



SKRIPSI – TK141581

**PREDIKSI KESETIMBANGAN UAP-CAIR SISTEM
BINER DAN TERNER UNTUK CAMPURAN CO₂,
ETANOL, DAN AIR PADA TEKANAN TINGGI
DENGAN EQUATION OF STATE**

Oleh :

**Kartika Eka Pangestuti
NRP 23 13 100 017**

**Ni Made Veriska Kumalasari
NRP 23 13 100 033**

Dosen Pembimbing

**Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng.
NIP. 19630122 198701 1 001**

**Annas Wiguno, S.T., M.T.
NIP. 19891125 201504 1 001**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2017**



FINAL PROJECT-TK 141581

**PREDICTION VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM OF
BINARY AND TERNARY SYSTEM FOR CO₂,
ETHANOL, WATER MIXTURE IN HIGH PRESSURE
USING EQUATION OF STATE**

**Written By :
Kartika Eka Pangestuti
NRP 23 13 100 017**

**Ni Made Veriska Kumalasari
NRP 23 13 100 033**

**Advisors :
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng.
NIP. 19630122 198701 1 001
Annas Wiguno, S.T., M.T.
NIP. 19891125 201504 1 001**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2017**

LEMBAR PENGESAHAN

“PREDIKSI KESETIMBANGAN UAP-CAIR SISTEM BINER DAN TERNER UNTUK CAMPURAN CO₂, ETANOL, DAN AIR PADA TEKANAN TINGGI DENGAN EQUATION OF STATE”

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik
Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh :

Kartika Eka Pangestuti

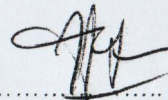
NRP. 2313 100 017

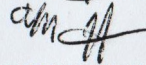
Ni Made Veriska Kumalasari

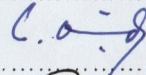
NRP. 2313 100 033

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng.
(Pembimbing)
2. Annas Wiguno, S.T., M.T.
(Pembimbing)
3. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA
(Penguji I)
4. Rizky Tetrisyanda, S.T.,M.T.
(Penguji II)
5. Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M.Eng.
(Penguji III)

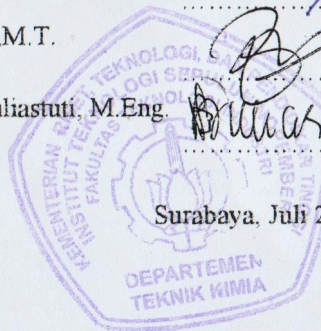












Surabaya, Juli 2017

PREDIKSI KESETIMBANGAN UAP-CAIR SISTEM BINER DAN TERNER UNTUK CAMPURAN CO₂, ETANOL, DAN AIR PADA TEKANAN TINGGI DENGAN EQUATION OF STATE

Nama Mahasiswa 1 : Kartika Eka Pangestuti
NRP : 2313 100 017
Nama Mahasiswa 2 : Ni Made Veriska Kumalasari
NRP : 2313 100 033
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
Annas Wiguno, S.T, M.T

ABSTRAK

Proses pemisahan menggunakan CO₂ superkritis untuk memurnikan etanol dari campuran etanol-air merupakan teknologi yang dapat dikembangkan. Pengetahuan mengenai kesetimbangan uap-cair (VLE) untuk sistem yang terdiri dari CO₂, etanol dan air diperlukan untuk perancangan teknik pemisahan yang rasional. Pada penelitian ini, Peng – Robinson *Equation of State* (PR-EoS) dengan hukum pencampuran Classical dan Modified Quadratic dievaluasi dalam memprediksi VLE dari sistem CO₂+etanol, CO₂+air, etanol+air dan CO₂+etanol+ air dengan menggunakan parameter interaksi yang *dependent* dan *independent* terhadap suhu. Untuk sistem biner, evaluasi dilakukan dengan membandingkan nilai dari hasil perhitungan dengan data literatur pada range suhu 293,15 – 523,15 K dan tekanan 0,01–17,44 MPa. Dengan menggunakan parameter *independent* terhadap suhu, PR EoS - Quadratic dan PR EoS - Classical memberikan *average absolute deviation* (AAD) $P \leq 3,70\%$ dan $\leq 5,46\%$ secara berurutan. PR EoS-Quadratic memberikan prediksi VLE yang lebih akurat daripada PR EoS-Classical. Untuk sistem terner CO₂+Etanol+Air, evaluasi dilakukan pada range suhu 313,20 –343,20 K dan tekanan 9,05 – 11,3 MPa. Hasil prediksi VLE sistem terner terbaik diperoleh dari optimasi parameter CO₂+air dengan *fitting* dari data VLE

terner dan untuk parameter lain tetap dari data VLE biner. PR EoS – Quadratic memberikan $\Delta x \leq 0,0143$ dan $\Delta y \leq 0,0046$, sedangkan PR EoS – Classical memberikan $\Delta x \leq 0,0204$ dan $\Delta y \leq 0,0053$. PR EoS – Quadratic memberikan prediksi yang lebih akurat daripada PR EoS – Classical.

Kata Kunci : Air, CO₂, Etanol, Peng-Robinson *Equation of State*, Prediksi Kesetimbangan Uap-Cair

VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM PREDICTION OF BINARY AND TERNARY SYSTEMS FOR CO₂, ETHANOL, AND WATER MIXTURES AT HIGH PRESSURE USING EQUATION OF STATE

Name 1 : Kartika Eka Pangestuti
NRP : 2313 100 017
Name 2 : Ni Made Veriska Kumalasari
NRP : 2313 100 033
Advisor : Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng
Annas Wiguno, S.T, M.T

