (μ) tertentu sehingga terjadi kesamaan potensial kimia masing-masing komponen dalam semua fase yang berada dalam kesetimbangan. Untuk sistem yang membentuk dua fase, misalkan fase *a* dan fase *b*, maka harus memenuhi 3 kriteria kesetimbangan termodinamika, yaitu:

Kriteria I : $T^a = T^b$ (2.19)

Kriteria II : $P^a = P^b$ (2.20)

Kriteria III : $\mu^a = \mu^b$, i = 1,2,3,.. (2.21)

Berikut ini ditinjau sistem tertutup yang terdiri dari dua fase dalam kesetimbangan. Di dalam sistem tertutup ini, tiap fase merupakan sistem terbuka satu sama lain yang bebas untuk memindahkan massa antar fase.

P dan T sistem
$fase\ a:\ x_1^a, x_2^a, \ldots, x_N^a$
$fase\ b:\ x_1^b, x_2^b, \ldots, x_N^a$

Gambar 2.1 Kesetimbangan Fase

Akan tetapi tidak semua sistem memiliki kesamaan potensial kimia pada temperatur dan tekanan tertentu pada kondisi kesetimbangan yang sebenarnya. Kriteria III atau yang disebut juga kriteria isoaktivasi, hanya merupakan syarat perlu *(necessary condition)* dan bukan syarat cukup *(sufficient condition)* bagi kesetimbangan mengingat bahwa kesamaan potensial tidak selalu terjadi pada kondisi kesetimbangan. Kondisi kesetimbangan yang sebenarnya terjadi jika dan hanya jika energi Gibbs pencampuran *(Gibbs energy of mixing)*, $\Delta_m G$ atau ΔG memiliki nilai minimum. Kriteria potensial kimia dapat dituliskan dalam bentuk fugasitas maupun aktivitas, dimana aktivitas fase cair di fase *a* (disebut fase ekstrak) sama dengan aktivitas fase cair di fase *b* (disebut fase rafinat).

$$\hat{f}_i^a = \hat{f}_i^b \tag{2.22}$$

$$(\gamma_i x_i)^a = (\gamma_i x_i)^b \tag{2.23}$$

Perhitungan kesetimbangan fase pada dasarnya bertujuan untuk menentukan komposisi setiap komponen dalam fase-fase kesetimbangan. Seperti yang telah dinyatakan di atas, pada kondisi kesetimbangan harga ΔG sistem mencapai minimum. Dalam perhitungan, kondisi ΔG lebih mudah dinyatakan dalam bentuk tak berdimensi, ($\Delta G/RT$) karena bisa dihubungkan langsung dengan besaran tak berdimensi energy gibbs ekses, (G^E/RT) menurut hubungan:

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \left(\frac{G^E}{RT}\right) + \sum x_i ln x_i \tag{2.24}$$

Suku ($\Delta G/RT$) memiliki hubungan secara langsung dengan temperatur, komposisi, dan koefisien aktivitas. Ekspresi yang menghubungkan ($\Delta G/RT$) dengan komposisi kesetimbangan khususnya LLE dapat dirumuskan dalam berbagai model persamaan antara lain NRTL dan UNIQUAC, yang masing-masing mempunyai parameter sendiri. Kedua model persamaan tersebut dapat diaplikasikan untuk sistem biner, terner, atau yang lebih tinggi.

$$(\gamma_1 x_1)^a = (\gamma_1 x_1)^b (\gamma_2 x_2)^a = (\gamma_2 x_2)^b (\gamma_3 x_3)^a = (\gamma_3 x_3)^b \tag{2.25}$$

Kesetimbangan cair-cair (LLE) jauh lebih peka terhadap perubahan kecil koefisien aktivitas daripada kesetimbangan uap-cair (VLE) karena pada kesetimbangan cair-cair, koefisien aktivitas dominan. Ketidaktelitian kecil pada koefisien aktivitas akan menimbulkan kesalahan besar. Pengaruh perubahan temperatur dalam rentang kecil pada LLE dapat diabaikan. Sedangkan pada VLE, pengaruh temperatur sangat

besar. Faktor tekanan memiliki pengaruh yang sangat kecil pada LLE dalam kondisi moderat.

2.7. Koefisien Aktivitas dari Teori Regular Solution

Pada larutan nyata, hukum Raoult merupakan pendekatan kasar pada penggunaannya dan tidak dapat memberikan hasil yang akurat; hanya dapat digunakan untuk campuran yang memiliki sifat yang mirip, seperti contohnya campuran antara n-butana/isobutana. Oleh karena itu, koefisien aktivitas berperan penting pada perhitungan fenomena kesetimbangan.

Termodinamika klasik hanya memberi sedikit informasi mengenai koefisien aktivitas dan juga besaran termodinamika tidak dapat secara langsung diamati pada suatu eksperimen, melainkan dihubungkan dengan besaran lain yang dapat diamati. Karenanya, termodinamika menghubungkan pengaruh tekanan terhadap koefisien aktivitas melalui parsial molar volume dan pengaruh temperatur terhadap koefisien aktivitas melalui parsial molar entalpi.

Namun, ada satu persamaan termodinamika yang sangat berguna untuk menghubungkan, mengkorelasi dan memperluas data eksperimen yang terbatas: Persamaan Gibbs-Duhem. Pada penerapannya, penggunaan dari persamaan Gibbs-Duhem dapat direalisasikan dengan sangat baik melalui konsep *excess* Gibbs *energy*. Konsep *excess* Gibbs energi sendiri terdapat masalah yang belum dapat dipecahkan yaitu pengaruh temperatur terhadap molar *excess* Gibbs energi, masalah ini dikarenakan pengetahuan mengenai *excess* molar entropi (s^E) yang masih sedikit diketahui, sehingga ada 2 macam pendekatan yang sering digunakan:

a. Athermal solution. Pendekatan ini mengasumsikan $g^E = -Ts^E$, dimana larutan bercampur pada suhu konstan tanpa perubahan entalpi ($h^E = 0$). Asumsi ini beranggapan bahwa pada komposisi tertentu, $ln\gamma_i$ independen terhadap T atau g^E/RT independen terhadap T.
b. Regular solution. Pendekatan ini mengasumsikan $g^E = h^E$, dimana larutan bercampur pada suhu konstan tanpa perubahan entropi ($s^E = 0$). Asumsi ini beranggapan bahwa pada komposisi tertentu, $ln\gamma_i$ bervariasi terhadap $1/T$ atau g^E independen terhadap T.

Koefisien aktivitas dari teori Regular Solution pertama kali diperkenalkan oleh van der Waals, van Laar, Hildebrand, dan Scatcard. Bahwa untuk campuran biner dari molekul nonpolar, koefisien aktifitas γ_1 dan γ_2 dapat ditunjukkan sebagai berikut:

$$RT \ln \gamma_1 = V_1^L \Phi_2^2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 l_{12} \delta_1 \delta_2] \quad (2.26)$$

$$RT \ln \gamma_2 = V_2^L \Phi_1^2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 l_{12} \delta_1 \delta_2] \quad (2.27)$$

dimana solubility parameter δ_i didefinisikan sebagai

$$\delta_i = {c_{ii}}^{1/2} = \left(\frac{\Delta U_i}{V_i^L}\right)^{1/2} \quad (2.28)$$

Persamaan Regular Solution yang sudah digeneralisasi untuk campuran multikomponen dapat ditunjukkan sebagai berikut:

$$RT \ln \gamma_k = V_k^L \sum_i \sum_j \left(A_{ik} - {}^1/_2 \, A_{ij}\right) \Phi_i \Phi_j \quad (2.29)$$

dimana,

$$A_{ij} = \left(\delta_i - \delta_j\right)^2 + 2 l_{ij} \delta_i \delta_j \quad (2.30)$$

(Hildebrand, 1962)

2.8. Korelasi Koefisien Aktivitas Fase Cair

Model energi Gibbs seperti Wilson, NRTL, dan UNIQUAC sering digunakan untuk korelasi VLE campuran non-ideal seperti alkohol-hidrokarbon. Model ini membutuhkan parameter interaksi biner tiap pasangan antar molekulnya. Ini digunakan untuk problem campuran multi komponen. Persamaan Wilson dikemukakan oleh Wilson (1964). Persamaan Wilson mengacu pada konsep *local composition* yang merupakan dasar dari pengembangan teori pada termodinamika molekuler untuk *liquid-solution*. Pada *liquid solution*, komposisi lokal berbeda dengan komposisi campuran secara keseluruhan, merupakan perkiraan untuk menghitung *short-range* dan *nonrandom moleculer orientation* yang dihasilkan dari perbedaan ukuran molekul dan gaya intermolekuler.

Persamaan NRTL dikemukakan oleh Renon dan Prauznitz (1968). Persamaan ini diturunkan berdasarkan konsep *local composition* yang dipelopori oleh Wilson. Persamaan NRTL ini dapat digunakan untuk sistem yang larut sebagian maupun untuk sistem yang larut sempurna. Persamaan ini dapat dipakai secara luas dalam VLE, LLE, dan VLLE untuk berbagai jenis zat, misalnya campuran hidrokarbon jenuh dan spesies polar, campuran senyawa non-polar, campuran species non-polar

dan polar, campuran air dan species polar, dan campuran alkohol dengan campuran spesies non-polar.

Persamaan UNIQUAC dikemukakan oleh Abrams dan Prausnitz (1975). Persamaan ini pada dasarnya merupakan kelanjutan dari teori quasi-chemical dari Guggenheim untuk campuran *non-random* yang diaplikasikan untuk larutan yang mengandung molekul-molekul yang memiliki ukuran yang berbeda. Persamaan ini juga dapat digunakan untuk sistem cair yang larut sempurna maupun larut sebagian. Persamaan ini dapat diaplikasikan untuk campuran cair non-elektrolit, baik polar maupun non-polar, seperti hidrokarbon, alkohol, nitril, keton, aldehid, dan sebagainya.

Persamaan Wilson

Persamaan Wilson, seperti halnya persamaan Margules dan Van Laar hanya terdiri dari dua parameter untuk sistem biner (Λ_{12} dan Λ_{21}) yang dinyatakan sebagai berikut :

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) \tag{2.31}$$

$$\ln \gamma 1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \right) \tag{2.32}$$

$$\ln \gamma 2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \right) \tag{2.33}$$

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}) \tag{2.34}$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}) \tag{2.35}$$

Persamaan koefisien aktifitas untuk sistem biner dan multikomponen lain dapat diturunkan dari persamaan dasarnya:

$$\ln \gamma_i = -\ln\left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_k^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^N x_j \Lambda_{kj}} \tag{2.36}$$

Persamaan Wilson ini merupakan persamaan paling sederhana dari konsep *local-composition* larutan dan akurat digunakan untuk mengkorelasi sistem kesetimbangan uap-cair, namun persamaan ini tidak bisa digunakan untuk mengkorelasi sistem kesetimbangan cair-cair.

Persamaan NRTL (*Non Random Two Liquid)*

Persamaan NRTL untuk sistem biner dinyatakan dengan :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \tag{2.37}$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left[\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right]^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{\left(x_2 + x_2 G_{12} \right)^2} \right] \tag{2.38}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{21} \left[\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{\left(x_1 + x_2 G_{21} \right)^2} \right] \tag{2.39}$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12} \tag{2.40}$$

$$\ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21} \tag{2.41}$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \tag{2.42}$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \tag{2.43}$$

Persamaan koefisien aktifitas untuk sistem biner dan multikomponen lain dapat diturunkan dari persamaan dasarnya:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{n} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{n} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{n} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{n} G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \sum_{k=1}^{n} \frac{x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^{n} G_{kj} x_k} \right) \tag{2.44}$$

Keuntungan menggunakan Persamaan NRTL adalah Persamaan model NRTL ini memiliki keandalan yang konsisten dibanding Van Laar dan Margules dalam arti persamaan ini biasanya dapat menangani keadaan-keadaan yang sangat tidak ideal, hanya dengan dua atau tiga parameter yang dapat disesuaikan. Persamaan NRTL sesuai untuk sistem multikomponen.

Persamaan UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical)*

Persamaan UNIQUAC dipisahkan menjadi dua bagian yaitu bagian kombinatorial yang terdiri dari parameter komponen murni saja untuk menghitung perbedaan bentuk dan ukuran molekul, serta bagian residual yang menggabungkan dua parameter biner tiap pasang molekul untuk menghitung interaksi molekul.

$$g = g^C + g^R \tag{2.45}$$

Untuk sistem multikomponen :

$$g^C = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \tag{2.46}$$

$$g^R = -\sum_i q_i x_i \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \tag{2.47}$$

Dimana i, j, k,.= 1,2,3...,N (komponen)

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \tag{2.48}$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \tag{2.49}$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{\left(u_{ji} - u_{ii}\right)}{T} \right) \tag{2.50}$$

$$z = 10 \tag{2.51}$$

Koefisien aktivitas untuk sembarang komponen *i* dinyatakan sebagai berikut:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \tag{2.52}$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \tag{2.53}$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln\left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k^N \theta_k \tau_{kj}} \right) \tag{2.54}$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \tag{2.55}$$

$$l_i = \frac{z}{2}\left(r_i - q_i\right) - \left(r_i - 1\right) \tag{2.56}$$

Model UNIQUAC dapat diterapkan untuk memprediksi kesetimbangan uap-cair sistem multi komponen dengan parameter energi interaksi sistem biner. Keuntungan menggunakan Persamaan UNIQUAC adalah hanya mempunyai dua parameter yang dapat disesuaikan, mempunyai ketergantungan yang lebih kecil terhadap suhu, dan dapat diterapkan pada larutan dengan molekul-molekul yang besar atau kecil sebab variabel konsentrasi primer merupakan fraksi permukaan dan bukan fraksi mol (Poling dkk., 2001).

2.9. Fuel Performance

Dalam mendesain bahan bakar *gasoline*, perlu diperhatikan beberapa aspek untuk memperoleh desain yang baik secara teknis, ekonomis dan ramah lingkungan. Di Indonesia sendiri, untuk beberapa *gasoline* yang ada di pasaran memiliki batasan-batasan yang harus dipenuhi untuk memperoleh hasil yang optimum. Berikut spesifikasi *gasoline* di Indonesia yang ditunjukkan pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5 Spesifikasi Gasoline di Indonesia (Kementrian ESDM, 2013)

Karakteristik	Premium (RON 88)	Pertamax (RON 92)	Pertamax plus (RON 95)
RON	88	92	95
Stabilitas oksidasi (menit)	360	480	480
Kandungan sulfur (% m/m)	0,05	0,05	0,05
Kandungan timbal (g/l)	0,013	0,013	0,013
Distilasi: (°C)			
10% vol. penguapan	74	70	70
50% vol. penguapan	75-125	77-110	77-110
90% vol. penguapan	180	130-180	130-180
titik didih akhir	215	215	205
residu (% vol)	2,0	2,0	2,0
Sedimen (mg/l)	1	1	1
Kandungan oksigen (% m/m)	2,7	2,7	2,7
Unwashed gum (mg/100 ml)	70	70	70
Washed gum (mg/100 ml)	5	5	5
Tekanan uap (kPa)	45-69	45-60	45-60
Berat jenis pada 15°C (kg/m^3)	715-770	715-770	715-770
Korosi bilah tembaga (min)	kelas 1	kelas 1	kelas 1
Uji doctor	negatif	negatif	negatif
Sulfur mercaptan (% massa)	0,002	0,002	0,002
Penampilan visual	jernih terang	jernih terang	jernih terang
Warna	kuning	biru	merah
Kandungan perwarna	0,13	0,13	0,13

Selain dari spesifikasi tersebut, terdapat aturan mengenai zat aditif yang diperbolehkan. Aditif yang ditambahkan harus kompatibel dengan minyak mesin (tidak menambah kekotoran mesin/kerak) dan tidak menambahkan aditif berbasis logam atau aditif yang dapat membentuk abu (ash forming). Bila digunakan aditif oksigenat, jenis ether lebih direkomendasikan. Penggunaan alkohol sebagai aditif oksigenat dibatasi, untuk etanol maksimum hanya 10% volume, untuk alkohol

berkarbon lebih (C >2) maksimum hanya 0,1% volume dan untuk metanol dilarang untuk digunakan (Kementrian ESDM, 2013).

Namun, tidak hanya spesifikasi produk saja yang perlu diperhatikan. Performa dari produk *gasoline* tersebut juga harus diujikan pada mesin bermotor. Performa dari *gasoline* dapat dilihat berdasarkan emisi gas buang yang dihasilkan dan konsumsi bahan bakar yang dibutuhkan dengan alat SI (*Spark Ignition*) *Engine Test*.

Performa mesin menunjukan tingkat kesuksesannya dalam mengkonversi energi kimia yang terkandung dalam bahan bakar menjadi energi mekanik. Untuk itu, ada beberapa parameter yang yang digunakan sebagai ukuran terhadap performa atau unjuk kerja agar mesin tersebut dapat bekerja secara optimal sesuai tujuan penggunaanya. Ada beberapa parameter yang digunakan untuk mengevaluasi unjuk kerja dari mesin bensin antara lain:

1. Torsi

Kemampuan mesin dalam menghasilkan kerja ditunjukan dengan nilai torsi yang dihasilkannya. Dan didalam keadaan sehari-hari torsi digunakan untuk akselerasi kendaraan untuk mendapatkan kecepatan tinggi. Torsi merupakan perkalian antara gaya tangensial dengan panjang lengan. Rumus untuk menghitung torsi pada engine adalah sebagai berikut :

$$\text{Torsi} = P.R \text{ (N.m)} \qquad (2.57)$$

dimana:

P = gaya tangensial (N)

R = panjang lengan waterbrake dynamometer (m)

2. Daya (bhp)

Tujuan dari pengoperasian mesin adalah untuk menghasilkan daya atau power. Brake horse power merupakan daya yang dihasilkan dari poros output mesin yang dihitung berdasarkan laju kerja tiap satuan waktu. Nilai daya sebanding dengan gaya yang dihasilkan dan kecepatan linearnya atau sebanding dengan torsi poros dan kecepatan sudutnya.

Untuk menghitung daya motor digunakan perumusan :

$$bhp = \omega \cdot T$$

$$bhp = 2\pi \cdot n \cdot T \text{ (Watt)}$$

$$bhp = 2\pi \cdot n \cdot T / 746 \ (hp) \qquad (2.58)$$

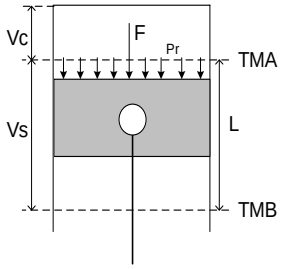
dimana :

T = Torsi (N.m)

n = putaran poros waterbrake dynamometer (rps)

3. Tekanan efektif rata-rata (BMEP)

Tekanan efektif rata-rata (mean effectif pressure) didefinisikan sebagai tekanan tetap rata-rata teoritis yang bekerja sepanjang volume langkah piston sehingga menghasilkan daya. Jika tekanan efektif rata-rata dihitung berdasarkan pada bhp (brake horse power) maka disebut bmep (brake mean effective pressure). Besarnya bmep dapat diturunkan sebagai berikut :



Gambar 2.2 Proses Penghasilan Kerja pada piston mesin bakar (SI Engine).

Gaya yang bekerja mendorong piston kebawah :

$$F = P_r \times A$$

Kerja selama piston bergerak dari TMA ke TMB :

$$W = F \times L = (P_r \times A) \times L$$

Daya Motor (Kerja per satuan waktu):

Jika poros engkol berputar n rpm, maka dalam 1 menit akan terjadi $\frac{n}{z}$ siklus kerja.

dimana $\frac{n}{z}\left(\frac{siklus}{menit}\right)$; z = 1 (2 langkah), 2 (4 langkah)

Daya tiap silinder : $N = \frac{\mathrm{Pr} \cdot A \cdot L \cdot n}{z}$

Daya motor sejumlah "i" silinder : $N = \frac{\mathrm{Pr} \cdot A \cdot L \cdot n \cdot i}{z}$

Jika N = bhp dan Pr = bmep, maka :

$$bmep = \frac{bhp \times z}{A \times L \times n \times i}(Pa) \qquad (2.59)$$

Dimana :

bhp = daya motor, Watt

A = Luas penampang torak, m^2

L = Panjang langkah torak, m

i = Jumlah silinder

n = Putaran mesin, rps

z = 1 (motor 2 langkah) atau 2 (motor 4 langkah)

4. Pemakaian bahan bakar spesifik (sfc)

Konsumsi bahan bakar (*fuel consumption*) merupakan banyaknya jumlah bahan bakar yang digunakan oleh mesin selama satuan waktu tertentu. Sedangkan, sfc (*spesific fuel consumption*) merupakan jumlah konsumsi bahan bakar mesin selama satuan waktu tertentu untuk menghasilkan satu daya efektif. Karena perhitungan sfc didasarkan pada bhp (*brake horse power*) maka disebut bsfc (*brake spesific fuel consumption*).

Apabila dalam pengujian diperoleh data mengenai penggunaan bahan bakar m (kg) dalam waktu s (detik) dan daya yang dihasilkan sebesar bhp (hp), maka pemakaian bahan bakar per jam ($\dot{m}_{bb}$) adalah :

$$\dot{m}bb = \frac{m_{bb}}{s} \quad (kg/detik)$$

$$\dot{m}_{bb} = \frac{3600 \cdot mbb}{s} (kg/\ jam)$$

Sedangkan besarnya pemakaian bahan bakar spesifik adalah :

$$Sfc = \frac{3600 \cdot \dot{m}_{bb}}{bhp} \text{ (kg/kW.jam)} \qquad (2.60)$$

dimana :

m_{bb} = massa bahan bakar yang dikonsumsi mesin (kg)

$\dot{m}_{bb}$ = pemakaian bahan bakar tiap satuan waktu (kg/detik atau kg/jam)

s = waktu konsumsi bahan bakar (detik)

sfc = konsumsi bahan bakar spesifik (kg/hp.jam)

bhp = Daya efektif poros mesin dalam satuan kilowatt (kW)

5. Efisiensi termal (η_{th})

Besarnya pemanfaatan energi panas yang tersimpan dalam bahan bakar untuk diubah menjadi daya efektif oleh motor pembakaran dalam dinyatakan dalam efisiensi termal (η_{th}). Setiap bahan bakar memiliki nilai kalor yang berbeda

sehingga efisiensi termal yang dihasilkan juga akan berbeda pula. Secara teoritis efisiensi termal bahan bakar dinyatakan dalam persamaan :

$$\eta_{th} = \frac{\text{Bhp}}{\dot{m}_{bb} \times Q} x100\% \quad (2.61)$$

$\dot{m}_{BB}$ merupakan laju aliran bahan bakar (kg/s) dan Q nilai bahan bakar. Nilai kalor adalah jumlah energi panas maksimum yang dibebaskan oleh suatu bahan bakar melalui reaksi pembakaran sempurna per satuan massa atau volume bahan bakar. Nilai kalor bawah (NKB) atau low heat value (LHV) dapat dinyatakan dengan rumus empiris (untuk bahan bakar bensin) sebagai berikut:

LHV = [16280 + 60(API)] Btu/lb

dimana : 1 Btu/lb = 2,326 kJ/kg

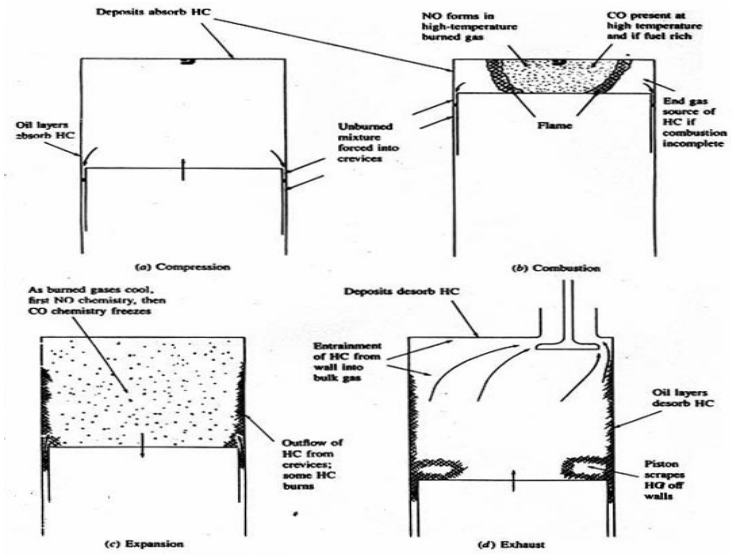
1 kJ/kg = [1/4,184] kkal/kg

API Gravity adalah suatu pernyataan yang menyatakan densitas dari suatu material. API Gravity diukur pada temperatur minyak bumi 60oF. Harga API Gravity dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut :

$$\text{API} = \frac{141{,}5}{Specific\ Gravity \text{ pada } 60^{o}\text{F}} - 131{,}5$$

2.10. Emisi Gas Buang

Selain parameter performa mesin, juga harus diketahui kandungan emisinya dalam gas buangnya sehingga pengaruhnya terhadap lingkungan berupa polusi udara dapat diketahui. Polusi udara adalah masuknya bahan-bahan pencemar kedalam udara sedemikian rupa sehingga mengakibatkan kualitas udara menurun dan lingkungan tidak berfungsi sebagaimana mestinya (UUPLH no.32 tahun 2009). Polutan dapat dibedakan menjadi dua, yaitu polutan primer dan polutan sekunder. Polutan primer adalah polutan dimana keberadaannya di udara langsung dari sumbernya. Contoh polutan primer adalah partikulat, Sulfur Oksida (SOx), Nitrogen Oksida (NOx), Hidrokarbon (HC), dan Karbon Monoksida (CO). Sedangkan polutan sekunder adalah polutan primer yang bereaksi dengan komponen lain diudara, contohnya Ozon (O3) dan Peroksi Asetil Nitrat (PAN) dimana keduanya terbentuk di atmosfir melalui proses hidrolisis, petrochemical atau oksidasi. Proses terbentuknya polutan dalam silinder pada engine SI konvensional secara sederhana ditunjukkan dalam Gambar 2.3 berikut:



Gambar 2.3 Mekanisme pembentukan polutan HC dan CO pada mesin bakar

Beberapa polutan lebih sering menjadi perhatian karena efeknya yang besar pada lingkungan dan selalu diemisikan dalam gas buang. Hidrokarbon (HC) dan karbon monoksida (CO) merupakan emisi yang selalu diperhatikan pada gas buang mesin bakar karena sifatnya toksik dan berdampak pada perubahan iklim. Berikut penjelasan hidrokarbon dan karbon monoksida sebagai polutan diudara:

1. **Hidrokarbon (HC)**

Hidrokarbon terjadi dari bahan bakar yang tidak terbakar langsung keluar menjadi gas mentah, dan dari bahan bakar terpecah menjadi reaksi panas berubah menjadi gugusan HC yang lain, yang keluar bersama gas buang. Sebab–sebab terjadinya hidrokarbon (HC) adalah karena tidak mampu melakukan pembakaran, penyimpanan dan pelepasan bahan bakar dengan lapisan minyak, penyalaan yang tertunda, disekitar dinding ruang bakar yang bertemperatur rendah dan karena adanya overlap valve, sehingga HC dapat keluar saluran pembuangan.

Polutan unburned hidrokarbon berasal dari beberapa sumber yang berbeda. Terdapat empat kemungkinan penyebab terbentuknya HC pada engine SI sebagai berikut:

HC dalam volume crevice.

Volume crevice adalah volume dengan celah yang sangat sempit sehingga api tidak dapat menjangkaunya yang merupakan sumber utama munculnya HC dalam gas buang. Volume crevice yang paling utama adalah volume diantara piston, ring piston dan dinding silinder. Volume crevice yang lainnya adalah crevice

disekitar ulir busi, ruangan disekitar pusat elektroda busi, dan crevice disekitar gasket silinder head.

Proses flame quenching pada dinding ruang bakar.

Api akan padam ketika menyentuh dinding ruang bakar karena heat loss (wall quenching), sehingga meninggalkan lapisan tipis yang terdiri dari campuran yang tidak terbakar dan terbakar sebagian.

Penyerapan uap bahan bakar ke dalam lapisan oli pada dinding ruang bakar.

Selama proses pengisian dan kompresi, uap bahan bakar diserap oleh oli pada dinding ruang bakar, selanjutnya melepaskannya kembali ke ruang bakar selama ekspansi dan pembuangan.

Pembakaran yang tidak sempurna.

Terjadi ketika kualitas pembakaran jelek baik terbakar sebagian (partial barning) atau tidak terbakar sama sekali (complete misfire) akibat homogenitas, turbulensi, A/F dan spark timing yang tidak memadai. Saat tekanan silinder turun selama langkah ekspansi, temperatur unburned mixture didepan muka api menurun, menyebabkan laju pembakaran menurun. Karena temperatur unburned didepan muka api yang terlalu rendah maka menyebabkan api padam. Hal ini dapat menyebabkan konsentrasi HC dalam gas buang meningkat tajam.

2. Karbon monoksida (CO)

Gas karbon monoksida merupakan gas yang tidak berwarna, tidak berbau pada suhu diatas titik didihnya dan mudah larut dalam air. Gas karbon monoksida merupakan komponen utama dalam udara tercemar, karena kereaktifan gas karbon monoksida terhadap hemoglobin dalam darah yang mengakibatkan darah kekurangan oksigen dan menyebabkan gangguan saraf pusat. Pembakaran yang normal pada motor bensin akan membakar semua hidrogen dan oksigen yang terkandung dalam campuran udara dan bahan bakar. Akan tetapi dalam pembakaran yang tidak normal, misalnya pembakaran yang kekurangan oksigen, akan mengakibatkan CO yang berada didalam bahan bakar tidak terbakar dan keluar bersama-sama dengan gas buang.

Karbon monoksida juga sangat ditentukan oleh kualitas campuran, homoginitas dan A/F ratio. Semakin bagus kualitas campuran dan homogenitas

akan mempermudah oksigen untuk bereaksi dengan karbon. Jumlah oksigen dalam campuran (A/F ratio) juga sangat menentukan besar CO yang dihasilkan, mengingat kurangnya oksigen dalam campuran akan mengakibatkan karbon bereaksi tidak sempurna dengan oksigen (sehingga terbentuk CO). Karbon monoksida juga cenderung timbul pada temperatur pembakaran yang tinggi. Meskipun pada campuran miskin (mempunyai cukup oksigen) jika temperatur pembakaran terlalu tinggi, maka oksigen yang telah terbentuk dalam karbon dioksida bisa berdisosiasi (melepaskan diri) membentuk karbon monoksida + oksigen.

BAB 3
TEKANAN UAP BAHAN BAKAR BERADITIF DMC & DEC

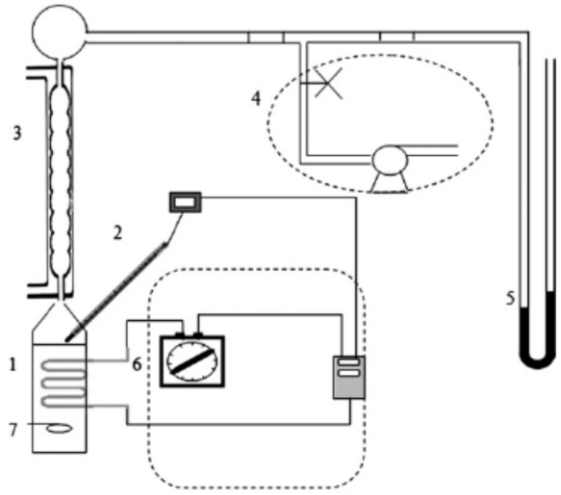
3.1. Pendahuluan

Tekanan uap merupakan salah satu parameter penting yang perlu diketahui untuk menentukan kualitas dari suatu bahan bakar dimana nilai tekanan uap dari suatu bahan bakar sangat berdampak pada emisi penguapannya. Tekanan uap dari bahan bakar sangat bergantung dari komposisi zat kimia yang terkandung dan juga interaksi dari masing-masing komponen tersebut. Penambahan dari suatu aditif seperti senyawa oxygenate juga memberikan dampak yang signifikan pada tekanan uap dikarenakan properti dari senyawa itu sendiri maupun interaksinya dengan beberapa senyawa hidrokarbon. Oleh karenanya, pengetahuan mengenai tekanan uap campuran DMC dan DEC (yang termasuk senyawa oxygenate) dalam gasoline/hidrokarbon perlu untuk dipelajari untuk mengetahui kualitas bahan bakar beraditif DMC/DEC dan formulasi campurannya yang tepat. Sehingga pada bab ini akan dipaparkan hasil eksperimen pengukuran tekanan uap campuran DMC/DEC dengan beberapa hidrokarbon yang relevan dan pengkorelasikannya dengan model termodinamika.

3.2. Metode Eksperimen VLE (Pengukuran Tekanan Uap)

Pengukuran data tekanan uap dari suatu campuran dapat diketahui dengan eksperimen *vapor-liquid equilibrium* (VLE). Peralatan yang digunakan pada penelitian VLE adalah peralatan ebulliometer yang telah dikembangkan di Laboratorium Thermodinamika (Oktavian dkk., 2013; Wibawa dkk., 2015), dimana hanya fase uap yang disirkulasikan. Detail peralatan ditunjukkan Gambar 3.1. peralatan ini memiliki bagian utama yaitu tabung kesetimbangan dengan kapasitas 200 mL (1), sebuah kondenser (3) untuk mengkondensasi uap, dan beberapa alat pelengkap seperti pompa vakum (4) dengan maksimum tekanan vakum 5 Pa, pemanas yang dilengkapi controller Shimaden SR64 (6), magnet stirrer (7) sebagai pengaduk, pembaca suhu YOKOGAWA 7563 yang dilengkapi four-wire platinum temperature detector (2) dengan akurasi 0,01 K dan manometer raksa (5) dengan akurasi 0,5 mmHg.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah heptana, isooktana, toluena, dimetil karbonat (DMC), dan dietil karbonat (DEC). Dari bahan-bahan tersebut, dibuat berbagai macam campuran yang dapat mempresentasikan campuran dalam *gasoline*. Penelitian ini dilakukan pada kondisi isotermal dengan rentang suhu tertentu.



