

Pengaruh Ikatan Hydrogen Pada Hydrous Ethanol Terhadap Komposisi Azeotropik dan Kecepatan Pembakaran Laminar

I Made Suarta^{1,2}, I.N.G. Wardana², Nurkholis Hamidi², Widya Wijayanti²

¹ State Polytechnic Of Bali / Mechanical Engineering Department, Bali, Indonesia,

² Brawijaya University/ Mechanical Engineering Department, Malang, East Java, Indonesia.

* E-mail: suarta_bedil@yahoo.com

Abstrak. Sedikit kadar air dalam ethanol akan mengakibatkan perbaikan pada struktur molekul oksigenit, sehingga mengakibatkan peningkatan kecepatan pembakaran. Dalam penelitian ini disimulasikan struktur molekul ethanol dengan sedikit kadar air. Hasil simulasi komposisi azeotropik terjadi pada ethanol 95,1%v etanol. Komposisi azeotropik diuji kecepatan pembakaran laminarnya pada campuran miskin, stoichiometri dan kaya. Pengujian dilakukan dengan menggunakan ruang bakar *cylindrical explosion bomb*. Hasil pengujian dibandingkan dengan kecepatan pembakaran dari anhydrous ethanol. Hasil pengujian menunjukkan kecepatan pembakaran ethanol azeotropik mendekati sama pada campuran stoichiometri dan sama pada campuran kaya.

Kata Kunci: Ikatan Hydrogen, Struktur Molekul, Hydrous Ethanol, Azeotropik, Kecepatan Pembakaran

1. Pendahuluan

Bio ethanol merupakan campuran bahan bakar bensin dengan ethanol absolut (anhydrous). Penggunaan ethanol anhydrous sebagai bahan membutuhkan energi yang sangat tinggi dalam proses pemurniannya [1, 2, 3, 4, 5, 6, 9]. Karena alasan tersebut saat ini sedang ramai dikembangkan penelitian terhadap ethanol hydrous. Hal ini diakibatkan oleh banyaknya keuntungan yang dapat diperoleh dari penggunaan ethanol dengan sedikit kadar air tersebut.

Beberapa penelitian terhadap kecepatan pembakaran menggunakan anhydrous ethanol telah dilakukan oleh [5, 6, 11]. Pengujian kecepatan api laminar ethanol telah dilakukan dalam outwardly propagating spherical Flames [6, 11, 19].

Hydrous ethanol (sering juga disebut azeotropik etanol) adalah ethanol dengan sedikit kadar air yang dapat diproduksi dengan proses destilasi sederhana, tanpa dibutuhkan langkah destilasi lanjutan (penyaringan molekul/molecular sieves) untuk menjadikan anhydrous ethanol, [4,7]. Hydrous ethanol menguap pada suhu 78,1 °C [4] dibandingkan dengan alkohol murni 78,8 °C [8].

Salah satu cara untuk mengurangi biaya produksi bahan bakar renewable yang terbuat dari proses fermentasi adalah menggunakannya dengan sedikit kadar air. Hasil beberapa penelitian menyatakan komposisi normal bahan bakar hydrous ethanol (azeotrope) adalah sekitar 92,6 % (186 proof) - 96,5 % (192 proof) [3,16,9,14]. Proses distilasi akan menghasilkan komposisi tertinggi sampai pada campuran azeotrope. Biaya produksi dapat berkurang secara dramatis jika konsumsi energi pada proses penyulingan dapat dikurangi, meskipun meninggalkan persentase air yang lebih tinggi. [9,14].

Meskipun memiliki banyak keuntungan tetapi hydrous ethanol juga memiliki beberapa kelemahan signifikan. Yang paling menyolok adalah densitas energi yang rendah. Hydrous ethanol memiliki nilai kalor 24,99 MJ/kg [3,16], dibandingkan dengan anhydrous ethanol 26,8 MJ/kg. [11, 12, 13, 14] bensin sebesar 44 MJ/kg [9, 12].