ABSTRACT

Separation process using supercritical CO₂ to concentrate ethanol from aqueous solution appears to be a promising technology. Knowledge of vapor-liquid equilibria (VLE) for systems consisting of CO₂, ethanol and water is necessary for designing such separation technique. In this work, The Peng-Robinson equation of state (PR EoS) combined with classical and modified quadratic mixing rules were evaluated in predicting VLE of CO₂+ethanol, CO₂+water, ethanol+water and that of CO₂+ethanol+water system using temperature dependence and independence of binary interaction parameters. For binary systems, evaluation was performed by comparing the calculated values with the literature data at the temperature range of 293.15 – 523.15 K and pressure range of 0.01–17.44 MPa. Using temperature independent parameters, PR EoS – Quadratic and PR EoS-Classical gave average absolute deviations (AAD) in pressure $\leq 3,70\%$ and $\leq 5,46\%$ respectively. PR EoS-Quadratic gave better prediction results than PR EoS-Classical. For ternary CO₂+Ethanol+Water systems, evaluation was performed at the temperature range of 313.20 –343.20 K and the pressure range of 9.05 –11.3 MPa. The best prediction result of ternary system was obtained by optimized interaction parameter of CO₂+Water from ternary VLE data and the other parameters from binary VLE data.

Using those parameters, PR EoS-Quadratic gave $\Delta x \leq 0,0143$ and $\Delta y \leq 0,0046$, meanwhile PR EoS-Classical $\Delta x \leq 0,0204$ dan $\Delta y \leq 0,0053$. PR EoS-Quadratic gave better prediction than PR EoS-Classical.

Key Word: CO₂, Ethanol, Peng-Robinson Equation of State, Vapor-Liquid Equilibrium Prediction, Water.

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur atas kehadiran Tuhan YME karena berkat Rahmat dan karunia-Nya yang telah memberi segala kemudahan dan kekuatan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan laporan skripsi yang berjudul :

“Prediksi Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner dan Ternern untuk Campuran CO_2 , Etanol, dan Air pada Tekanan Tinggi dengan Equation Of State”.

Penulis menyadari dalam penyusunan skripsi ini tidak akan selesai tanpa bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, kami ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng. selaku Dosen Pembimbing I sekaligus Kepala Laboratorium Thermodinamika Teknik Kimia, Departemen Teknik Kimia FTI-ITS atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
2. Bapak Annas Wiguno, S.T., M.T. selaku Dosen Pembimbing II Laboratorium Thermodinamika Teknik Kimia, Departemen Teknik Kimia FTI-ITS.
3. Bapak Dr. Juwari, S.T., M.Eng., selaku Kepala Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
4. Bapak dan Ibu Dosen pengajar serta seluruh karyawan Departemen Teknik Kimia FTI ITS.
5. Orang tua dan keluarga kami yang telah banyak memberikan dukungan baik moral maupun spiritual.
6. Keluarga besar Laboratorium Thermodinamika yang telah membantu dalam proses pembuatan tugas akhir ini.
7. Teman – teman seperjuangan angkatan K-53
8. Semua pihak yang telah membantu penyelesaian laporan skripsi ini.

Semoga segala kebaikan dan keikhlasan yang telah diberikan mendapat balasan dari Tuhan YME. Kami menyadari skripsi ini tidak luput dari berbagai kekurangan, untuk itu penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi kesempurnaan dan untuk penelitian di masa yang akan datang.

Demikian,kami berharap semoga tugas akhir ini dapat berkontribusi untuk ilmu pengetahuan khususnya untuk para Pembaca.

Surabaya, Juli 2017

Penyusun

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	
ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Tinjauan Penelitian	7
2.2 Etanol	9
2.3 Water	10
2.4 Karbon Dioksida	10
2.5 Ekstraksi Fluida Superkritis	13
2.6 Kestimbangan Uap-Cair (VLE)	14
2.7 Peng-Robinson Equation of State	15
2.8 Hukum Pencampuran	16
2.9 Perhitungan Kestimbangan Uap-Cair	20
2.10 Persamaan Koefisien Aktifitas	21
2.10.1 Persamaan Wilson	21
2.10.2 Persamaan NRTL	22
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Deskripsi Penelitian	25
3.2 Algoritma Prediksi Kestimbangan Uap-Cair Sistem Biner	28
3.2.1 Algoritma Optimasi Parameter dengan <i>Fitting Data</i> Eksperimen VLE Biner	28
3.2.2 Algoritma Perhitungan Kestimbangan Uap- Cair Sistem Biner	31

3.3 Algoritma Prediksi Keseimbangan Uap-Cair Sistem Ternern	34
3.3.1 Algoritma Perhitungan Keseimbangan Uap-Cair Sistem Ternern	34
3.3.2 Algoritma Optimasi Parameter CO ₂ +Air dengan <i>Fitting</i> Data Eksperimen VLE Ternern	37
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Prediksi Keseimbangan Tekanan Uap Murni	41
4.2 Prediksi Keseimbangan Uap-Cair Sistem Biner	44
4.2.1 Prediksi Keseimbangan Uap-Cair Tanpa Parameter Interaksi Biner	48
4.2.2 Prediksi Keseimbangan Uap-Cair dengan Parameter Interaksi Biner <i>Dependent</i> Terhadap Suhu	49
4.2.3 Prediksi Keseimbangan Uap-Cair dengan Parameter Interaksi Biner <i>Independet</i> Terhadap Suhu	56
4.3 Keseimbangan Uap-Cair Sistem Ternern	65
4.3.1 Perhitungan VLE Sistem Ternern dengan Menggunakan Parameter dari Data VLE Sistem Biner	66
4.3.2 Perhitungan VLE Sistem Ternern dengan Menggunakan Parameter Interaksi CO ₂ +Air yang Diperoleh dari VLE Sistem Ternern	70
BAB V KESIMPULAN	77
DAFTAR PUSTAKA	79
DAFTAR NOTASI	85
APPENDIKS	82
TANGGAPAN DAN REVISI TERHADAP PERTANYAAN TIM PENGUJI	115
BIODATA PENULIS	119

