

KORELASI KESETIMBANGAN FASA SISTEM CO₂-C₂H₅OH PADA KONDISI SUBKRITIK SAMPAI SUPERKRITIK

J. P. Sitompul*, I N. Widiasta* dan Y. Samyudia**

*Lab. Termodinamika PPAU ITB, Jl. Tamansari 126, Bandung

**Jurusan Teknik Fisika ITB, Jl. Ganesha 10, Bandung

ABSTRAK

Makalah ini berkaitan dengan korelasi kesetimbangan fasa pada kondisi subkritik sampai superkritik sistem biner karbon dioksida-etanol. Dalam studi yang dilakukan, tiga persamaan tingkat keadaan kubik (Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, dan Peng-Robinson) bersama dengan aturan pencampuran konvensional telah digunakan untuk mengkorelasikan sistem tersebut. Kemampuan dari ketiga model tersebut dibandingkan dengan data percobaan yang diperoleh dari pustaka yang tersedia. Hasil simulasi menunjukkan bahwa persamaan tingkat keadaan Soave-Redlich-Kwong dan Peng Robinson bersama dengan aturan pencampuran konvensional dapat mengkorelasikan kesetimbangan fasa sistem biner karbon dioksida-etanol dengan baik.

ABSTRACT

This paper concerns with the correlation of phase equilibrium of binary system of carbon dioxide-ethanol at subcritical and supercritical condition. In this study, three equations of state (Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, and Peng-Robinson) together with conventional mixing rule, were applied for correlating phase equilibrium the system. The capabilities of these equations of state were examined with experiment results obtained from the literatures. The results show that Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson equations of states can well correlate the phase equilibrium of binary system of carbon dioxide-ethanol.

Key words: Ethanol, Carbon Dioxide, Phase Equilibrium, Equation of State, Conventional Mixing Rule, Supercritical Fluid Extraction.

I. PENDAHULUAN

Dehidrasi etanol hasil fermentasi atau sintetik (konsentrasi etanol 5-40 % berat) dengan metode distilasi biasa membutuhkan banyak energi⁽²⁾. Teknik distilasi biasa ini sering membutuhkan 30 - 60 % energi hasil pembakaran untuk memisahkan etanol dengan air⁽¹⁾. Kesulitan utama dalam proses pemisahan ini adalah akibat dari besarnya afinitas relatif antara etanol dengan air. Salah satu metode alternatif yang masih dalam tahap pengembangan adalah ekstraksi dengan pelarut fluida superkritik.

Untuk dehidrasi etanol, pelarut karbon dioksida telah diteliti secara intensif. Karbon dioksida memiliki sifat-sifat yang mendukung antara lain tidak mudah terbakar, tidak beracun, operasi dapat dijalankan pada temperatur kamar, ramah terhadap lingkungan, harga relatif murah, tersedia dalam jumlah yang banyak, dan merupakan produk samping dari industri etanol.^(7,9,10)

Efisiensi maksimum proses ekstraksi superkritik sering dibatasi oleh komposisi kesetimbangan termodinamik antar fasa. Informasi kesetimbangan fasa untuk berbagai komposisi pada kondisi subkritik dan superkritik sangat diperlukan. Informasi ini dapat diperoleh melalui percobaan, namun sering menghadapi kendala karena besarnya biaya untuk percobaan. Oleh karena itu untuk melakukan optimisasi proses diperlukan simulator proses yang dapat memprediksi sifat-sifat fisik dan/atau sifat-sifat termodinamik dengan sedikit mungkin data-data percobaan.

Persamaan tingkat keadaan kubik banyak digunakan untuk mengkorelasikan kesetimbangan fasa cair-uap. Keuntungan metode ini adalah dapat diterapkan pada berbagai temperatur, tekanan, dan komposisi baik untuk sistem murni, biner maupun multi komponen. Lagi pula persamaan tingkat keadaan yang sama dapat digunakan untuk semua fasa yang ada dalam kesetimbangan.

Dalam tulisan ini, persamaan tingkat keadaan kubik Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, dan Peng-

Robinson dengan aturan pencampuran konvensional digunakan untuk mengkorelasikan kesetimbangan fasa sistem biner karbon dioksida-etanol. Kemampuan masing-masing persamaan tingkat keadaan tersebut dibandingkan dengan data percobaan yang diperoleh dari pustaka yang tersedia.