Eudes E. Fileti, et al. (2004) [18] Campuran alkohol-air memiliki sifat yang sangat penting dan sangat menarik dalam fisika, kimia dan biologi. Aspek menarik adalah kemampuan air dan alkohol untuk membentuk ikatan hidrogen. Ikatan alkohol-air dapat memiliki dua struktur ikatan hidrogen sesuai dengan dua isomer yang terbentuk di mana alkohol adalah akseptor proton, $\text{RHO} \cdots \text{H}_2\text{O}$, atau donor proton, $\text{ROH} \cdots \text{OH}_2$. Adanya dua isomer ini sangat mudah untuk memahami tetapi kekuatan relatif dari dua konformasi mungkin lebih sulit untuk dipastikan.

Akira Nose dan Masashi Hojo (2006)[20] menyatakan bahwa H^+ dan OH^- mengakibatkan pertukaran proton antara air dan ethanol. Dengan bantuan kekuatan ikatan hidrogen kuat antara molekul ethanol dan air mengakibatkan ethanol menyusup kedalan air membentuk ikatan molekul yang kuat. Akira juga menggambarkan bahwa setiap molekul air akan mengikat 4 molekul air lain yang ada didekatnya.

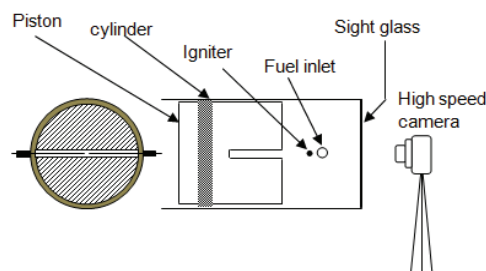
Pengujian hydrous ethanol pada mesin untuk menguji performance dan kualitas emisi telah dilakukan oleh [1, 4, 6, 7, 10]. Hasilnya menunjukkan bahwa penggunaan hydrous ethanol secara langsung maupu campurannya dengan gasolin menghasilkan performance yang lebih baik, durasi pembakaran yang lebih singkat dan kualitas emisi yang lebih bagus.

Baine B. Breaux, et al (2013)[9] melakukan pengujian terhadap ethanol dengan komposisi dari 0-40% air. Hydrous ethanol adalah campuran azeotropic pada komposisi 95,57% etanol. Dalam penelitiannya temperatur adiabatik pembakaran dihitung dengan NASA CEA code. Temperatur adiabatik pembakaran ethanol meningkat seiring dengan berkurangnya kadar air, dan temperatur maksimum terjadi pada equivalence ratio antara 1 dan 1,1. Temperatur adiabatik maksimum untuk ethanol 95% pada $Eq=1$ adalah 2350 °K. Penelitiannya menyimpulkan bahwa LBO (lean blow out =batas terendah dari equivalence ratio) meningkat sebanding dengan peningkatan kadar air. Penelitiannya memberi catatan bahwa LBO menurun jika komposisi bahan bakar berubah dari 0% sampai 5% air. Ini menunjukkan bahwa penambahan sedikit air ke dalam bahan bakar sebenarnya menurunkan batas LBO dan menstabilkan api. Hal ini berlawanan dengan hubungan antara batas LBO dengan kadar air.

2. Peralatan dan Prosedur Penelitian

Pengujian kecepatan api laminar menggunakan ruang bakar syllinder Explosion bomb dengan diameter 135mm dan panjang 270mm yang juga digunakan oleh [6]. adapun gambar dari perangkat penelitian dapat dilihat pada gambar 1.