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Diagram Fase (P-T) Karbon Dioksida (CO ₂).....	12
Gambar 2.2	Diagram Fase Tekanan-Densitas Karbon Dioksida (CO ₂)	13
Gambar 3.2	Flowchart Optimasi Parameter Sistem Biner.....	30
Gambar 3.2	Flowchart Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner dengan Metode BUBL P <i>Calculation</i>	33
Gambar 3.3	Flowchart Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Terner dengan Metode <i>Flash Calculation</i>	36
Gambar 3.4	Flowchart Optimasi Parameter dengan <i>Fitting</i> Data Terner.....	39
Gambar 4.1	Hubungan antara Tekanan Uap CO ₂ persamaan Antoine dan Peng-Robinson EoS Terhadap Suhu	43
Gambar 4.2	Hubungan antara Tekanan Uap Etanol persamaan Antoine dan Peng-Robinson EoS Terhadap Suhu.....	43
Gambar 4.3	Hubungan antara Tekanan Uap Etanol Persamaan Antoine dan Peng-Robinson EoS Terhadap Suhu.....	44
Gambar 4.4	Grafik P-x-y Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner CO ₂ +Etanol pada suhu 314,5 K (a) dan 325,2 K (b).....	59
Gambar 4.5	Grafik P-x-y Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner CO ₂ +Air pada suhu 373,15 K (a) dan 398,15 K (b).....	61
Gambar 4.6	Grafik P-x-y Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner Etanol+Air pada suhu 333,15 K (a) dan 363,15 K (b).....	63
Gambar 4.7	Grafik P-x-y Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner Etanol+Air pada suhu 333,15 K dengan korelasi NRTL, Wilson dan PR EoS-Quadratic.....	64

Gambar 4.8	Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Ternern CO ₂ +Etanol+Air dengan Semua Parameter Interaksi <i>Dependent</i> Suhu (<i>Fitting</i> VLE Biner) pada 333,2 K ;10,1 MPa (a) dan 343,2K ; 11,3 MPa (b).....	68
Gambar 4.9	Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Ternern CO ₂ +Etanol+Air dengan Semua Parameter Interaksi <i>Independent</i> Suhu (<i>Fitting</i> VLE Biner) pada 333,2 K ; 10,1 MPa (a) dan 343,2K ; 11,3 MPa (b).....	69
Gambar 4.10	Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Ternern CO ₂ + Etanol + Air dengan Parameter Interaksi CO ₂ + Air <i>Fitting</i> dari Data VLE Ternern dan Parameter Lain <i>Fitting</i> dari Data VLE Biner (<i>Dependent</i> Suhu) pada 333,2 K ; 10,1 MPa (a) dan 343,2K ; 11,3 MPa (b).....	73
Gambar 4.11	Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Ternern CO ₂ +Etanol+Air dengan Parameter Interaksi CO ₂ -Air <i>Fitting</i> VLE Ternern dan Parameter Lain <i>Fitting</i> VLE Biner (<i>Independent</i> Suhu) pada 333,2 K ; 10,1 MPa (a) dan 343,2K ; 11,3 MPa (b).....	74

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Properti Etanol.....	9
Tabel 2.2	Properti <i>Water</i>	10
Tabel 2.3	<i>Critical Properties</i> pada Fluida Superkritis.....	11
Tabel 2.4	Perbandingan Liquid, Gas dan Fluida Superkritis (Sapkale <i>et al.</i> ,2010).....	11
Tabel 2.5	Paramater Komponen Murni (Stryjek, <i>et al.</i> , 1986).....	16
Tabel 4.1	Konstanta Antoine CO ₂ , Etanol dan Air ^a (Yaws, 1999); ^b (Poling, <i>et al.</i> , 2001).....	42
Tabel 4.2	Deviasi Tekanan Uap CO ₂ , Etanol, dan Air Hasil Perhitungan Peng –Robinson EoS dan Antoine.....	44
Tabel 4.3	Data Literatur Sistem Biner CO ₂ +Etanol, CO ₂ +Air, dan Etanol+Air.....	45
Tabel 4.4	Hasil Perhitungan Keseimbangan Uap-Cair Sistem Biner CO ₂ + Etanol, CO ₂ +Air, dan Etanol+Air dengan Mengabaikan Parameter Interaksi Biner.....	48
Tabel 4.5	Hasil Optimasi Parameter Interaksi Biner PR-EOS dengan Classical dan Modified Quadratic <i>Mixing Rule</i> untuk Sistem Biner CO ₂ +Etanol pada Range Suhu 293,15 K – 353,15 K.....	51
Tabel 4.6	Hasil Optimasi Parameter Interaksi Biner PR-EOS dengan Classical dan Modified Quadratic <i>Mixing Rule</i> untuk Sistem Sistem Biner CO ₂ +Air pada Range Suhu 293,28 K – 398,15 K.....	52
Tabel 4.7	Hasil Optimasi Parameter Interaksi Biner PR-EOS dengan Classical dan Modified Quadratic <i>Mixing Rule</i> untuk Sistem Biner Etanol+Air pada Range Suhu 313,15 K – 523,15 K.....	53
Tabel 4.8	Hasil Perhitungan Keseimbangan Uap-Cair Sistem Biner CO ₂ +Etanol, CO ₂ +Air,	