Gambar 3.1 Skema peralatan untuk pengukuran kesetimbangan uap-cair

Pada tahap pengukuran kesetimbangan uap-cair, penelitian dilakukan dengan cara mencampurkan bahan yang telah diketahui komposisinya secara gravimetric ke dalam ebulliometer (1) sebanyak 170 mL sehingga ketidakpastian komposisi fraksi liquida sebesar 0.001 dalam fraksi mol. Selanjutnya menjalankan magnetic stirrer (7) agar pencampuran merata. Setelah itu dilakukan pengaturan kondisi vakum dengan pompa vakum (4) seperti yang tertera pada pembacaan tekanan di manometer raksa (5) dengan ketidakpastian pengukuran 0.3 kPa. Setelah itu, larutan dipanaskan dengan pemanas (6) hingga suhu tertentu. Pemanasan larutan mengakibatkan sebagian kecil liquid menguap dan selanjutnya uap akan masuk pada kondensor (3). Untuk pengaturan temperatur dengan menggunakan kontrol suhu seperti pembacaan temperatur pada detektor suhu (2) dengan ketidakpastian pengukuran sebesar 0,03 K. Didalam kondenser (3), uap akan terkondensasi menjadi liquid dan turun kembali ke tabung kesetimbangan (1). Siklus uap ini akan terus berlangsung dan agar operasi mencapai kondisi kesetimbangan yang mana nilai tekanan dan suhu telah konstan. Setelah kondisi kesetimbangan tercapai, tekanan dan suhu yang terbaca kemudian dicatat sebagai kondisi kesetimbangannya. Prosedur ini diulang untuk kondisi suhu dan campuran

komposisi yang berbeda sesuai variabel komposisi dan suhu yang tertera pada Tabel 3.2 – 3.6 untuk sistem biner, Tabel 3.11 – 3.12 untuk sistem terner dan Tabel 3.15 untuk campuran dengan light naphta.

Dari ekseprimen ini akan didapatkan data kesetimbangan uap-cair dan tekanan uap sistem campuran heptana, isooktana, toluena, dimetil karbonat (DMC), dan dietil karbonat (DEC).

3.3. Validasi Alat

Pada penelitian ini dilakukan validasi alat VLE yang bertujuan untuk mengetahui kelayakan alat tersebut untuk mengukur tekanan uap. Validasi dilakukan dengan mengukur tekanan uap murni dari zat yang digunakan dan membandingkannya dengan data pada literatur. Tekanan uap murni pada literatur diperoleh dari persamaan Antoine, yang mana persamaan dan nilai konstantanya ditunjukkan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Konstanta Antoine untuk Perhitungan Tekanan Uap

Komponen	*A*	*B*	*C*
isooktana[a]	3.93646	1257.85	220.767
n-heptana[a]	4.02023	1263.91	216.432
toluena[a]	4.05043	1327.62	217.625
DEC[b]	5.8830	1223.77	-84.304
DMC[b]	6.3448	1413.00	-44.250
etanol[a]	5.33675	1648.22	230.918

[a] $\log(P^S) = A - B/(T + C - 273.15)$, dimana P^S dalam bar dan T dalam K. (Poling dkk, 2001)

[b] $\log(P^S) = A - B/(T + C)$, dalam P^S dalam kPa dan T dalam K. (Luo dkk, 2000)

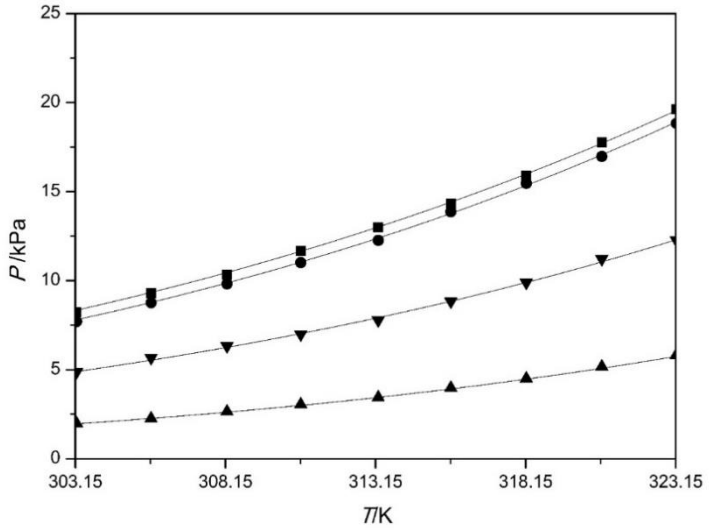
Perbandingan antara data hasil eksperimen dengan nilai pada literatur ditetapkan berdasarkan *Average Absolute Deviation* (AAD) berikut:

$$AAD = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{P_{lit} - P_{exp}}{P_{lit}} \times 100\%\right| \quad (3.1)$$

dimana P_{exp} adalah tekanan uap eksperimen, P_{lit} adalah tekanan uap literature dan n adalah jumlah data. Nilai perbandingan tekanan uap antara eksperimen dan literatur beserta AAD-nya untuk senyawa isooktana, n-heptana, toluena dan DEC ditunjukkan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2 Tekanan Uap Murni Isooktana, N-Heptana, Toluena dan DEC

T /K	Isooktana		N-Heptana		Toluena		DEC	
	P_{exp} /kPa	P_{lit} /kPa	P_{exp} /kPa	P_{lit} /kPa	P_{exp} /kPa	P_{lit} /kPa	P_{exp} /kPa	P_{lit} /kPa
303.15	8.33	8.34	7.79	7.81	4.87	4.89	1.99	1.96
305.65	9.29	9.34	8.76	8.77	5.66	5.53	2.25	2.27
308.15	10.44	10.46	9.85	9.88	6.32	6.24	2.65	2.61
310.65	11.67	11.65	11.02	11.06	6.98	7.02	3.05	3.00
313.15	12.97	13.02	12.34	12.37	7.78	7.89	3.45	3.43
315.65	14.32	14.41	13.87	13.78	8.84	8.84	3.98	3.92
318.15	15.98	15.99	15.33	15.39	9.89	9.89	4.51	4.47
320.65	17.77	17.72	16.98	17.05	11.22	11.04	5.17	5.08
323.15	19.54	19.56	18.90	18.92	12.27	12.29	5.83	5.75
	AAD = 0.6%		AAD = 0.6%		AAD = 0.9%		AAD = 1.2%	



Gambar 3.2 Perbandingan antara tekanan uap murni eksperimen dan literatur: (■) tekanan uap eksperimen isooktana; (●)tekanan uap eksperimen n-heptane; (▼) tekanan uap eksperimen toluene; (▲) tekanan uap eksperimen DEC; (——) data literatur.

Dari Tabel 3.2 diketahui bahwa nilai AAD untuk isooktana sebesar 0.6%, n-heptana sebesar 0.6%, toluena sebesar 0.9% dan DEC sebesar 1.2%. Gambar 3.2 menunjukkan perbandingan antara tekanan uap murni eksperimen dan literatur. AAD sistem DEC bernilai paling besar, kemudian diikuti oleh n-heptana dan

isooktana memiliki AAD terkecil. Hal ini dikarenakan tekanan uap DEC bernilai paling rendah dibandingkan kedua senyawa lainnya, dan tekanan uap n-heptana lebih rendah dibanding isooktana pada rentang suhu tersebut. Sehingga perbedaan tekanan uap yang sedikit akan menghasilkan nilai AAD yang besar karena pembandingnya rendah. Analisa perubahan konsentrasi komposisi campuran liquid awal (x_0) terhadap konsentrasi liquid saat kesetimbangan (x) diuji melalui Persamaan Li dkk. (1995) menghasilkan Δx rata-rata sebesar $3{,}08 \times 10^{-4}$ dengan detail perhitungan dijelaskan di Appendiks A.12. Dengan kecilnya nilai AAD yang diperoleh untuk semua zat murni dan kecilnya perubahan komposisi awal dengan komposisi saat kesetimbangan, maka alat ebulliometer dapat digunakan untuk mengukur tekanan uap dan kesetimbangan uap-cair secara akurat

3.4. Data Eksperimen Pengukuran Tekanan Uap (VLE) Sistem Biner

Telah dilakukan pengukuran tekanan uap dan kesetimbangan uap-cair untuk sistem biner DEC + isooktana, DEC + n-heptana dan DEC + toluena pada suhu 303,15 – 323,15 K.

Sistem Biner Isooktana (1) + DEC (2)

Berikut merupakan data hasil eksperimen tekanan uap sistem biner isooktana (1) + DEC (2) pada berbagai suhu yang ditunjukkan pada Tabel 3.3.

Tabel 3.3 Data Eksperimen Tekanan Uap Sistem Isooktana (1) + DEC (2)

x_1	P/kPa				
	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K
0	1.95	2.61	3.43	4.46	5.75
0.1002	3.98	5.30	6.63	8.35	10.47
0.2001	5.17	6.49	8.21	10.33	12.72
0.2981	5.83	7.43	9.02	11.27	14.05
0.4000	6.09	7.69	10.07	12.58	15.23
0.5000	6.49	8.22	10.47	12.85	16.03
0.5988	7.03	8.62	10.87	13.85	16.77
0.7003	7.53	9.12	11.78	14.43	17.68
0.8012	7.70	9.29	11.94	14.96	18.40
0.8988	7.79	9.91	12.47	15.38	19.35
1	8.33	10.44	12.97	15.98	19.54

Eksperimen ini dilakukan dengan cara mengukur tekanan uap campuran pada kondisi setimbang (equilibrium) dengan variabel fraksi mol isooktana dan variabel suhu 303,15 K – 323,15 K.

Sistem Biner N-Heptana (1) + DEC (2)

Eksperimen ini dilakukan dengan cara mengukur tekanan uap campuran pada kondisi setimbang (equilibrium) dengan variabel fraksi mol n-heptana dan variabel suhu 303,15 K – 323,15 K. Berikut merupakan data hasil eksperimen tekanan uap sistem biner n-heptana (1) + DEC (2) pada berbagai suhu yang ditunjukkan pada Tabel 3.4.

Tabel 3.4 Data Eksperimen Tekanan Uap Sistem N-Heptana (1) + DEC (2)

x_1	P/kPa				
	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K
0	1.95	2.61	3.43	4.46	5.75
0.1004	3.84	4.90	6.23	7.82	9.67
0.2000	4.64	5.96	7.42	9.67	12.06
0.3003	5.30	6.89	8.88	10.87	13.65
0.4000	5.83	7.42	9.41	11.93	14.71
0.5000	6.23	8.08	9.94	12.59	15.64
0.5993	6.36	8.21	10.47	13.12	16.16
0.6996	6.76	8.61	10.73	13.65	16.96
0.8000	7.02	9.01	11.53	14.31	17.49
0.8990	7.29	9.41	11.66	14.84	18.28
1	7.79	9.85	12.34	15.33	18.90

Sistem Biner Toluena (1) + DEC (2)

Eksperimen ini dilakukan dengan cara mengukur tekanan uap campuran pada kondisi setimbang (equilibrium) dengan variabel fraksi mol toluena dan variabel suhu 303,15 K – 323,15 K. Berikut merupakan data hasil eksperimen tekanan uap sistem biner toluena (1) + DEC (2) pada berbagai suhu yang ditunjukkan pada Tabel 3.5.

Tabel 3.5 Data Eksperimen Tekanan Uap Sistem Toluena (1) + DEC (2)

x_1	P/kPa				
	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K
0.0000	1.99	2.65	3.45	4.51	5.83
0.1002	3.03	3.98	5.03	6.36	8.05
0.2005	3.49	4.41	5.81	7.41	9.32
0.3021	3.77	5.04	6.15	8.01	10.22
0.3958	3.98	5.33	6.60	8.48	10.34
0.5071	4.27	5.43	6.76	8.77	11.16
0.5996	4.37	5.70	7.02	9.14	11.32
0.7000	4.37	5.96	7.28	9.40	11.79
0.7999	4.66	5.93	7.53	9.73	11.86
0.8987	4.58	6.17	7.50	9.62	12.10
1.0000	4.87	6.32	7.78	9.89	12.27

Sistem Biner Ethanol (1) + DEC (2)

Berikut data tekanan uap etanol (1) + DEC (2) yang ditunjukkan pada Tabel 3.6.

Tabel 3.6 Data Eksperimen Tekanan Uap Sistem Etanol (1) + DEC (2)

x_1	P/kPa				
	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K
0.0000	2.02	2.60	3.41	4.49	5.86
0.1002	5.41	6.77	8.54	11.23	13.95
0.2001	6.92	8.89	11.45	14.50	17.88
0.2981	7.77	10.68	13.26	17.00	21.93
0.4009	8.41	10.93	14.46	18.64	23.69
0.5002	8.78	11.66	15.31	19.71	25.06
0.5988	8.96	12.01	15.85	20.40	26.90
0.7003	9.54	12.74	16.96	21.64	27.70
0.8012	9.77	13.43	17.23	22.54	28.24
0.8988	10.26	13.76	17.41	22.74	29.84
1.0000	10.43	13.89	18.06	23.28	29.91

Eksperimen ini dilakukan dengan cara mengukur tekanan uap campuran pada kondisi setimbang (equilibrium) dengan variabel fraksi mol ethanol dan variabel suhu 303,15 K – 323,15 K.

Sistem Biner DMC

Data eksperimen untuk sistem biner yang mengandung DMC sebagai aditif bahan bakar gasoline telah banyak dilakukan pada penelitian sebelumnya. Berikut daftar penelitian VLE sistem biner yang mengandung DMC sebagai aditif bahan bakar gasoline yang ditinjukkan pada Tabel 3.7:

Tabel 3.7 Daftar Penelitian VLE Sistem Biner yang Mengandung DMC

Sistem	Kondisi	Peneliti
Isooktana + DMC	Isothermal pada 333,15 K	Oh dkk., 2006
n-Heptana + DMC	Isothermal pada 333,15 K	Oh dkk., 2006
Toluena + DMC	Isothermal pada 333,15 K	Oh dkk., 2006
Etanol + DMC	Isothermal pada 333,15 K	Oh dkk., 2006a

Dari penelitian tersebut, diketahui bahwa untuk sistem n-heptane + DMC, isooktana + DMC dan etanol + DMC merupakan sistem campuran yang sangat tidak ideal karena terdapat tekanan uap ekstrim (fenomena azeotrop). Sedangkan untuk sistem toluene + DMC hanya merupakan sistem campuran non-ideal.

Sistem Biner Ethanol

Data eksperimen untuk sistem biner yang mengandung etanol sebagai aditif bahan bakar gasoline telah banyak dilakukan pada penelitian sebelumnya. Berikut daftar penelitian VLE sistem biner yang mengandung etanol sebagai aditif bahan bakar gasoline yang ditunjukkan pada Tabel 3.8:

Tabel 3.8 Daftar Penelitian VLE Sistem Biner yang Mengandung Etanol

Sistem	Kondisi	Peneliti
Isooktana + Etanol	Isothermal pada 333,15 K	Oh dkk., 2009
n-Heptana + Etanol	Isothermal pada 313,15 K	Janaszewski dkk, 1982
Toluena + Etanol	Isothermal pada 333,15 K	Guzman dkk., 1981

Dari penelitian tersebut, diketahui bahwa untuk semua sistem biner etanol + hidrokarbon merupakan sistem campuran yang sangat tidak ideal karena terdapat tekanan uap ekstrim (fenomena azeotrop).

3.5. Korelasi Data VLE Sistem Biner DEC dengan Model Wilson, NRTL dan UNIQUAC

Data tekanan uap sistem biner yang tersedia kemudian dikorelasi dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC. Model-model ini dipilih karena telah banyak digunakan untuk mengkorelasi data eksperimen VLE campuran non-elektrolit pada kondisi tekanan rendah. Dengan mengkorelasi data eksperimen tersebut, akan didapatkan parameter biner dari model-model tersebut untuk setiap sistem sehingga dapat memprediksi secara akurat tekanan uap campuran multikomponen pada kondisi yang berbeda.

Untuk mendapatkan parameter masing-masing sistem biner tersebut, parameter pada tiap model didapatkan dengan meminimalkan nilai AAD berdasarkan perbedaan tekanan uap eksperimen dan korelasi, dengan Persamaan (3.2):

$$AAD = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{P_{cal} - P_{exp}}{P_{exp}} \times 100\%\right| \tag{3.2}$$

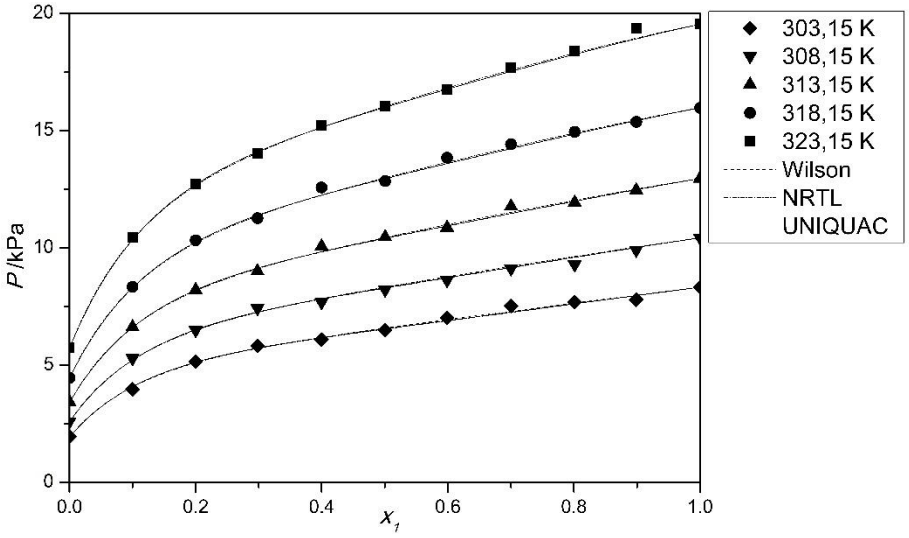
dimana P_{exp} adalah tekanan uap eksperimen, P_{cal} adalah tekanan uap perhitungan dengan model (Wilson, NRTL atau UNIQUAC) dan *n* adalah jumlah data.

Tabel 3.9 menunjukkan daftar parameter interaksi biner untuk semua komponen yang ditinjau pada penelitian ini. Data eksperimen untuk sistem isooktana + DEC, n-heptana + DEC, toluena + DEC dan etanol + DEC telah dikorelasi dan memberikan parameter-parameter untuk setiap sistem dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC. Semua sistem biner isooktana + DEC, n-heptana + DEC, toluena + DEC dan etanol + DEC telah dikorelasi dengan baik dan akurat dengan nilai AAD kurang dari 1,2%.

Tabel 3.9 Parameter interaksi sistem biner DEC yang terkorelasi dari model koefisien aktivitas beserta AAD

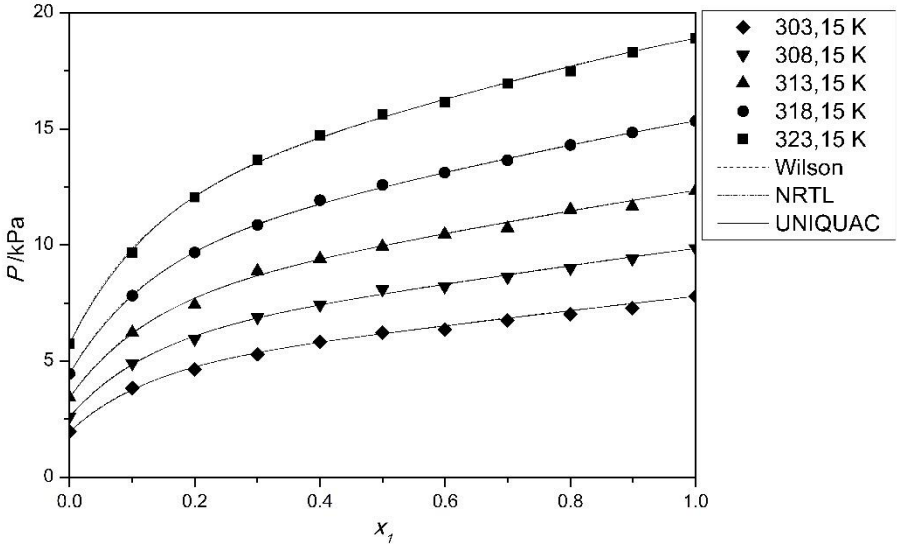
Model	Parameter			*AAD*(%)
	A_{12} /J·mol^{-1}	A_{21} /J·mol^{-1}	α	
isooktana (1) + DEC (2), T = (303.15 - 323.15) K				
Wilson[a]	2099.9	1574.5		1.0
NRTL[b]	-14.4	3509.1	0.3	1.0
UNIQUAC[c]	-224.0	936.2		1.0
n-heptana (1) + DEC (2), T = (303.15 - 323.15) K				
Wilson[a]	1968.7	1359.7		0.9
NRTL[b]	247.2	2870.1	0.3	0.9
UNIQUAC[c]	-304.6	1021.7		0.9
toluena (1) + DEC (2), T = (303.15 - 323.15) K				
Wilson[a]	3856.7	-353.2		1.0
NRTL[b]	-680.8	3896.4	0.3	1.1
UNIQUAC[c]	-1479.2	2954.9		1.1
etanol (1) + DEC (2), T = (303.15 - 323.15) K				
Wilson[a]	3871.0	652.0		1.1
NRTL[b]	2602.0	2332.0	0.59	1.1
UNIQUAC[c]	-440.0	1893.0		1.2

[a] $A_{ji} = \lambda_{ji} - \lambda_{jj}$. [b] $A_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$. [c] $A_{ji} = u_{ji} - u_{ii}$.



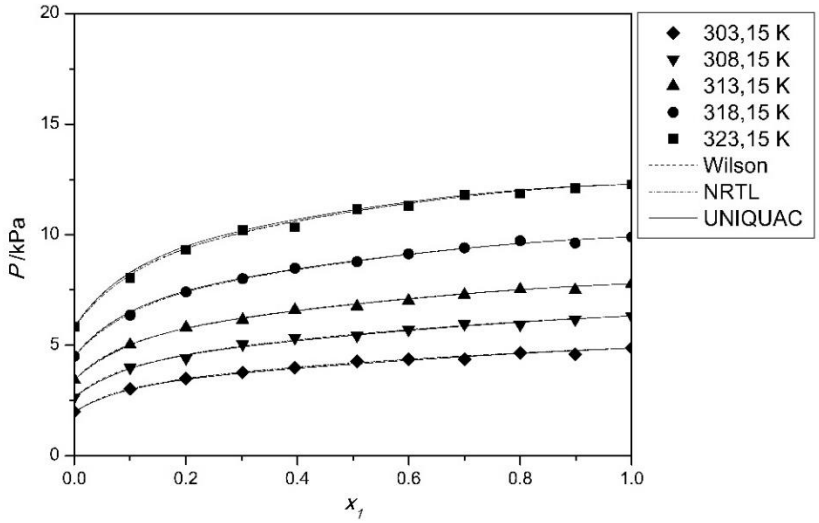
Gambar 3.3 Diagram VLE (P-x_1) diagram untuk sistem isooktana (1) + DEC (2)

Data tekanan uap ekperimen dan hasil perhitungan korelasi untuk sistem biner isooktana (1) + DEC (2) disajikan pada Gambar 3.3. Pada gambar tersebut, diketahui bahwa semakin besar suhu operasi maka tekanan uap juga semakin besar. Diketahui juga pengaruh penambahan DEC dalam isooktana bahwa semakin besar fraksi DEC dalam campuran maka tekanan uapnya akan semakin kecil. Sehingga dapat disimpulkan, DEC efektif digunakan untuk menurunkan tekanan uap dalam campuran isooktana. Pada sistem campuran isooktana (1) + DEC (2) ini menunjukkan penyimpangan positif terhadap larutan ideal (Hukum Raoult) dan tidak ada fenomena azeotrop yang terbentuk pada sistem ini.



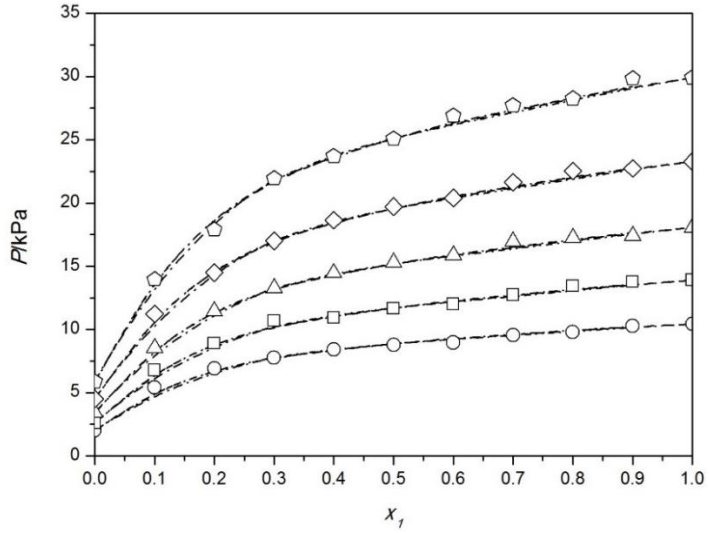
Gambar 3.4 Diagram VLE (P-x_1) diagram untuk sistem n-heptana (1) + DEC (2)

Data tekanan uap ekperimen dan hasil perhitungan korelasi untuk sistem biner n-heptana (1) + DEC (2) disajikan pada Gambar 3.4. Pada gambar tersebut, diketahui bahwa semakin besar suhu operasi maka tekanan uap juga semakin besar. Diketahui juga pengaruh penambahan DEC dalam n-heptana bahwa semakin besar fraksi DEC dalam campuran maka tekanan uapnya akan semakin kecil. Sehingga dapat disimpulkan, DEC efektif digunakan untuk menurunkan tekanan uap dalam campuran n-heptana. Pada sistem campuran n-heptana (1) + DEC (2) ini menunjukkan penyimpangan positif terhadap larutan ideal (Hukum Raoult) dan tidak ada fenomena azeotrop yang terbentuk pada sistem ini.



Gambar 3.5 Diagram VLE (P-x_1) diagram untuk sistem toluena (1) + DEC (2)

Data tekanan uap ekperimen dan hasil perhitungan korelasi untuk sistem biner toluena (1) + DEC (2) disajikan pada Gambar 3.5. Pada gambar tersebut, diketahui bahwa semakin besar suhu operasi maka tekanan uap juga semakin besar. Diketahui juga pengaruh penambahan DEC dalam toluena bahwa semakin besar fraksi DEC dalam campuran maka tekanan uapnya akan semakin kecil. Sehingga dapat disimpulkan, DEC efektif digunakan untuk menurunkan tekanan uap dalam campuran toluena. Pada sistem campuran toluena (1) + DEC (2) ini menunjukkan penyimpangan positif terhadap larutan ideal (Hukum Raoult) dan tidak ada fenomena azeotrop yang terbentuk pada sistem ini.



Gambar 3.6 Grafik P-x_1 untuk Sistem Biner Etanol (1) + DEC (2) pada Berbagai Suhu ○ 303.15 K; □ 308.15 K; △ 313.15 K; ◊ 318.15 K; ⌂323.15 K; (– – -) model Wilson; (-·-·) model NRTL; dan (-···-) model UNIQUAC.

Data tekanan uap ekperimen dan hasil perhitungan korelasi untuk sistem biner etanol (1) + DEC (2) disajikan pada Gambar 3.6. Pada gambar tersebut, diketahui bahwa semakin besar suhu operasi maka tekanan uap juga semakin besar. Diketahui juga pengaruh penambahan DEC dalam etanol bahwa semakin besar fraksi DEC dalam campuran maka tekanan uapnya akan semakin kecil. Sehingga dapat disimpulkan, DEC efektif digunakan untuk menurunkan tekanan uap dalam campuran toluena. Pada sistem campuran etanol (1) + DEC (2) ini menunjukkan penyimpangan positif terhadap larutan ideal (Hukum Raoult) dan tidak ada fenomena azeotrop yang terbentuk pada sistem ini.

3.6. Korelasi VLE Sistem Biner DMC dan VLE Sistem Biner Etanol

Data eksperimen untuk sistem biner yang mengandung DMC dan etanol sebagai aditif bahan bakar gasoline yang telah dilakukan pada penelitian sebelumnya kemudian dikorelasi dengan persamaan Wilson, NRTL dan UNIQUAC. Hasil dari korelasi tersebut ditunjukkan pada Tabel 3.10.

Tabel 3.10 Parameter interaksi sistem biner DMC dan etanol yang terkorelasi dari model koefisien aktivitas beserta AAD

Model	Parameter			*AAD*(%)
	A_{12} /J·mol^{-1}	A_{21} /J·mol^{-1}	α	
isooktana (1) + DMC (2), T = 333.15 K (Oh dkk., 2006)				
Wilson[a]	1408.0842	4131.4235		
NRTL[b]	2250.6764	3334.0818	0.5593	
UNIQUAC[c]	1960.6350	-389.1129		
n-heptana (1) + DMC (2), T = 333.15 K (Oh dkk., 2006)				
Wilson[a]	2159.8006	3918.1411		
NRTL[b]	2204.8273	3478.9245	0.4086	
UNIQUAC[c]	1568.6058	-19.2680		
toluena (1) + DMC (2), T = 333.15 K (Oh dkk., 2006)				
Wilson[a]	876.0205	743.6415		
NRTL[b]	-272.7719	1882.8962	0.3000	
UNIQUAC[c]	-459.8205	790.9875		

[a] $A_{ji} = \lambda_{ji} - \lambda_{jj}$. [b] $A_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$. [c] $A_{ji} = u_{ji} - u_{ii}$.

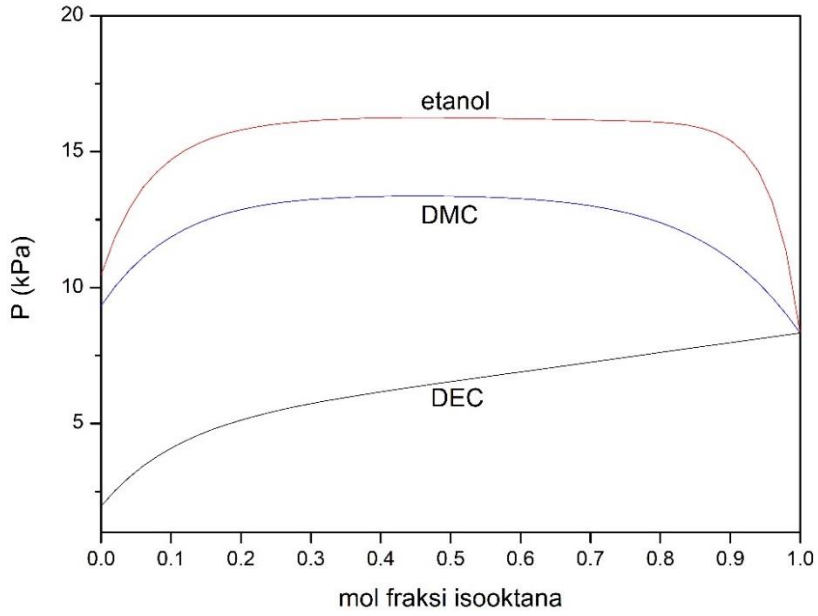
Tabel 3.10 Parameter interaksi sistem biner DMC dan etanol yang terkorelasi dari model koefisien aktivitas beserta AAD *(Lanjutan)*

Model	Parameter			*AAD*(%)
	A_{12} /J·mol^{-1}	A_{21} /J·mol^{-1}	α	
etanol (1) + DMC (2), T = 333.15 K (Oh dkk., 2006a)				
Wilson[a]	592.8773	316.6633		
NRTL[b]	611.1014	478.7729	0.7953	
UNIQUAC[c]	35.8916	346.2100		
isooktana (1) + etanol (2), T = 333.15 K (Oh dkk., 2009) refitting				
Wilson[a]	880.6	9101.8		0.4
NRTL[b]	5510.5	4026.6	0.46	0.6
UNIQUAC[c]	3747.7	-890.1		1.9
n-heptana (1) + etanol (2), T = 313.15 K (Janaszewski dkk., 1982) refitting				
Wilson[a]	2787.2	7401.5		0.9
NRTL[b]	3576.3	3810.4	0.3	0.4
UNIQUAC[c]	2165.6	-43.1		0.6
toluena (1) + etanol (2), T = 333.15 K (Guzman dkk., 1981) refitting				
Wilson[a]	1067.1	5746.9		0.3
NRTL[b]	4750.4	3149.3	0.56	1.0
UNIQUAC[c]	2076.3	-338.2		0.8

Tabel 3.10 menunjukkan daftar parameter interaksi biner untuk VLE sistem biner DMC dan VLE sistem biner etanol. Data eksperimen untuk sistem tersebut telah dikorelasi dan memberikan parameter-parameter untuk setiap sistem dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC. Semua sistem biner telah dikorelasi dengan baik dan akurat.

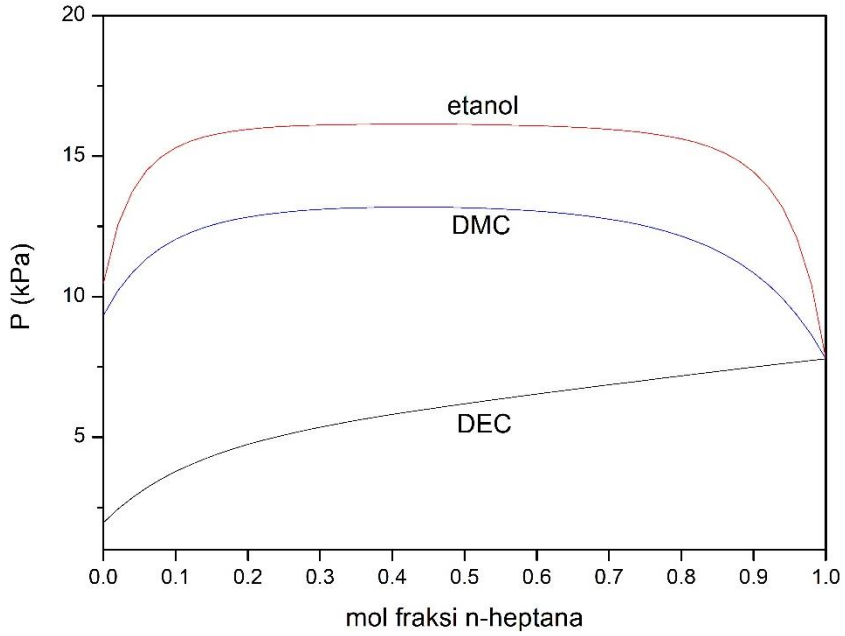
3.7. Komparasi Tekanan Uap Campuran Etanol, DMC dan DEC sebagai Zat Aditif Gasoline

Penambahan etanol, DMC dan DEC sebagai zat aditif gasoline memberikan efek tekanan uap yang berbeda dalam campuran beberapa hidrokarbon. Pada Gambar 3.7 menunjukkan efek penambahan etanol, DMC dan DEC terhadap tekanan uap campuran dengan isooktana.