Ethanol dengan kemurnian 99.7% didapat dari Merc, and hydrous ethanol, dibuat di laboratorium analitik. Penelitian ini dilakukan pada tekanan dan temperatur ruangan (32°C). Bahan bakar dan udara dicampur terlebih dahulu dalam kantung plastik sesuai equivalence ratio. Selanjutnya reaktan dimasukkan ke dalam ruang bakar dengan menarik piston kebelakang. Sebelum pematik dinyalakan camera HS dinyalakan dan diseting pada kecepatan 420 fps. Selanjutnya pematik dinyalakan.



Gambar 1 Set up experimental.

3. Analisa Nyala

Langkah pertama yang dilakukan dalam menentukan kecepatan pembakaran adalah dengan mengevaluasi beberapa karakteristik penggunaannya. Yang meliputi: reaksi pembakaran ethanol untuk menentukan AFR bahan bakar, nilai kalor, temperatur nyala adiabatik, sebagai konsekuensi dari penambahan air. Jika kita mengasumsikan reaksi umum untuk ethanol maka kita akan menganggap bahwa untuk pembakaran sempurna pada kondisi stoichiometri produk yang akan terjadi hanya CO_2 , H_2O dan N_2 . Hal ini penting untuk menentukan rasio udara-bahan bakar stoichiometri untuk ethanol sebagai bahan bakar dengan kadar air bervariasi. Hal ini dilakukan dengan menyeimbangkan Persamaan 1.



Koefisien a ditentukan oleh persen volume ethanol. Koefisien c dan d didapat dengan menyeimbangkan karbon dan hidrogen di seluruh reaksi. Oksigen kemudian dijumlahkan sehingga koefisien b ditentukan. Dengan menyeimbangkan koefisien 3,76 b kita dapat menentukan rasio

molekul udara-bahan bakar fraksi mol. Dengan menggunakan Massa molekul kita dapat menentukan rasio udara-bahan bakar fraksi massa.

$$AFR_m = \frac{m_a}{m_f} = \frac{M_a N_a}{M_f N_f} = AFR_s \frac{M_a}{M_f} \quad (2)$$

Kadar air dari bahan bakar akan menurunkan temperatur adiabatik dari reaksi pembakaran. Air membutuhkan lebih banyak panas untuk proses penguapan dibandingkan dengan ethanol, sehingga jumlah panas yang dibutuhkan untuk menguapkan bahan bakar yang mengandung lebih banyak air akan lebih banyak juga. Cara mudah untuk menghitung temperatur adiabatik ditawarkan dalam “*Chemical Engineering Thermodynamics*” by J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott. Temperatur adiabatik nyala dapat dihitung dengan persamaan:

$$T_p = \frac{LHV}{\sum(m_i C_{pi})} + T_0 \quad (3)$$

Adapun variasi bahan bakar yang diuji seperti terlihat pada tabel 1

Tabel 1 Karakteristik dari bahan bakar yang diujikan. $T_0=32^\circ\text{C}$

% etanol	$\rho(\text{g/cc})$	Φ	Tb($^\circ\text{K}$)	pb/pu
99	0,7928	0,9	2119	0,1355
		1,0	2253	0,1271
		1,1	2296	0,1217
95,1	0,8039	0,9	2010	0,1421
		1,0	2137	0,1332
		1,1	2178	0,1276

Perhitungan kecepatan nyala dimulai dari pengukuran jari-jari nyala diukur pada lingkaran yang dibentuk oleh luas foto nyala. Sesuai dengan teori bola api laminar, gas hasil pembakaran bergerak keluar, sehingga jarak permukaan api berhubungan dengan kecepatan pembakaran laminar gas terbakar. Kecepatan pembakaran laminar dapat diturunkan dari metode pertumbuhan nyala. Dimana Kecepatan nyala mulur S_n diturunkan dari radius r nyala terhadap waktu t :

$$S_n = \frac{dr_b}{dt} \quad (4)$$

Dimana r_b adalah radius nyala dan t adalah waktu. Laju mulur nyala α untuk api berbentuk bola didapat pada setiap titik pada permukaan nyala, dengan:

$$\alpha = \frac{d(\ln A)}{dt} = \frac{dA/A}{dt} = \frac{dA}{A \cdot dt} \quad (5)$$