	Etanol+Air dengan Parameter Interaksi Biner <i>Dependent</i> Terhadap Suhu.....	54
Tabel 4.9	Perbandingan Hasil Perhitungan Yao <i>et al.</i> (1994) dan pada penelitian ini terhadap data literatur Sistem Biner CO ₂ +Etanol dengan PR EoS dan Modified Quadratic <i>Mixing Rule</i>	55
Tabel 4.10	Perbandingan Hasil Perhitungan Yao <i>et al.</i> (1994) dan pada penelitian ini terhadap data literatur Sistem Biner CO ₂ +Air dengan PR EoS dan Modified Quadratic <i>Mixing Rule</i>	56
Tabel 4.11	Hasil Perhitungan Keseimbangan Uap-Cair Sistem Biner CO ₂ +Etanol, CO ₂ +Air, Etanol+Air dengan Parameter Interaksi Biner <i>Independent</i> Terhadap Suhu.....	57
Tabel 4.12	Perbandingan Hasil Perhitungan Uap-Cair Sistem Biner dengan Parameter Interaksi Biner <i>Dependent</i> dan <i>Independent</i> Terhadap Suhu.....	58
Tabel 4.13	Parameter dan Hasil Korelasi Persamaan Wilson dan NRTL pada Sistem Biner (1) Etanol + (2) Air.....	64
Tabel 4.14	Data Literatur Sistem Ternern CO ₂ + Etanol + Air.....	65
Tabel 4.15	Hasil Perhitungan Keseimbangan Uap-Cair Sistem Ternern dengan Parameter yang diperoleh dari <i>fitting</i> data VLE biner.....	67
Tabel 4.16	Hasil Optimasi Parameter Interaksi CO ₂ +Air PR-Classical dan PR-Quadratic dari Sistem Ternern (1) CO ₂ + (2) Etanol + (3) Air dengan Parameter Komponen Lain <i>Dependent</i> Suhu (VLE Biner).....	71
Tabel 4.17	Hasil Optimasi Parameter Interaksi CO ₂ -Air PR-EOS dengan Classical dan Modified Quadratic <i>Mixing Rule</i> dari Sistem Ternern (1) CO ₂ + (2) Etanol + (3) Air dengan Parameter	

	Komponen Lain <i>Independent</i> Suhu (VLE Biner).....	71
Tabel 4.18	Hasil Perhitungan Kesimalimbangan Uap-Cair Sistem Ternern 1) CO ₂ + (2) Etanol + (3) Air dengan Parameter CO ₂ -Air yang diperoleh dari <i>fitting</i> data VLE Ternern.....	72
Tabel 4.19	Perbandingan Hasil Perhitungan Yao et al. (1994) dan pada penelitian ini terhadap data literatur Sistem Ternern CO ₂ +Etanol+Air dengan PR EoS dan Modified Quadratic <i>Mixing Rule</i> pada suhu 313,2 K dan 323,2 K.....	76

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Etanol merupakan senyawa yang sering digunakan dalam berbagai bidang. Secara umum etanol dapat digunakan sebagai pelarut, bahan dasar industri farmasi, dan campuran bahan bakar untuk kendaraan. Untuk etanol yang mempunyai grade 90-96,5% vol dapat digunakan pada industri. Sedangkan untuk campuran bahan bakar, kadar etanol minimal 99,5% vol.

Etanol dapat diproduksi dengan dua proses, yakni fermentasi dari karbohidrat dengan mikroorganisme dan hidrasi etilen. Proses fermentasi menghasilkan larutan etanol yang *aqueous*, sehingga diperlukan proses pemisahan etanol agar diperoleh kemurnian tinggi. Pada umumnya, proses pemurnian menggunakan proses distilasi secara series. Namun, operasi distilasi sangat mahal dan campuran etanol-air membentuk *azeotrope*, sehingga meningkatkan harga operasi untuk pemurnian lebih lanjut. *Supercritical Fluid Extraction* (SFE), diusulkan dalam beberapa tahun terakhir dan menjadi teknik yang menjanjikan karena memerlukan energi yang rendah untuk pemisahan (Guvenc,1998). *Supercritical Fluid Extraction* (SFE) adalah proses memisahkan satu komponen (*extractant*) dari komponen yang lain (*matrix*) menggunakan cairan superkritis sebagai pelarut ekstraksi (Sapkale *et al.*,2010).

Ilmu pengetahuan tentang ekstraksi yang semakin berkembang telah mengantarkan pada metode ekstraksi menggunakan fluida superkritis. Fluida superkritis mulai diteliti oleh Hannay dan Hogarth pada tahun 1879 sebagai sebuah media pelarut yang baru. Sekarang, perkembangan proses dan peralatan untuk ekstraksi superkritis ini mulai menarik bagi industri untuk menggunakan teknik superkritikal ini. (Herero,2010)

Wilson *et al.*(1986) menjelaskan bahwa biaya awal untuk proses ini sekitar 40% lebih tinggi dibandingkan distilasi. Namun, biaya kompresi fluida superkritis adalah 1/7 dari biaya

cooling water dan *steam* yang dibutuhkan proses distilasi. Serra *et al.*(1987) menginvestigasi biaya *recovery* etanol dengan dua kolom distilasi konvensional, distilasi konvensional dan *azeotrope*, dan ekstraksi dengan CO₂ superkritis adalah 4730kJ/L, 8100kJ/L, 2500kJ/L. Terlihat bahwa konsumsi energi ekstraksi fluida superkritis lebih baik dibandingkan proses distilasi. CO₂ superkritis adalah pelarut ekstraksi yang sering digunakan karena murah, tidak mudah terbakar, dan *non toxic*.

Perancangan ekstraksi superkritis tersebut membutuhkan hubungan antara tekanan, suhu dan komposisi kesetimbangan uap-cair yang disebut dengan VLE (*Vapour Liquid Equilibrium*). Beberapa penelitian sudah dilakukan untuk mengetahui kesetimbangan fase dari sistem terner CO₂+Etanol+Air, namun data eksperimen tersebut masih terbatas. Oleh karena itu, diperlukan estimasi atau prediksi VLE sistem tersebut pada tekanan tinggi. Dalam prediksi kesetimbangan fase pada tekanan tinggi, diperlukan persamaan keadaan (*equation of state*) dan *mixing rule* yang sesuai.

Takishima *et al.*(1986), melaporkan data kesetimbangan untuk sistem *ethanol-water-CO₂* pada suhu 31°C dan 35°C. Selain itu, data kesetimbangan berdasarkan eksperimen tersebut dibandingkan dengan data teoritis yang diperoleh dari Patel and Teja *Equation of State* dengan Wilson *mixing rule*. Kesimpulan yang didapatkan bahwa untuk sistem terner dengan EoS tersebut didapatkan prediksi *phase behavior* yang cukup akurat dengan data eksperimen, tetapi prediksi konsentrasi dengan EoS dan *mixing rule* tersebut belum didapatkan hasil yang akurat dan memuaskan karena masih jauh dari data eksperimen.