2. MODEL KESETIMBANGAN FASA

Beberapa persamaan tingkat keadaan dengan aturan pencampuran yang berbeda telah digunakan untuk mengkorelasikan kesetimbangan fasa sistem karbon dioksida-etanol. Takishima *et al.*, menggunakan persamaan tingkat keadaan Patel-Teja. Akan tetapi dengan aturan pencampuran konvensional tidak diperoleh hasil yang memuaskan. Hiroshima *et al.*, menggunakan persamaan tingkat keadaan Patel-Teja dengan aturan pencampuran model Wilson dan persamaan tingkat keadaan kontribusi group. Dengan aturan pencampuran ini diperoleh hasil korelasi yang baik, tetapi aturan pencampuran ini cukup kompleks karena melibatkan banyak parameter interaksi biner (*fitting binary interaction parameters*).

Dalam studi ini, kami menggunakan persamaan tingkat keadaan Redlich-Kwong (RK-EOS)

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m}{T^{0.5}v(v + b)} \quad (1)$$

Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS)

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{(a\alpha)_m}{v(v + b_m)} \quad (2)$$

dan Peng Robinson (PR-EOS).

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{(a\alpha)_m}{v(v + b_m) + b_m(v - b_m)} \quad (3)$$

Dalam bentuk kubik, RK-EOS bentuknya :

$$v^3 - (RT/P)v^2 + 1/P(a_m/T^{0.5} - b_mRT - Pb_m^2)v - a_m b_m P T^{0.5} = 0 \quad (4)$$

dan SRK-EOS dapat dituliskan dalam bentuk

$$v^3 - (RT/P)v^2 + 1/P((a\alpha)_m - b_mRT - Pb_m^2)v - (a\alpha)_m b_m P = 0 \quad (5)$$

Sedangkan untuk PR-EOS

$$v^3 - (RT/P)v^2 + 1/P((a\alpha)_m - b_mRT - Pb_m^2)v - (a\alpha)_m b_m P = 0 \quad (6)$$

Untuk aturan pencampuran konvensional

$$(a\alpha)_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a\alpha)_{ij} \quad (7)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (8)$$

dimana :

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \quad (9)$$

P_c , T_c , k_{ij} , dan $a\alpha_{ij}$ menyatakan tekanan kritis, temperatur kritis, parameter interaksi biner, dan parameter silang (*unlike parameter*) sedangkan subscript i, j menyatakan komponen i dan j .

Penyimpangan hasil prediksi dengan persamaan tingkat keadaan SRK dan PR terhadap data eksperimen sifat-

sifat jenuh CO_2 dan $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ murni ditunjukkan pada Tabel 1. Tabel 1 menunjukkan bahwa kedua persamaan tingkat keadaan tersebut memberikan hasil prediksi yang memuaskan. Oleh karena itu, model ini digunakan untuk mengkorelasikan kesetimbangan fasa sistem biner karbon dioksida-etanol pada kondisi subkritik dan superkritik.

Tabel 1: Prosentase penyimpangan absolut rata-rata sifat-sifat jenuh CO_2 dan $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ murni. ⁽⁴⁾

CO_2			$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		
P^s	ρ_L^s	ρ_v^s	P^s	ρ_L^s	ρ_v^s
*	*	*	*	*	*
0,282	4,753	1,768	0,859	10,771	3,034
**	**	**	**	**	**
0,631	13,325	1,324	2,587	20,599	6,404
Tr=0,712-1,0			Tr=0,529-1,0		

P^s tekanan jenuh, ρ_L^s densitas molar jenuh fasa cair,

ρ_v^s densitas molar fasa uap, T_r tekanan tereduksi

* PR-EOS, ** SRK-EOS

Suatu sistem cair-uap dalam kesetimbangan termodinamik harus memenuhi kondisi berikut :

$$T^L = T^V \quad (10)$$

$$P^L = P^V \quad (11)$$

$$f_i^L = f_i^V \quad (12)$$

dimana f^L dan f^V masing-masing menyatakan fugasitas fasa cair dan fugasitas fasa uap. Karena fugasitas merupakan besaran fisik tidak terukur langsung sehingga didefinisikan dengan besaran fisik terukur langsung sebagai berikut :

$$f_i = \phi_i P_i \quad (13)$$

ϕ_i , P_i menyatakan koefisien fugasitas dan tekanan parsial komponen i . Substitusi pers.(13) ke pers.(12) diperoleh