Dimana A adalah luas permukaan nyala. Dalam kasus api menyebar berbentuk bola (spherically propagating premixed flame) laju api mulur dapat dihitung dengan:

$$\alpha = \frac{dA}{A \cdot dt} = \frac{d(\pi r_b^2)}{\pi r_b^2 dt} = \frac{2\pi r_b dr_b}{\pi r_b^2 dt} = \left(\frac{2}{r_b}\right) \left(\frac{dr_b}{dt}\right) = \left(\frac{2}{r_b}\right) S_n \quad (6)$$

Penilaian terhadap data pengamatan diukur pada luas permukaan api dimulai dari saat penyalaan. Permukaan nyala diekstrak dari tangkapan film. Gambar hasil ekstrak pertumbuhan api diasumsikan terjadi pada tekanan konstan.

Dimana S_s adalah kecepatan nyala tidak mulur (unstretched flame speed). Nilai S_s didapat dengan cara memplot nilai S_n pada $\alpha=0$. $S_n - S_s = L_b \cdot \alpha$ $S_s = L_b \cdot \alpha + S_n$ jika $\alpha = 0$ maka $S_s = S_n$

Dalam memplot S_n terhadap α , gradien garis lurus merupakan nilai L_b dari data yang didapat. Kecepatan pembakaran laminar tidak mulur (unstretched laminar burning velocity) S_L diturunkan dari S_s yaitu:

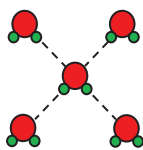
$$S_L = \frac{\rho_b}{\rho_u} S_s \quad (7)$$

ρ_b dan ρ_u adalah densitas gas hasil pembakaran dan densitas reaktan. ρ_b dihitung pada temperatur nyala adiabatik.

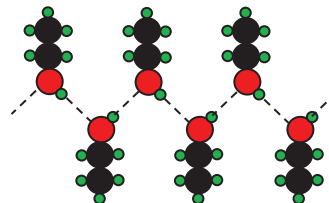
4. Hasil dan Pembahasan

4.1 Pengaruh Ikatan hydrogen terhadap struktur molekul

Ethanol adalah bahan bakar yang mengandung molekul O-H, Ikatan hidrogen adalah suatu bentuk interaksi elektrostatis antara atom hidrogen yang terikat pada atom elektronegatif dengan atom elektronegatif lainnya. Ikatan Hidrogen biasanya terjadi antara atom Hidrogen dengan Nitrogen, Oksigen dan Flour. Secara sederhana interaksi ini ditulis dengan D—H---A. Donor proton (D) adalah atom elektronegatif yang mengikat hidrogen dan menyebabkan hidrogen memiliki parsial positif, sedangkan Akseptor proton (A) merupakan atom elektronegatif lain yang berinteraksi dengan parsial positif dari atom hidrogen tersebut.



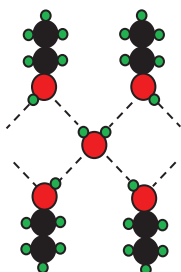
Gambar. 2 Ikatan Hydrogen Air



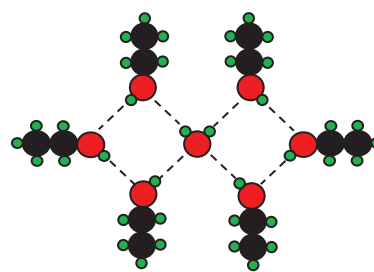
Gambar 3 Ikatan Hydrogen ethanol

Ikatan etanol-air memiliki dua struktur ikatan hidrogen sehingga dengan isomer yang terbentuk, dimana etanol adalah proton akseptor pada, $\text{RHO} \cdots \text{H}_2\text{O}$, atau proton donor $\text{ROH} \cdots \text{OH}_2$.