Inomata *et al.*(1990) melakukan percobaan kesetimbangan uap-cair untuk sistem Etanol+Water+CO₂ pada suhu 35°C dan 10 MPa. Selain itu, data kesetimbangan berdasarkan eksperimen tersebut dibandingkan dengan data teoritis yang diperoleh dari group contribution *equation of state* (GC-EOS) yang diajukan oleh Jorgensen *et al.*(1984). Kesimpulan yang didapatkan bahwa untuk sistem terner

Etanol+Water+CO₂ dengan EoS tersebut didapatkan deviasi yang cukup besar dengan data eksperimen, sehingga diperlukan optimasi parameter.

Berdasarkan hasil percobaan Furuta *et al.*(1993), pemisahan etanol dari campuran dengan ekstraksi superkritis dapat melewati titik *azeotrope*, yakni diperoleh pada suhu 333 K dan 10 MPa. Yao *et al.* (1994) melakukan perhitungan kesetimbangan fase dari sistem CO₂+Etanol+Air dengan *Modified Peng-Robinson Equation of State*. Kesimpulan yang didapatkan bahwa untuk sistem terner dengan EoS tersebut didapatkan prediksi yang cukup akurat dengan data eksperimen yang dilakukan Takashima *et al.*(1986). Keuntungan dari persamaan Peng-Robinson Modified adalah sederhana dan waktu perhitungan singkat. Namun, prediksi yang dilakukan pada *range* suhu yang terbatas.

Lim *et al.*(1994), melakukan eksperimen dengan variasi suhu dan tekanan tinggi hingga 18,5 MPa untuk sistem terner CO₂+Etanol+Air dan sistem biner Etanol+Water. Hasil yang diperoleh dari data eksperimen bahwa terdapat kemungkinan untuk memekatkan etanol diatas komposisi azeotrop atmosferik, ketika tekanan operasi pada sistem terner CO₂+Etanol+Air dibawah tekanan kritis sistem biner dari Etanol+Water. Selain itu, Lim *et al.*(1994) juga melakukan prediksi kesetimbangan fase menggunakan persamaan Patel-Teja *Equation of State* dengan empat *mixing rule*, yakni *conventional van der waals* (1 parameter), Wilson, Yu *et al.*, dan Adachi *et al.* Kesimpulan yang didapatkan bahwa untuk sistem terner CO₂+Etanol+Air dengan Patel-Teja *Equation of State* dan Adachi-Sugie *mixing rule* diperoleh hasil yang terbaik dibandingkan dengan *mixing rule* lainnya, yakni didapatkan *phase behavior* yang sama dengan eksperimen, namun untuk prediksi konsentrasi dengan EoS dan *mixing rule* tersebut belum didapatkan hasil yang akurat dan memuaskan karena masih jauh dari data eksperimen. Meskipun, prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner dengan EoS tersebut sudah cukup baik.

Pengetahuan mengenai VLE diperlukan untuk dapat mendesain proses dan peralatan pemisahan yang rasional. Prediksi kesetimbangan uap-cair tersebut diperlukan dalam perancangan ekstraksi. Namun, dari penelitian yang telah dilakukan, masih diperlukannya optimasi persamaan keadaan dan *mixing rule*, serta data parameter untuk memprediksi kesetimbangan fase pada sistem dan kondisi tersebut dengan akurat. Oleh karena itu, pada penelitian kali ini, dilakukan perhitungan model prediksi kesetimbangan uap-cair sistem CO₂+Etanol+Air pada tekanan tinggi dengan *equation of state* dan *mixing rule* yang cocok dan akurat.

1.2 Perumusan Masalah

Dari latar belakang yang telah dijelaskan di atas dapat diketahui bahwa pengetahuan mengenai VLE diperlukan untuk dapat mendesain proses dan peralatan pemisahan yang rasional. Data kesetimbangan uap-cair pada campuran yang mengandung komponen CO₂, Etanol, dan Air diperlukan sebagai penunjang perancangan sistem pemisahan campuran etanol dan air dengan CO₂ superkritis sehingga diperlukan prediksi kesetimbangan uap-cair tersebut dengan persamaan keadaan (*equation of state*). Dari penelitian terdahulu telah dijelaskan bahwa, hasil perhitungan dari *equation of state* dan data eksperimen yang telah dilakukan masih memiliki deviasi yang cukup besar. Selain itu, belum ada yang dapat menyimpulkan EoS dan *mixing rule* yang terbaik untuk model prediksi baik sistem biner dan terner tersebut. Oleh karena itu, diperlukannya investigasi lanjutan untuk memprediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner dan terner CO₂+Etanol+Air pada tekanan tinggi dengan pendekatan persamaan keadaan (*equation of state*) dan *mixing rule*, yang sesuai, akurat, dan dapat diaplikasikan untuk sistem tersebut. Selain itu, diperlukannya validasi dengan membandingkan antara kesetimbangan fase dari hasil perhitungan tersebut dan data eksperimen dari literatur.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Memprediksi kesetimbangan uap–cair sistem biner CO_2 +Etanol, CO_2 +Air, Etanol+Air dengan Peng – Robinson *equation of state* dan membandingkan classical dengan *modified quadratic mixing rule*
2. Memprediksi kesetimbangan uap–cair sistem terner CO_2 +Etanol+Air dengan Peng – Robinson *equation of state* dan membandingkan classical dengan *modified quadratic mixing rule*

1.4 Manfaat Penelitian

Hasil dari prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner dan terner CO_2 +Etanol+Air ini dapat digunakan sebagai acuan dalam perencanaan proses pemisahan Etanol+Air dengan CO_2 superkritis pada berbagai kondisi temperatur dan tekanan.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tinjauan Penelitian