$$\phi_i^V P_i^V = \phi_i^L P_i^L \quad (14)$$

Pers.(14) juga dapat dituliskan dalam bentuk

$$\phi_i^V y_i P^V = \phi_i^L x_i P^L \quad (15)$$

Karena $P^V = P^L = P$ maka pers.(15) menjadi

$$\phi_i^V y_i = \phi_i^L x_i \quad (16)$$

Untuk sistem biner berlaku

$$\phi_1^V y_1 = \phi_1^L x_1 \quad (17)$$

$$\phi_2^V y_2 = \phi_2^L x_2 \quad (18)$$

dimana $\phi_i^V = \phi_i^V(T, P, y)$ dan $\phi_i^L = \phi_i^L(T, P, x)$. Dengan menetapkan harga T dan P maka pers.(17) dan (18) dapat diselesaikan secara simultan.

Rumusan koefisien fugasitas yang diturunkan dari energi bebas Helmholtz, menghasilkan hubungan

$$RT \ln \phi_i =$$

$$\int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (19)$$

Dari pers.(19) dapat dilihat bahwa rumusan koefisien fugasitas bergantung pada persamaan tingkat keadaan dan aturan pencampuran yang digunakan. Jika RK-EOS dan aturan pencampuran konvensional dimasukkan ke pers.(19) akan diperoleh rumusan koefisien fugasitas parsial komponen i seperti berikut ini :

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln [Z(1 - b_m/v)] + \frac{1}{b_m RT^{1.5}} x \left[\frac{a_m b_i}{b_m} - 2 \sum_j x_j a_{ij} \right] \ln \left(1 - \frac{b_m}{v} \right) \quad (20)$$

Dengan SRK-EOS diperoleh

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln [Z(1 - b/v)] + \frac{(a\alpha)_m}{b_m RT} x \left[\frac{b_i}{b_m} - \frac{2}{(a\alpha)_m} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right] \ln \left(1 + \frac{b_m}{v} \right) \quad (21)$$

Untuk PR-EOS dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln [Z(1 - b/v)] + \frac{(a\alpha)_m}{b_m RT} x \left[\frac{b_i}{b_m} - \frac{(a\alpha)_m}{2\sqrt{2}b_m RT} - \frac{2 \sum_j y_j (a\alpha)_{ij}}{(a\alpha)_m} \right] \ln \left[\frac{v + (1 + \sqrt{2})b}{v + (1 - \sqrt{2})b} \right] \quad (22)$$

Kompresibilitas faktor, Z dalam pers.(20)-(22) dapat dihitung dengan persamaan berikut :

$$Z = Pv / RT \quad (23)$$

3. ALGORITMA DAN PEMOGRAMAN

Perhitungan komposisi fasa cair dan uap dalam kesetimbangan diselesaikan secara numerik dengan bahasa pemrograman fortran. Algoritma perhitungan yang dilakukan dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2: Algoritma Perhitungan

Tahap	Keterangan
1	Memasukkan : ° Jumlah komponen, N ° sifat-sifat kritik komponen murni T _c , P _c , ω _i : i = 1, N ° Jumlah titik percobaan, N _{exp} ° Pers. Tingkat keadaan, NEOS ° Data percobaan : P _j , x _{ij} , y _{ij} ° Temperatur sistem, T
2	° Memasukkan tebakan awal k ₁₂ =k ₂₁
3	° Memasukkan tebakan awal jumlah mol setiap komponen dalam fasa cair dan uap
4	° Untuk i = 1, N dan j = 1, N _{exp} a) Menghitung fraksi mol fasa cair dan uap b) Menghitung parameter a _m , b _m c) Menghitung koefisien fugasitas masing-masing komponen fasa cair dan uap, φ _i d) Hitung fraksi mol fasa cair dan uap e) Jika (y ^{k+1} -y ^k) / y ^k > ε kembali ke langkah 4.a f) Jika x _i φ _i ^L - y _i φ _i ^V > τ kembali ke langkah 3

5	° Jika (1/2.N _{exp}) x $\sum_{j=1}^{N_{exp}} \left \frac{y_{i,j}^{hit} - y_{i,j}^{exp}}{y_{i,j}^{exp}} \right + \left \frac{x_{i,j}^{hit} - x_{i,j}^{exp}}{x_{i,j}^{exp}} \right $ belum mencapai minimum, kembali ke langkah 2
6	Mencetak hasil perhitungan
7	Selesai