Jika dalam molekul etanol terlarut sedikit air maka ikatan hidrogen antar molekul etanol akan terganggu dan terlepas. Dalam kondisi ini molekul etanol akan dikelilingi oleh molekul air. Hal ini terjadi karena perbedaan keelektronegatifan yang ada antara molekul etanol-etanol dengan keelektronegatifan antara molekul etanol-air. Dari teori ini maka setiap molekul air akan dikelilingi oleh 4 (empat) molekul etanol. Ilustrasi ini digambarkan pada gambar 4.



Gambar. 4 Ikatan hidrogen Ethanol Air



Gambar 5. Struktur molekul etanol 95,11% v.

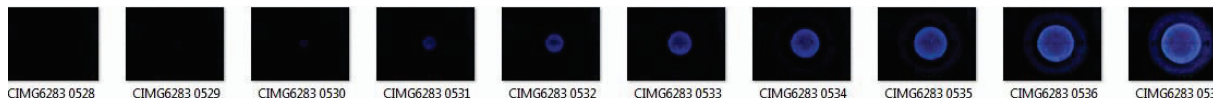
Dari gambar 4 terlihat bahwa dua molekul etanol sebelah kiri akan mengikat molekul polar lain baik itu etanol maupun air, demikian juga halnya dengan 2 molekul etanol sebelah kanan. Jika pada molekul Fig. 4 ditambahkan dua molekul etanol, untuk meningkatkan nilai kalor karena air tidak memiliki nilai kalor, maka terjadi struktur molekul seperti gambar 5. Pada gambar 5 terlihat struktur molekul etanol dengan sedikit air akan menjadi pendek dengan oksigen terpusat ditengah. Dengan semakin baiknya struktur molekul bahan bakar, sedikit kadar air pada etanol yang terpusat ditengah berfungsi sebagai oksigenit akan meningkatkan karakteristik pembakaran. Jika dalam molekul bahan bakar terdapat satu molekul air dengan massa molekul (M) 18,015 gram dan densitas (ρ) air adalah 1g/cc. Juga terdapat 6 molekul etanol dengan massa molekul (M) 46,068 g/mol, dan $\rho=0,789$ g/cc. Jika komposisi tersebut diprosentasekan dalam fraksi volume maka menjadi etanol 95,11%.

4.2 Pengaruh Kadar Air Terhadap Kecepatan Pembakaran

Pada saat igniter dinyalakan percikan api terjadi ditengah ruang bakar. Fig. 6 menunjukkan foto pertumbuhan api dengan diameter meningkat setiap 2,381 ms.

Kecepatan nyala dan Markstein lengths diturunkan dari pengukuran diameter api berbentuk bola yang ditangkap kamera terhadap waktu.

a.

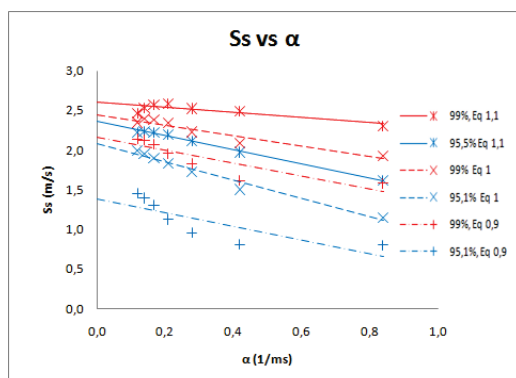


b.