Berikut ini merupakan beberapa penelitian yang pernah dilakukan dengan tema kesetimbangan fase uap-cair $\text{CO}_2+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ diantaranya yaitu :

Takishima *et al.*(1986), melakukan eksperimen mengenai kesetimbangan uap cair untuk sistem $\text{CO}_2+\text{Etanol}+\text{Air}$ pada suhu 304,2 K dan 308,2 K dan *range* tekanan dari 6 MPa hingga 10 MPa, serta pada beberapa *range* tekanan. Selain itu, diperoleh juga data kesetimbangan sistem biner $\text{CO}_2+\text{Etanol}$. Kemudian, data eksperimen tersebut dibandingkan dengan data kesetimbangan yang telah dihitung dari Patel - Teja *Equation of State. Mixing rule* yang digunakan adalah *conventional mixing rule* dan Wilson's model. Kesimpulan yang didapatkan bahwa Patel-Teja *Equation of State* dengan Wilson *mixing rule* dapat memprediksi sistem biner $\text{CO}_2+\text{Etanol}$, CO_2+Air , dan Etanol-Air lebih akurat dibandingkan dengan *conventional mixing rule*. Untuk sistem *ternary* dengan Patel-Teja EoS dan Wilson *mixing rule* tersebut didapatkan prediksi *phase behavior* yang cukup baik, tetapi prediksi konsentrasi dengan EoS dan *mixing rule* tersebut belum didapatkan hasil yang akurat dan memuaskan karena masih jauh dari data eksperimen.

Inomata *et al.*(1990) melakukan percobaan kesetimbangan uap-cair untuk sistem *ternary* $\text{CO}_2+\text{Etanol}+\text{Air}$ dan juga sistem *quaternary* $\text{CO}_2+\text{Etanol}+\text{Air}+\text{entrainer}$ pada suhu 35°C dan 10 MPa. Kesetimbangan sistem tersebut diprediksi menggunakan *group contribution equation of state* (GC-EOS) yang diajukan oleh Jorgensen *et al.* Untuk sistem biner CO_2+Air dan Etanol+Air, dapat diprediksi dengan akurat, namun untuk sistem $\text{CO}_2+\text{Etanol}$ diperoleh deviasi yang besar terhadap data eksperimen. Hasil perhitungan menunjukkan tiga fase (*vapour-liquid-liquid equilibrium*), sedangkan berdasar data eksperimen

hanya 2 fase VLE. Dari hasil tersebut, Inomata *et al.*(1990) melakukan penentuan ulang parameter *group contribution equation of state* untuk meningkatkan keakuratan. Dengan menggunakan parameter yang telah direvisi, kesetimbangan uap-cair untuk sistem CO₂+Etanol+Air dapat diprediksi cukup baik, namun keakuratan prediksi untuk sistem quarterner dengan *entrainer* masih belum memuaskan dan membutuhkan perbaikan.

Furuta *et al.*(1993), melakukan eksperimen kesetimbangan uap cair untuk sistem CO₂+Etanol+Air pada suhu 333 K dan tekanan 10 MPa. Data eksperimen tersebut dibandingkan dengan hasil perhitungan yang diperoleh dari Patel and Teja *Equation of State* dengan *non-random mixing rule*. Hasil perhitungan tersebut cukup akurat dengan data percobaan. Selain itu, hasil penelitian ini menunjukkan pemisahan etanol dengan CO₂ superkritis dapat melewati azeotrop pada distilasi atmosferik.

Yao *et al.*(1994) melakukan perhitungan kesetimbangan fase dari sistem CO₂+Etanol+Air pada suhu 308,15K , 313,15K, dan 323,15K dengan Peng-Robinson *Equation of State* dengan *Modified quadratic mixing rule*. Data percobaan yang digunakan merupakan hasil dari penelitian terdahulu seperti yang dilakukan Takashima *et al.*(1986) dan Gilbert *et al.*(1986). Kesimpulan yang didapatkan bahwa untuk sistem terner dengan EoS tersebut didapatkan prediksi yang cukup akurat. Parameter interaksi yang digunakan untuk CO₂+Etanol dan CO₂+Air diperoleh dari korelasi data eksperimen VLE sistem biner, sedangkan parameter Etanol+Air diperoleh dari korelasi data eksperimen VLE sistem terner. Keuntungan dari *Modified Peng-Robinson equation of state* ini adalah sederhana dan waktu perhitungan singkat.

Lim *et al.*(1994), melakukan eksperimen dengan suhu 313,2 K , 323,2 K , 333,2 K, 343,2 K dan tekanan tinggi hingga 18,5 MPa untuk sistem terner CO₂+Etanol+Air dan sistem biner Etanol+Water. Hasil yang diperoleh dari data eksperimen bahwa terdapat kemungkinan untuk memekatkan etanol diatas komposisi azeotrope atmosferik, ketika kondisi operasi ekstraksi

harus dibawah tekanan kritis sistem biner dari CO₂+Etanol. Selain itu, Lim *et al.*(1990) juga melakukan prediksi kesetimbangan fase menggunakan persamaan Patel-Teja *equation of state*. *Mixing rule* yang digunakan untuk perhitungan adalah empat *mixing rule*, yakni *conventional* van der waals (1 parameter), Wilson, Yu *et al.*, dan Adachi *et al.* Untuk sistem biner, semua *mixing rule* yang digunakan cukup akurat kecuali *conventional* Van der Waals. Sedangkan, untuk sistem terner CO₂+Etanol+Air dengan Patel-Teja *Equation of Sate* dengan Adachi-Sugie *mixing rule* diperoleh hasil yang terbaik dibandingkan dengan *mixing rule* lainnya dengan *phase behavior* yang sama dengan eksperimen, namun untuk prediksi konsentrasi dengan EoS dan *mixing rule* tersebut belum didapatkan hasil yang akurat dan memuaskan karena masih jauh dari data eksperimen.