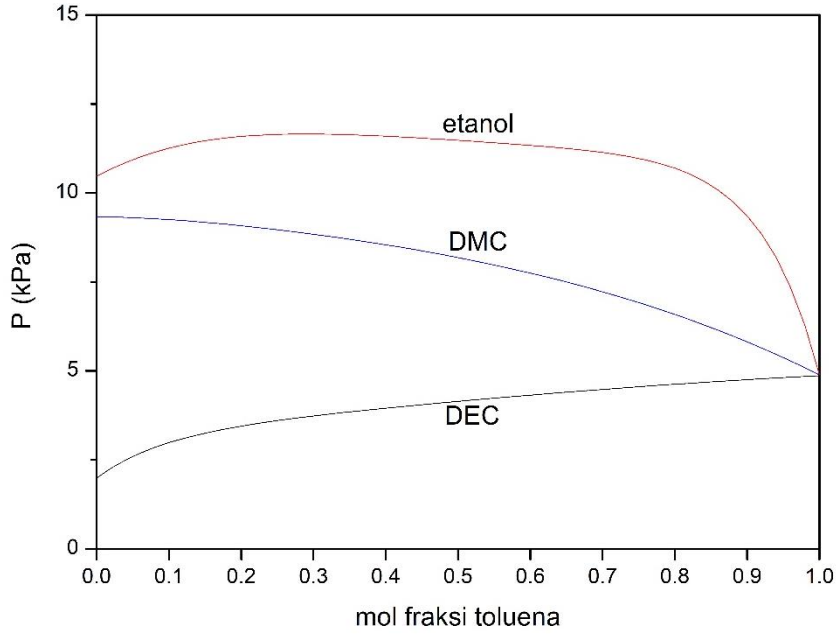
Gambar 3.7 Diagram VLE *P*-x_i untuk campuran biner isooktana + etanol, isooktana + DMC dan isooktana + DEC pada suhu 303,15 K

Dari gambar tersebut, diketahui hanya DEC yang sukses untuk menurunkan tekanan uap. Semakin banyak DEC yang ditambahkan, maka tekanan uap campuran isooktana + DEC semakin turun secara signifikan. Sementara untuk etanol dan DMC, penambahan etanol/DMC ke dalam isooktana menyebabkan kenaikan tekanan uap, bahkan melampaui tekanan uap murni DMC/etanol. Jika ditinjau pada titik penambahan aditif sebesar 20% mol (80% fraksi mol isooktana), terlihat bahwa penambahan etanol dapat meningkatkan tekanan uap hingga 8 kPa dan penambahan DMC dapat meningkatkan tekanan uap hingga 4 kPa. Sedangkan penambahan DEC sebesar 20% efektif untuk menurunkan tekanan uap hingga 1,5 kPa. Hal ini disebabkan terjadinya fenomena azeotropik untuk campuran biner isooktana + DMC dan isooktana + etanol sedangkan pada campuran isooktana + DEC hanya bersifat larutan non-ideal biasa.



Gambar 3.8 Diagram VLE *P*-x_i untuk campuran biner n-heptana + etanol, n-heptana + DMC dan n-heptana + DEC pada suhu 303,15 K

Pada Gambar 3.8 menunjukkan efek penambahan etanol, DMC dan DEC terhadap tekanan uap campuran dengan n-heptana. Dari gambar tersebut, diketahui hanya DEC yang sukses untuk menurunkan tekanan uap. Semakin banyak DEC yang ditambahkan, maka tekanan uap campuran n-heptana + DEC semakin turun secara signifikan. Sementara untuk etanol dan DMC, penambahan etanol/DMC ke dalam n-heptana menyebabkan kenaikan tekanan uap, bahkan melampaui tekanan uap murni DMC/etanol. Jika ditinjau pada titik penambahan aditif sebesar 20% mol (80% fraksi mol n-heptana), terlihat bahwa penambahan etanol dapat meningkatkan tekanan uap hingga 7,5 kPa dan penambahan DMC dapat meningkatkan tekanan uap hingga 4,5 kPa. Sedangkan penambahan DEC sebesar 20% efektif untuk menurunkan tekanan uap hingga 1 kPa. Hal ini disebabkan terjadinya fenomena azeotropik untuk campuran biner n-heptana + DMC dan n-heptana + etanol sedangkan pada campuran n-heptana + DEC hanya bersifat larutan non-ideal biasa.



Gambar 3.9 Diagram VLE *P*-x_i untuk campuran biner toluena + etanol, toluena + DMC dan toluena + DEC pada suhu 303,15 K

Pada Gambar 3.9 menunjukkan efek penambahan etanol, DMC dan DEC terhadap tekanan uap campuran dengan toluena. Dari gambar tersebut, diketahui hanya DEC yang sukses untuk menurunkan tekanan uap. Semakin banyak DEC yang ditambahkan, maka tekanan uap campuran n-heptana + DEC semakin turun secara signifikan. Sementara untuk etanol dan DMC, penambahan etanol/DMC ke dalam n-heptana menyebabkan kenaikan tekanan uap. Jika ditinjau pada titik penambahan aditif sebesar 20% mol (80% fraksi mol toluena), terlihat bahwa penambahan etanol dapat meningkatkan tekanan uap hingga 6 kPa dan penambahan DMC dapat meningkatkan tekanan uap hingga 1 kPa. Sedangkan penambahan DEC sebesar 20% efektif untuk menurunkan tekanan uap hingga 0,5 kPa. Hal ini dikarenakan tekanan uap murni etanol dan DMC lebih besar dibanding DEC, bahkan untuk campuran.

3.8. Eksperimen Tekanan Uap VLE Sistem Terner dan Prediksinya

Pada penelitian ini juga dilakukan pengukuran tekanan uap dan kesetimbangan uap-cair untuk sistem terner etanol + DEC + isooktana dan etanol + DEC + toluena pada suhu 303,15 – 323,15 K. Hasil eksperimen dari pengukuran tekanan uap untuk sistem terner etanol + DEC + isooktana dan etanol + DEC + toluena pada suhu 303,15 – 323,15 K ditunjukkan pada Tabel 3.11 dan Tabel 3.12.

Tabel 3.11 Data tekanan uap eksperimen sistem terner isooktana + etanol + DEC

T /K	P /kPa	T /K	P /kPa
isooctane 80% + ethanol 20% (wt%)		*isooctane 70% + ethanol 20% + DEC 10% (wt%)*	
303.15	16.97	303.40	16.72
308.15	22.57	308.17	20.74
313.15	28.74	313.20	26.31
318.15	35.99	318.21	33.03
323.15	44.58	323.24	41.34
isooctane 60% + ethanol 20% + DEC 20% (wt%)		*isooctane 50% + ethanol 20% + DEC 30% (wt%)*	
304.07	16.38	304.01	15.27
308.29	19.57	308.25	18.47
313.55	25.16	313.58	24.33
318.26	31.29	318.15	29.13
323.29	39.27	323.17	37.45

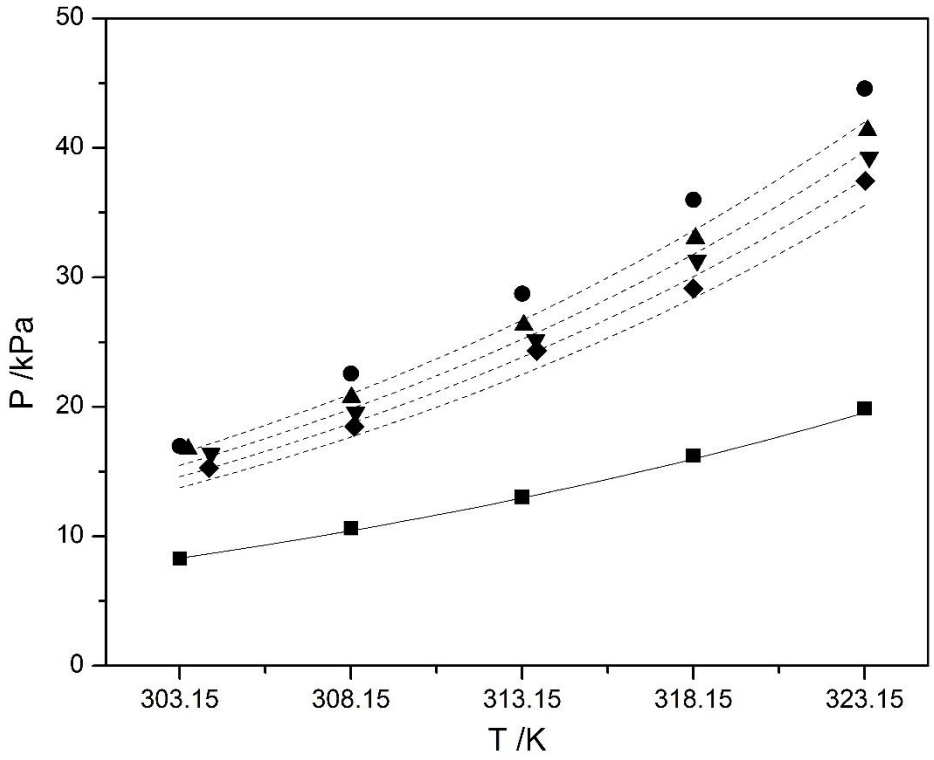
Tabel 3.12 Data tekanan uap eksperimen sistem terner isooktana + etanol + DEC

T /K	P /kPa	T /K	P /kPa
toluene 80% + ethanol 20% (wt%)		*toluene 70% + ethanol 20% + DEC 10% (wt%)*	
303.15	11.94	303.63	11.45
308.15	15.18	308.23	14.63
313.15	19.76	313.60	19.17
318.15	24.31	318.21	24.29
323.15	31.81	323.16	31.26
toluene 60% + ethanol 20% + DEC 20% (wt%)		*toluene 50% + ethanol 20% + DEC 30% (wt%)*	
303.16	11.28	303.15	11.01
308.15	14.75	308.15	14.22
313.20	18.73	313.20	18.28
318.81	23.22	318.81	22.45
323.26	30.35	323.26	29.01

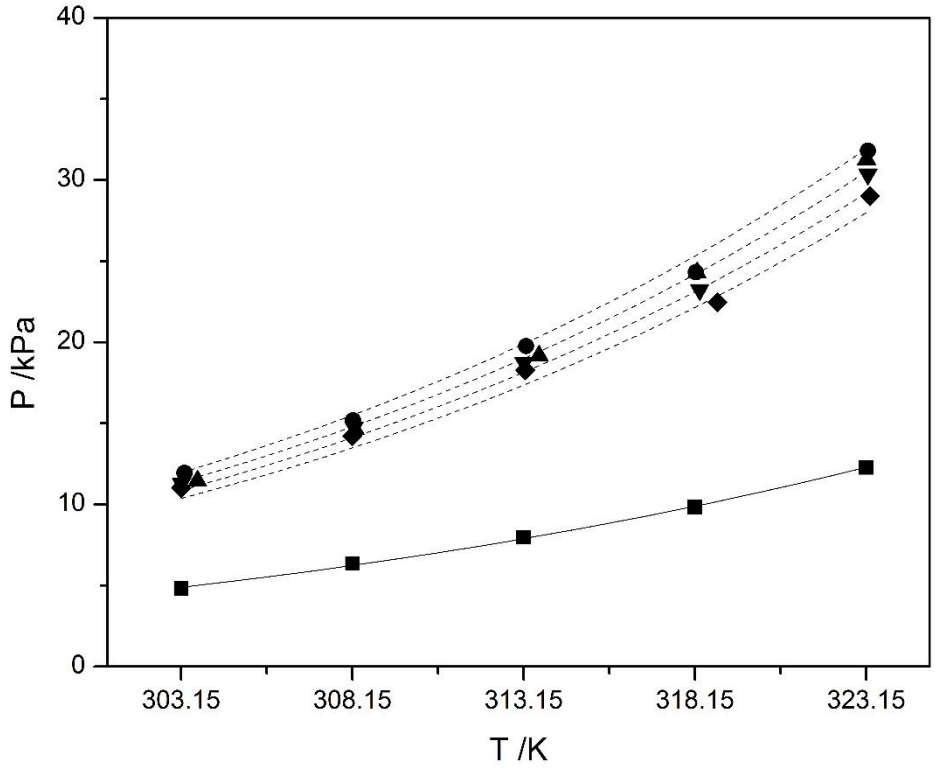
Hasil eksperimen ini kemudian dibandingkan dengan hasil prediksi menggunakan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC yang perhitungannya berdasarkan parameter interaksi biner yang terdapat pada Tabel 4.9 dan Tabel 4.10.

Penambahan DEC dalam campuran etanol + isooktana/toluena memberikan efek yang cukup tinggi untuk menurunkan tekanan uap campuran etanol + isooktana/ toluena. Penurunan tekanan untuk campuran etanol+isooktana lebih besar hingga 3 kali lipat dibandingkan dengan campuran etanol+toluena.

Hasil eksperimen campuran terner ini dikomparasi dengan prediksi menggunakan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC yang ditunjukkan pada Gambar 3.10 Dan Gambar 3.11.



Gambar 3.10 Perbandingan data eksperimen dan prediksi untuk campuran DEC + etanol + isooktana dengan model UNIQUAC: (■) isooktana murni; (●) isooktana 80% + etanol 20% w/w; (▲) isooktana 70% + etanol 20% + DEC 10% w/w; (▼) isooktana 60% + etanol 20% + DEC 20% w/w; (♦) isooktana 50% + etanol 20% + DEC 30% w/w; (▬ ▬) prediksi dengan model UNIQUAC; (▬▬) isooktana murni dari literatur.



Gambar 3.11 Perbandingan data eksperimen dan prediksi untuk campuran DEC + etanol + toluena dengan model UNIQUAC: (■) toluena murni; (●) toluena 80% + etanol 20% w/w; (▲)toluena 70% + etanol 20% + DEC 10% w/w; (▼)toluena 60% + etanol 20% + DEC 20% w/w; (♦)toluena 50% + etanol 20% + DEC 30% w/w; (▬ ▬) prediksi dengan model UNIQUAC; (▬▬)toluena murni dari literatur.

Model Wilson, NRTL dan UNIQUAC dapat memprediksi sistem terner DEC + etanol + isooktana dengan nilai AAD 4,7%, 3,2% dan 4,8%. Ketiga model ini memberikan prediksi yang cukup akurat dengan AAD kurang dari 5% walaupun parameter isooktana+toluena diperoleh dari kondisi yang berbeda. Sedangkan untuk sistem terner DEC + etanol + toluena, model Wilson, NRTL dan UNIQUAC dapat memprediksi dengan nilai AAD 1,4%, 3,2% dan 2,1%. Model Wilson memberikan prediksi terbaik untuk menghitung tekanan uap campuran DEC + etanol + toluena. Performa dari model UNIQUAC diketahui lebih baik untuk memprediksi tekanan uap campuran DEC + etanol + toluena dibanding campuran DEC + etanol + isooktana.

3.9. Hubungan Emisi Penguapan (ROG) dengan Tekanan Uap (RVP)

Pada tahun 2000, Sierra Research Institute (Lyons dkk.) telah melakukan kajian mengenai hubungan emisi penguapan dengan tekanan uap. Sierra memodelkan area yang berlokasi di daerah pantai selatan California, Amerika Serikat. Dengan permodelan kondisi udara yang dibuat oleh California Air Resource Board (CARB) yakni model MVE17G dan model EMFAC2000, Sierra berhasil membuat persamaan hubungan antara tekanan uap / reid vapor pressure (RVP) dengan emisi penguapan / reactive organic gas (ROG) yang ditunjukkan pada Tabel 3.13.

Tabel 3.13 Daftar persamaan hubungan tekanan uap dengan emisi penguapan

Model	Tahun	Persamaan
Model MVE17G daerah pantai selatan musim panas	2000	$ROG = 3.39\,RVP^2 - 11.00\,RVP + 8.03$
	2005	$ROG = 2.62\,RVP^2 - 8.49\,RVP + 6.23$
	2010	$ROG = 1.97\,RVP^2 - 6.50\,RVP + 6.23$
Model EMFAC2000 daerah pantai selatan musim panas	2000	$ROG = 3.50\,RVP^2 - 32.80\,RVP + 131.7$
	2005	$ROG = 1.90\,RVP^2 - 15.90\,RVP + 75.1$
	2010	$ROG = 1.10\,RVP^2 - 8.60\,RVP + 51.5$

ROG = reactive organic gas (ton/hari)
RVP = reid vapor pressure (psi)

Persamaan dengan model MVE17G pada 2010 di daerah pantai selatan saat musim panas merupakan persamaan yang sangat mengambarkan kondisi udara di Indonesia yang mana merupakan daerah tropis dan kepulauan. Oleh karenanya, persamaan tersebut digunakan untuk memprediksi emisi penguapan berdasarkan data tekanan uap yang ada.

Tabel 3.14 Nilai emisi penguapan untuk berbagai campuran gasoline

Jenis Bahan bakar	Tekanan Uap 37,8°C (kPa)	ROG (ton/hari)	Penurunan Emisi
pertamax	52,2[a]	70,83	–
isooctane	11,8[b]	0,87	–
isooctane 80% + DMC 20%	17,1	2,27	–
isooctane 80% + DEC 20%	10,9	0,87	–
isooctane 80% + etanol 20%	23,7	7,14	0% (ref)
isooctane 70% + etanol 20% + DEC 10%	22,6	6,06	15%

[a]Kementerian ESDM RI [b]Perhitungan Antoine

Dengan persamaan tersebut, dilakukan perbandingan nilai emisi penguapan pada masing-masing campuran bahan bakar gasoline yang dikaji. Pada Tabel 3.14 ditunjukkan nilai emisi penguapan untuk masing-masing campuran gasoline.
Berdasarkan tabel tersebut, diketahui bahwa penambahan 10% DEC pada campuran isooktana + etanol mampu menurunkan emisi penguapan hingga 15% terhadap campuran isooktana + etanol tanpa DEC. Bahkan untuk penambahan hingga 30%, emisi penguapan dapat diturunkan hingga 39%. Sehingga diketahui bahwa DEC mampu digunakan untuk menurunkan emisi penguapan bahan bakar secara efektif.

3.10. Potensi Aplikasi DEC Dalam Light Naphtha

Pada penelitian ini telah dilakukan studi untuk mengetahui performa DEC dalam menurunkan tekanan uap dan menaikkan nilai oktan dari *light naphtha*. *Research Octane Number* (RON) dari campuran *light naphtha* + DEC diperoleh lewat pengukuran dengan menggunakan instrumen *portable octane analyzer* KOEHLER K88600. Instrument ini diklaim memiliki performa yang sama seperti standar ASTM D-2699 yang dikembangkan oleh ASTM *International*. Eksperimen ini dilakukan dengan cara mengukur tekanan uap campuran pada kondisi setimbang (*equilibrium*) pada variabel suhu 303,15 K – 318,15 K dan nilai oktannya dengan variabel fraksi volume *light naphtha* sebesar 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 dan 1,0. Tabel 3.15 menunjukkan data hasil eksperimen tekanan uap sistem biner *light naphtha* (1) + DEC (2) pada berbagai suhu sebagai berikut :

Tabel 3.15 Data Tekanan Uap dan RON Sistem *Light Naphtha* + DEC

v_1	***P*/kPa**				***RON***
	303,15 K	***308,15 K***	***313,15 K***	***318,15 K***	
1	44.96	54.09	63.44	74.91	79
0.9	44.07	53.31	62.12	73.46	83.2
0,8	42.84	51.21	60.91	72.09	89.2
0,7	41.44	49.12	59.15	70.25	92.1
0,6	39.65	46.91	56.79	66.94	94.3
0,5	36.29	44.23	52.71	61.71	99.5
0	1.98	2.62	3.53	4.57	–

Pada setiap variabel suhu, terlihat bahwa tekanan uap campuran mengalami penurunan dengan bertambahnya komposisi dari DEC. Tekanan uap campuran berada diantara tekanan uap murni masing-masing komponennya seperti yang ditunjukkan pada Tabel 3.15. Hal ini disebabkan DEC memiliki tekanan uap yang rendah sehingga dapat menurunkan tekanan uap *light naphtha* saat dicampurkan. DEC juga telah diketahui tidak membentuk titik *azeotrope* dengan beberapa hidrokarbon utama seperti isooktana, n-heptana, dan toluena. Hal ini di karenakan interaksi yang terjadi antara DEC dan *light naphtha* tidak terlalu kuat sehingga tidak ada tekanan ekstrim campuran. Nilai RON dari campuran mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya jumlah DEC pada campuran. Peningkatan bilangan oktan dari campuran *light naphtha* + DEC seiring dengan meningkatnya jumlah DEC dalam campuran disebabkan karena DEC yang merupakan salah satu *oxygenate compound* dapat mempengaruhi *preflame reaction* dengan mengganggu berlangsungnya reaksi pada beberapa titik, dan memperlambat reaksi yang tidak diinginkan pada suhu rendah. Senyawa oksigenat seperti DEC secara umum memberikan entalpi pembakaran yang lebih rendah serta meningkatkan bilangan oktan. Struktur yang bercabang dari senyawa oksigenat seperti DEC sulit untuk dipecah sehingga memberikan efek terhadap peningkatan bilangan oktan. DEC sebagai senyawa oksigenat mengandung atom oksigen dalam strukturnya yang menghasilkan pembakaran lebih sempurna pada mesin bakar (Silva *et al*., 2005).

Tabel 3.16 Persamaan polynomial nilai RON dan tekanan uap untuk campuran light naphtha + DEC

Parameter	Persamaan	R^2
RON	$RON = 1791.7{v_{DEC}}^4 - 1669.4{v_{DEC}}^3 + 440.4{v_{DEC}}^2 + 14.3v_{DEC} + 78.976$	0.9995
Tekanan uap pada 30°C	$Pvp = -35.446{v_{DEC}}^3 + 1.196{v_{DEC}}^2 - 8.716v_{DEC} + 44.941$	0.9999
Tekanan uap pada 35°C	$Pvp = -55.616{v_{DEC}}^3 + 21.759{v_{DEC}}^2 - 17.878v_{DEC} + 54.37$	0.9997
Tekanan uap pada 40°C	$Pvp = -60.372{v_{DEC}}^3 + 13.042{v_{DEC}}^2 - 12.534v_{DEC} + 63.389$	1.0000
Tekanan uap pada 45°C	$Pvp = -57.447{v_{DEC}}^3 - 3.005{v_{DEC}}^2 - 9.751v_{DEC} + 74.763$	0.9999

v_{DEC} = fraksi volume DEC ; *Pvp* = tekanan uap dalam kPa

Penambahan 30%vol DEC sudah cukup efektif untuk manjadikan *light naphtha* sebagai bahan bakar setara gasoline dimana nilai RON minimum adalah 92 (ASTM D2699) untuk gasoline kelas A dengan vapor pressure maksimal 60 kPa.

Dari data Tabel 3.15, data eksperimen tekanan uap dapat diregresi dengan persamaan polynomial sehingga dapat diprediksi tekanan uap campuran diluar data eksperimen yang tersedia. Tabel 3.16 menunjukkan persamaan polynomial untuk memprediksi nilai RON dan tekanan uap untuk campuran light naphtha + DEC.

3.11. Performa Penggunaan DMC/DEC Berdasarkan Tekanan Uap

Berdasarkan analisis pengaruh penambahan senyawa aditif oxygenate (etanol, DMC dan DEC) dalam berbagai campuran hidrokarbon terhadap tekanan uap campuran, secara keseluruhan DEC memberikan dampak yang signifikan untuk menurunkan tekanan uap di seluruh tipe campuran hidrokarbon. Sebagai representasi, jika ditinjau pada titik penambahan aditif sebesar 20% mol dalam hidrokarbon isooktana (80% fraksi mol isooktana), terlihat bahwa penambahan etanol dapat meningkatkan tekanan uap hingga 8 kPa dan penambahan DMC dapat meningkatkan tekanan uap hingga 4 kPa. Sedangkan penambahan DEC sebesar 20% efektif untuk menurunkan tekanan uap hingga 1,5 kPa. Bahkan DEC mampu untuk menurunkan tekanan uap dari light naphtha hingga menyesuaikan dari spesifikasi maksimum tekanan uap gasoline dimana light naphtha sendiri memiliki tekanan uap yang tinggi. Penambahan 30%vol DEC sudah cukup efektif untuk manjadikan *light naphtha* sebagai bahan bakar setara gasoline dimana nilai RON minimum adalah 92 (ASTM D2699) untuk gasoline kelas A dengan vapor pressure maksimal 60 kPa. Berbeda dengan senyawa oxygenate yang lain, DMC dan etanol memiliki kecenderungan untuk menaikkan tekanan uap campuran dari beberapa hidrokarbon karena kedua senyawa ini membentuk larutan yang sangat tidak ideal sehingga terjadinya fenomena azeotropik. DEC juga dapat digunakan untuk menekan tekanan uap campuran gasoline-etanol yang meningkat.

BAB 4
KELARUTAN AIR PADA BAHAN BAKAR BERADITIF DMC & DEC

4.1. Pendahuluan

Salah satu permasalahan yang umumnya terjadi di lapangan dalam penanganan (*handling*) material bahan bakar adalah adanya paparan air yang masuk ke dalam tangki penyimpanan (*storage*) bahan bakar, baik yang berasal dari tumpahan air secara langsung, kondensasi air dari udara dan juga perembasan air dari dalam tanah. Ketika suatu bahan bakar terpapar oleh air, maka potensi kandungan air maksimum dalam suatu bahan bakar akan ditentukan dari seberapa besar kelarutannya dengan air. Sehingga kelarutan air dalam bahan bakar sangat perlu untuk dikaji dalam menentukan kualitas dari bahan bakar tersebut. Hal ini dikarenakan adanya kandungan air dalam bahan bakar dapat menurunkan nilai bakar (*heating value*). Terutama untuk bahan bakar yang mengandung zat aditif oxygenate dimana senyawa *oxygenate* yang digunakan umumnya memiliki kelarutan yang tinggi dengan air. Pada table 4.1 ditunjukkan perbandingan kelarutan air untuk berbagai oxygenate.

Tabel 4.1 Kelarutan dalam air untuk berbagai senyawa oxygenate

Senyawa oxygenate	Kelarutan dalam air[a]	Kandungan oksigen[b] (wt%)	Nilai bakar[b] (MBtu/gal)
DMC	13,9 gr/ 100 mL	53,3	55,6
DEC	1,88 gr/ 100 mL	40,7	74,3
Etanol	soluble	34,8	75,7
MTBE	4,8 gr/ 100 mL	18,2	93,4

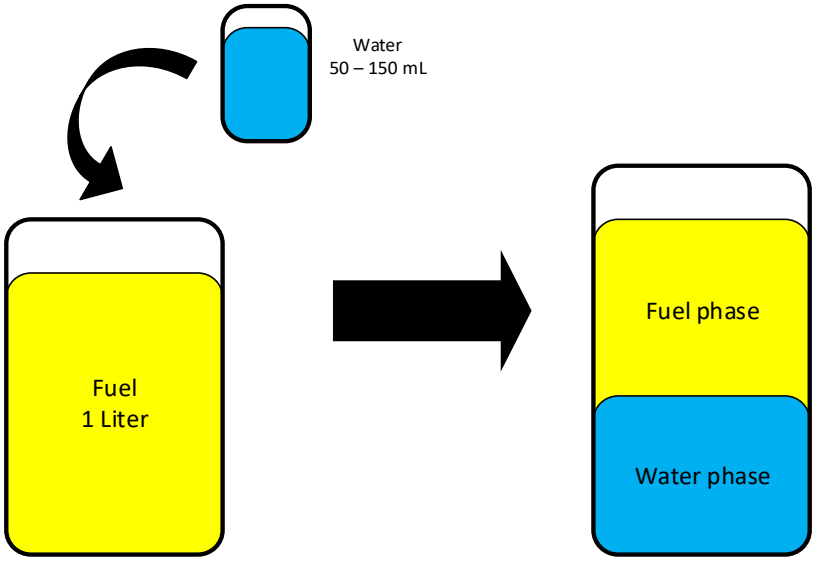
[a]PubChem, NCBI, USA ; [b]Pacheco & Marshall, 1997

Penentuan kelarutan air dalam bahan bakar beraditif tidak hanya dipengaruhi oleh zat aditif *oxygenate* yang terkandung, namun juga dipengaruhi oleh interaksi dari hidrokarbon yang terkait dan jumlah air yang terkontak. Diperlukan pemahaman mengenai kesetimbangan cair-cair dari campuran yang dipelajari untuk menghubungkan antara interaksi senyawa-senyawa yang terkait dengan kelarutan air. Pada Bab 4 ini akan dikaji bagaimana interaksi yang senyawa-senyawa dari

campuran yang ditinjau sehingga dapat ditentukan kelarutan air dan potensi kandungan air maksimum dari bahan bakar beraditif DMC/DEC.

4.2. Permodelan Kelarutan Air dalam Bahan Bakar

Penentuan kelarutan air dari bahan bakar diperoleh berdasarkan studi kasus yang dirancang. Suatu studi kasus diperlukan karena untuk menggambarkan kondisi riil dalam penanganan (handling) dari suatu bahan bakar dalam tanki penyimpanan dimana sering kali terjadi paparan air dalam penyimpanan bahan bakar. Gambar 4.1 menjelaskan deskripsi studi kasus untuk mempelajari kelarutan air dalam bahan bakar beraditif.



Gambar 4.1 Deskripsi studi kasus untuk mempelajari kelarutan air dalam bahan bakar beraditif

Dalam studi kasus ini, bahan bakar beraditif sebanyak 1 liter akan dicampur dengan berbagai jumlah air (50 mL, 100 mL dan 150 mL) dan kemudian akan ditinjau pemisahan fase (phase splitting), kandungan dalam bahan bakar dan kandungan dalam paparan air (water exposure). Bahan bakar beraditif yang digunakan untuk dikaji adalah senyawa toluena yang dicampur dengan berbagai macam zat aditif oxygenate yakni ethanol, DMC dan DEC. Pada Tabel 4.2 ditunjukkan berbagai studi kasus yang akan dipelajari.

Tabel 4.2 Studi kasus yang digunakan untuk mempelajari kelarutan air dalam berbagai jenis bahan bakar beraditif

Tipe Bahan Bakar	Volume Bahan Bakar (L)	Volume Air (mL)	Total Fraksi Mol		
			Toluena	Aditif	Air
Tanpa aditif	1	50	0,7727	0	0,2273
	1	100	0,6296	0	0,3704
	1	150	0,5312	0	0,4688
Etanol 5% (v/v)	1	50	0,7115	0,0682	0,2203
	1	100	0,5831	0,0559	0,3611
	1	150	0,4939	0,0473	0,4588
Etanol 10% (v/v)	1	50	0,6540	0,1323	0,2138
	1	100	0,5388	0,1090	0,3522
	1	150	0,4581	0,0926	0,4492
Etanol 15% (v/v)	1	50	0,5998	0,1926	0,2076
	1	100	0,4967	0,1595	0,3438
	1	150	0,4238	0,1361	0,4400
DMC 5% (v/v)	1	50	0,7376	0,0341	0,2284
	1	100	0,6004	0,0277	0,3718
	1	150	0,5063	0,0234	0,4703
DMC 10% (v/v)	1	50	0,7021	0,0684	0,2295
	1	100	0,5710	0,0557	0,3733
	1	150	0,4812	0,0469	0,4719
DMC 15% (v/v)	1	50	0,6663	0,1032	0,2306
	1	100	0,5414	0,0838	0,3747
	1	150	0,4560	0,0706	0,4734
DEC 5% (v/v)	1	50	0,7267	0,0483	0,2250
	1	100	0,5932	0,0394	0,3674
	1	150	0,5012	0,0333	0,4655
DEC 10% (v/v)	1	50	0,6816	0,0956	0,2228
	1	100	0,5574	0,0782	0,3644
	1	150	0,4715	0,0661	0,4623
DEC 15% (v/v)	1	50	0,6374	0,1420	0,2206
	1	100	0,5222	0,1163	0,3614
	1	150	0,4423	0,0985	0,4592

Toluena dipilih sebagai representasi bahan bakar karena toluena merupakan satu-satunya hidrokarbon yang memiliki kelarutan tertinggi dengan air sebesar 0.027 mol air/liter toluena (Kirchnerova dkk, 1976) atau 527 mg toluena/liter air (Yang dkk, 1997) pada suhu 25°C. Sehingga toluena dapat menjadi representasi

studi kasus terburuk (kelarutan air tertinggi) untuk mengantisipasi kelarutan air dalam bahan bakar yang mana kelarutan air dalam gasoline lebih kecil dibanding toluena. Dari berbagai studi kasus yang dibuat, akan dilakukan perhitungan dengan pendekatan kesetimbangan cair-cair (LLE) untuk menentukan pemisahan fase (phase splitting), kandungan dalam bahan bakar dan kandungan dalam paparan air (water exposure).

4.3. Data Eksperimen Sistem LLE yang Terkait

Untuk melakukan perhitungan kesetimbangan cair-cair, diperlukan data eksperimental LLE dari sistem yang terkait. Berikut daftar data eksperimen sistem LLE yang akan digunakan yang ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Daftar sistem eksperimen LLE yang tersedia untuk perhitungan kelarutan air dalam bahan bakar beraditif

Sistem	Kondisi	Reference
Water + DEC + Toluene/ Heptane/ Cyclohexane	1 atm 298.15 K	Chen, dkk., 2015
Water + DMC + Toluene/ Heptane/ Isooktane	1 atm 298.15 K	Chen, dkk., 2008
Water + Ethanol + Toluene	1 atm 298.15 K	Peschke & Sandler, 1995

Dari data eksperimen yang didapatkan dari penelitian terdahulu, kemudian difitting sehingga diperoleh parameter interaksi antar komponen yang akan digunakan untuk perhitungan LLE. Dengan menggunakan software Aspen Plus v9.0 dilakukan fitting data eksperimen yang telah tersedia dengan model UNIQUAC dan perhitungan kesetimbangan cair-cair untuk komposisi yang tertera pada Tabel 4.2. Untuk menguji performa dari perhitungan LLE, hasil perhitungan untuk kelarutan toluena dengan air pada suhu 25°C dibandingkan dengan data literatur yang ada seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Perbandingan perhitungan LLE Aspen Plus dengan literatur

Kelarutan	Literatur	Perhitungan	Referensi
Air dalam Toluena	0,0487% v/v	0.0404% v/v	Kirchnerova dkk, 1976
Toluena dalam Air	0.0607% v/v	0.0623% v/v	Yang dkk, 1997

Pada Tabel 4.4, diketahui performa perhitungan kelarutan dengan software Aspen Plus menghasilkan nilai yang akurat dibanding dengan data literatur.