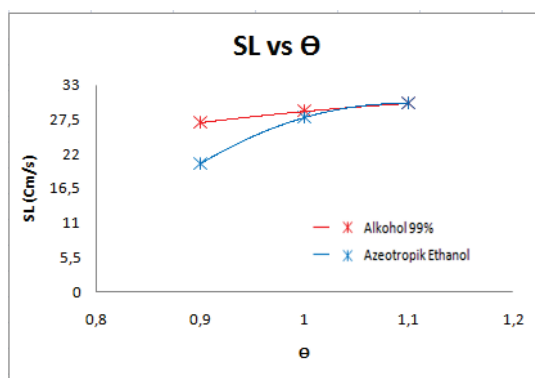


Gambar 6 Model perkembangan diameter nyala dari Azeotropik Ethanol (95,1%v) b. Model perkembangan diameter nyala dari ethanol 99%v Interval waktu 2,381 ms ($\Theta = 1,1$, $T_0 = 305$ °K, $P_0 = 0.1$ Mpa).

Dengan menggunakan persamaan $S_n - S_s = L_b \cdot \alpha$, jika nilai S_n diproyeksikan pada nilai $\alpha = 0$ maka didapat nilai kecepatan nyala tidak mulur (S_s) dari masing masing bahan bakar, seperti terlihat pada gambar 7.



Gambar 7. Nilai kecepatan nyala tidak mulur (S_s) ethanol azeotropik dan ethanol 99%v terhadap peregangan yang terjadi pada campuran miskin, stoichiometri dan kaya.



Gambar 8. Perbandingan kecepatan pembakaran laminar azeotropik dengan anhydrous ethanol

Kecepatan pembakaran laminar (S_L) didapat dari persamaan 7. Nilai perbandingan kecepatan pembakaran laminar (S_L) dari ethanol azeotropik dan anhydrous ethanol (99%v) dapat dilihat pada gambar 8. Pada gambar 8 terlihat bahwa nilai S_L dari kedua bahan bakar memiliki perbedaan yang besar pada campuran miskin. Selanjutnya kecepatan pembakaran laminar dari azeotropik ethanol medekati sama pada campuran stoichiometri dan sama pada campuran kaya. Kecepatan pembakaran maksimum terjadi pada campuran kaya yaitu sebesar 30,0 cm/detik untuk azeotropik ethanol dan 30,1 cm/detik untuk anhydrous ethanol.

Nilai dari S_L , dipengaruhi oleh kombinasi dari beberapa faktor seperti panjang rantai, nilai kalor dan emisi yang dihasilkan oleh bahan bakar. Semakin pendek rantai bahan bakar kecepatan pembakaran akan meningkat. Semakin tinggi nilai kalor kecepatan pembakaran akan meningkat. Hasil penelitian ini juga didukung oleh [4] yang menyatakan durasi pembakaran dari hidrous ethanol 95,6 lebih singkat dari campuran gasolin dan anhydrous ethanol.

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

- Azeotropik ethanol adalah ethanol dengan komposisi 95,1v
- Kecepatan pembakaran laminar azeotropik ethanol pada kaya sama dengan kecepatan pembakaran laminar dari anhydrous ethanol.