ε, τ : toleransi yang diijinkan, hit : perhitungan, exp : data percobaan

4. PERBANDINGAN HASIL SIMULASI DAN DATA PERCOBAAN

Perhitungan komposisi fasa cair dan uap sistem biner CO₂ - C₂H₅OH telah dilakukan. Dalam hal ini digunakan persamaan tingkat keadaan kubik dan aturan pencampuran konvensional. Parameter interaksi biner (k₁₂ = k₂₁) ditentukan sedemikian hingga diperoleh kesalahan hasil perhitungan yang minimum. Harga k₁₂ untuk masing-masing persamaan tingkat keadaan dapat dilihat pada tabel 3.

Tabel 3: Harga Parameter Interaksi Biner, k₁₂

Persamaan tingkat keadaan	k ₁₂
RK-EOS	0,0306
SRK-EOS	0,0799
PR-EOS	0,0754

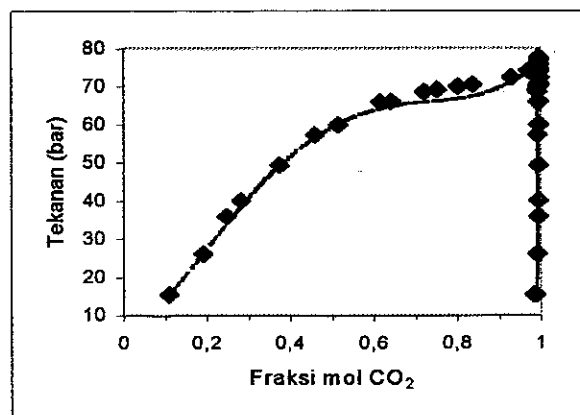
Perbandingan komposisi fasa cair dan uap antara hasil perhitungan dan data percobaan disajikan pada tabel 4 dan pada Gb.1,2,3. Persamaan SRK dan PR memberikan penyimpangan rata-rata mutlak cukup kecil sedangkan RK-EOS tidak memuaskan. Penyimpangan yang besar terjadi pada daerah sekitar titik kritik.

Tabel 4: Prosentase penyimpangan rata-rata mutlak

Pers. Tingkat keadaan	Penyimpangan		Rata-rata
	Dev ^V	Dev ^L	
RK-EOS	1,36	41,41	21,38
SRK-EOS	0,24	5,54	2,89
PR-EOS	0,25	5,75	3,00

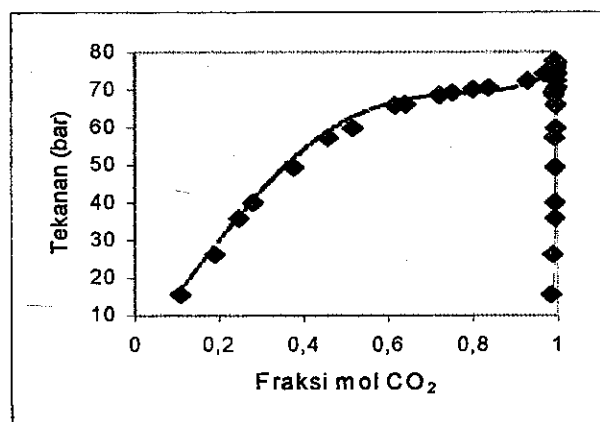
Dev^V, Dev^L adalah penyimpangan fasa uap dan cair

Dua alasan yang mungkin dapat diterima sehingga terjadinya penyimpangan ini. Pertama, mungkin RK-EOS tidak sesuai untuk sistem CO₂-C₂H₅OH, sedangkan SRK-EOS dan PR-EOS tidak memadai pada daerah di sekitar titik kritik CO₂. Kedua, mungkin aturan pencampuran konvensional tidak tepat untuk sistem yang mengandung komponen terasosiasi. Seperti telah diketahui bahwa C₂H₅OH terasosiasi pada keadaan cair. Oleh karena itu molekul CO₂ berinteraksi tidak hanya dengan molekul C₂H₅OH tunggal melainkan juga berinteraksi dengan C₂H₅OH terasosiasi. Mungkin fenomena ini akan lebih baik jika ditinjau berdasarkan pada teori dua larutan atau teori asosiasi.