4.4. Prediksi Kelarutan Air Pada Blending Gasoline–DMC/DEC

Berdasarkan data eksperimen sistem LLE untuk sistem-sistem yang terkait, dilakukan perhitungan untuk memprediksi kelarutan air pada blending gasoline-DMC/DEC dimana gasoline direpresentasikan dengan senyawa toluena. Hasil perhitungan juga dicek neraca massanya seperti yang ditunjukkan pada Appendiks A.10. Akan dibahas juga mengenai kandungan-kandungan senyawa pada bahan bakar (*fuel phase*) dan tumpahan air (*water phase*) sehingga dapat diketahui performa dari aditif yang digunakan dalam kelarutannya.

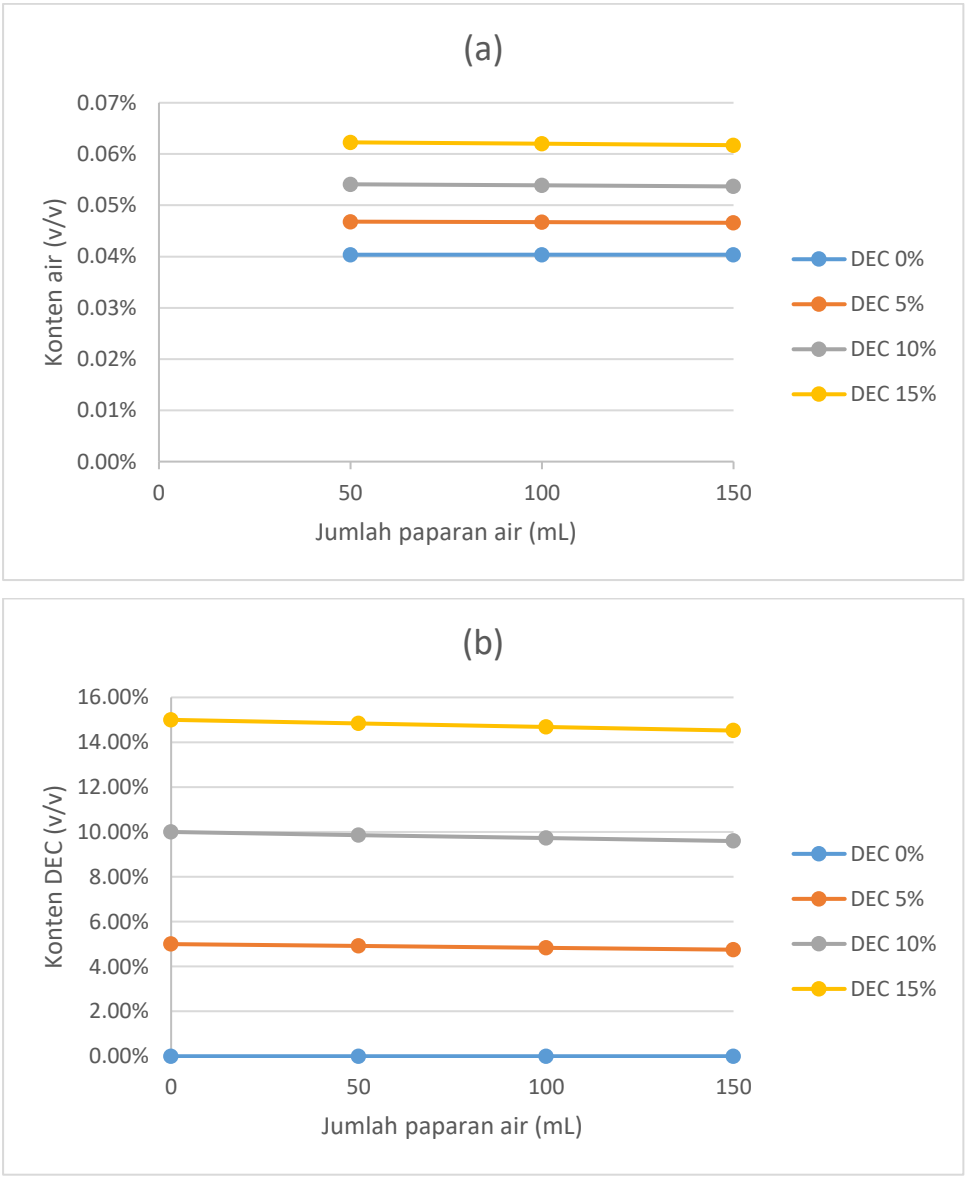
4.4.1. Kandungan pada fuel phase dan water phase untuk bahan bakar beraditif DEC

Telah dilakukan perhitungan untuk mengetahui kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif DEC terpapar oleh air pada suhu 25°C. Sebagai standar perbandingan, gasoline tanpa aditif dihitung kelarutannya dengan air dan kemudian dibandingkan dengan gasoline beraditif DEC. Pada Tabel 4.5 ditunjukkan kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif DEC terpapar oleh air pada suhu 25°C.

Tabel 4.5 Kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif DEC terpapar oleh air pada suhu 25°C

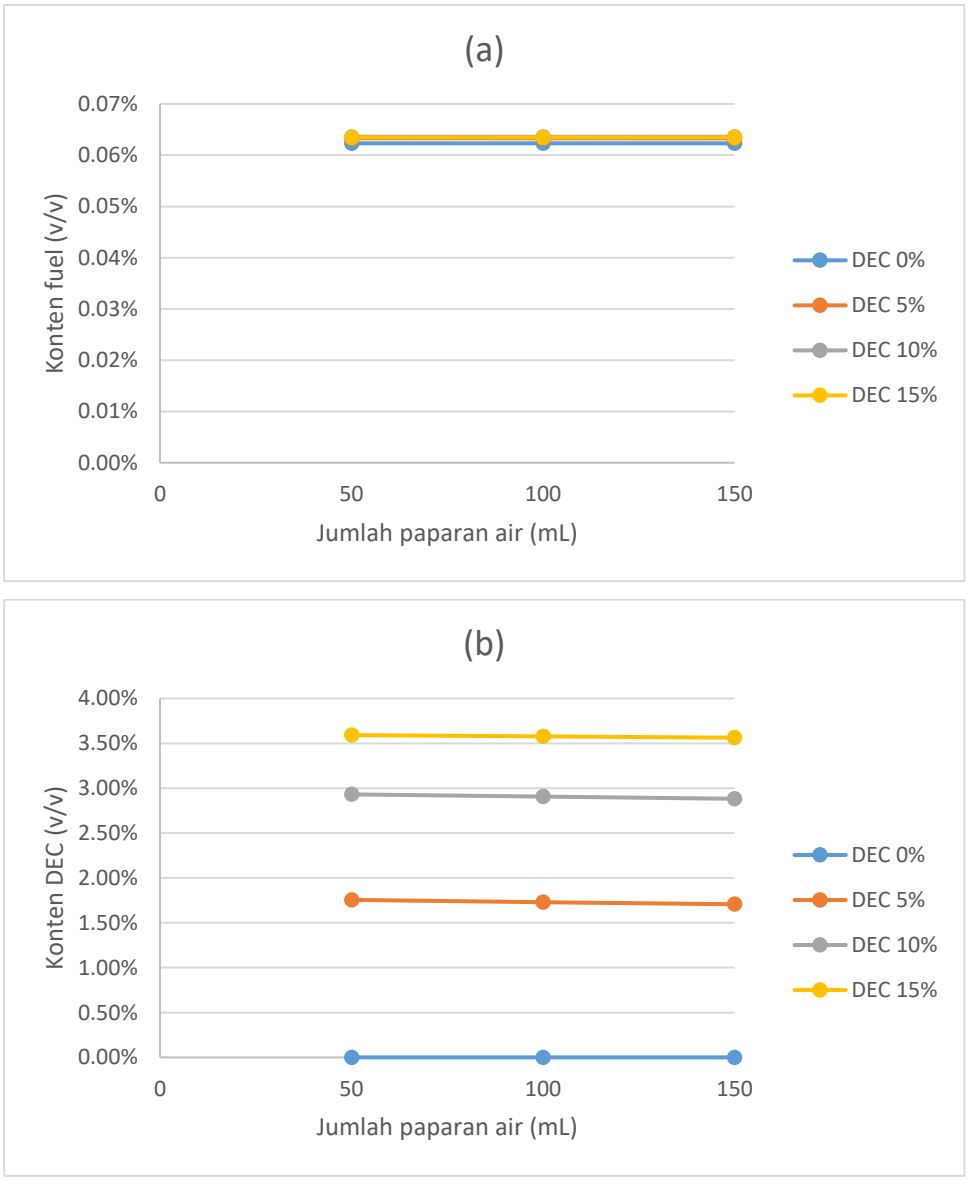
Fuel Type	Exposed Water (mL)	Fuel Phase (v/v)			Water Phase (v/v)		
		Water	DEC	Toluene	Water	DEC	Toluene
DEC 0%	50	0.0404%	0.000%	99.96%	99.94%	0.000%	0.0623%
	100	0.0404%	0.000%	99.96%	99.94%	0.000%	0.0623%
	150	0.0404%	0.000%	99.96%	99.94%	0.000%	0.0623%
DEC 5%	50	0.0468%	4.914%	95.04%	98.18%	1.755%	0.0633%
	100	0.0467%	4.831%	95.12%	98.21%	1.731%	0.0633%
	150	0.0466%	4.751%	95.20%	98.23%	1.707%	0.0633%
DEC 10%	50	0.0541%	9.861%	90.09%	97.00%	2.932%	0.0636%
	100	0.0539%	9.726%	90.22%	97.03%	2.907%	0.0636%
	150	0.0537%	9.594%	90.35%	97.05%	2.882%	0.0636%
DEC 15%	50	0.0623%	14.834%	85.10%	96.34%	3.592%	0.0635%
	100	0.0620%	14.677%	85.26%	96.36%	3.578%	0.0635%
	150	0.0617%	14.520%	85.42%	96.37%	3.563%	0.0635%

Kandungan bahan bakar beraditif DEC setelah terpapar air ditunjukkan pada Gambar 4.2. Berdasarkan Gambar 4.2a diketahui DEC dapat meningkatkan kandungan air dalam bahan bakar namun jumlahnya terhitung sangat kecil (< 0.06% v/v) dengan kenaikan 0.02% v/v dibanding tanpa aditif DEC. Hal ini dikarenakan DEC memiliki kelarutan air yang lebih tinggi dibanding hidrokarbon. Adanya gugus karbonil dalam DEC juga mempengaruhi kelarutan air dimana gugus merupakan gugus yang bersifat hidrofilik, namun karena adanya gugus etil yang cukup besar di 2 sisi dimana gugus etil ini bersifat hidrofobik sehingga 2 gugus etil ini dapat menekan pengaruh dari gugus karbonil.



Gambar 4.2 Kandungan bahan bakar beraditif DEC dengan berbagai komposisi setelah terpapar air: a) kandungan air; b) kandungan aditif

Sedangkan Gambar 4.2b menunjukkan bahwa kandungan DEC menurun diketika paparan air ditambahkan, namun penurunannya terhitung kecil, hanya berkurang maksimum 0.5% untuk bahan bakar beraditif DEC 15%. Hal ini terjadi karena ada sebagian DEC yang terlarut dalam paparan air sehingga mengurangi konten DEC di bahan bakar.



Gambar 4.3 Kandungan paparan air setelah berkontak dengan bahan bakar beraditif DEC dengan berbagai komposisi: a) kandungan bahan bakar; b) kandungan aditif

Berdasarkan Gambar 4.3a diketahui DEC dapat meningkatkan kandungan bahan bakar dalam paparan air namun jumlahnya terhitung sangat kecil (< 0.07% v/v). Hal ini dikarenakan toluena yang digunakan sebagai representatif bahan bakar

memiliki kelarutan air terbesar dibanding dengan hidrokarbon yang lain (527 mg/ liter air atau 0.0623% v/v). Sedangkan Gambar 4.3b menunjukkan bahwa DEC larut dalam paparan air hingga sebesar 3,5% v/v untuk bahan bakar beraditif DEC 15% namun jumlahnya cenderung stabil untuk berbagai macam jumlah paparan air. Hal ini dikarenakan DEC bersifat sedikit larut sebagian dengan air.

Sehingga dapat ditarik kesimpulan bahwa penambahan aditif DEC ke dalam gasoline tidak terlalu berdampak pada kandungan bahan bakar ketika berkontak dengan paparan air, namun paparan air menyerap sedikit konten DEC dalam bahan bakar.

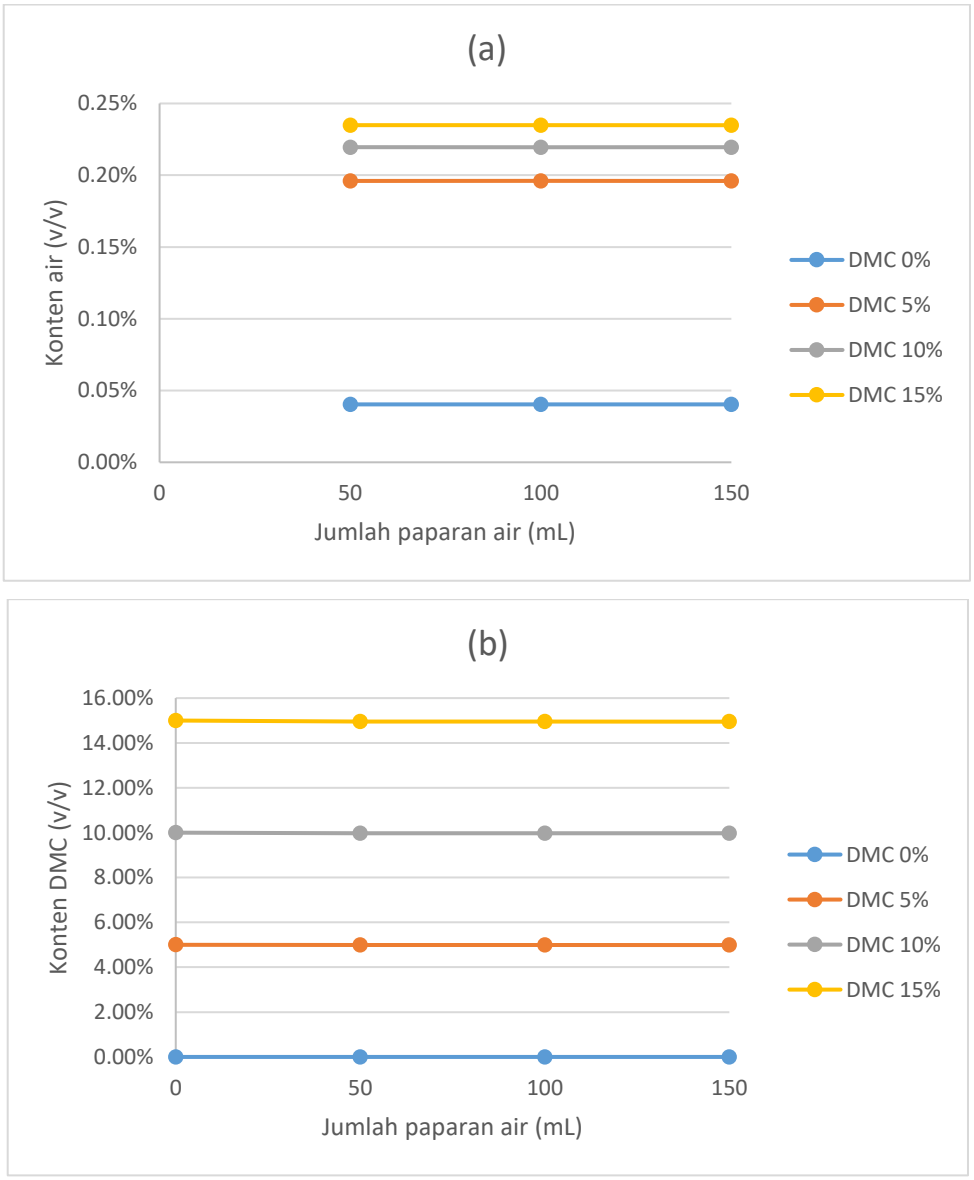
4.4.2. Kandungan pada fuel phase dan water phase untuk bahan bakar beraditif DMC

Telah dilakukan perhitungan untuk mengetahui kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif DMC terpapar oleh air pada suhu 25°C. Pada Tabel 4.6 ditunjukkan kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif DMC terpapar oleh air pada suhu 25°C.

Tabel 4.6 Kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif DMC terpapar oleh air pada suhu 25°C

Fuel Type	Exposed Water (mL)	Fuel Phase (v/v)			Water Phase (v/v)		
		Water	DMC	Toluene	Water	DMC	Toluene
DMC 0%	50	0.0404%	0.000%	99.96%	99.94%	0.0000%	0.0623%
	100	0.0404%	0.000%	99.96%	99.94%	0.0000%	0.0623%
	150	0.0404%	0.000%	99.96%	99.94%	0.0000%	0.0623%
DMC 5%	50	0.1960%	4.990%	94.81%	99.93%	0.0108%	0.0622%
	100	0.1960%	4.989%	94.81%	99.93%	0.0108%	0.0622%
	150	0.1960%	4.989%	94.81%	99.93%	0.0108%	0.0622%
DMC 10%	50	0.2196%	9.977%	89.80%	99.90%	0.0421%	0.0567%
	100	0.2195%	9.975%	89.81%	99.90%	0.0421%	0.0567%
	150	0.2195%	9.973%	89.81%	99.90%	0.0421%	0.0567%
DMC 15%	50	0.2349%	14.960%	84.81%	99.81%	0.1386%	0.0497%
	100	0.2349%	14.954%	84.81%	99.81%	0.1384%	0.0497%
	150	0.2349%	14.948%	84.82%	99.81%	0.1382%	0.0497%

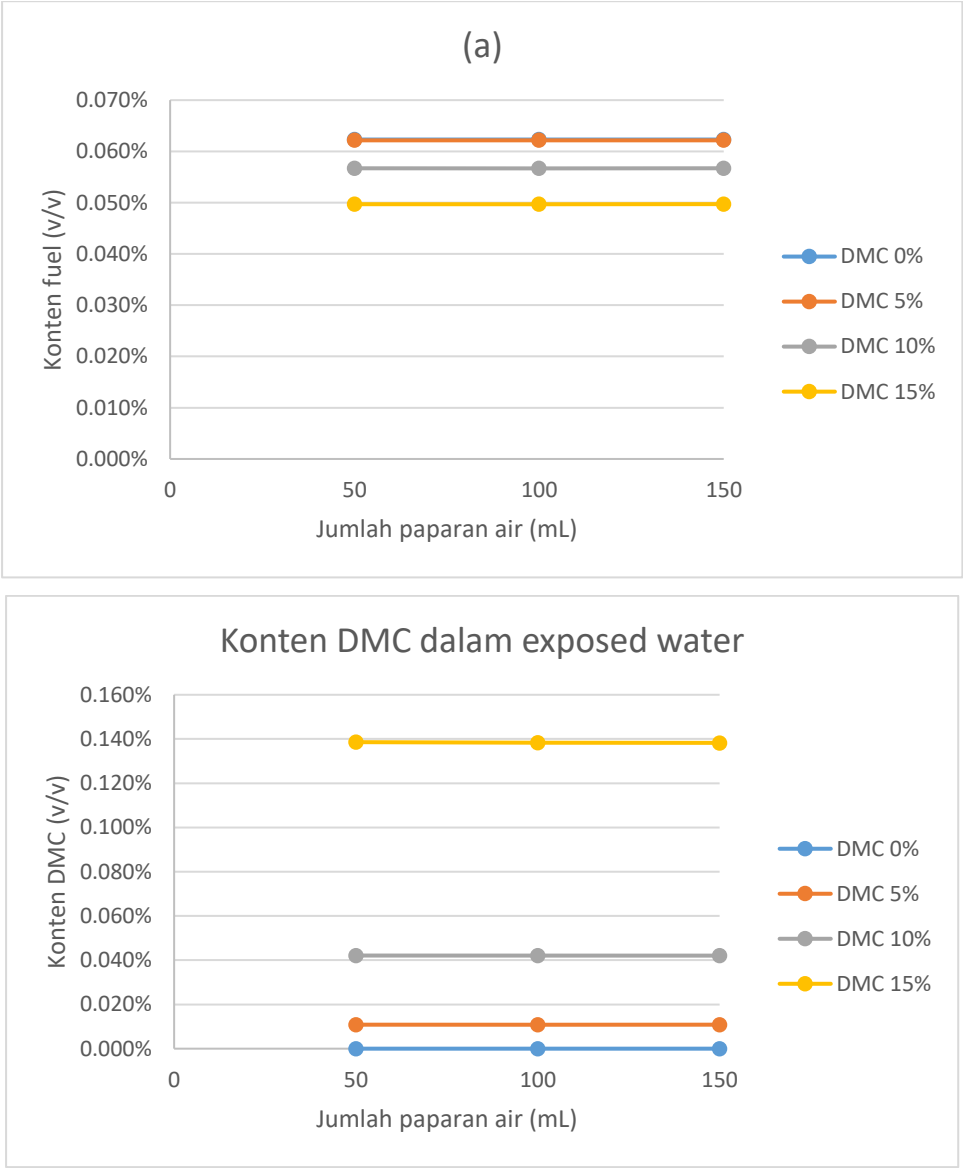
Sebagai standar perbandingan, gasoline tanpa aditif dihitung kelarutannya dengan air dan kemudian dibandingkan dengan gasoline beraditif DMC. Kandungan bahan bakar beraditif DMC setelah terpapar air ditunjukkan pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Kandungan bahan bakar beraditif DMC dengan berbagai komposisi setelah terpapar air: a) kandungan air; b) kandungan aditif

Berdasarkan Gambar 4.4a diketahui DMC dapat meningkatkan kandungan air dalam bahan bakar hingga hampir 0,25% v/v, lebih tinggi dibanding dengan bahan bakar beraditif DEC. Hal ini dikarenakan DMC memiliki kelarutan air yang lebih tinggi dibanding hidrokarbon dan DEC. Adanya gugus karbonil dalam DMC juga mempengaruhi kelarutan air dimana gugus merupakan gugus yang bersifat hidrofilik. Dan juga adanya gugus metil di 2 sisi dimana gugus metil ini bersifat

hidrofobik sehingga 2 gugus metil ini dapat menekan pengaruh dari gugus karbonil namun tidak area kontaknya sebesar gugus etil yang terdapat pada DEC. Sedangkan Gambar 4.4b menunjukkan bahwa kandungan DMC menurun sangat sedikit diketika paparan air ditambahkan dengan nilai maksimum penurunan sebesar 0.05% v/v. Hal ini terjadi karena adanya DMC yang terlarut dan pindah ke paparan air.



Gambar 4.5 Kandungan paparan air setelah berkontak dengan bahan bakar beraditif DMC dengan berbagai komposisi: a) kandungan bahan bakar; b) kandungan aditif

Berdasarkan Gambar 4.5 diketahui efek dari penambahan DMC terhadap kandungan paparan air tidak terlalu signifikan. Bahkan dengan adanya DMC,

konten bahan bakar yang terlarut dalam air menurun hingga 0.05% v/v untuk DMC 15%. Namun DMC juga terlarut dalam paparan air tetapi jumlahnya masih sedikit, yakni sekitar 0,14% v/v untuk DMC 15%. Hal ini dikarenakan DMC cenderung lebih banyak berada pada fuel phase dibanding water phase. Perubahan kandungan senyawa cenderung terjadi pada fuel phase dibanding water phase. Sehingga dapat ditarik kesimpulan bahwa penambahan aditif DMC ke dalam gasoline tidak terlalu berdampak secara signikan pada kandungan dalam bahan bakar maupun kandungan air yang terpapar.

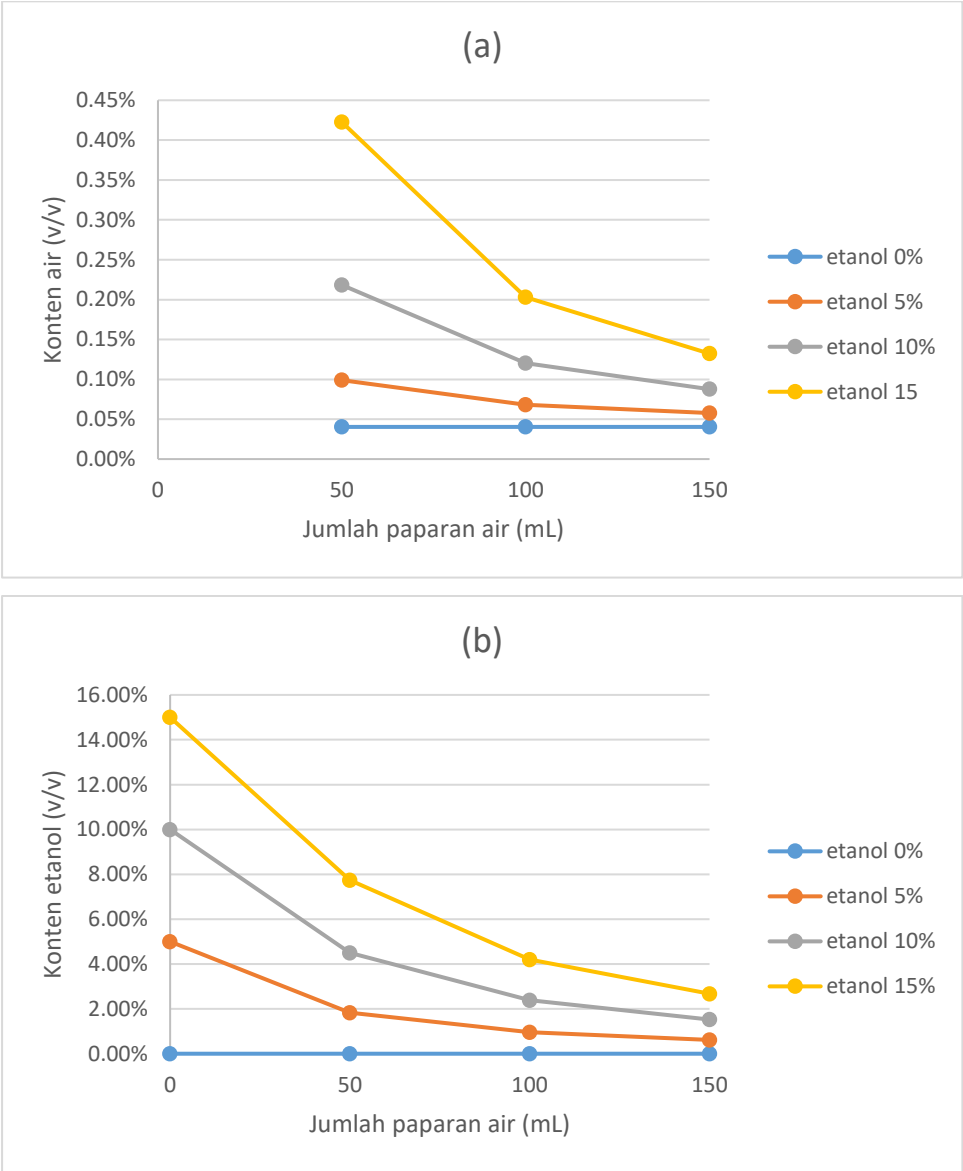
4.4.3. Kandungan pada fuel phase dan water phase untuk bahan bakar beraditif etanol

Telah dilakukan perhitungan untuk mengetahui kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif etanol terpapar oleh air pada suhu 25°C. Sebagai standar perbandingan, gasoline tanpa aditif dihitung kelarutannya dengan air dan kemudian dibandingkan dengan gasoline beraditif etanol. Pada Tabel 4.7 ditunjukkan kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif etanol terpapar oleh air pada suhu 25°C.

Tabel 4.7 Kandungan di masing-masing fase setelah bahan bakar beraditif etanol terpapar oleh air pada suhu 25°C

Fuel Type	Exposed Water (mL)	Fuel Phase (v/v)			Water Phase (v/v)		
		Water	etanol	Toluene	Water	etanol	Toluene
etanol 0%	50	0.0404%	0.000%	99.96%	99.94%	0.00%	0.062%
	100	0.0404%	0.000%	99.96%	99.94%	0.00%	0.062%
	150	0.0404%	0.000%	99.96%	99.94%	0.00%	0.062%
etanol 5%	50	0.0990%	1.835%	98.07%	59.41%	39.06%	1.526%
	100	0.0683%	0.954%	98.98%	70.38%	28.94%	0.676%
	150	0.0578%	0.616%	99.33%	76.89%	22.70%	0.411%
etanol 10%	50	0.2183%	4.495%	95.29%	43.12%	51.99%	4.891%
	100	0.1205%	2.391%	97.49%	54.70%	43.15%	2.148%
	150	0.0876%	1.524%	98.39%	62.64%	36.15%	1.204%
etanol 15%	50	0.4227%	7.733%	91.84%	33.12%	57.12%	9.759%
	100	0.2028%	4.196%	95.60%	44.39%	51.13%	4.474%
	150	0.1322%	2.676%	97.19%	52.66%	44.85%	2.488%

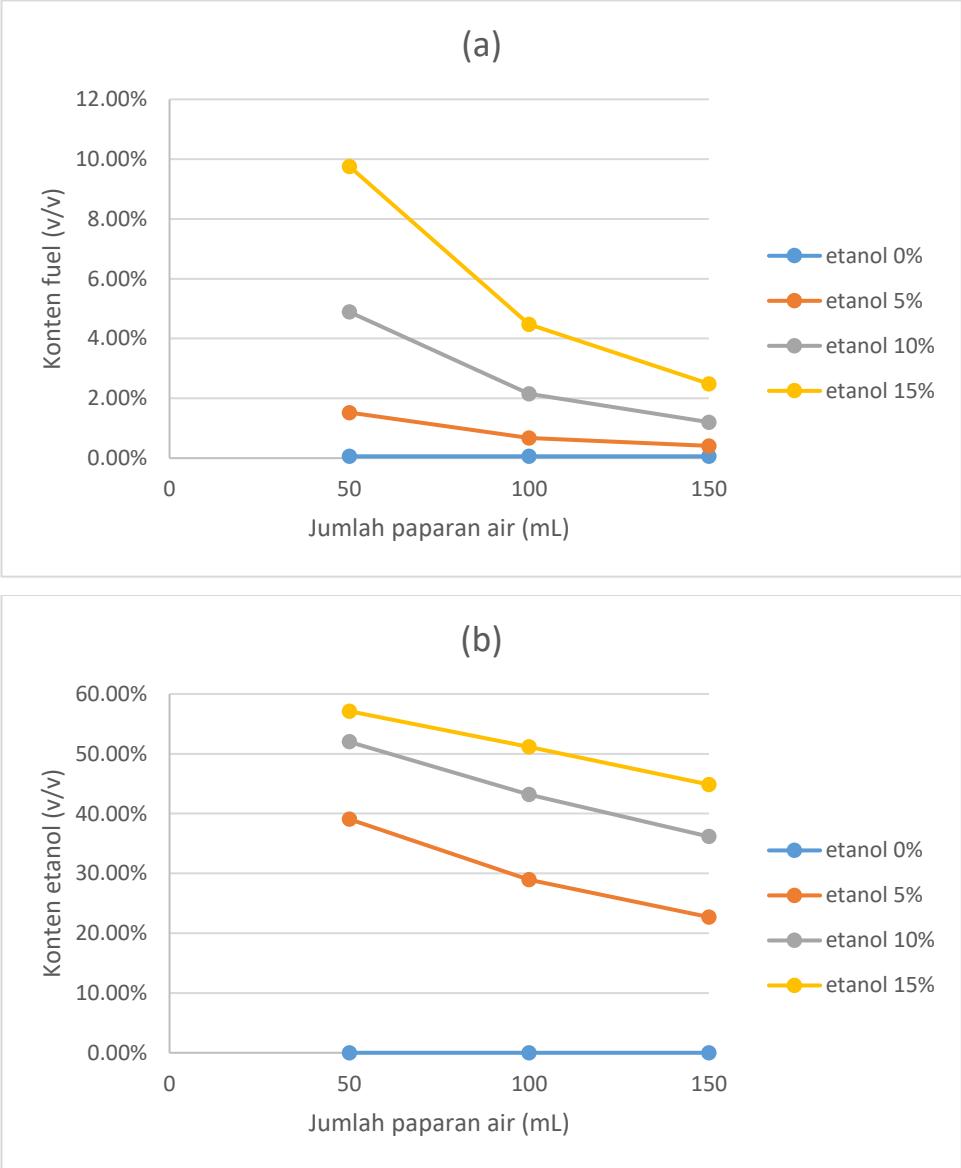
Kandungan bahan bakar beraditif etanol setelah terpapar air ditunjukkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Kandungan bahan bakar beraditif etanol dengan berbagai komposisi setelah terpapar air: a) kandungan air; b) kandungan aditif

Berdasarkan Gambar 4.6a diketahui etanol dapat meningkatkan kandungan air dalam bahan bakar hingga 0.45% v/v untuk paparan air 50 mL pada bahan bakar beraditif etanol 15%. Pada Gambar 4.6b diketahui bahan bakar beraditif etanol juga sangat riskan jika terpapar air karena berkurangnya etanol dalam bahan bakar, bahkan dapat turun hingga 2,5% v/v untuk paparan air 150 mL pada bahan bakar beraditif etanol 15%. Hal ini dikarenakan etanol sangat larut dengan air dan memiliki kelarutan yang tinggi dengan hidrokarbon. Hal ini terjadi karena tingginya

kelarutan air dalam etanol sehingga etanol cenderung untuk terbawa ke dalam paparan air. Diketahui juga adanya penurunan konten air dalam bahan bakar seiiring dengan bertambahnya paparan air, hal ini terjadi karena kandungan etanol masih cukup tinggi pada paparan air 50 mL sehingga dapat menarik air lebih banyak ke dalam bahan bakar. Sedangkan pada paparan air 100 dan 150 mL, kandungan etanol sudah berkurang secara drastis sehingga kandungan air dalam bahan bakar berkurang.