6. Daftar Pustaka

- [1] Samveg Saxena, Silvan Schneider, Salvador Aceves, Robert Dibble. Wet ethanol in HCCI engines with exhaust heat recovery to improve the energy balance of ethanol fuels. *Applied Energy* 98 (2012) 448–457
- [2] Brian J. Donovan. Anhydrous Ethanol vs. Hydrous Ethanol in Gasoline Blending *Renewable Energy* (2009).
- [3] Rafael Lago Sari, Gabriel Azevedo Tatsch, Macklini Dalla Nora, Mario Eduardo dos Santos Martins, Thompson Diordinis Metzka Lanza Nova. Combustion performance of high water content hydrous ethanol. *Virtual Powertrain Conferences*. Federal University of Santa Maria.
- [4] Tadeu C. Cordeiro de Melo, Guilherme B. Machado, Carlos R.P. Belchior, Marcelo J. Colaço, José E.M. Barros, Edmilson J. de Oliveira, Daniel G. de Oliveira. Hydrous ethanol–gasoline blends–Combustion and emission investigations on a Flex-Fuel engine. *Fuel* 97 (2012) 796–804
- [5] Baine Breaux. THE EFFECT OF ELEVATED WATER CONTENT ON ETHANOL COMBUSTION. Louisiana State University, Baton Rouge. 2012
- [6] Derek Bradley, Malcolm Lawes, Shiyong Liao, Aminuddin Saat. Laminar mass burning and entrainment velocities and flame instabilities of i-octane, ethanol and hydrous ethanol/air aerosols. *Combustion and Flame* 161 (2014) 1620–1632.
- [7] I. Schifter, L. Diaz, J.P. Gómez, U. Gonzalez. Combustion characterization in a single cylinder engine with mid-levels hydrated ethanol–gasoline blended fuels. *Fuel* 103 (2013) 292–298
- [8] Eloisa Torres-Jimenez, Marta Svoljšak Jerman, Andreja Gregorc, Irenca Lisec, M. Pilar Dorado, Breda Kegl. Physical and chemical properties of ethanol–diesel fuel blends. *Fuel* 90 (2011) 795–802.
- [9] Baine B. Breaux, Sumanta Acharya. The effect of elevated water content on swirl-stabilized ethanol/air flames. *Fuel* 105 (2013) 90–102
- [10] Rodrigo C. Costa 1, José R. Sodr . Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions. *Fuel* (2010) 287–293
- [11] G. Broustail, P. Seers, F. Halter, G. Mor ac, C. Mounaim-Rousselle. Experimental determination of laminar burning velocity for butanol and ethanol iso-octane blends. *Fuel* 90 (2011) 1–6
- [12] Gesheng Li, Zunhua Zhang, Fubing You, Zhixiang Pan, Xintang Zhang, Jian Dong, Xiaohong Gao. A novel strategy for hydrous-ethanol utilization: Demonstration of a spark-ignition engine fueled with hydrogen-rich fuel from an onboard ethanol/steam reformer. *international journal of hydrogen energy* 38 (2013) 5936-5948.
- [13] B.M. Masum, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, I.M. Rizwanul Fattah, S.M. Palash, M.J. Abedin. Effect of ethanol–gasoline blend on NO_x emission in SI engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24(2013) 209–222.
- [14] Thomas Wallner, Scott A. Miers, Steve McConnell. A Comparison of Ethanol and Butanol as Oxygenates Using a Direct-Injection, Spark-Ignition Engine. Argonne National Laboratory, Argonne
- [15] Alexios Kyriakides, Vasilis Dimas, Eleni Lympieropoulou, Dimitris Karonis, Evripidis Lois. Evaluation of gasoline–ethanol–water ternary mixtures used as a fuel for an Otto engine. *Fuel* 108 (2013) 208–215
- [16] R. Munsin, Y. Laonual, S. Jugjai, Y. Imai. An experimental study on performance and emissions of a small SI engine generator set fuelled by hydrous ethanol with high water contents up to 40%. *Fuel* 106 (2013) 586–592
- [17] Tien Mun Foong, Kai J. Morganti, Michael J. Brear, Gabriel da Silva, Yi Yang, Frederick L. Dryer. The octane numbers of ethanol blended with gasoline and its surrogates. *Fuel* 115 (2014) 727–739
- [18] Eudes E. Fileti, Puspita Pallab Chaudhuri, Sylvio Canuto. Relative strength of hydrogen bond interaction in alcohol–water complexes *Science Direct*. (2004) 494–499
- [19] J. Beeckmann, L. Cai, H. Pitsch. Experimental investigation of the laminar burning velocities of methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol at high pressure. *Fuel* xxx (2013) xxx–xxx.
- [20] Akira Nose, Masashi Hojo. Hydrogen Bonding of Water–Ethanol in Alcoholic Beverages. *JOURNAL OF BIOSCIENCE AND BIOENGINEERING*. Vol. 102, No. 4, 269–280. 2006