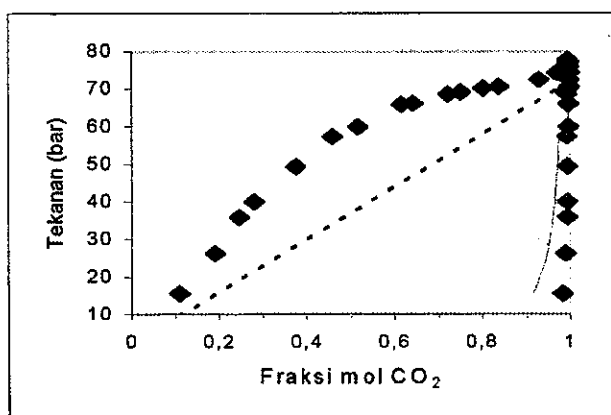
Gambar 1 Korelasi kesetimbangan fasa sistem CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pada suhu 308,2 K (PR-EOS)

◆ data percobaan⁽⁴⁾
— hasil perhitungan fasa uap
--- hasil perhitungan fasa cair



Gambar 2 Korelasi kesetimbangan fasa sistem CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pada suhu 308,2 K (SRK-EOS)

◆ data percobaan⁽⁴⁾
— hasil perhitungan fasa uap
--- hasil perhitungan fasa cair



Gambar 3 Korelasi kesetimbangan fasa sistem CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pada suhu 308,2 K (SRK-EOS)

◆ data percobaan⁽⁴⁾
— hasil perhitungan fasa uap
--- hasil perhitungan fasa cair

5. KESIMPULAN

Tiga persamaan tingkat keadaan kubik telah digunakan untuk mengkorelasikan kesetimbangan fasa sistem biner

CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Korelasi dilakukan dari kondisi subkritik sampai superkritik. Persamaan tingkat keadaan SRK dan PR memberikan hasil korelasi yang cukup baik meskipun terjadi penyimpangan relatif besar di daerah sekitar titik kritis CO_2 .

Untuk mendapatkan hasil korelasi yang lebih baik maka pengaruh asosiasi pada fasa cair perlu diperhitungkan. Studi lanjut sedang dilakukan dengan melibatkan teori dua larutan dan teori asosiasi untuk sistem pseudotermer CO_2 - H_2O - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Ucapan terima kasih

Penelitian ini terlaksana atas bantuan dana dari Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan dan Kebudayaan Indonesia melalui Proyek URGE kontrak NO.019/HTP-II/URGE/1996. Penulis berterima kasih kepada Laboratorium Termodinamika PAU-IR ITB dan jurusan Teknik Kimia UNDIP atas segala dukungan yang telah diberikan.

DAFTAR PUSTAKA

1. B. Z. Egan, D.D. Lee, dan D.A. Mc Whirter, "Solvent Extraction and Recovery of Ethanol from Aqueous Solution", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1330-1332, (1988)
2. G. Soave, "Rigorous and Simplified Procedures for Determining the Pure Component Parameters in the Redlich-Kwong-Soave Equation of State", *Chem. Eng. Science*, **35**, 1725-1729, (1972)
3. H. Horioe, dkk., "Phase Equilibrium Study for the Separation of Ethanol-Water Solution Using Subcritical and Supercritical Hydrocarbon Solvent Extraction", *Fluid Phase Equilibria*, **84**, 297-320, (1993)
4. H. Tanaka dan M. Kato, "Vapor-Liquid Equilibrium Properties of Carbon Dioxide + Ethanol at High Pressure", *J. Chem. Eng. Japan*, **28**, 263-266, (1995)
5. P.Y. Peng dan D.B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **15**, 59-64, (1976)
6. J.M. Prausnitz, N.L. Ruedigh, dan G. Edmundo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, edisi 2, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, (1986)
7. M.A. Mc Hugh dan V.J. Krukonis, *Supercritical Fluid Extraction : Principle and Practice*, edisi 2, Butterworth Heinemann, Boston, (1994)
8. S. Hirohama, dkk., "Measurement and Correlation of Phase Equilibria for the Carbon Dioxide - Ethanol - Water System", *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 408-415 (1993)
9. S.M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, (1985)
10. S. Takishima, dkk., "Phase Equilibria for CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O System", *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 48-56, (1986)