Gambar 4.7 Kandungan paparan air setelah berkontak dengan bahan bakar beraditif etanol dengan berbagai komposisi: a) kandungan bahan bakar; b) kandungan aditif

Kandungan paparan air setelah berkontak dengan bahan bakar beraditif etanol ditunjukkan pada Gambar 4.7. Berdasarkan Gambar 4.7 diketahui ketika bahan bakar beraditif etanol terpapar oleh air, kandungan etanol dalam bahan bakar berpindah ke paparan air. Bahkan kandungan etanol dalam paparan air meningkat hingga 60% v/v untuk paparan air 50 mL pada bahan bakar beraditif etanol 15%. Seiring dengan banyaknya kandungan etanol dalam paparan air, kandungan bahan bakar dalam paparan air juga meningkat. Hal ini dikarenakan etanol cenderung lebih banyak berada pada water phase dibanding fuel phase. Dikarenakan banyaknya kandungan etanol dalam paparan air, hal ini juga berdampak pada kandungan bahan bakar dalam paparan air yang meningkat hingga 10%. Penambahan aditif etanol ke dalam gasoline sangat berdampak pada paparan air karena paparan air menyerap banyak zat aditif etanol dari bahan bakar secara signifikan. Sehingga dapat ditarik kesimpulan bahan bakar beraditif etanol sangat rentan jika terpapar oleh tumpahan air dan menyebabkan kehilangan sejumlah zat aditif etanol yang ditambahkan secara signfikan.

4.5. Performa Penggunaan DMC/DEC Berdasarkan Kelarutan

Berdasarkan hasil perhitungan dengan prediksi menggunakan model UNIQUAC dan data eksperimen penelitian terdahulu, diketahui DEC merupakan aditif terbaik dalam hal kelarutan air jika dibandingkan dengan DMC dan etanol. Bahan bakar beraditif DEC memiliki konten air yang sangat sedikit dengan jumlahnya terhitung sangat kecil (< 0,05% v/v) dan kandungan aditifnya berkurang sedikit hingga 0,5% v/v ketika terpapar dengan tumpahan air. Lain halnya dengan bahan bakar beraditif DMC, walaupun konten air yang terkandung dalam bahan bakarnya lebih banyak dibanding dengan DEC, namun masih relative sedikit yakni sebesar 0,25% v/v dan penurunan kandungan aditif DMC terlihat sangat sedikit, hanya sebesar 0,05% v/v diketika paparan air ditambahkan. Sedangkan untuk bahan bakar beraditif etanol, sangat riskan jika terpapar dengan tumpahan air dikarenakan kandungan air dalam bahan bakar dapat meningkat hingga 0,45% v/v. Selain banyaknya konten air dalam bahan bakarnya, namun juga kandungan aditifnya yang banyak terserap dalam tumpahan air sehingga konten etanol dari bahan bakarnya menurun jauh sebesar 13% untuk jumlah paparan air 150 mL pada bahan bakar beraditif etanol 15%.

BAB 5
PERFORMA PEMBAKARAN DARI BAHAN BAKAR BERADITIF DMC & DEC

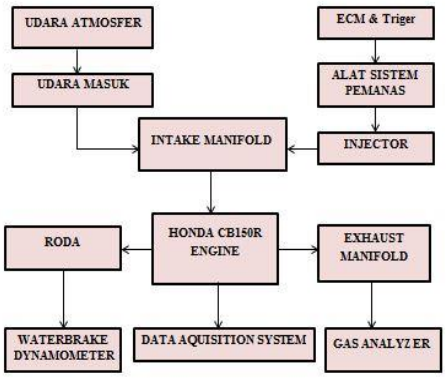
5.1. Pendahuluan

Penggunaan bahan bakar fosil seperti gasoline mengakibatkan meningkatnya polusi gas buang pembakaran yang tersebar ke atmosfer. Polusi ini disebabkan oleh pembakaran yang kurang sempurna yang kemudian mengemisikan senyawa hidrokarbon, CO, NOx, dan partikel solid lainnya ke udara (Kadarohman, 2003). Untuk mengurangi polusi tersebut, salah satu solusi yang digunakan adalah menambahkan senyawa *oxygenate* ke dalam bahan bakar untuk meningkatkan performa pembakaran. DMC dan DEC merupakan salah satu aditif bahan bakar *oxygenate* yang dapat meningkatkan performa pembakaran karena tingginya konten oksigen dan nilai oktannya. Oleh karenanya, diperlukan pengetahuan mengenai performa pembakaran dari campuran gasoline – DMC/DEC untuk mengetahui kualitas bahan bakar beraditif DMC/DEC dan formulasi campurannya yang tepat. Sehingga pada Bab 5 ini akan dikaji mengenai performa pembakaran dari campuran gasoline – DMC/DEC yang ditinjau dari kandungan emisi gas buang, konsumsi penggunaan bahan bakar dan penggunaan udara dalam pembakaran.

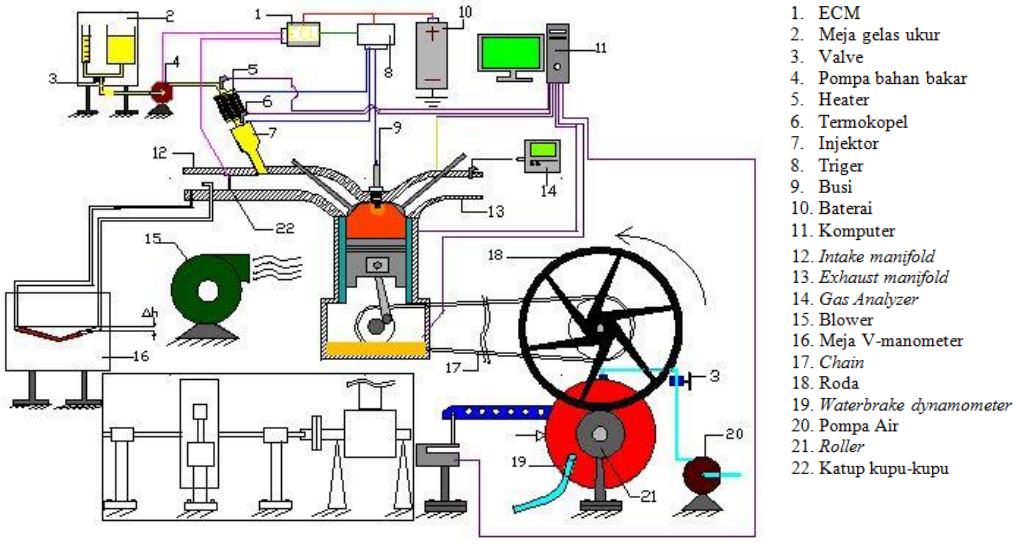
5.2. Metode Pengujian Performa Bahan Bakar dan Pengukuran Emisi Gas Buang

Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode eksperimental. Pengujian dilakukan pada motor Honda CB150R dengan putaran dan campuran bahan bakar yang bervariasi. Sedangkan untuk mengetahui kadar emisi gas buang dilakukan pengujian dengan menggunakan gas analyzer STARGAS 898. Proses pemasangan dan modifikasi dilakukan di Laboratorium Teknik Pembakaran dan Bahan Bakar (TPBB), Jurusan Teknik Mesin, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS). Hasil yang diharapkan dari penelitian untuk mendapatkan nilai emisi gas buang (CO2, dan HC), konsumsi penggunaan bahan bakar dan penggunaan udara pada pembakaran dari jenis-jenis campuran bahan bakar yang diujikan. Penelitian ini dibagi menjadi dua kelompok yaitu:

1. Kelompok kontrol adalah motor bensin standar dengan menggunakan bahan bakar pertamax RON 92 yang merupakan bensin RON minimum yang diperbolehkan untuk diuji karena tingginya kompresi mesin.
2. Kelompok uji adalah motor bensin dengan menggunakan bahan bakar campuran pertamax dengan beberapa aditif yakni: etanol-pertamax (E5, E10, dan E15), DMC-pertamax (DMC5, DMC10 dan DMC15) dan DEC–pertamax (DEC5, DEC10 dan DEC15). Sebagai contoh, campuran E5, DMC5 dan DEC5 adalah 5% etanol, 5% DMC dan 5% DEC yang dicampur dengan 95% pertamax dalam persen volume.



Gambar 5.1 Skema proses pengujian motor Honda CB150R



Gambar 5.2 Skema alat uji motor Honda CB150R

Gambar 5.1 dan 5.2 menunjukkan diagram alir dan proses pengujian performa bahan bakar dan pengukuran emisi pada gas buang.

Deskripsi Peralatan Uji

Berikut deskripsi dari peralatan pengujian yang akan digunakan:

1. **Engine Test**

Berikut spesifikasi dasar motor Honda CB150R yang akan menjadi acuan dalam proses penelitian:

Gambar 5.3 Motor Honda CB150R

Dimensi	:	2,008 x 719 x 1,061 mm
Jarak sumbu roda	:	1,288 mm
Berat	:	129 kg
Jenis rangka	:	Diamond Steel (Trus Frame)
Suspensi	:	Depan : Teleskopik
		Belakang : Lengan ayun dengan suspensi tunggal
Jenis ban	:	Tubeless
Ukuran ban	:	80/90 ; 100/80
Jenis rem	:	Cakram hidrolik untuk depan dan belakang
Transmisi	:	6 kecepatan
Sistem pengapian	:	Full transistorized
Tipe mesin	:	4 – langkah silinder tunggal
Sistem klep	:	DOHC
Diameter bore	:	63,5 mm
Panjang langkah	:	47,2 mm
Rasio kompresi	:	11:1
Daya maksimum	:	12,5 kW (17,0 PS) / 10000 rpm
Torsi maksimum	:	13,1 Nm (1,34 Kgf.m) / 8000 rpm

2. **Alat Ukur**

Alat ukur adalah suatu peralatan yang diperlukan di dalam pengujian untuk mengetahui nilai pada parameter-parameter yang akan dicari nilainya melalui

pengukuran tersebut. Adapun alat ukur yang digunakan selama pengujian ini adalah: Roller, Exhaust gas analyzer STARGAS 868 , Thermocouple digital, ECU standar, Waterbrake dynamometer, Stopwatch, Buret bahan bakar, Pitot static tube U-manometer dan U-manometer. Adapun peralatan bantu yang juga digunakan adalah blower dan pompa air.

Prosedur Eksperimen

Prosedur pengujian merupakan rangkaian tahapan yang harus dilakukan mulai dari persiapan sampai selesainya pengujian. Adapun prosedur pengujian ini adalah sebagai berikut:

- **Persiapan Pengujian**
  a. Memeriksa kondisi kesiapan mesin yang meliputi kondisi fisik mesin, sistem pelumasan, sistem pendingin, sistem bahan bakar, sistem udara masuk, pemanas dan sistem kelistrikan. Melakukan modifikasi mesin Honda CB150R dengan merubah rasio kompresi menjadi 11 dan memasang pemanas bahan bakar.
  b. Mengkontrol sistem pemanas apakah mampu berjalan dengan baik.
  c. Memeriksa kesiapan alat-alat ukur.
  d. Mempersiapkan tabel dan alat tulis untuk pengambilan data.
  e. Memeriksa sistem pembebanan waterbrake dynamometer test.
  f. Mempersiapkan laptop untuk menangkap sinyal data dari ECU programable.
- **Pengujian Engine dengan Menggunakan ECU standar Berbahan Bakar Pertamax**

  Percobaan ini dilakukan pada putaran mesin yang bervariasi (variable speed) mulai dari putaran 2000 rpm hingga 8000 rpm. Pengaturan putaran mesin dilakukan melalui pembebanan mekanis pada poros Waterbrake Dynamometer yang terkopel degan poros roller yang digerakkan oleh ban roda belakang sepeda motor Honda CB150R. Berikut adalah langkah-langkah yang dilakukan selama pengujian mesin kondisi standar:
  a. Menghidupkan mesin Honda CB150R pada putaran idle (1000 rpm) selama 10 menit untuk mencapai kondisi steady state atau stasioner.
  b. Blower dihidupkan.

c. Menjalankan mesin dengan melakukan pemindahan gigi transmisi dari gigi 1 hingga gigi maksimum yaitu gigi 6, kemudian buka katup kupu-kupu hingga terbuka penuh (fully open throttle). Pada kondisi ini putaran mesin sebesar 11000 rpm dan merupakan putaran maksimum dari mesin Honda CB150R. Selama putaran maksimum, tidak dilakukan pembebanan pada waterbrake dynamometer.
d. Pemberian beban waterbrake dynamometer sehingga putaran mesin berada pada 2000 rpm untuk kemudian dilakukan pengambilan data untuk tiap kelipatan 1000 rpm hingga putaran terakhir 8000 rpm.
e. Jika putaran mesin sudah stabil maka pencatatan data dapat dilakukan meliputi data putaran poros waterbrake dynamometer (rpm), torsi (Lbf.ft), waktu konsumsi 25 ml bahan bakar pertamax (sekon), emisi CO (% volume), emisi HC (ppm volume), temperatur gas buang (°C), temperatur engine (°C), dan temperatur oli (°C).

- **Pengujian Engine dengan Menggunakan ECU Standar dengan ECU programable Berbahan Bakar Campuran.**

Pengujian engine dengan bahan bakar bioetanol E100 ini dilakukan dengan rasio kompresi yang dilakukan yaitu rasio kompresi sebesar 11 dan maping durasi injeksi terbaik. Melakukan variasi campuranr bahan bakar untuk pengujian unjuk kerjanya. Adapun tahap dari pengujian engine kali ini, yaitu:

a. Menambahkan ECU programable untuk kebutuhan mesin Honda CB150R.
b. Pemanas dijalankan.
c. Menghidupkan mesin dengan kondisi putaran idle 1000 rpm menggunakan bahan bakar campuran selama 10 menit untuk mencapai kondisi steady state.
d. Blower dihidupkan.
e. Menjalankan mesin dengan melakukan pemindahan gigi transmisi dari gigi 1 hingga gigi maksimum yaitu gigi 6, kemudian membuka katup kupu-kupu hingga terbuka penuh (fully open throttle). Pada kondisi ini putaran mesin sebesar 11000 rpm dan merupakan putaran maksimum

dari mesin Honda CB150R. Selama putaran maksimum, tidak dilakukan pembebanan pada waterbrake dynamometer.

f. Pembebanan waterbrake dynamometer sehingga putaran mesin berada pada 2000 rpm untuk kemudian dilakukan pengambilan data untuk tiap kelipatan 1000 rpm hingga putaran terakhir 8000 rpm.
g. Jika putaran mesin sudah stabil maka pencatatan data dapat dilakukan meliputi data putaran mesin (rpm), torsi (Lbf.ft), waktu konsumsi 25 ml bahan bakar bioetanol (sekon), emisi CO (% volume), emisi HC (ppm volume), temperatur gas buang (°C), temperatur engine (°C), dan temperatur oli (°C) serta lamda (λ).
h. Mengulangi langkah 6 dengan variasi temperatur bahan bakar masukan dari injektor mulai 60° C sampai 80° C ber-interval 10° C kemudian mengulangi langkah 7.

Pada setiap tahap kenaikan putaran mesin dilakukan pencatatan data seperti pada langkah 7. Dan harus diingat bahwa pencatan data dilakukan pada saat putaran mesin dalam kondisi stabil.

5.3. Emisi CO Bahan Bakar Beraditif DMC/DEC

Gas karbon monoksida adalah senyawa kimia dengan rumus molekul CO yang tidak berwarna yang terbentuk karena pembakaran yang tidak sempurna dari bahan bakar. Oleh karena itu, gas ini dapat terhidup bersama dengan gas gas lainnya sehingga mudah terpapar dengan lingkungan hidup manusia. Gas ini sendiri diketahui sangat berbahaya untuk kesehatan manusia dan telah dikaitkan dengan berbagai penyakit yang ada saat ini (ASTDR, 2012). Selain daripada bahaya terhadap kesehatan manusia, gas ini juga dikategorikan sebagai salah satu polutan yang terdistribusi merata di udara. CO adalah salah satu polutan yang terbanyak di dunia dengan komposisi sekitar 1-10 ppmv (ASTDR, 2012)

Oleh karena bahaya yang dapat ditimbulkan oleh senyawa ini, pemerintah Indonesia melalui kementrian lingkungan hidup telah menerbitkan peraturan yang menatur tentang emisi dari gas karbon monoksida ini. Mengacu pada Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 4 Tahun 2009, batas ambang batas atas CO pada kendaraan bermotor sebesar 4.5% pada kondisi idle. Maka dalam pengujian kali ini,

kadar emisi CO dijadikan salah satu parameter yang dievaluasi. Tabel 5.1 menunjukkan data emisi CO yang didapatkan untuk berbagai variabel pengujian.

Tabel 5.1 Emisi CO Hasil Pengujian Berbagai Campuran Bahan Bakar (%vol)

Kecepatan Mesin (RPM)	Pertamax	E5	E10	E15	DEC5	DEC10	DEC15	DMC5	DMC10	DMC15
3000	4.801	3.628	2.504	3.171	3.779	1.561	2.911	3.584	1.548	1.923
4000	5.757	4.927	3.141	5.026	5.135	3.529	3.168	4.583	2.037	3.037
5000	3.988	4.253	2.790	2.807	3.632	1.945	1.875	3.215	1.962	1.506
6000	2.806	3.007	1.472	1.009	1.818	0.663	1.053	1.053	0.541	0.749
7000	7.006	6.155	5.445	5.882	6.104	5.474	2.984	5.258	5.317	4.424
8000	8.589	9.775	6.353	3.573	7.392	6.616	6.282	7.048	6.497	4.967

Pengurangan emisi CO untuk setiap bahan bakar campuran ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\%pengurangan\ CO = \frac{emisi\ CO\ pertamax - emisi\ CO\ campuran\ bahan\ bakar}{emisi\ CO\ pertamax} \times 100 \qquad (5.1)$$

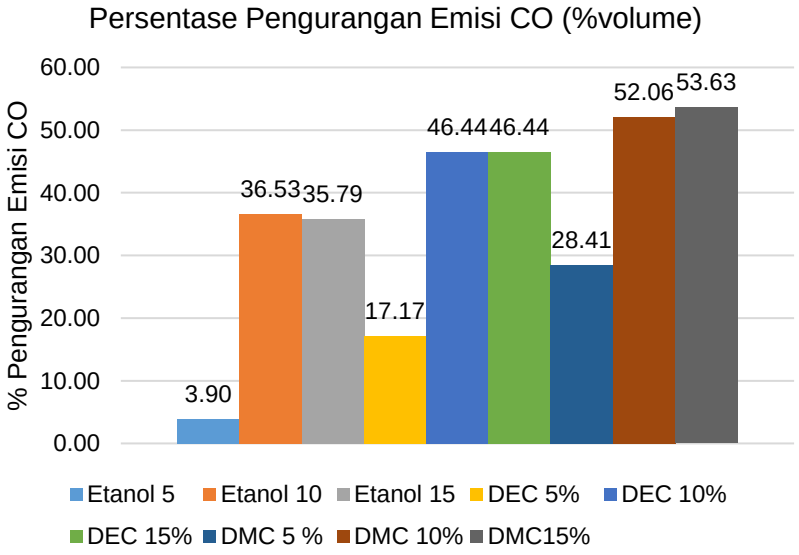
Dengan menggunakan rumus di atas maka didapatkan data pengurangan emisi CO rata-rata pada berbagai campuran bahan bakar seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.2 dan Gambar 5.4 berikut.

Tabel 5.2 Persentase Pengurangan Emisi CO Pada Berbagai Campuran Bahan Bakar

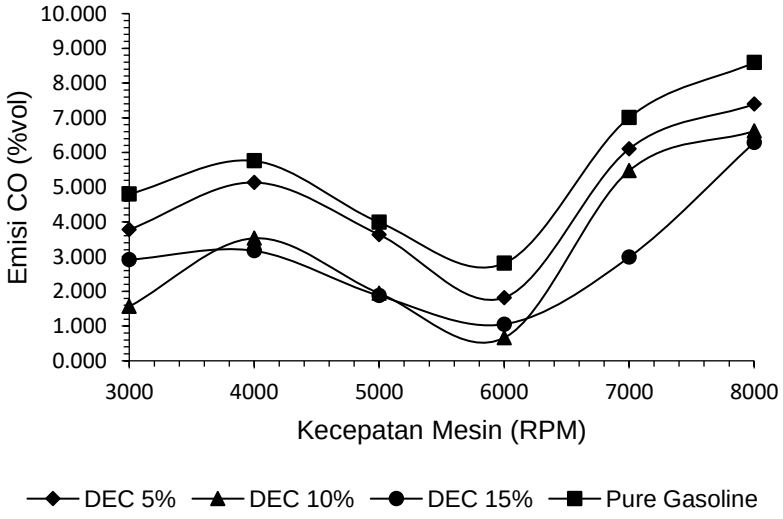
Kecepatan Mesin (RPM)	E5	E10	E15	DEC5	DEC10	DEC15	DMC5	DMC10	DMC15
3000	24.43	47.84	33.95	21.29	67.49	39.37	25.35	67.76	59.95
4000	14.42	45.44	12.70	10.80	38.70	44.97	20.39	64.62	47.25
5000	-6.64	30.04	29.61	8.93	51.23	52.98	19.38	50.80	62.24
6000	-7.16	47.54	64.04	35.21	76.37	62.47	62.47	80.72	73.31
7000	12.15	22.28	16.04	12.87	21.87	57.41	24.95	24.11	36.85
8000	13.81	26.03	58.40	13.94	22.97	26.86	17.94	24.36	42.17
%rata-rata	3.90	36.53	35.79	17.17	46.44	47.34	28.41	52.06	53.63

Dari tabel di atas maka didapatkan data bahwa campuran E5, E10 dan E15 memberikan pengurangan emisi CO berturut turut sebesar 3.90%, 36.65% dan 35.79%. Penurunan emisi CO untuk campuran bahan bakar DEC5, DEC10, DEC 15 memberikan hasil penurunan emisi CO berturut turut 17,17%, 46.44% dan 46.44%. Sedangkan untuk campuran bahan bakar DMC5, DMC10 dan DMC15 didapatkan penurunan emisi CO berturut turut sebanyak 28.41%, 52.06% serta

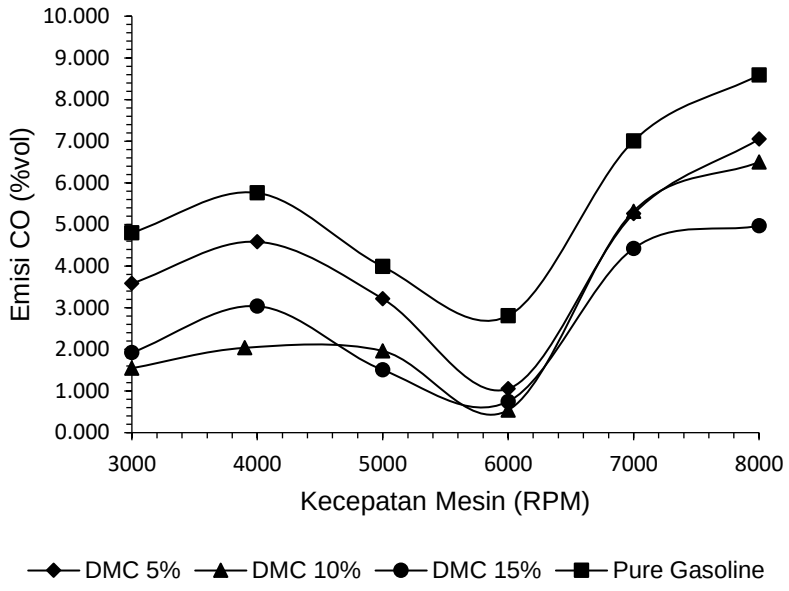
53.61%. Hasil ini menunjukkan bahwa DEC memiliki performa yang tidak jauh berbeda dengan additive oxygenate lainnya.



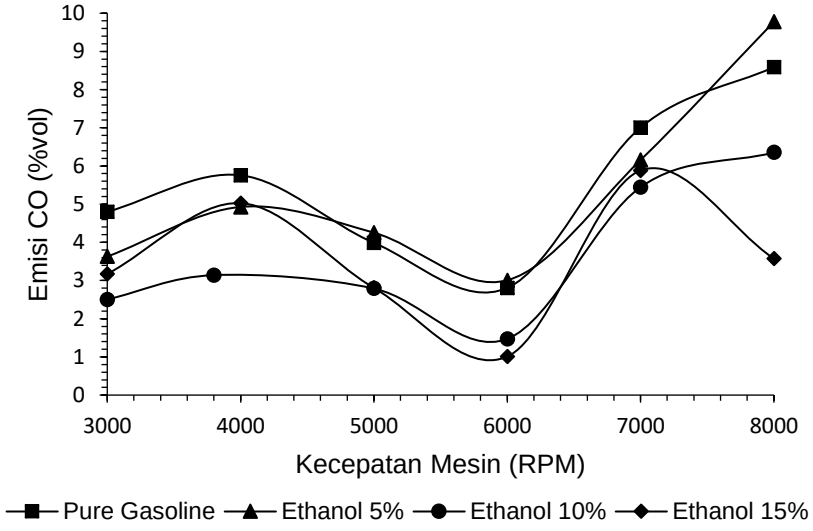
Gambar 5.4 Persentase Pengurangan Emisi CO (% volume) Untuk Setiap Campuran Bahan Bakar



(a)



(b)



(c)

Gambar 5.5 Efek dari penambahan oxygenate additive terhadap emisi CO pada campuran bahan bakar : (a) Pertamax + DEC ; (b) Pertamax + DMC ; (c) Pertamax + Etanol pada setiap komposisi dan berbagai kecepatan mesin

Gambar 5.5 (a), (b) dan (c) menunjukkan hubungan antara emisi gas karbon monoksida (CO) pada berbagai jenis campuran bahan bakar. Dari grafik terlihat bahwa penambahan senyawa *oxygenate additive* menghasilkan penurunan kadar emisi CO yang signifikan pada gas buang akibat dari proses pembakaran yang tidak sempurna. Hal ini dikarenakan adanya gugus oksigen dalam zat aditif yang

meningkatkan kandungan oksigen pada kondisi pembakaran sehingga pambakaran menjadi lebih sempurna. Senyawa oksigenat juga diketahui dapat meningkatkan kestabilan dari bahan bakar sehingga reaksi-reaksi suhu rendah yang menyebabkan pembakaran tidak sempurna terjadi relatif lebih sedikit. (Silva et al., 2005).

Dapat dilihat dari pola kecendrungan grafik di atas bahwa emisi gas karbon monoksida meningkat seiring dengan meningkatnya kecepatan mesin hal ini dikarenakan terjadi banyak proses pembakaran tidak sempurna pada kondisi kecepatan mesin tinggi. Namun emisi CO terendah saat kecepatan mesin 6000 rpm dimana kecepatan ini adalah kecepatan optimum untuk mesin beroperasi sehingga pembakaran tidak sempurna yang terjadi lebih sedikit dibandingkan dengan pada kecepatan mesin lainnya. Apabila kecepatan mesin berada dibawah kecepatan optimum maka aliran oksigen yang digunakan untuk pembakaran akan berada dibawah jumlah oksigen yang dibutuhkan sehingga pembakaran tidak sempurna relative terjadi lebih sering. Namun apabila kecepatan mesin berada di atas kecepatan mesin optimum, waktu pembakaran bahan bakar akan menjadi semakin pendek sehingga pembakaran tidak sempurna cenderung terjadi. Dalam percobaan ini dipakai berbagai campuran bahan bakar sebagai variabel percobaan. Jika dilihat dari Gambar 5.5 maka disimpulkan bahwa campuran bahan bakar DMC15 memberikan emisi CO paling minimum. Hal in dikarenakan DMC memiliki kandungan oksigen sebesar 52.7% sedangkan kandungan oksigen DEC hanya sebesar 40.8% sehingga pembakaran akan terjadi lebih sempurna. Jika dibandingkan dengan senyawa etanol, DMC dan DEC memiliki gugus karbonil yang akan melindungi pertamax dari kemungkinan pembakaran *pre-ignition* yang disebabkan oleh kompresi dimana reaksi pembakaran kondisi ini akan cenderung menghasilkan banyak emisi CO (Silva et al,2005). Dengan adanya gugus karbonil ini maka energi yang dibutuhkan untuk pemutusan rantai menjadi lebih besar sehingga bahan bakar lebih tidak dimungkinan untuk terbakar dengan energi *pre-ignition.*

5.4. Emisi HC Bahan Bakar Beraditif DMC/DEC

Hidrokarbon merupakan segolongan senyawa yang banyak terdapat di alam sebagai minyak bumi. Indonesia banyak menghasilkan minyak bumi yang mempunyai nilai ekonomi tinggi, diolah menjadi bahan bakar motor, minyak

pelumas dan aspal. Senyawa senyawa yang tergolong dalam senyawa hidrokarbon ini dapat menimbulkan berbagai efek yang berbahaya bagi kesehatan masyarakat dan lingkungan. Jenis hidrokarbon bernama benzene bahkan telah dikaitkan dengan penyakit leukemia (Hilpert, 2015). Sedangkan senyawa oksida nitrogen dapat menimbulkan kerusakan lingkungan yang merusak lapisan ozon (Fujita, 2003). Berikut adalah hasil data eksperimen emisi hidrokarbon untuk berbagai campuran bahan bakar dan kecepatan mesin yang ditunjukkan oleh Tabel 5.3.

Tabel 5.3 Emisi HC Hasil Pengujian Pada Berbagai Campuran Bahan Bakar (ppmv)

Kecepatan Mesin (RPM)	Pertamax	E5	E10	E15	DEC5	DEC10	DEC15	DMC5	DMC10	DMC15
3000	710	673	603	434	756	283	673	708	298	602
4000	698	551	570	477	680	397	568	689	348	674
5000	638	670	591	443	620	461	596	650	362	540
6000	620	503	477	201	528	349	457	610	356	490
7000	777	452	495	634	574	465	469	750	634	725
8000	876	560	557	825	889	604	627	840	727	890

Emisi hidrokarbon sisa (HC) dihasilkan dari proses pembakaran bahan bakar yang tidak sempurna. Persentase penurunan emisi HC dapat dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

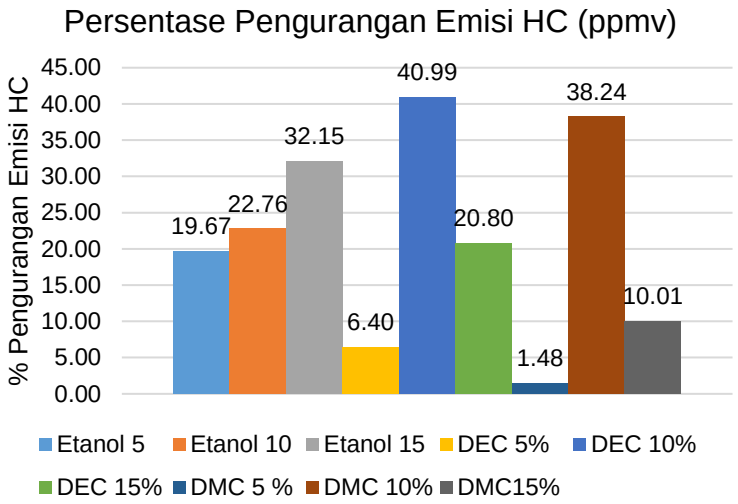
$$\%pengurangan\ HC = \frac{emisi\ HC\ pertamax - emisi\ HC\ campuran\ bahan\ bakar}{emisi\ HC\ pertamax} \times 100\% \quad (5.2)$$

Tabel 5.4 Pengurangan Emisi HC Pada Berbagai Campuran Bahan Bakar

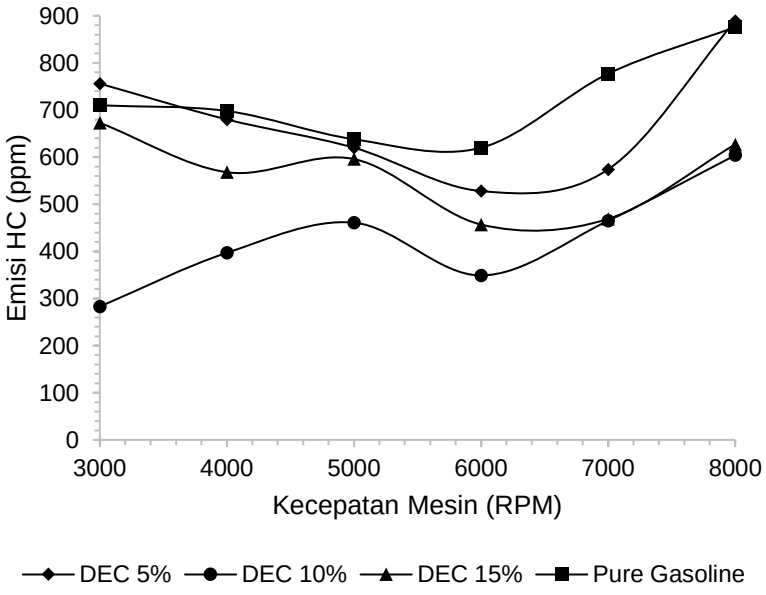
Kecepatan Mesin (RPM)	E5	E10	E15	DEC5	DEC10	DEC15	DMC5	DMC10	DMC15
3000	5.21	15.07	38.87	-6.48	60.14	5.21	0.28	58.03	15.21
4000	21.06	18.34	31.66	2.58	43.12	18.62	1.29	50.14	3.44
5000	-5.02	7.37	30.56	2.82	27.74	6.58	-1.88	43.26	15.36
6000	18.87	23.06	67.58	14.84	43.71	26.29	1.61	42.58	20.97
7000	41.83	36.29	18.40	26.13	40.15	39.64	3.47	18.40	6.69
8000	36.07	36.42	5.82	-1.48	31.05	28.42	4.11	17.01	-1.60
% rata rata	19.67	22.76	32.15	6.40	40.99	20.80	1.48	38.24	10.01

Berdasarkan tabel di atas didapatkan hasil bahwa campuran E5, E10 dan E15 mampu menurunkan emisi HC sebesar 19.67%, 22.76% dan 32.15%. Untuk DMC5, DMC10 dan DMC15 memberikan penurunan emisi HC sebesar 1.48%, 38.24% dan 10.01%. Sedangkan untuk DEC5, DEC10 dan DEC15 memberikan hasil penurunan sebesar 6.4%, 40.99% dan 20.80%. Dari data juga terlihat bahwa

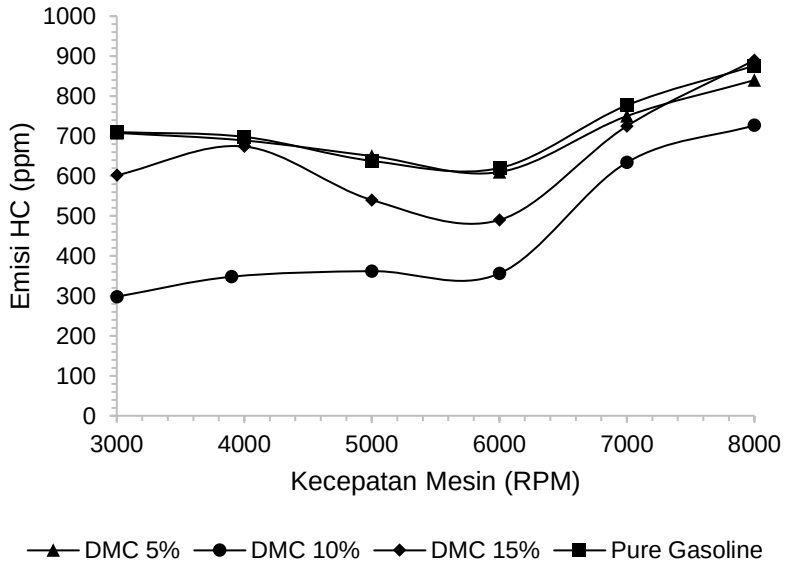
DEC memiliki performa yang tidak jauh berbeda dengan *oxygenate additive* lainnya. Hasil ini memberikan indikasi bahwa ketiga zat aditif ini efektif untuk menurunkan kadar emisi HC yang dihasilkan dari pembakaran mesin.