2.2 Etanol (C₂H₅OH)

Etanol disebut juga dengan etil alkohol. Etanol ini merupakan bagian dari komponen organik alkohol. Etanol dapat digunakan sebagai pelarut, bahan untuk sintesis material organik lainnya, dan juga zat *additive* untuk *gasoline*. Pencampuran etanol dengan *gasoline* ini sering disebut dengan gasohol. Etanol dapat diproduksi dengan dua proses, yakni fermentasi dari karbohidrat dengan mikroorganisme dan hidrasi etilen (britannica.com). Etanol ini sangat larut dengan air. Oleh karena itu, etanol perlu dimurnikan hingga diperoleh kemurnian sesuai dengan penggunaannya. Pemurnian etanol ini dapat dilakukan dengan cara distilasi, ekstraksi dan adsorbsi. Berikut adalah karakteristik etanol :

Tabel 2.1 Properti Etanol (Haynes M.W, 2010)

Nama Lain	Ethyl alcohol
Rumus Kimia	CH ₃ -CH ₂ OH
Berat Molekul	46,61 g/mole
Heat of Combustion	1336,8 kJ/mol
Vapor Pressure @20 °C	5,8 kPa

Normal Boiling Point	78,29 °C
Melting Point	-114,14 °C

2.3 Water (H₂O)

Air adalah senyawa yang penting bagi keberlangsungan makhluk hidup di dunia. Penggunaan senyawa ini sangatlah luas, sebagai pelarut, pendingin, dan lain – lain. Karakteristik dari *water* adalah sebagai berikut :

Tabel 2.2 Properti *Water* (Haynes M.W, 2010)

Rumus Kimia	H ₂ O
Berat Molekul	18,01 g/mole
Density at 25°C	997,08 kg/m ³
Viscosity at 25°C	0,8937 cp
Normal Boiling Point	100 °C
Melting Point	0 °C

2.4 Karbon Dioksida (CO₂)

Setiap zat dikarakteristikan dengan titik kritis yang diperoleh pada kondisi spesifik tekanan dan temperatur. Ketika suatu senyawa mengalami tekanan dan suhu yang lebih tinggi dari titik kritis, cairan dikatakan fluida superkritis. Zat ini memiliki kemampuan unik, yaitu untuk berdifusi melalui benda padat, seperti gas, dan melarutkan benda seperti cairan. Secara khusus, Fluida superkritis memiliki kepadatan seperti cairan, viskositas seperti gas dan difusivitas diantara cairan dan gas.

(Sapkale, *et al.*, 2010)

Selain itu, semakin mendekati titik kritis, perubahan kecil pada temperatur dan tekanan menyebabkan perubahan yang besar pada densitas. Fluida Superkritis cocok sebagai pengganti pelarut organik dalam berbagai industri dan proses laboratorium. Karbon dioksida dan air adalah fluida yang paling umum digunakan karena memberikan beberapa keuntungan (Sapkale *et al.*, 2010).

Table 2.3 *Critical Properties* pada Fluida Superkritis
(Sapkale *et al.*, 2010)

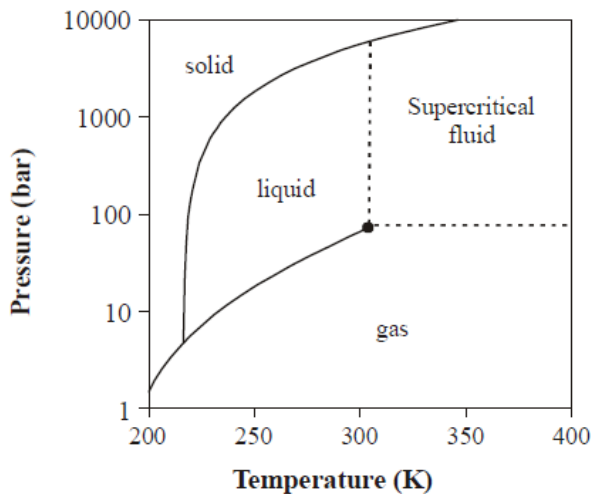
<i>Solvent</i>	<i>Molecular Weight (g/mol)</i>	<i>Critical Temperature (K)</i>	<i>Critical Pressure MPa (atm)</i>	<i>Critical Density (g/cm³)</i>
Carbon Dioxide (CO ₂)	44,01	304,21	7,382 (72,8)	0,469
Water (H ₂ O)	18,015	647,29	22,09 (217,55)	0,322
Methane (CH ₄)	16,04	190,40	4,60 (45,4)	0,162
Ethane (C ₂ H ₆)	30,07	305,30	4,87 (48,1)	0,203
Propane (C ₃ H ₈)	44,09	369,80	4,25 (41,9)	0,217
Ethylene (C ₂ H ₄)	28,05	282,40	5,04 (49,7)	0,215
Propylene (C ₃ H ₆)	42,08	364,90	4,60 (45,4)	0,232
Methanol (CH ₃ OH)	32,04	512,60	8,09 (79,8)	0,272
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	46,07	513,92	6,148 (60,6)	0,276
Acetone (C ₃ H ₆ O)	58,08	508,10	4,70 (46,4)	0,278

Table 2.4 Perbandingan Liquid, Gas dan Fluida Superkritis
(Sapkale *et al.*,2010)

Fluida	Densitas (kg/m³)	Viskositas (Pa·s)	Difusivitas (mm²/s)
<i>Gases</i>	1	10	1-10
<i>Supercritical fluids</i>	100-1000	50-100	0,01-0,1
Liquids	1000	500-1000	0,001