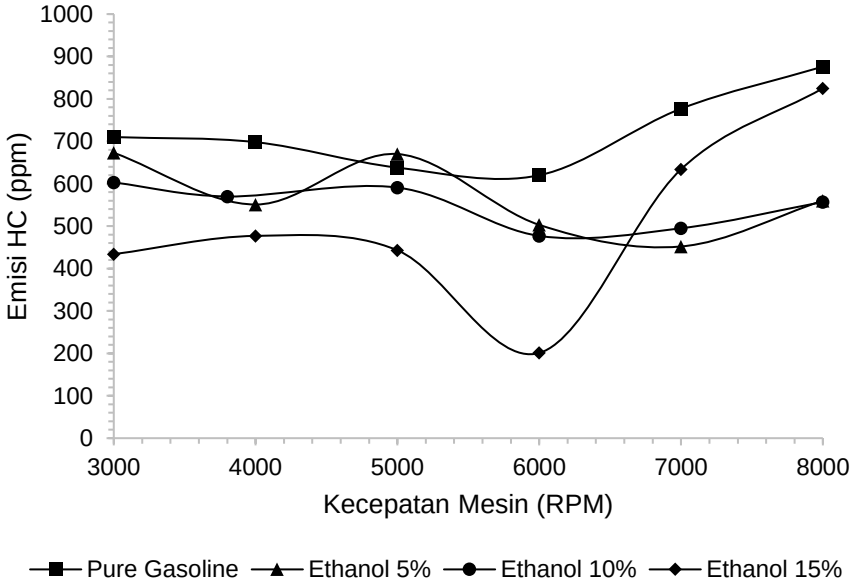
Gambar 5.6 Persentase Pengurangan Emisi HC Untuk Setiap Campuran Bahan Bakar



(a)



(b)



(c)

Gambar 5.7 Efek dari penambahan additive oxygenate terhadap emisi HC pada campuran bahan bakar : (a) Pertamax + DEC ; (b) Pertamax + DMC ; (c) Pertamax + Etanol pada setiap komposisi dan berbagai kecepatan mesin

Gambar 5.7 menunjukkan emisi HC pada berbagai kecepatan mesin. Seperti yang digambarkan dari Gambar 5.8 (a), (b) dan (c), jika dibandingkan dengan pertamax, penambahan DEC, DMC dan etanol memberikan reduksi emisi HC yang signifikan. Hal ini dikarenakan senyawa additive oxygenate memberikan suplai oksigen dari strukturnya sehingga meningkatkan kandungan oksigen pada kondisi

pembakaran dan mendorong terjadinya pambakaran yang lebih sempurna (Silva et al, 2005). Namun pada RPM tinggi, emisi hidrokarbon akan meningkat kembali sebagai akibat dari waktu pembakaran yang semakin sedikit sehingga mengakibatkan pembakaran yang tidak sempurna.

Dapat dilihat dari pola kecendrungan grafik di atas bahwa emisi hidrokarbon meningkat seiring dengan meningkatnya kecepatan mesin hal ini dikarenakan terjadi banyak proses pembakaran tidak sempurna pada kondisi kecepatan mesin tinggi sehingga jumlah hidrokarbon yang tidak ikut terbakar meningkat. Pembakran yang tidak sempurna ini dikarenakan oleh waktu bereaksi yang berkurang sebagai akibat dari meningkatknya kecepatan mesin. Namun emisi HC terendah saat kecepatan mesin 6000 rpm dimana kecepatan ini adalah kecepatan optimum untuk mesin beroperasi sehingga jumlah hidrokarbon sisa yang tidak terbakar minimum. Apabila kecepatan mesin berada dibawah kecepatan optimum maka aliran oksigen yang digunakan untuk pembakaran akan berada dibawah jumlah oksigen yang dibutuhkan sehingga pembakaran tidak sempurna relative terjadi lebih sering. Namun apabila kecepatan mesin berada di atas kecepatan mesin optimum, waktu pembakaran bahan bakar akan menjadi semakin pendek sehingga pembakaran tidak sempurna cenderung terjadi yang akan mengakibatkan tingginya nilai HC.

Dalam percobaan ini dipakai berbagai campuran bahan bakar sebagai variabel percobaan. Jika dilihat dari Gambar 5.7 maka disimpulkan bahwa campuran bahan bakar DEC10 memberikan emisi hidrokarbon paling minimum. Hal in dikarenakan DEC memiliki gugus etil sedangkan DMC hanya memiliki gugus metil dimana dengan semakin panjangnya rantai karbon yang dimiliki suatu aditif maka koefisien distribusi senyawa aditif ini kan semakin tinggi. Oleh karena hal ini maka DEC akan memiliki distribusi yang lebih merata sehingga jumlah emisi hidrokarbon bebas yang tidak terbakar dapat minimum. Jika dibandingkan dengan senyawa etanol, DMC dan DEC memiliki gugus karbonil yang akan melindungi pertamax dari kemungkinan pembakaran *pre-ignition* yang disebabkan oleh kompresi dimana reaksi pembakaran tidak sempurna ini akan cenderung menghasilkan banyak emisi HC (Silva et al,2005). Dengan adanya gugus karbonil ini maka energi yang dibutuhkan untuk pemutusan rantai menjadi lebih besar

sehingga bahan bakar lebih tidak dimungkinan untuk terbakar dengan energi *pre-ignition.*

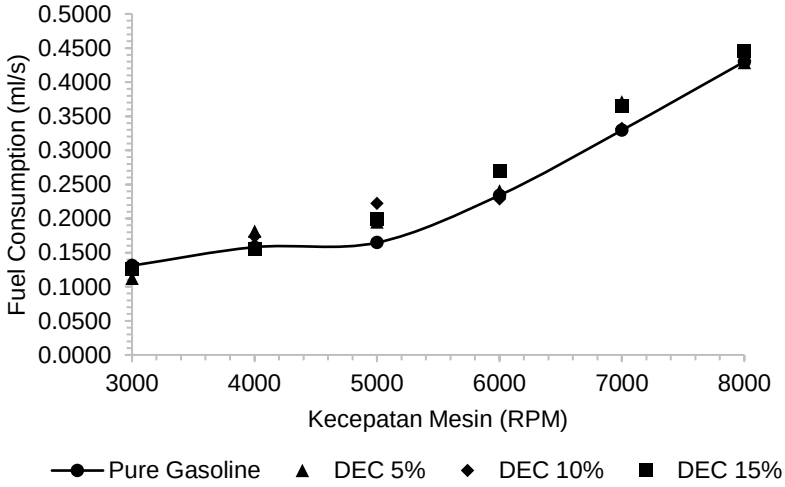
5.6. Konsumsi Penggunaan Bahan Bakar Beraditif DMC/DEC

Berbagai jenis campuran bahan bakar telah dikembangkan dalam beberapa tahun terakhir untuk mendapatkan performa bahan bakar yang lebih baik ditinjau dari berbagai aspek yaitu aspek emisi dan juga aspek pemakaian bahan bakar. Pemakaian bahan bakar sangat perlu ditinjau karena semakin tinggi pemakaian bahan bakar maka emisi yang dihasilkan akan meningkat. Selain itu data pemakaian bahan bakar juga diperlukan untuk menentukan nilai keekonomisan dari campuran bahan bakar. Data pemakaian bahan bakar untuk berbagai campuran bahan bakar digambarkan melalui Tabel 5.5 berikut ini.

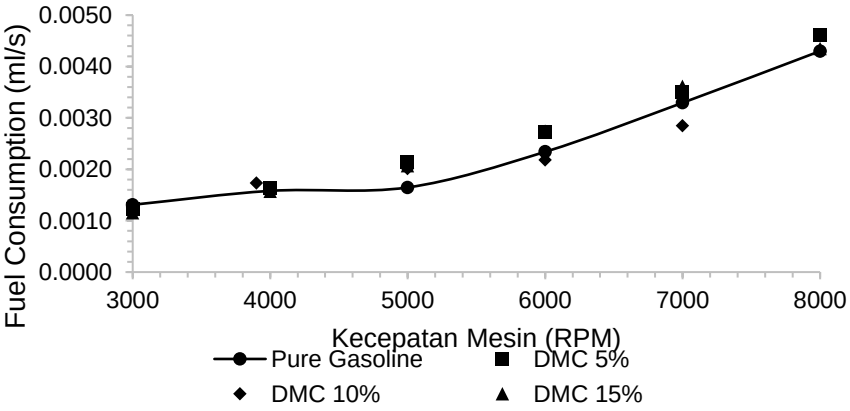
Tabel 5.5 Pemakaian Bahan Bakar Berbagai Campuran Bahan Bakar (ml/s)

Kecepatan Mesin (RPM)	Pertamax	E5	E10	E15	DEC5	DEC10	DEC15	DMC5	DMC10	DMC15
3000	0.131	0.118	0.132	0.121	0.112	0.132	0.126	0.123	0.126	0.115
4000	0.158	0.125	0.167	0.156	0.181	0.174	0.155	0.163	0.173	0.157
5000	0.165	0.161	0.224	0.197	0.195	0.222	0.199	0.215	0.201	0.206
6000	0.234	0.178	0.316	0.268	0.240	0.229	0.269	0.272	0.218	0.274
7000	0.329	0.284	0.430	0.325	0.371	0.332	0.365	0.351	0.284	0.361
8000	0.430	0.430	0.430	0.371	0.429	0.441	0.446	0.460	0.430	0.434

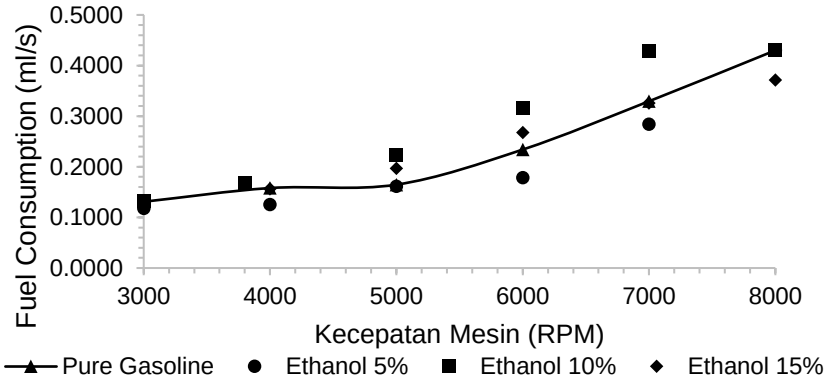
Pada penelitian ini, juga dipelajari efek dari campuran bahan bakar terhadap pemakaian bahan bakar. Dalam uji performa pembakaran ini digunakan sistem injeksi bahan bakar dengan menggunakan pipet volume yang dilengkapi skala. Gambar 4.10 menunjukkan pemakaian bahan bakar meningkat seiring dengan meningkatkanya kecepatan mesin. Dari Gambar 4.10 (a), (b), dan (c) menunjukkan bahwa konsumsi bahan bakar meningkat seiring dengan penambahan zat aditif DMC, DEC serta etanol.



(a)



(b)



(c)

Gambar 5.8 Hubungan pemakaian bahan bakar dan kecepatan mesin pada campuran bahan bakar : (a) Pertamax + DEC ; (b) Pertamax + DMC ; (c) Pertamax + Etanol pada setiap komposisi

Pemakaian bahan bakar berbanding lurus dengan nilai panas pembakaran dari campuran bahan bakar. Data kalor pembakaran dari masing masing senyawa murni yang menjadi komponen campuran bahan bakar yang diujikan digambarkan melalui Tabel 5.6 dibawah ini:

Tabel 5.6 Data Kalor Pambakaran Senyawa Murni

Komponen	kJ/liter
Pertamax[a]	32500
Etanol[b]	21098.8
DEC[b]	20708.6
DMC[b]	15496.6

([a]Wen, 2010 ; [b]Marshall, 1997)

Secara teoritis senyawa campuran dengan bahan etanol, DMC serta DEC akan memerlukan jumlah bahan bakar yang lebih tinggi untuk menghasilkan sejumlah energi yang sama. Hasil eksperimen menunjukkan pola sesuai dengan teoritis dimana bahan bakar campuran membutuhkan pemakaian bahan bakar yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan pertamax murni. Namun pada percobaan ini perbedaan yang dihasilkan tidak signifikan. Hal ini dikarenakan komposisi bahan bakar yang dicampur dalam kadar yang cukup kecil sehingga kurang signifikan. Untuk menghitung persentasi selisih pemakaian bahan bakar berbagai variabel digunakan rumus sebagai berikut:

$$\%selisih = \frac{pemakaian\ bahan\ bakar\ bahan\ uji - pemakaian\ pertamax}{pemakaian\ pertamax} \times 100\% \qquad (5.3)$$

Dengan menggunakan rumus diatas dapat diperoleh data persen selisih pemakaian bahan bakar sebagai berikut:

Tabel 5.7 Data Persentase Selisih Pemakaian Bahan Bakar

Kecepatan Mesin (RPM)	E5	E10	E15	DEC5	DEC10	DEC15	DMC5	DMC10	DMC15
3000	10.10	-0.55	7.89	14.19	-0.49	3.44	5.80	3.65	11.88
4000	20.74	-5.53	1.25	-14.74	-9.97	2.03	-3.33	-9.42	0.75
5000	2.06	-36.15	-19.64	-18.22	-34.80	-21.06	-30.26	-22.13	-25.38
6000	23.76	-35.24	-14.43	-2.67	2.32	-15.08	-16.07	6.89	-16.98
7000	13.77	-30.40	1.21	-12.56	-0.80	-10.92	-6.42	13.66	-9.61
8000	-0.02	-0.02	13.65	0.34	-2.49	-3.65	-6.99	0.00	-1.04
% rata rata	11.73	-17.98	-1.68	-5.61	-7.70	-7.54	-9.55	-1.23	-6.73

Berdasarkan data diatas dapat dilihat bahwa untuk campuran bahan bakar pertamax + DEC memberikan hasil bahwa campuran DEC5, DEC10 dan DEC15 lebih boros sekitar 8% dibandingkan dengan menggunakan pertamax murni. Untuk campuran bahan bakar Pertamax + DMC (DMC5, DMC10 dan DMC15) dapat dilihat bahwa pemakaian bahan bakarnya lebih boros sekitar 6%. Sedangkan untuk bahan bakar Pertamax + Etanol pada percobaan ini terjadi anomali untuk percobaan dengan bahan bakar campuran dengan etanol sebesar 5% (E5) dimana bahan bakar ini membutuhkan bahan bakar yang lebih sedikit dibandingkan dengan pertamax murni. Hal ini dapat terjadi karena beberapa faktor yaitu cara berkendara, beban pada motor serta kesalahan dalam pembacaan waktu.

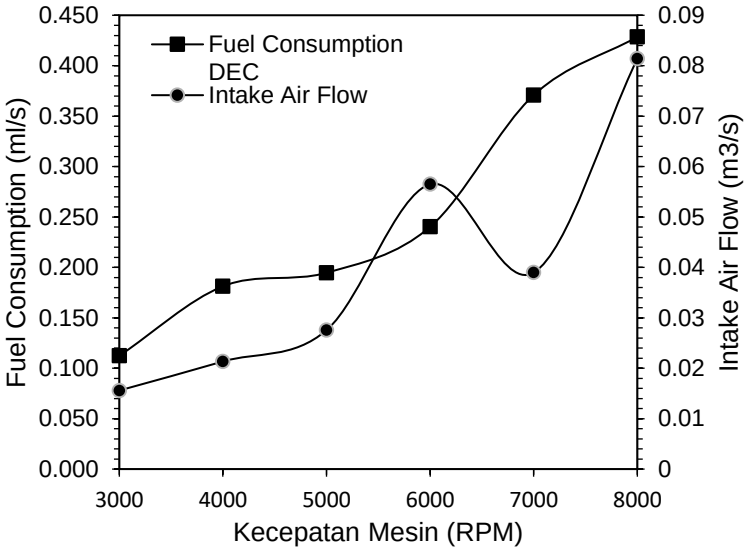
5.7. Penggunaan Udara Pada Pembakaran Bahan Bakar Beraditif DMC/DEC

Pemakaian udara untuk pembakaran secara teoritis berbanding lurus dengan pemakaian bahan bakar. Hal ini karena udara dipakai untuk proses pembakaran bahan bakar dalam ruang pembakaran mesin. Data yang diperoleh dari eksprerimen tentang pemakaian udara dalam berbagai campurna bahan bakar digambarkan melalui Tabel 5.8 dibawah ini:

Tabel 5.8 Pemakaian udara pada berbagai campuran bahan bakar (m^3/s)

Kecepatan Mesin (RPM)	Pertamax	E5	E10	E15	DEC5	DEC10	DEC15	DMC5	DMC10	DMC15
3000	0.0215	0.012	0.012	0.011	0.015	0.012	0.009	0.014	0.011	0.009
4000	0.0324	0.022	0.014	0.022	0.021	0.029	0.021	0.019	0.022	0.019
5000	0.0405	0.030	0.023	0.029	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027
6000	0.0735	0.055	0.045	0.041	0.056	0.054	0.057	0.054	0.052	0.046
7000	0.0533	0.036	0.028	0.031	0.039	0.034	0.049	0.033	0.041	0.035
8000	0.0996	0.067	0.068	0.056	0.081	0.072	0.067	0.073	0.070	0.075

Dalam penelitian ini teliti mengenai hubungan antara kecepatan mesin, debit udara masuk serta pemakaian bahan bakar. Gambar 4.11 menunjukkan hubungan antara ketiga faktor ini dimana nilai pemakaian udara akan meningkat seiring meningkatnya pemakaian bahan bakar dan juga kecepatan mesin. Dalam gambar tersebut diambil salah satu contoh yaitu untuk campuran DEC5.



Gambar 5.9 Grafik hubungan kecepatan mesin, pemakaian bahan bakar serta *intake air flow* pada campuran bahan bakar DEC5

Dari data yang didapatkan dapat dilihat bahwa hasil yang didaparkan sesuai dengan teoritis dimana pemakaian udara akan meningkat seiring dengan naiknya keceparan mesin dan kenaikan kecepatan mesin. Namun akan meningkat pada kecepatan maksimum yaitu pada kecepatan 6000 rpm. Grafik pada Gambar 4.11 juga dapat digunakan untuk mengevaluasi emisi yang dihasilkan dari setiap campuran bahan bakar. Jumlah pasokan udara masuk pembakaran mesin diatur oleh *Engine Control Unit* (ECU) yang bekerja dengan menerima signal dari berbagai sensor. ECU akan mengatur jumlah pasokan udara agar pasokan udara cukup untuk memenuhi kebutuhan dari pembakaran mesin. Pada RPM 6000 waktu pembakaran akan cukup sehingga pasokan udara akan optimum sedangkan pada RPM di atas 6000 pembakaran dilakukan dengan sangat cepat sehingga pasokan udara tidak optimal. Sebaliknya pada RPM rendah kondisi mesin akan tidak stabil (tidak optimum) yang mengakibatkan kebutuhan pembakaran pun lebih rendah. (www.hitachi.com)

5.8. Performa Pembakaran Secara Keseluruhan

Campuran bahan bakar pada penelitian ini dibandingkan menurut faktor faktor yang telah dibahas di sub-bab 5.2 sampai 5.7 mulai dari emisi serta pemakaian bahan bakar yang dibutuhkan dari masing masing campuran bahan bakar seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.9 berikut ini. Pada tabel ini akan

ditampilkan data performa pembakaran untuk berbagai jenis campuran bahan bakar pada kecepatan mesin optimum yaitu 6000 RPM.

Tabel 5.9 Data Performa Pembakaran Campuran Bahan Bakar pada 6000 RPM

Bahan Bakar	Emisi CO (%v/v)	Emisi HC (ppm)	Laju Udara Masuk (m^3/s)	Pemakaian Bahan Bakar (ml/s)
Pertamax	2.806	620	0.074	0.234
Pertamax+DEC (5%)	1.818	528	0.056	0.240
Pertamax+DEC (10%)	**0.663**	**349**	**0.054**	**0.229**
Pertamax+DEC (15%)	1.053	457	0.057	0.269
Pertamax+DMC (5%)	1.053	610	0.054	0.272
Pertamax+DMC (10%)	**0.541**	**356**	**0.053**	**0.218**
Pertamax+DMC (15%)	0.749	490	0.046	0.274
Pertamax+Etanol (5%)	3.007	503	0.055	0.178
Pertamax+Etanol (10%)	1.472	477	0.045	0.316
Pertamax+Etanol (15%)	1.009	201	0.031	0.268

Secara keseluruhan, performa bahan bakar campuran pertamax dengan aditif *oxygenate* memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan pertamax tanpa tambahan aditif. Diketahui dari Tabel 5.9, campuran pertamax 90% – DMC 10% (DMC10) memberikan performa pembakaran terbaik dari semua jenis campuran bahan bakar yang diujikan. Namun, terlihat juga bahwa performa pembakaran dari bahan bakar DMC10 ini tidak jauh berbeda dengan bahan bakar DEC10 (pertamax 90% – DEC 10%). Dan jika faktor tekanan uap dan kelarutan air yang dibahas pada BAB 3 dan BAB 4 turut diperhitungkan, maka DEC10 memberikan kualitas bahan bakar yang lebih baik dibanding dengan DMC10. Hal ini dikarenakan, DEC10 memiliki tekanan uap dan kelarutan air yang lebih rendah sementara performa pembakarannya tidak jauh berbeda dengan DMC10. Dan diketahui juga dari Tabel 3.14 bahwa DMC dapat meningkatkan emisi penguapan secara signifikan sehingga potensi kehilangan karena penguapan sangat tinggi .Sehingga dapat disimpulkan campuran bahan bakar yang optimum adalah campuran pertamax dengan penambahan DEC sebanyak 10% (DEC10).

BAB 6
KESIMPULAN

6.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Data eksperimen tekanan uap campuran untuk isooktana + DEC, n-heptana + DEC, toluena + DEC dan etanol + DEC telah diperoleh dan dikorelasi secara akurat dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC.
2. Model Wilson, NRTL dan UNIQUAC mampu memberikan prediksi tekanan uap yang cukup akurat untuk sistem terner dengan AAD kurang dari 5%.
3. Diethyl carbonate (DEC) sukses menurunkan tekanan uap dalam campuran beberapa hidrokarbon (isooktana, n-heptana dan toluena) dibandingkan dimethyl carbonate (DMC) dan etanol. Penambahan DEC sebesar 20% efektif untuk menurunkan tekanan uap hingga 1,5 kPa sedangkan DMC dan etanol cenderung untuk menaikkan tekanan uap. Diethyl carbonate (DEC) mampu digunakan untuk menurunkan emisi penguapan bahan bakar secara efektif hingga 15%.
4. DEC merupakan aditif terbaik dalam hal kelarutan air jika dibandingkan dengan DMC dan etanol karena bahan bakar beraditif DEC memiliki konten air yang sangat sedikit dengan jumlahnya terhitung sangat kecil (< 0.06% v/v) dan kandungan aditifnya hanya sedikit berkurang ketika terpapar dengan tumpahan air.
5. Performa bahan bakar campuran pertamax dengan aditif DEC dan DMC memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan pertamax tanpa tambahan aditif. Campuran bahan bakar DMC10 memberikan performa pembakaran terbaik namun tidak jauh berbeda dengan DEC10.
6. Campuran bahan bakar yang optimum adalah campuran pertamax dengan penambahan DEC sebanyak 10%vol (DEC10).

6.2. Saran

Berdasarkan dari hasil pembahasan dan penarikan kesimpulan yang telah dilakukan, penulis memberikan saran/rekomendasi untuk pengembangan penelitian ini sebagai berikut.

1. Membandingkan hasil pengukuran tekanan uap dengan hasil prediksi berdasarkan teoritis menggunakan model UNIFAC dan ASOG.
2. Pengujian performa pembakaran dengan bahan bakar gasoline terstandar (toluena murni) sehingga dapat dibandingkan dengan faktor tekanan uap dan kelarutan air.
3. Analisis keekonomian akan penerapan DMC dan DEC secara komprehensif untuk menunjang reabilitas dari aplikasi DMC dan DEC sebagai zat aditif gasoline yang ramah lingkungan.

DAFTAR PUSTAKA

Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., 1975, Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems, AIChE J. 21, 116–128

Annual Book of American Society for Testing and Material Standards, 1988, ASTM Designation D2886-86, vol. 5.04, hal. 80-89.

Annual Book of American Society for Testing and Material Standards, 1988, ASTM Designation D439-86, vol. 5.01, hal. 164.7.

Arango, I.C., Gonzalez, J.M., Villa, A.L., 2012, Liquid-Liquid Equilibrium for the Water + Diethyl Carbonate + Ethanol System at Different Temperature, J. Chem. Eng. Data , 57, 1708-1712.

Arellano, P., Tansey, K., Balzter, H., Boyd, D.S., 2015, Detecting the effects of hydrocarbon pollution in the Amazon forest using hyperspectral satellite images, Enviromental Pollution, 205, 225-239.

Brookman, G.T., Flanagan, M., Kebe, J.O., 1985, Laboratory Study on Solubilities of Petroleum Hydrocarbon in Groundwater, TRC Enviromental Consultan Inc. Project No. 222663-N31-00 for Enviromental Affairs Dept., American Petroleum Institute.

Bursian, N.R., Englin, B.A. Emel'yanov, V., Nilov, Y.N., Demidenko, K.A., Yakolev, A.A., 1985, Chem. Technol. Fuels Oils, 21, 227-230.

Chen, Y., Zhang, Y., Fu, M., Chen, E., 2008, Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria of (Water + Ethanol + Dimethyl Carbonate + 2,2,4-Trimethylpentane or n-Heptane) and (Water + Dimethyl Carbonate + n-Heptane + Toluene), J. Chem Eng. Data, 53, 830-837.

Chen, Y., Cao, C., 2009, Liquid-liquid Equilibria for Three Quarternary Systems of Water, 2-Propanol, and Dimethyl Carbonate with Isooctane or Toluene or Heptane at 298.15 K, J. Chem. Eng. Data, 54, 1793-1798.

Chen, Y., Xiong, Z., Liu, X., Zhang, Y., 2010, Measurements and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria Containing Dimethyl Carbonate and Diethyl Carbonate at T = 298.15 K, J. Chem. Eng. Data, 55, 2133-2139.

Chen, Y., Zhou, X., Wen, C., Wang, C., Guo, J., 2014, Liquid-Liquid Equilibria for Quaternary Systems of Water + Ethanol + Diethyl Carbonate + Methylbenzene or Heptane, J. Chem. Eng. Data, 59, 3635-3642.

Chen, Y., Wang, C., Guo, J., Zhou, X., Wen, C., 2015, Phase Equilibrium for Quaternary Systems of Water + Methanol + Diethyl Carbonate + Methylbenzene or Heptane or Cyclohexane, J. Chem. Eng. Data, 60, 2062-2069.

Choi, J.C., Kohno, K., Ohshima, Y., Yasuda, H., Sakakura, T., 2008, Tin- or titanium-catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol: Large promotion by a small amount of triflate salts, Catalyst Communications, 9, 1630-1633.

Christensen, E., Yanowitz, J., Ratcliff, M., 2011, Renewable Oxgenate Blending Effects on *Gasoline* Properties, Energy & Fuels, 25, 4723-4733.

Crandall, J.W., Deitzler, J.E., Kapicak, L.A., Poppelsdorf, F., 1987, US Patent 4663477

Dunn, B.C., Guenneau, C., Hilton, S.A., Pahnke, J., Eyring, E.M., Dworzanski, J., 2002, Energy Fuel, 16(1), 177.

Francesconi, R., Comelli, F., Ottani, S., 1996, Excess molar enthalpies, densities and excess molar volumes for binary mixtures containing dimethyl carbonate or diethyl carbonate + 2,2,4-trimethylpentane at 288.15, 298.15, and 313.5 K, and at atmospheric pressure. Application of an extended cell model, Thermochimia Acta, 277, 121-132.

Fujita, E.M., Campbell, D.E., 2003, Validation and Application Protocol for Source Apportionment of Photochemical Assessment Monitoring Stations (PAMS) Ambient Volatile Organic Compound (VOC) Data. Desert Research Institute Division of Atmospheric Sciences.

Gentel, J., Manary, O.J., Valenta, J.G., 1974, EPA-650/2-74-061,Transportation Chemical Group, Ag-Organics Department, Dow Chemical Co., Midland, Michigan, USA.

Ginting, R.R., Mustain, A., Tetrisyanda, R., Gunardi, I., Wibawa, G., 2015, Ternary Liquid-Liquid of Dimethyl Carbonate + 2-Propanol + Water System at 303.15 K and 313.15 K. AIP Conference Proceedings, 1699, 050006-1 – 050006-7.

Guzman, J., Teja, A.S., Kay, W.B., 1981, Vapor-liquid equilibria in binary mixtures formed from hexamethyldisiloxane, toluene and ethanol, Fluid Phase Equilib., 7, 187-195.

Hilpert, M., Mora, B.A., Ni, J., Rule, A.M., Nachman, K.E., 2015, Hydrocarbon Release During Fuel Storage and Transfer at Gas Stations: Environmental and Health Effects. Springer International Publishing.

Hwang, I.C., Park, S.J., Han, K.J., 2011, Isothermal vapor–liquid equilibrium at T = 333.15K and excess volumes and molar refractivity deviation at T = 298.15K for the ternary mixtures {di-methyl carbonate (DMC) + ethanol + benzene} and {DMC+ ethanol + toluene}, Fluid Phase Equilib., 303, 150-156

Hwang, I.C., Park, S.J., Han, K.J., In, S.J., 2012, Liquid-liquid equilibria for ternary systems of dimethyl carbonate + C1-C4 alcohols + water at 298.15 K and atmospheric pressure, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18, 499-503.

Iliev, S., 2015, A Comparison of Ethanol and Methanol Blending with *Gasoline* Using a 1-D Engine Model, Procedia Engineering, 100, 1013-1022.

Janaszewski, B., Oracs, P., Goral, M., Warycha, S., 1982, Vapour-Liquid Equilibria. 1. An Apparatus for Isothermal Total Vapour Pressure Measurements: Binary Mixtures of Ethanol and i-Butanol With n-Hexane, n-Heptane and n-Octane at 313.15 K, Fluid Phase Equilib., 9, 295-310.

Kadarohman, A., 2003, Eksplorasi Minyak Atsiri Sebagai Bioaditif Bahan Bakar Solar, Bandung: UPI Bandung.

Kirchnerova, J., Cave G.C.B., 1976, The Solubility of Water in Low-Dielectric Solvents, Cannadian Journal of Chemistry, 54, 3909.

Kreamer, D.K., Stetzenbach, K.J., 1990, Development of a Standard, Pure-Compound Base *Gasoline* Mixture for Use as a Reference in Field and Laboratory Experiments, Groundwater Monitoring & Remediation, 10, 135-145.

Kementrian ESDM, 2013, Standard dan Mutu (Spesifikasi) Bahan Bakar Minyak Jenis Bensin yang Dipasarkan Dalam Negeri, Jakarta, Indonesia.

Kementrian ESDM, 2016, Data Konsumsi/Penjualan BBM di Indonesia, Jakarta, Indonesia.

Lewis, S.R., 1997, Hawley's Condensed Chemical Dictionary 3rd edition, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.

Li, H., Han, S., Teng, Y., 1995, "Bubble points measurement for system chloroform -ethanol-benzene by inclined ebulliometer", Fluid Phase Equilibria, 113, 185-195.

Lyons, J.M., Delaney, S.S., 2000, Potential Evaporative Emission Impacts Associated with the Introduction of Ethanol-Gasoline Blends in California, Sierra Research, California, Amerika Serikat.

Lopez, E.R., Lugo, L., Comunas, M.J.P., Garcia, J., Fernandez, J., 2000, J. Chem. Thermodyn. 32, 743-754.

Matsuda, H., Fukano, M., Kikkawa, S., Constantinescu, D., Kurihara, K., Tochigi, K., Ochi, K., Gmehling, J., 2012, Ebulliometric determination and prediction of (vapor+liquid) equilibria for binary and ternary mixtures containing alcohols (C1-C4) and dimethyl carbonate, J. Chem. Thermodynamics, 44, 84-96.

Moran, M.J., Zogorski, J.S., Squillace P.J., 2005, MTBE and *Gasoline* Hydrocarbon in Groun Water of the United State, Ground Water, 43, 615-627.

Muskat I.E., Strain, F., 1941, US Patent 2379250.

Oh, J.H., Han, K.J., Park, S.J., 2006, *Excess* Molar Volumes at 298.15 K and Isothermal Vapor-Liquid Equilibria at 333.15 K for the Binary Mixtures of Dimethyl Carbonate with Benzene, Toluene, n-Heptane, and Isooctane, J. Chem. Eng. Data, 51, 1868-1872.

Oh, J.H., Han, K.J., Park, S.J., 2006a, Measurement and Correlation of Vapor-Liquid Equilibria at T = 333.15 K and Excess Molar Volumes at T = 298.15 K for Ethanol + Dimethyl Carbonate (DMC), DMC + 1-Propanol, and DMC + 1-Butanol, J. Chem. Eng, 51, 1852-1855.

Oh, J.H., Hwang, I.C., Park, S.J., 2009, Isothermal vapor–liquid equilibrium at 333.15K and excess molar volumes and refractive indices at 298.15K for the mixtures of di-methyl carbonate, ethanol and 2,2,4-trimethylpentane, Fluid Phase Equilib., 276, 142-149.

Oktavian, R., Amidelsi, V., Rasmito, A., Wibawa, G., 2013, Vapor pressure measurement of ethanol-isooctane and 1-butanol-isooctane system using a new ebulliometer, Fuel, 107, 47-51.

Orlebar, C.N., Price, R.J., Vaporciyan, G.G., 2011, Fuel Formulation, US Patent 20110162261A1.

Pacheco, M.A., Marshall, C.L., 1997, Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive, Energy & Fuels, 11, 2-29.

Peschke, N., Sandler, S.I., 1995, Liquid-Liquid Equilibria of Fuel Oxygenate + Water + Hydrocarbon Mixtures. 1., J. Chem. Eng. Data, 40, 315-320.

Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P., 2001, The Properties of Gases ang Liquids 5th edition, New York, USA: McGraw-Hill.

Renon, H., Prausnitz, J.M., 1968, Local composition in thermodynamics *excess* functions for liquid mixtures, AIChE J., 14, 135-144.

Rodriguez, A., Canosa, J., Dominguez, A., Tojo, J., 2002, Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Diethyl Carbonate with Four Alkanes at 101.3 kPa, J. Chem. Eng. Data, 47, 1098-1102.

Rodriguez, A., Canosa, J., Dominguez, A., Tojo, J., 2003, Isobaric Phase Equilibria of Diethyl Carbonate with Five Alcohols at 101.3 kPa, J. Chem. Eng. Data, 48, 86-91.

Ryu, J.Y., 1999, US Patent 5902894.

Seyferth, D., 2003, The rise and fall of Tetraethyllead 1, Organometallics, 22, 2346-2357.

Seyferth, D., 2003, The rise and fall of Tetraethyllead 2, Organometallics, 22, 5154-5178.

Sigsby, J.E.Jr., Tejada, S., Ray, W., Lang, J.M., Duncan, J.W., 1987, Volatile organic compound emmisions from 46 in-use passenger cars, Enviromental Science and Technology, 21, 466-475.

Silva, R. da et al., 2005, Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline, Fuel, 84, 951–959.

Suryawanshi, P.N., Shinde, V.V., Kurhade, A.S., 2015, Effect of Adding Oxygen Containing Additive to Unleaded *Gasoline* on Exhaust Emission,

International Journal of Innovation in Engineering Research and Technology, 2, Issue 1 Januari 2015.

Tomishige, K., Sakaihori, T., Ikeda, Y., Fujimoto, K., 1999, Catal Lett, 58(4), 225.

Tundo, P., Selva,M., 2002, The Chemistry of Dimethyl Carbonate, Acc. Chem. Res., 32, 706-716.

Urano, Y., Kirishiki, M., Onda, Y., Tsuneki, H.,1993, US Patent 5430170.

Wen, L., Xin, C., Yang, S., 2010, The effect of adding dimethyl carbonate (DMC) and ethanol to unleaded *gasoline* in exhaust emission, Applied Energy, 87, 115-121.

Wibawa, G., Mustain, A., Akbarina, M., Ruslim, R., 2015, Isothermal vapor−liquid equilibrium of ethanol + glycerol and 2-propanol + glycerol at different temperatures, J. Chem. Eng. Data, 60(3), 955-959.

Wilson, G.M., 1964, Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for The *Excess* Free Energy of Mixing, J. Am. Chem. Soc., 86, 127-130.

Yang, Y., Miller, D.J., Hawthorne S.B., 1997, Toluene Solubility in Water and Organic Partitioning from Gasoline and Diesel Fuel into Water at Elevated Temperatures and Pressures, J. Chem. Eng. Data, 42, 908-913.

Zeng, J., Chen, Y., Zhou, X., Wen, C., 2013, Ternary (liquid-liquid) equilibria for (water + 1-propanol + dimethyl carbonate, or diethyl carbonate) systems at several temperatures, J. Chem, Thermodynamics, 63, 116-122.

Zhou, J., Zhu, R., Xu, H., Tian, Y., 2010, Densities, excess molar volume, isothermal compressibility, and isobaric expansivity of (dimethyl carbonate + n-hexane) systems at temperatures (293.15 to 313.15) K and pressures from 0.1 MPa up to 40 MPa, J. Chem. Thermodynamics, 42, 1429-1434.

APPENDIKS

DAFTAR APPENDIKS:

A.1. Deskripsi dan physical properties material yang digunakan.

A.2. Diagram alir perhitungan tekanan uap (perhitungan VLE).

A.3. Korelasi data eksperimen tekanan uap dengan model Wilson.

A.4. Korelasi data eksperimen tekanan uap dengan model NRTL.

A.5. Korelasi data eksperimen tekanan uap dengan model UNIQUAC.

A.6. Diagram alir perhitungan kelarutan air (perhitungan LLE).

A.7. Contoh regresi parameter untuk perhitungan kelarutan air (LLE)

A.8. Daftar parameter yang digunakan pada perhitungan kelarutan air (LLE)

A.9. Contoh perhitungan kelarutan air (perhitungan LLE).

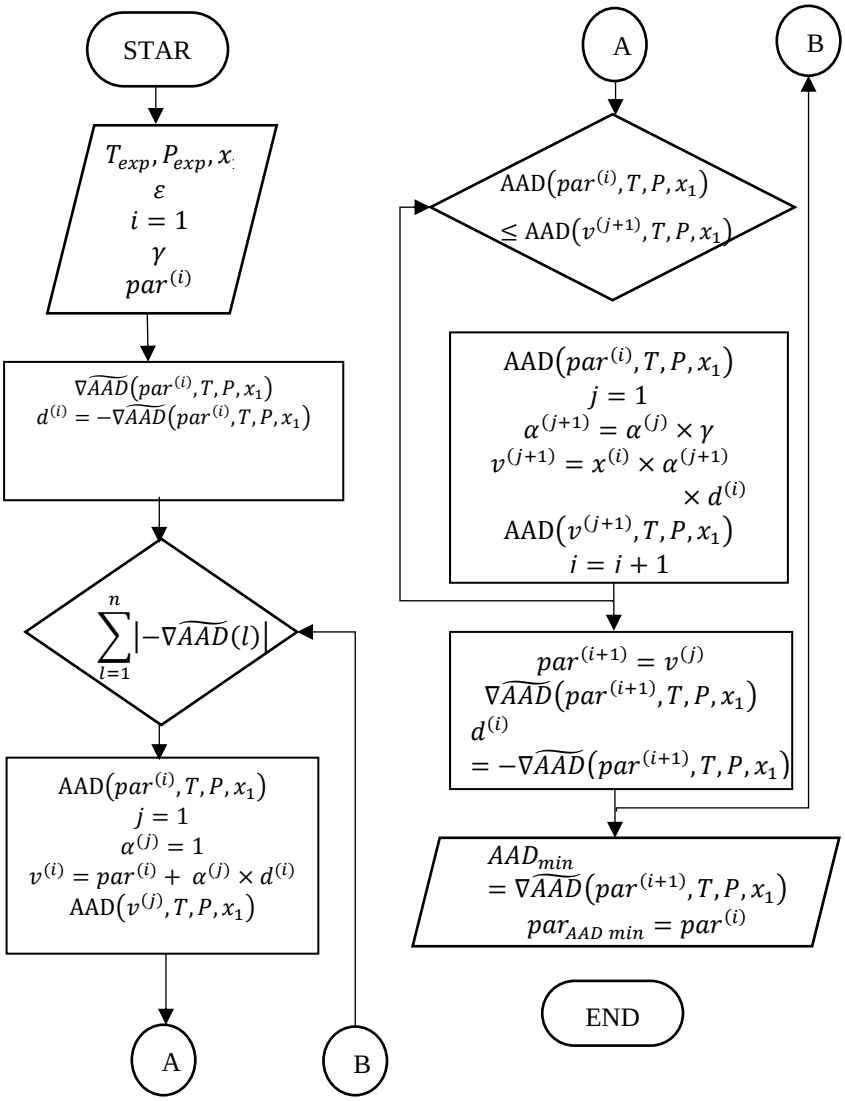
A.10. Hasil perhitungan dan neraca massa dari perhitungan kelarutan air.

A.11. Ketidakpastian pengukuran (measurement uncertainty)

A.1. Deskripsi dan physical properties material yang digunakan

Komponen	Supplier	Kemurnian	MW (g/mol)	Vapor pressure at 30°C (kPa)
Diethyl carbonate	Wuhan Fortuna Chemical Co, China	0.995	118.13	1.95
Ethanol	Merck, Germany	0.995	46.07	10.43
Isooctane	Merck, Germany	0.995	114.23	8.33
n-Heptane	Merck, Germany	0.990	102.20	7.79
Toluene	Sigma Aldrich, Germany	0.997	92.14	4.87
Light naphtha	PT. Trans Pacific Petrochemical Indotama (TPPI)	–	81.88	44.96
Gasoline (Pertamax)	PT. Pertamina	–	114	–

A.2. Diagram alir perhitungan VLE



A.3. Korelasi Data Eksperimen tekanan uap dengan menggunakan Persamaan Wilson

Persamaan Wilson yang digunakan untuk menghitung parameter biner adalah sebagai berikut,

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) + x_2\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1\Lambda_{21}) - x_1\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right]$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \frac{-a_{ij}}{RT}; (i \neq j)$$

Parameter a_{12} dan a_{21} didapatkan dengan meminimalkan nilai *average absolute deviation* (AAD) antara nilai eksperimen dan perhitungan menggunakan solver, dimana persamaan AAD adalah sebagai berikut:

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{i-1}^{n} \left| \frac{P_{cal} - P_{\exp}}{P_{\exp}} \times 100\% \right|$$

Dimana P_{exp} adalah tekanan uap yang dipoleh dari eksperimen sedangkan P_{lit} adalah tekanan uap yang diperoleh berdasarakan perhitungan baik dengan persamaan Wilson.

Berikut merupakan contoh perhitungan sistem biner n-heptana (1) + DEC (2) pada $x_1 = 0.70$ dan $x_2 = 0.30$ pada suhu 35°C (308.15 K) dengan parameter a_{12} dan a_{21} yang telah diperoleh dari tahap optimasi dengan menggunakan solver.

Komponen	Tc (K)	Vc	Zc	Tr = T/Tc
n-heptana (1)	540.2	428	0.261	308.15/540.2 = 0.5704
DEC (2)	576	356	0.249	308.15/576 = 0.5349

$$V = V_C \times Z^{1-Tr^{2/7}}$$

$$V_1 = 428 \times 0.261^{1-0.5704^{2/7}} \qquad V_2 = 356 \times 0.249^{1-0.5349^{2/7}}$$

$$V_1 = 149.0082 \text{ cm}^3/\text{mol} \qquad V_2 = 116.4904 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Diketahui:

R = 8.314 m^3 Pa/mol K; a_{12} = 1968,658 m^3 Pa/mol;

$P_1^{sat} = 9.8489$ kPa; a_{21} = 1359.72 m^3 Pa/mol;

$P_2^{sat} = 2.6060$ kPa

$$\Lambda_{12} = \frac{V_j}{V_i} \exp \frac{-a_{ij}}{RT} = \frac{116.4904}{149.0082} \exp \frac{-1968.658}{8.314 \times 308.15} = 0.3635 \quad \text{dan}$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_i}{V_j}\exp\frac{-a_{ji}}{RT} = \frac{149.0082}{116.4904}\exp\frac{-1359{,}72}{8.314\times 308.15} = 0.7524$$

Berdasarkan Persamaan Wilson,

$$\ln\gamma_1 = [-\ln\{0.7+(0.3\times 0.3588)\}] + 0.3\left[\left\{\frac{0.3635}{0.7+(0.3\times 0.3635)}\right\} - \left\{\frac{0.7524}{0.3+(0.7\times 0.7524)}\right\}\right]$$

$$\gamma_1 = 1.0767$$

dan,

$$\ln\gamma 2 = [-\ln\{0.3+(0.7\times 0.7557)\}] - 0.7\left[\left\{\frac{0.3535}{0.7+(0.3\times 0.3535)}\right\} - \left\{\frac{0.7524}{0.3+(0.7\times 0.7524)}\right\}\right]$$

$$\gamma_2 = 1.6707$$

Maka,

$$P_{cal} = \sum x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

$$P_{cal} = (0.7\times 1.0767\times 9.8489) + (0.3\times 1.6707\times 2.6060) = 8.73\,\text{kPa}$$

Berdasarkan hasil eksperimen diperoleh tekanan uap campuran isooktana (1) + DEC (2) pada 35°C (308.15 K) sebesar 8.61 kPa. Sehingga didapatkan nilai AD tekanan uap campuran diatas berdasarkan eksperimen dan perhitungan didapat,

$$AD = \left|\frac{8.61-8.73}{8.73}\right|\times 100\% = 1.32\%$$

Berdasarkan data ekperimen dan perhitungan diperoleh AAD Persamaan Wilson terhadap eksperimen sebesar 1.32%

A.4. Korelasi Data Eksperimen tekanan uap dengan menggunakan Persamaan NRTL

Persamaan NRTL yang digunakan untuk menghitung parameter biner adalah sebagai berikut,

$$\ln\gamma_1 = x_2^{\,2}\left[\tau_{12}\left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}}\right)^2 + \left(\frac{G_{12}\tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2}\right)\right]$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^{\,2}\left[\tau_{21}\left(\frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{12}}\right)^2 + \left(\frac{G_{21}\tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2}\right)\right]$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12});\ G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21});\ \tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT};\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

Pada Persamaan NRTL ini, nilai parameter ketidakacakan (α), parameter b_{12} dan b_{21} diperoleh melalui trial and error serta optimasi dengan meminimalkan nilai OF menggunakan solver.

Berikut merupakan contoh perhitungan sistem biner n-heptana(1) + dietil karbonat(2) pada $x_1 = 0.7000$ dan $x_2 = 0.3000$ pada suhu 35°C (308.15 K) dengan parameter b_{12} dan b_{21} yang telah diperoleh dari tahap optimasi dengan menggunakan solver.

b_{12} = 247.219 J/mol; b_{21} = 2870.100 J/mol; R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1}; $\alpha = 0.3$;

$P_1^{sat} = 9.8489 \text{kPa};\ P_2^{sat} = 2.6060 \text{kPa}$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} = \frac{247.219}{8.314 \times 308.15} = 0.0965 ; \quad \tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} = \frac{2870,100}{8.314 \times 303.15} = 1.1203$$

dan

$$G_{12} = \exp(-0.3 \times 0.0965) = 0.9715; \quad G_{21} = \exp(-0.3 \times 1.1203) = 0.7146$$

Berdasarkan Persamaan NRTL,

$$\ln \gamma_1 = 0.3000^2 \left[1.1203 \left(\frac{0.7146}{0.7000 + 0.3000 \times 0.7146} \right)^2 + \left(\frac{0.9715 \times 0.0965}{(0.3000 + 0.7000 \times 0.9715)^2} \right) \right]$$

$$\gamma_1 = 1.0301$$

dan,

$$\ln \gamma_2 = x_1^{\,2} \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right]$$

$$\ln \gamma_2 = 0.7000^2 \left[1.1149 \left(\frac{0.7146}{0.3000 + 0.7000 \times 0.9715} \right)^2 + \left(\frac{0.9715 \times 1.1203}{(0.7000 + 0.3000 \times 0.714)^2} \right) \right]$$

$$\gamma_2 = 1.8913$$

Maka,

$$P_{cal} = \sum x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

$$P_{cal} = 0.7000 \times 1.0301 \times 9.8489 + 0.3000 \times 1.8913 \times 2.6060$$

$$= 8,70 \text{ kPa}$$

Berdasarkan hasil eksperimen diperoleh tekanan uap campuran n-heptana(1) + dietil karbonat(2) pada 35°C (308.15 K) sebesar 8.61 kPa. Sehingga didapatkan nilai AD tekanan uap campuran diatas berdasarkan eksperimen dan perhitungan didapat,

$$AD = \left| \frac{9{,}61 - 8.70}{8.70} \right| \times 100\% = 1.06\%$$

Berdasarkan data ekperimen dan perhitungan diperoleh AAD Persamaan NRTL terhadap eksperimen sebesar 1.06%

A.5. Korelasi Data Eksperimen tekanan uap dengan menggunakan Persamaan UNIQUAC

Persamaan UNIQUAC yang digunakan untuk menghitung parameter biner adalah sebagai berikut,

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2} + \varphi_1 \left(l_2 - \frac{r_1}{r_2} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right)$$

dengan,

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}; \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}; \qquad \tau_{ji} = \exp\left(- \frac{\left(u_{ji} - u_{jj} \right)}{RT} \right); \Delta u_{12} = u_{12} - u_{22};$$

$\Delta u_{21} = u_{21} - u_{11}$

dimana,

$$u_{ji} \neq u_{ij} \text{ dan } z = 10$$

Pada Persamaan UNIQUAC ini, parameter Δu_{12} dan Δu_{21} diperoleh melalui trial and error serta optimasi dengan meminimalkan nilai OF menggunakan solver.

Berikut merupakan contoh perhitungan sistem biner n-heptana(1)+dietil karbonat(2) pada $x_1 = 0.7000$ dan $x_2 = 0.3000$ pada suhu 35.00°C (308.15 K) dengan parameter Δu_{12} dan Δu_{21} yang telah diperoleh dari tahap optimasi dengan menggunakan solver.

Δu_{12} = -304,569 J mol^{-1}; Δu_{21} = 1021.669 J mol^{-1}; R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1};

$P_1^{sat} = 9.8489 \text{kPa}; \qquad P_2^{sat} = 2.6060 \text{kPa}$

$l_1 = z/2 \times (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) = -0.2832$

$l_2 = z/2 \times (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) = -0.9804$

$$\varphi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} = \frac{0.7000 \times 5{,}1742}{(0.7000 \times 5{,}1741) + (0.3000 \times 4{,}7749)} = 0.7162;\ \varphi_2 = 0.2838$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} = \frac{0.7000 \times 4.396}{(0.7000 \times 4.396) + (0.3000 \times 4.216)} = 0.7084\ ;\ \theta_2 = 0.2916$$

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{(\Delta u_{12})}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{(-304{,}569)}{8.314 \times 308.15}\right) = 1.1262;\ \tau_{21} = 0.6711$$

Berdasarkan Persamaan UNIQUAC,

$$\ln\gamma_1 = \ln\frac{0.7162}{0{,}7000} + \frac{10}{2}4{,}396\ln\frac{0{,}7084}{0{,}7162} + 0{,}2838\left(-0{,}2832 - \frac{5{,}1742}{4{,}7749} \times -0{,}9804\right) - 4{,}396\ln(0{,}7084 +$$

$$0{,}2916 \times 0{,}6711) + 0.2916 \times 4{,}396\left(\frac{0{,}6711}{0{,}7084 + 0{,}6711 \times 0{,}2916} - \frac{1{,}1262}{0{,}2916 + 0{,}7084 \times 1{,}1262}\right)$$

$$\gamma_1 = 1.0732$$

dan, diperoleh $\gamma_2 = 1.6746$.

Maka,

$$P_{cal} = \sum x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

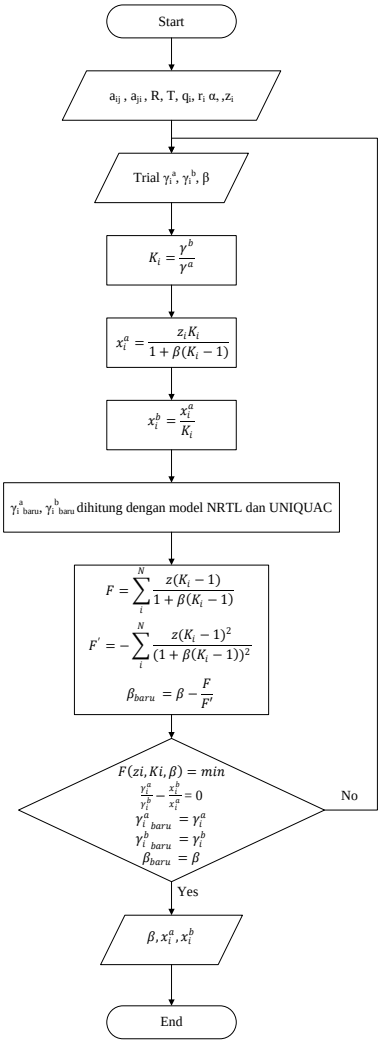
$$P_{cal} = 0.7000 \times 1.0732 \times 9.8489 + 0.3000 \times 1.6746 \times 2.6060 = 8.71\,\text{kPa}$$

Berdasarkan hasil eksperimen diperoleh tekanan uap campuran isooktana(1)+dietil karbonat(2) pada 35.00°C (308.15 K) sebesar 8.61 kPa. Sehingga didapatkan nilai AD tekanan uap campuran diatas berdasarkan eksperimen dan perhitungan didapat,

$$AD = \left|\frac{8.61 - 8.71}{8.71}\right| \times 100\% = 1.08\%$$

Berdasarkan data ekperimen dan perhitungan diperoleh AD Persamaan UNIQUAC terhadap eksperimen sebesar 1.08%

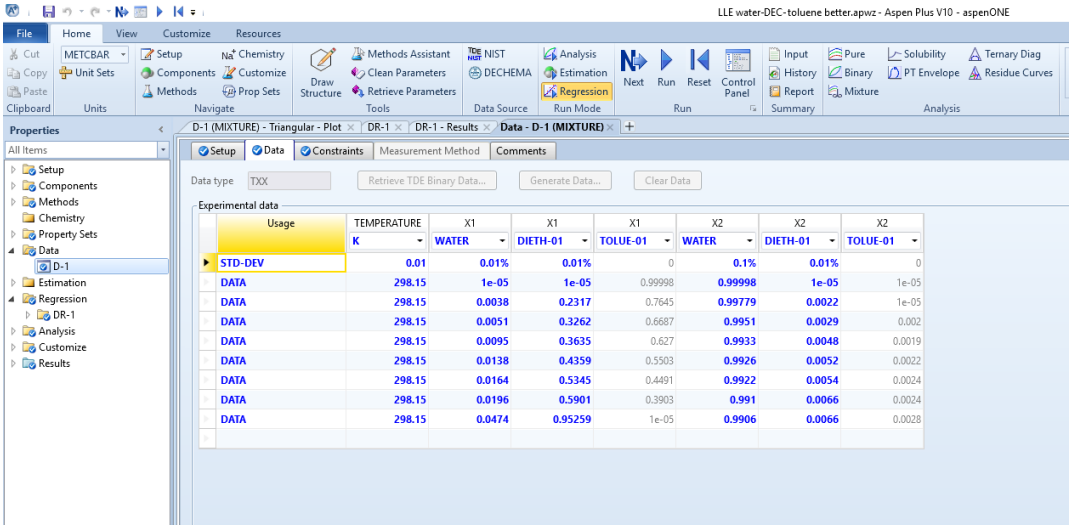
A.6. Diagram alir perhitungan kelarutan air (perhitungan LLE)



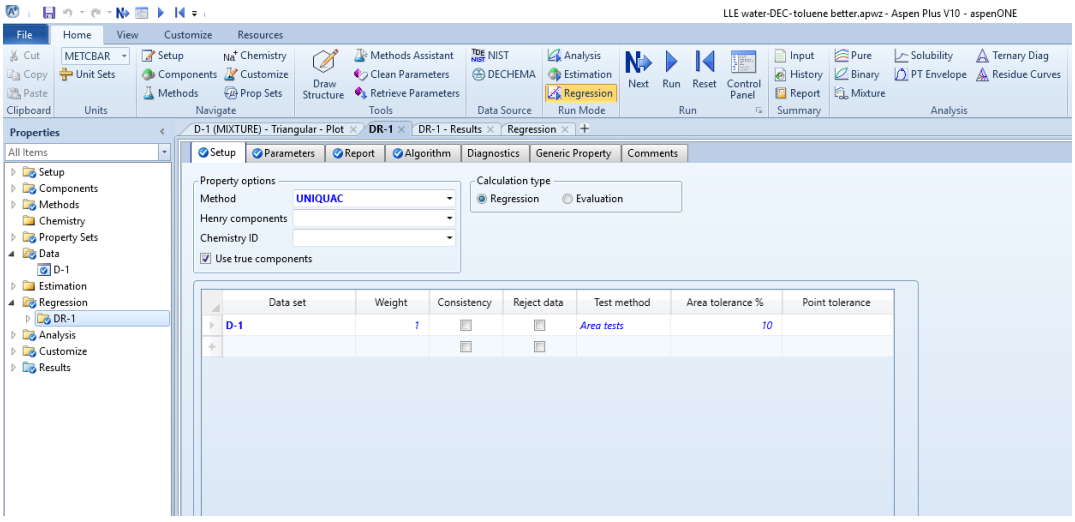
A.7. Contoh regresi parameter untuk perhitungan kelarutan air (LLE)

Regresi parameter UNIQUAC untuk perhitungan kelarutan air dilakukan menggunakan software Aspen Plus v.9.0. Sebagai contoh, berikut langkah-langkah yang dilakukan untuk meregresi parameter UNIQUAC dari data sistem terner Water + DEC + Toluene:

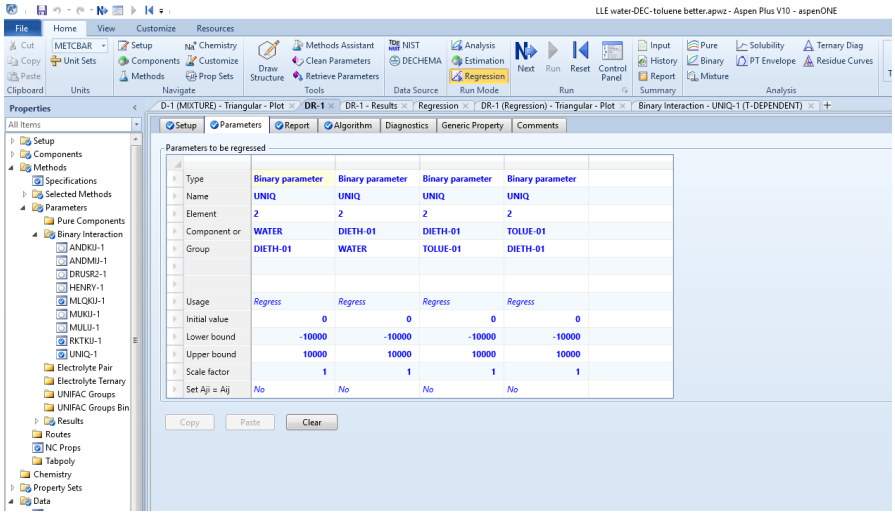
1. Memasukkan data literatur yang diperlukan



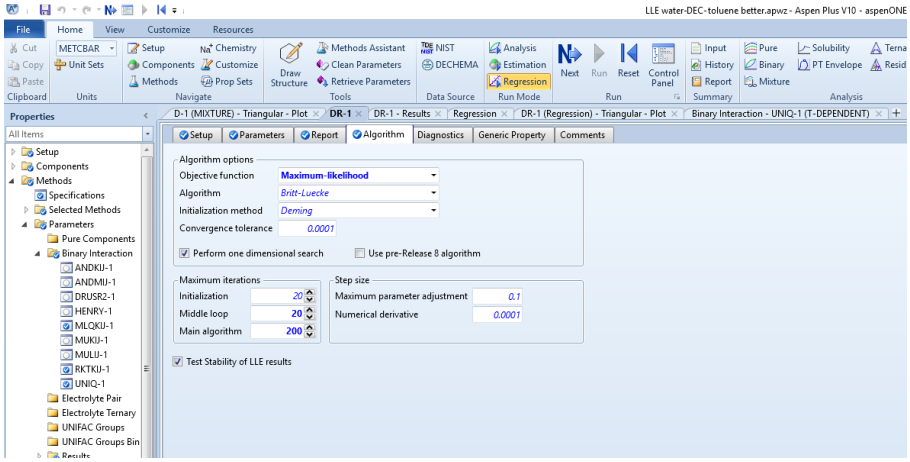
2. Memilih model (method) yang digunakan: UNIQUAC



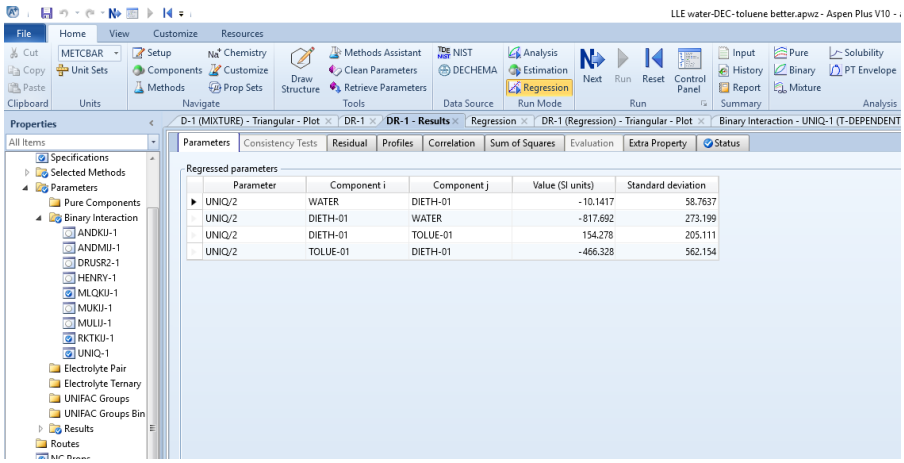
3. Menentukan parameter yang akan diregresi



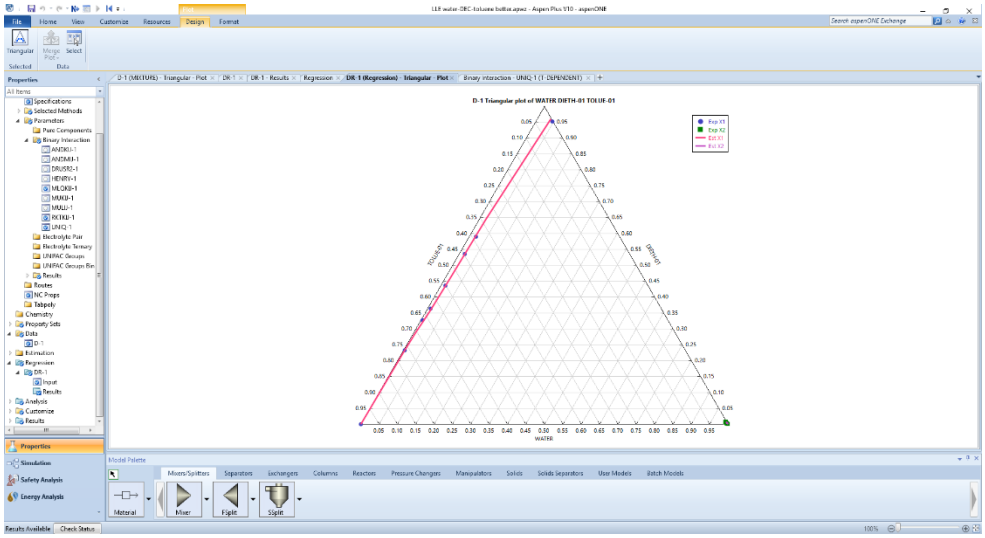
4. Memilih metode algoritma yang tepat



5. Me-running simulasi dan melihat hasil regresi



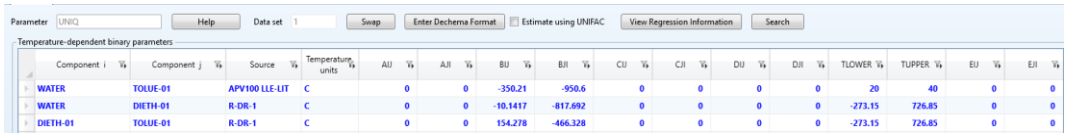
6. Melihat hasil diagram parameter yang telah diregresi



A.8. Daftar parameter UNIQUAC yang digunakan pada perhitungan kelarutan air (perhitungan LLE)

Berikut adalah daftar parameter UNIQUAC yang digunakan pada perhitungan kelarutan air:

1. Sistem Water + DEC + Toluena

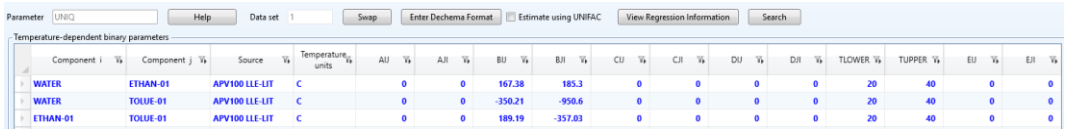


Component i	Component j	Source	Temperature units	AIJ	AJI	BIJ	BJI	CIJ	CJI	DIJ	DJI	TLOWER	TUPPER	EIJ	EJI
WATER	TOLUE-01	APV100 LLE-LIT	C	0	0	-350.21	-950.6	0	0	0	0	20	40	0	0
WATER	DIETH-01	R-DR-1	C	0	0	-10.1417	-817.692	0	0	0	0	-273.15	726.85	0	0
DIETH-01	TOLUE-01	R-DR-1	C	0	0	154.278	-466.328	0	0	0	0	-273.15	726.85	0	0

2. Sistem Water + DMC + Toluena

Component i	Component j	Source	Temperature units	AIJ	AJI	BIJ	BJI	CIJ	CJI	DIJ	DJI	TLOWER	TUPPER	EIJ	EJI
WATER	TOLUE-01	APV100 LLE-LIT	C	0	0	-350.21	-950.6	0	0	0	0	20	40	0	0
DIMET-01	TOLUE-01	R-DR-1	C	0	0	544.635	-4697.48	0	0	0	0	45	45	0	0
WATER	DIMET-01	R-DR-1	C	0	0	27.1139	-726.631	0	0	0	0	-273.15	726.85	0	0

3. Sistem Water + ethanol + Toluena



Component i	Component j	Source	Temperature units	AIJ	AJI	BIJ	BJI	CIJ	CJI	DIJ	DJI	TLOWER	TUPPER	EIJ	EJI
WATER	ETHAN-01	APV100 LLE-LIT	C	0	0	167.38	185.3	0	0	0	0	20	40	0	0
WATER	TOLUE-01	APV100 LLE-LIT	C	0	0	-350.21	-950.6	0	0	0	0	20	40	0	0
ETHAN-01	TOLUE-01	APV100 LLE-LIT	C	0	0	189.19	-357.03	0	0	0	0	20	40	0	0

Dengan persamaan model UNIQUAC yang digunakan pada software ASPEN PLUS:

UNIQUAC Activity Coefficient Model

The UNIQUAC model (GMUQUAC) calculates liquid activity coefficients for these property methods: UNIQUAC, UNIQ-2, UNIQ-HOC, UNIQ-NTH, and UNIQ-RK. It is recommended for highly non-ideal chemical systems, and can be used for VLE and LLE applications. This model can also be used in the advanced equations of state mixing rules, such as Wong-Sandler and MHV2.

The equation for the UNIQUAC model is:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q'_i \ln t'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{t'_j} + l_i + q'_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

Where:

θ_i = $\frac{q_i x_i}{q_T}$; $q_T = \sum_k q_k x_k$

θ'_i = $\frac{q'_i x_i}{q'_T}$; $q'_T = \sum_k q'_k x_k$

Φ_i = $\frac{r_i x_i}{r_T}$; $r_T = \sum_k r_k x_k$

l_i = $\frac{z}{2}(r_i - q_i) + 1 - r_i$

t'_i = $\sum_k \theta'_k \tau_{ki}$

τ_{ij} = $\exp(a_{ij} + b_{ij}/T + C_{ij} \ln T + d_{ij} T + e_{ij}/T^2)$

z = 10

a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, and d_{ij} are unsymmetrical. That is, a_{ij} may not be equal to a_{ji}, etc.

Absolute temperature units are assumed for the binary parameters a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, and e_{ij}.

can be determined from VLE and/or LLE data regression. The Aspen Physical Property System has a large number of built-in parameters for the UNIQUAC model. The binary parameters have been regressed using VLE and LLE data from the Dortmund Databank. The binary parameters for VLE applications were regressed using the ideal gas, Redlich-Kwong, and Hayden-O'Connell equations of state. See Binary Parameters for Activity Coefficient Models in Physical Property Data, for details.

dengan elemen parameter:

Parameter Name/Element	Symbol	Default	MDS	Lower Limit	Upper Limit	Units
GMUQR	r_i	—	x	—	—	—
GMUQQ	q_i	—	x	—	—	—
GMUQQ1	q_i'	q	x	—	—	—
UNIQ/1	a_{ij}	0	x	-50.0	50.0	—
UNIQ/2	b_{ij}	0	x	-15000.0	15000.0	TEMPERATURE
UNIQ/3	c_{ij}	0	x	—	—	TEMPERATURE
UNIQ/4	d_{ij}	0	x	—	—	TEMPERATURE
UNIQ/5	T_{lower}	0 K	x	—	—	TEMPERATURE
UNIQ/6	T_{upper}	1000 K	x	—	—	TEMPERATURE
UNIQ/7	e_{ij}	0	x	—	—	TEMPERATURE

Absolute temperature units are assumed for elements 2 through 4 and 7 of UNIQ.

The UNIQ-2 property method uses data set 2 for UNIQ. All other UNIQUAC methods use data set 1.

References

D.S. Abrams and J.M. Prausnitz, "Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems," *AIChE J.*, Vol. 21, (1975), p. 116.

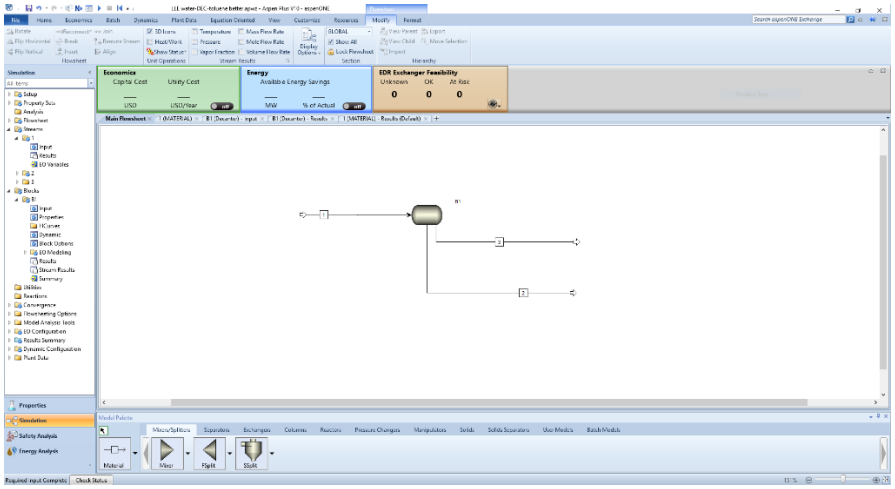
A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases," (New York: Wiley, 1960).

Simonetty, Yee and Tassios, "Prediction and Correlation of LLE," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 21, (1982), p. 174.

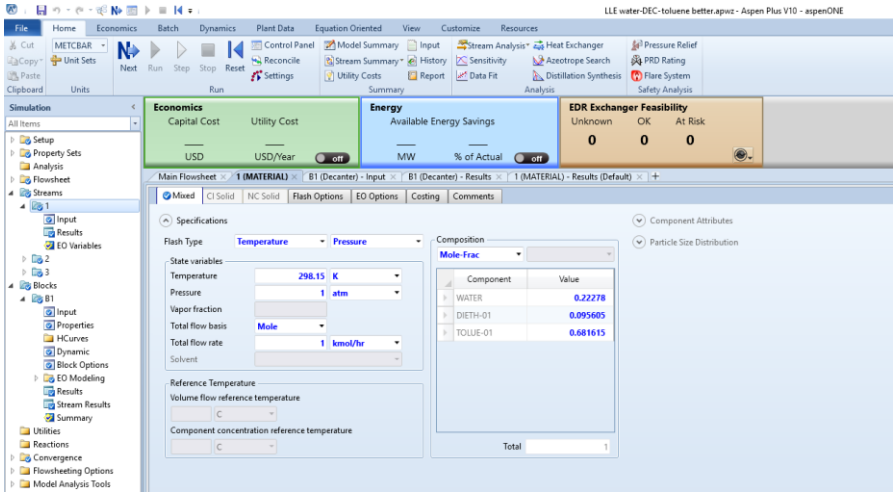
A.9. Contoh perhitungan kelarutan air (perhitungan LLE)

Berikut contoh perhitungan kelarutan air dengan menggunakan software Aspen Plus v.9.0. Sebagai representasi, contoh perhitungan yang ditunjukkan menggunakan perhitungan pada studi kasus bahan bakar beraditif DEC 5%:

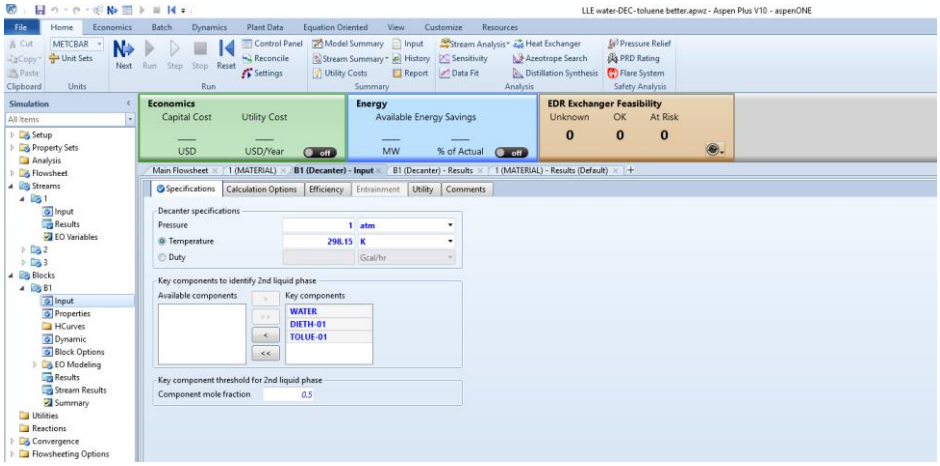
1. Menentukan model proses yang digunakan, yakni proses decanter



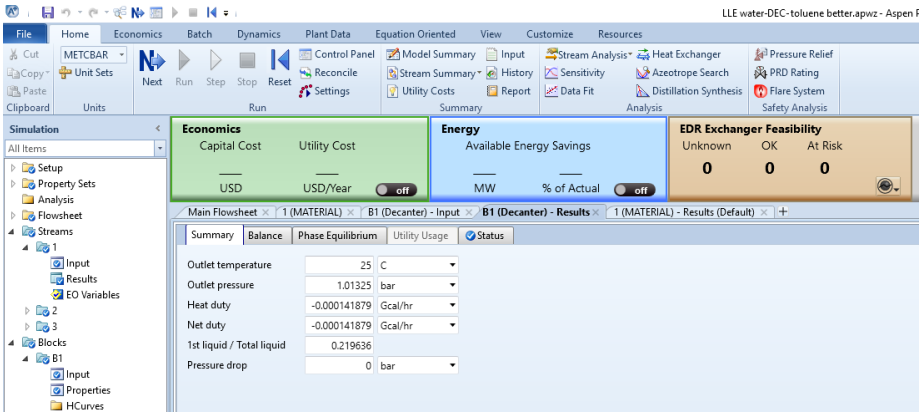
2. Menentukan variabel input stream masuk sesuai dengan komposisi studi kasus yang dipelajari

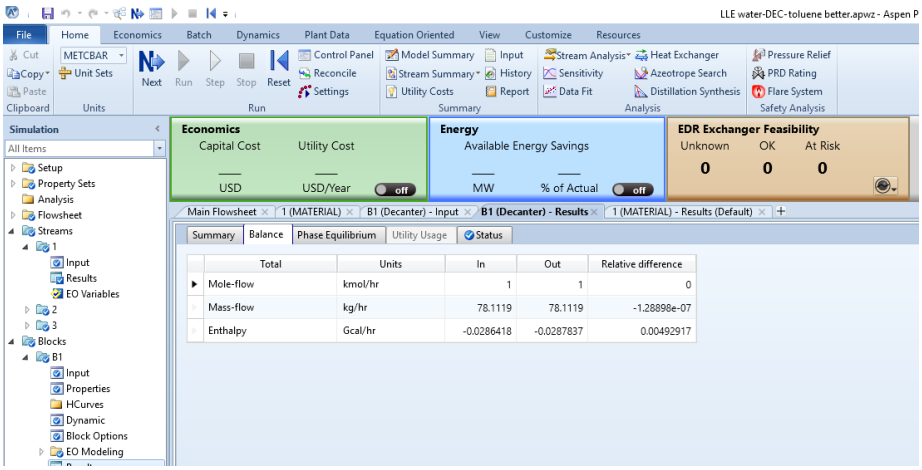


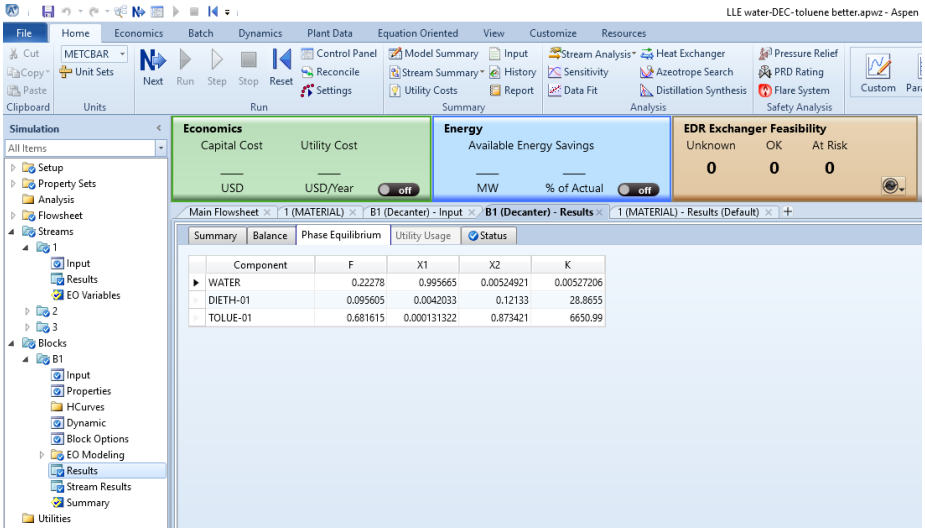
3. Menentukan kondisi decanter yang sesuai dengan kondisi studi kasus yang dipelajari



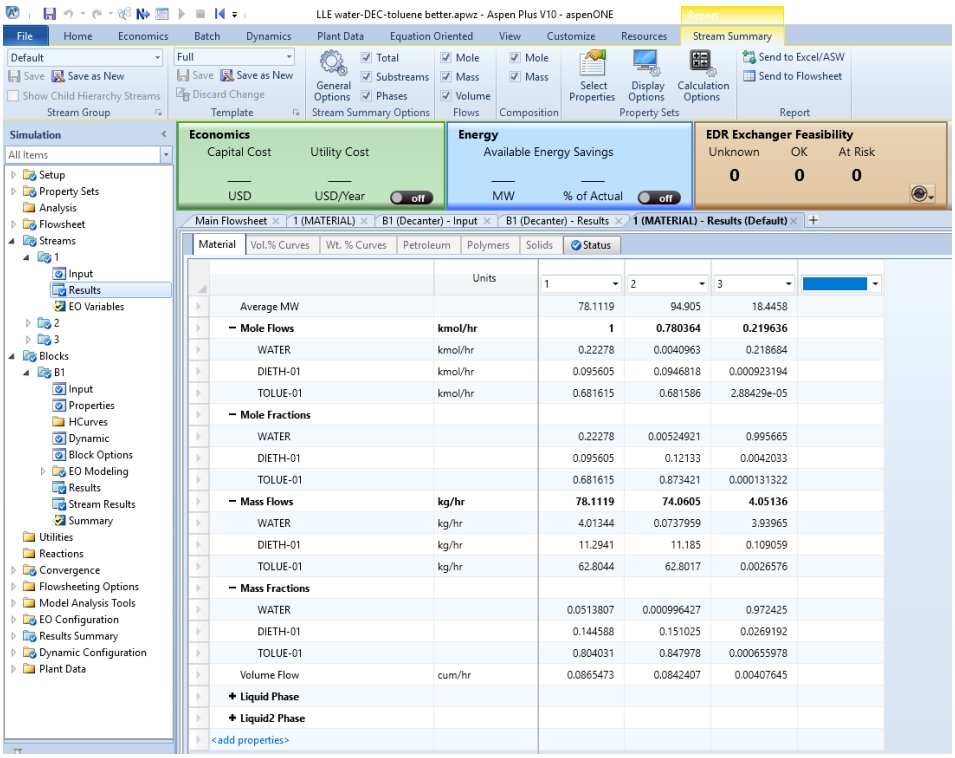
4. Melihat hasil yang telah dihitung oleh alat decanter meliputi kondisi splitting, komposisi tiap fase dan balance dari neraca massa.







5. Melihat rangkuman kondisi setiap stream



HALAMAN INI SENGAJA DIKOSONGKAN

A.10. Hasil perhitungan dan neraca massa dari perhitungan kelarutan air

Berikut hasil perhitungan neraca massa berdasarkan fraksi mol. Berikut persamaan neraca massa yang berlaku pada perhitungan kelarutan air:

$$z_i = \beta x_i^I + (1-\beta) x_i^{II}$$

dimana, z_i : mol fraksi pada total untuk komponen i

β : fraksi fase bahan bakar (fuel phase) dalam mol

x_i^I : mol fraksi komponen i di fase bahan bakar

x_i^{II} : mol fraksi komponen i di fase air

1. Hasil perhitungan kelarutan air bahan bakar beraditif DEC

Fuel type	Fuel volume	Water volume	Total mol frac			β	Fuel phase mol frac			Water phase mol frac		
			Water	DEC	Toluene		Water	DEC	Toluene	Water	DEC	Toluene
non-additive	1	0.05	22.73%	0.00%	77.27%	0.77452	0.2370%	0.0000%	99.7630%	99.9894%	0.0000%	0.0106%
	1	0.1	37.04%	0.00%	62.96%	0.63105	0.2370%	0.0000%	99.7630%	99.9894%	0.0000%	0.0106%
	1	0.15	46.88%	0.00%	53.12%	0.53243	0.2370%	0.0000%	99.7630%	99.9894%	0.0000%	0.0106%
DEC 5%	1	0.05	22.50%	4.83%	72.67%	0.77621	0.2713%	6.1101%	93.6186%	99.6069%	0.3821%	0.0109%
	1	0.1	36.74%	3.94%	59.32%	0.63292	0.2707%	6.0087%	93.7206%	99.6124%	0.3767%	0.0109%
	1	0.15	46.55%	3.33%	50.12%	0.53412	0.2701%	5.9101%	93.8198%	99.6177%	0.3714%	0.0109%
DEC 10%	1	0.05	22.28%	9.56%	68.16%	0.77817	0.3094%	12.1028%	87.5877%	99.3447%	0.6442%	0.0111%
	1	0.1	36.44%	7.82%	55.74%	0.63521	0.3084%	11.9421%	87.7496%	99.3503%	0.6387%	0.0111%
	1	0.15	46.23%	6.61%	47.15%	0.53632	0.3073%	11.7842%	87.9085%	99.3558%	0.6331%	0.0111%
DEC 15%	1	0.05	22.06%	14.20%	63.74%	0.78039	0.3516%	17.9723%	81.6760%	99.1952%	0.7936%	0.0111%
	1	0.1	36.14%	11.63%	52.22%	0.63789	0.3502%	17.7888%	81.8609%	99.1984%	0.7905%	0.0111%
	1	0.15	45.92%	9.85%	44.23%	0.53907	0.3489%	17.6062%	82.0450%	99.2018%	0.7870%	0.0111%

2. Hasil perhitungan kelarutan air pada bahan bakar beraditif DMC

Fuel type	Fuel volume	Water volume	Total mol frac			β	Organic mol frac			Aqueous mol frac		
			Water	DMC	Toluene		Water	DMC	Toluene	Water	DMC	Toluene
non-additive	1	0.05	22.73%	0.00%	77.27%	0.77452	0.2370%	0.0000%	99.7630%	99.9894%	0.0000%	0.0106%
	1	0.1	37.04%	0.00%	62.96%	0.63105	0.2370%	0.0000%	99.7630%	99.9894%	0.0000%	0.0106%
	1	0.15	46.88%	0.00%	53.12%	0.53243	0.2370%	0.0000%	99.7630%	99.9894%	0.0000%	0.0106%
DMC 5%	1	0.05	22.84%	3.41%	73.76%	0.78057	1.1494%	4.3629%	94.4878%	99.9878%	0.0016%	0.0106%
	1	0.1	37.18%	2.77%	60.04%	0.63542	1.1493%	4.3626%	94.4882%	99.9878%	0.0016%	0.0106%
	1	0.15	47.03%	2.34%	50.63%	0.53579	1.1492%	4.3623%	94.4885%	99.9878%	0.0016%	0.0106%
DMC 10%	1	0.05	22.95%	6.84%	70.21%	0.78059	1.2936%	8.7664%	89.9400%	99.9841%	0.0063%	0.0096%
	1	0.1	37.33%	5.57%	57.10%	0.63487	1.2936%	8.7649%	89.9415%	99.9841%	0.0063%	0.0096%
	1	0.15	47.19%	4.69%	48.12%	0.53499	1.2936%	8.7635%	89.9429%	99.9841%	0.0063%	0.0096%
DMC 15%	1	0.05	23.06%	10.32%	66.63%	0.78022	1.3915%	13.2159%	85.3926%	99.9708%	0.0207%	0.0085%
	1	0.1	37.47%	8.38%	54.14%	0.63397	1.3914%	13.2110%	85.3977%	99.9709%	0.0207%	0.0085%
	1	0.15	47.34%	7.06%	45.60%	0.53388	1.3913%	13.2060%	85.4027%	99.9709%	0.0207%	0.0085%

3. Hasil perhitungan kelarutan air bahan bakar beraditif etanol

Fuel type	Fuel volume	Water volume	Total mol frac			β	Organic mol frac			Aqueous mol frac		
			Water	Ethanol	Toluene		Water	Ethanol	Toluene	Water	Ethanol	Toluene
non-additive	1	0.05	22.73%	0.00%	77.27%	0.774515	0.2370%	0.0000%	99.7630%	99.9894%	0.0000%	0.0106%
	1	0.1	37.04%	0.00%	62.96%	0.631054	0.2370%	0.0000%	99.7630%	99.9894%	0.0000%	0.0106%
	1	0.15	46.88%	0.00%	53.12%	0.532428	0.2370%	0.0000%	99.7630%	99.9894%	0.0000%	0.0106%
ethanol 5%	1	0.05	22.03%	6.82%	71.15%	0.739003	0.5708%	3.2751%	96.1540%	82.7971%	16.8415%	0.3615%
	1	0.1	36.11%	5.59%	58.31%	0.595058	0.3975%	1.7164%	97.8861%	88.5845%	11.2708%	0.1447%
	1	0.15	45.88%	4.73%	49.39%	0.500736	0.3371%	1.1116%	98.5513%	91.5553%	8.3615%	0.0832%
ethanol 10%	1	0.05	21.38%	13.23%	65.40%	0.714608	1.2262%	7.8092%	90.9646%	71.8273%	26.7881%	1.3846%
	1	0.1	35.22%	10.90%	53.88%	0.564339	0.6913%	4.2431%	95.0656%	79.9510%	19.5152%	0.5338%
	1	0.15	44.92%	9.26%	45.81%	0.471944	0.5071%	2.7278%	96.7651%	84.6163%	15.1073%	0.2764%
ethanol 15%	1	0.05	20.76%	19.26%	59.98%	0.696617	2.2938%	12.9834%	84.7227%	63.1506%	33.6868%	3.1625%
	1	0.1	34.38%	15.95%	49.67%	0.536249	1.1427%	7.3128%	91.5446%	72.8085%	25.9443%	1.2472%
	1	0.15	44.00%	13.61%	42.38%	0.444757	0.7566%	4.7353%	94.5081%	78.6440%	20.7245%	0.6315%

HALAMAN INI SENGAJA DIKOSONGKAN

A.11. Ketidakpastian pengukuran (measurement uncertainty)

Ketidakpastian pengukuran fraksi mol

Perhitungan fraksi mol dari massa penimbangan isooktana dan dietil karbonat didapatkan dari persamaan :

$$x_1 = \frac{m_1 / BM_1}{m_1 / BM_1 + m_2 / BM_2}$$

Untuk $x_1(m_1,m_2)$, ketidakpastian x_1 (δx_1) diperoleh dari penurunan parsial fungsi x_1 terhadap m_1 dan m_2.

$$\delta x_1 = \left|\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right| \delta m_1 + \left|\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right| \delta m_2$$

$$\delta x_1 = \left|\frac{\left(m_1 / BM_1 + m_2 / BM_2\right) / BM_1 - m_1 / BM_1^2}{(m_1 / BM_1 + m_2 / BM_2)^2}\right| \delta m_1 + \left|-\frac{m_1 / BM_1 BM_2}{(m_1 / BM_1 + m_2 / BM_2)^2}\right| \delta m_2$$

$$\delta x_1 = \frac{m_2 / BM_1 BM_2}{(m_1 / BM_1 + m_2 / BM_2)^2} \delta m_1 + \frac{m_1 / BM_1 BM_2}{(m_1 / BM_1 + m_2 / BM_2)^2} \delta m_2$$

$$\delta m_1 = \delta m_2 = \delta m$$

$$\delta x_1 = \frac{m_2 + m_1}{(m_1 / BM_1 + m_2 / BM_2)^2 \left(BM_1 BM_2\right)} \delta m$$

Ketidakpastian fraksi mol komponen 2 (δm_2) diturunkan dari hubungan x_2 dengan x_1.

$$x_2 = 1 - x_1$$

$$\delta x_2 = \delta(1 - x_1)$$

$$\delta x_2 = \left|-\delta x_1\right|$$

$$\delta x_2 = \delta x_1$$

Pada massa penimbangan isooktana fraksi 0.7, diketahui massa penimbangan m_1 89,5533 g dan m_2 39,6424 dengan keakuratan timbangan δm = 0.0001 g.

$$\delta x_1 = \frac{89{,}5533 + 39{,}6424}{(89{,}5533/114{,}23 + 39.6424/118.13)^2 (114{,}23 \times 118.13)} 0.0001$$

$$\delta x_1 = 7{,}638\text{E-}07 \quad (\textit{absolute uncertainty})$$

$$\frac{\delta x_1}{x_1} = \frac{7{,}638\text{E-}07}{0.7003} = 0{,}00011\% \qquad (\textit{relative uncertainty})$$

$$\frac{\delta x_2}{x_2} = \frac{7{,}638\text{E-}07}{(1-0.7003)} = 0{,}00025\%$$

Ketidakpastian fraksi mol komponen 1 (δx_1) terhadap fraksi mol komponen 1 diperoleh sebesar 0,00011%. Ketidakpastian fraksi mol komponen 2 (δm_2) terhadap fraksi mol komponen 2 (m_2), diperoleh sebesar 0,00025%

Ketidakpastian Tekanan

Tekanan sistem diperoleh dari selisih tekanan lingkungan dengan ΔP pembacaaan dari manometer.

$$P_{sistem} = P_{lingkungan} - \Delta P$$

$$\delta P_{sistem} = \delta P_{lingkungan} + \delta \mid -\Delta P \mid$$

$$\Delta P = \rho \times g \times \Delta h$$

$$\delta(\Delta P) = g \times (\rho \times \delta\Delta h + \delta\rho \times \Delta h)$$

$$\delta P_{sistem} = \delta P_{lingkungan} + g \times (\rho \times \delta\Delta h + \delta\rho \times \Delta h)$$

Untuk sistem isooktana dietil karbonat dengan x_1=0.7003, g=9.80665 ρ=13521.36 kg/m3

δΔh=0,0005 m

δρ=0,015 kg/m3 (Holman *et al*., 1994) δP lingkungan = 66,6618 Pa

Δh=709 mmHg

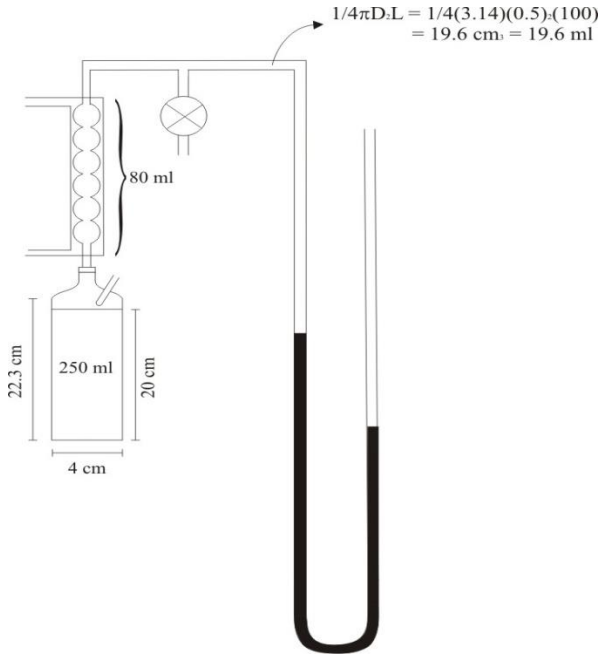
$$\delta P_{sistem} = 66{,}6618 + 9{,}80665 \times (13521{,}36 \times 0{,}0005 + 0{,}015 \times 0{,}709)$$

$$\delta P_{sistem} = 133{,}0651 \text{Pa} = 0{,}1331 \text{ kPa} \ (\textit{absolute uncertainty})$$

$$\frac{\delta P_{sistem}}{P_{sistem}} = \frac{0{,}331}{7{,}53}$$

$$\frac{\delta P_{sistem}}{Psistem} = 1{,}77\% \ (\textit{relative uncertainty})$$

A.12. Uji perubahan konsentrasi komponen liquid awal (x_0) terhadap konsentrasi komponen liquid saat kesetimbangan (x) pada 318.15 K



Diuji: untuk 10% mol DEC + 90% mol n-Heptana

Penimbangan:

Massa DEC = 14,1000 g

Massa n-Heptana = 106,5131 g

mol DEC =14,1000/118,13 = 0,1194 mol

mol n-Heptana = 106,5131/100,2 = 1,0630 mol

N_0 = 0,1194 + 1,0630 = 1,1824 mol

Pengukuran Tekanan uap:

T = 45^{o}C = 318,15 K

P = 14,84 kPa = 0,14646 atm

R = 82,037 cm^3. atm/g. mol. K

Hasil Perhitungan:

x_{DEC} = 0,1194/(1,1824) = 0,1010

y_{DEC} = 0,06445

Berdasarkan Perhitungan dengan Persamaan Li dkk (1995)

mol kondisi vapor (Ng): - - - dianggap gas ideal

$$P. V = N_g. R . T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots .(1)$$

$$(0,14646)\ (130) = N_g\ (82,057)\ (318,15)$$

$$N_g = 7{,}293 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Error Ebullimeter (Li dkk., 1995)

$$\frac{x_0 - x_1}{x_0} = (k\text{-}1)\,\alpha$$

$$= \left(\frac{y_1}{x_1} - 1\right)\frac{N_g}{N_0}$$

$$= \left(\frac{0{,}06445}{0{,}1010} - 1\right)\frac{7{,}293 \times 10^{-4}}{1{,}1824}$$

$$= -\,2{,}232 \times 10^{-4}$$

Jadi, jika $x_o = 0{,}1010$

$$\frac{x_0 - x_1}{x_0} = -2{,}232 \times 10^{-4}$$

$$\frac{0{,}101 - x_1}{0{,}1010} = -2{,}232 \times 10^{-4}$$

$$0{,}1010 - x_1 = -2{,}254 \times 10^{-5}$$

$$x_1 = 0{,}1010 - (-2{,}254 \times 10^{-5})$$

$$x_1 = 0{,}1010225$$

$\Delta x = x_0 - x_1 = 0{,}1010 - 0{,}1010225$

$= \mathbf{2{,}25 \times 10^{-5}}$ . . . . . .(sangat kecil)

Berdasarkan Eksperimen

x_{DEC} sebelum eksperimen = 0,1010

Massa larutan total awal = 120,6131 gram

Massa larutan total setelah 2 kali eksperimen = 115,3749 gram

Massa penguapan = Δ (M awal – M akhir) = 5,2382 gram

Jika diasumsikan massa yang teruap dibebankan ke n-Heptana,

m DEC	= 14,1000 gram	mol DEC	= 0,1194 mol
m n-Heptana	= 101,2749 gram	mol n-Heptana	= 1,0107 mol

x_{DEC} setelah eksperimen = 0,1194 / 1,1301 = 0,1056

$\Delta x = x_0 - x_1 = 0{,}1010 - 0{,}10156 =$ **0,00056**

LUARAN PENELITIAN

Dari penelitian yang telah dilakukan, telah dihasilkan luaran-luaran penelitian sebagai berikut.

1. Jurnal internasional bereputasi (Q1, IF: 2.196)
   Journal of Chemical an Engineering Data, 2017 vol. 62 hal. 2362-2366
   "Measurement and Correlation of Isothermal Binary Vapor−Liquid Equilibrium for Diethyl Carbonate + Isooctane/ n-Heptane/ Toluene Systems"
   oleh: Rendra Panca Anugraha, Ali Altway dan Gede Wibawa.
2. Seminar internasional
   3rd International Conference on Sciences and Technology 2017
   oleh: Rendra Panca Anugraha
3. Jurnal internasional bereputasi (Q3)
   Indonesian Journal of Chemistry, 2017 vol. 17 hal. 500-508
   "The Addition of N-Butanol in Ethanol-Isooctane Mixture to Reduce Vapor Pressure of Oxygenated-Gasoline Blend"
   oleh: Rendra Panca Anugraha, Zul Akbar Andi Picunang, Annas Wiguno, Rizky Tetrisyanda, Kuswandi dan Gede Wibawa
4. Jurnal internasional bereputasi (Q1, IF: 4.513)
   Journal of Molecular Liquids, 2018 vol. 264 hal. 32-37
   "Vapor pressures of diethyl carbonate + ethanol binary mixture and diethyl carbonate + ethanol + isooctane/toluene ternary mixtures at temperatures range of 303.15–323.15 K"
   oleh: Rendra Panca Anugraha, Annas Wiguno, Ali Altway dan Gede Wibawa
5. Seminar internasional
   1st International Symposium of Indonesian Chemical Engineering 2018
   oleh: Rendra Panca Anugraha

HALAMAN INI SENGAJA DIKOSONGKAN

BIODATA PENULIS

Nama : Rendra Panca Anugraha

Kewarganegaraan : Indonesia

Jenis kelamin : Laki-laki

Tempat, tanggal lahir : Bondowoso, 25 November 1994

Pendidikan :

1. Sarjana Teknik (S.T.), Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia (2015).
2. Sekolah Menengah Atas, SMAN 1 Lawang, Malang, Indonesia (2011)
3. Sekolah Menengah Pertama, SMPN 3 Singosari, Malang, Indonesia (2009)
4. Sekolah Dasar, SDN Pagentan I, Malang, Indonesia (2006).

Publikasi :

1. **Rendra Panca Anugraha**, Ali Altway dan Gede Wibawa, "Measurement and Correlation of Isothermal Binary Vapor−Liquid Equilibrium for Diethyl Carbonate + Isooctane/ n-Heptane/ Toluene Systems", Journal of Chemical & Engineering Data vol. 62 (2017) hal. 2362-2366.
2. **Rendra Panca Anugraha**, Zul Akbar Andi Picunang, Annas Wiguno, Rizky Tetrisyanda, Kuswandi dan Gede Wibawa, "The Addition of N-Butanol in Ethanol-Isooctane Mixture to Reduce Vapor Pressure of Oxygenated-Gasoline Blend", Indonesian Journal of Chemistry vol. 17 (2017) hal. 500-508.
3. **Rendra Panca Anugraha**, Annas Wiguno, Ali Altway dan Gede Wibawa, "Vapor pressures of diethyl carbonate + ethanol binary mixture and diethyl carbonate + ethanol + isooctane/toluene ternary mixtures at temperatures range of 303.15–323.15 K", Journal of Molecular Liquids vol. 264 (2018) hal. 32-37.