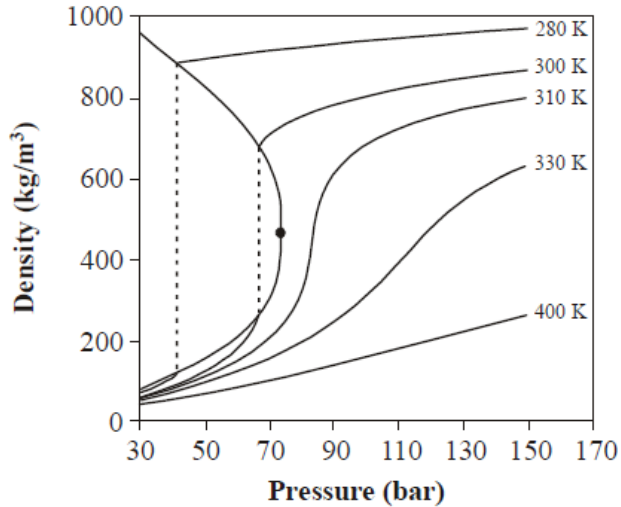
Karbon dioksida (CO₂) adalah fluida superkritis yang paling banyak digunakan. Hal ini karena CO₂ superkritis murah, kimia inert, tidak beracun, tidak mudah terbakar dan tersedia di kemurnian tinggi dan dengan biaya rendah. Selain itu, titik kritis CO₂ mudah didapatkan (suhu kritis 31°C dan kritis tekanan 74 bar), memungkinkan cairan yang akan digunakan pada kondisi ringan suhu (40-60 °C) tanpa meninggalkan residu organik berbahaya. Sifat CO₂ superkritis yang menarik ini dapat digambarkan sebagai *green solvent* (supercriticalfluid.org).

CO₂ dalam fase liquid dipanas hingga 87°F (31°C) dan dipompa hingga 1100psi (74,85 atm) atau melebihi titik kritis sehingga membentuk CO₂ Superkritis. CO₂ Superkritis ini dapat dideskripsikan sebagai kabut tebal (*dense fog*).



Gambar 2.1 Diagram Fase (P-T) Karbon Dioksida (CO₂)
(Sapkale *et al.*,2010)

Berdasarkan gambar 2.1, pemanasan memisahkan daerah gas dan liquid dan berakhir pada titik kritis, dimana fase liquid dan gas menghilang dan berubah menjadi satu fase superkritis.



Gambar 2.2 Diagram Fase Tekanan-Densitas Karbon Dioksida (CO₂) (Sapkale *et al.*,2010)

2.5 Ekstraksi Fluida Superkritis

Ekstraksi superkritis merupakan salah satu metode operasi ekstraksi dengan menggunakan solven berupa fluida superkritis, yaitu fluida yang kondisinya berada di atas temperatur dan tekanan kritis. *Supercritical Fluid Extraction* (SFE) adalah proses memisahkan satu komponen (*extractant*) dari komponen yang lain (*matrix*) menggunakan cairan superkritis sebagai pelarut ekstraksi. Ekstraksi biasanya dari matriks padat, tetapi juga bisa dari cairan (Sapkale *et al.*,2010).

Dalam bioteknologi, sebagian besar proses produksi berlangsung pada *aqueous media*. Oleh karena itu, dibutuhkan

pemurnian untuk mencapai efisiensi lebih tinggi dengan biaya minimum energi tanpa menurunkan kualitas produk. Proses pemurnian dari campuran Etanol+Air dapat menggunakan distilasi berseri, distilasi azeotrop, ekstraksi, dan juga adsorpsi (Guvenc *et al.*, 1998).

Supercritical Fluid Extraction (SFE), diusulkan dalam beberapa tahun terakhir dan tampaknya menjadi teknik yang menjanjikan karena memerlukan energi yang rendah untuk pemisahan. Ekstraksi Superkritis pada campuran Etanol+Air adalah pemisahan etanol dari campuran dengan menggunakan fluida superkritis (CO₂ superkritis) sehingga diperoleh etanol dengan kemurnian yang tinggi (Guvenc *et al.*, 1998). Meskipun biaya modal awal (*initial capital cost*) untuk proses ekstraksi fluida superkritis ini 40% lebih tinggi daripada proses distilasi, biaya kompresi untuk fluida superkritis adalah 1/7 dari biaya *cooling water* dan *steam* untuk proses distilasi. (Wilson, *et al.*, 1986).

2.6 Kesetimbangan Uap-Cair (VLE)

Apabila suatu campuran zat cair berada dalam kesetimbangan dengan campuran uap pada temperatur dan tekanan yang sama, maka dapat dikatakan bahwa sistem campuran zat cair tersebut berada pada kesetimbangan Uap-Cair. Kesetimbangan merupakan kondisi statis dimana secara makroskopis tidak ada perubahan properti sistem terhadap waktu. Sedangkan, pada skala mikro kondisi sistem tidak statis. Molekul – molekul dalam satu fase pada satu saat tidak sama dengan molekul – molekul dalam fase tersebut pada saat yang lain, tapi kecepatan perpindahan molekul rata – rata dalam kedua arah sama dan secara netto tidak ada perpindahan massa antara kedua fase.

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

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.1)$$

Persamaan tersebut dapat diaplikasikan dengan dua pendekatan. Pendekatan pertama menggunakan koefisien fugasitas dengan *Equation of State* yang dapat diaplikasikan pada tekanan rendah sampai tekanan tinggi. Pendekatan kedua menggunakan model koefisien aktivitas yang diaplikasikan pada tekanan rendah sampai dengan moderat saja.

Pada esktraksi superkritis ini menggunakan tekanan tinggi sehingga perhitungan VLE menggunakan pendekatan *Equation of State*. Perhitungan *vapor-liquid equilibria* dengan *equation of state* sebagai berikut (Smith, *et al.*, 2001) :

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad (2.2)$$

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (2.3)$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (2.4)$$

2.7 Peng-Robinson *Equation of State*

Persamaan keadaan dapat menggambarkan fase uap dan cair akan lebih menguntungkan bila dibandingkan model koefisien aktivitas, ketika suhu dan tekanan yang digunakan dalam range yang luas dan tinggi. Salah satu persamaan keadaan yang sering digunakan adalah Peng-Robinson *equation of state* (1976).

Equation of State ini sudah *familiar* digunakan untuk *Vapor-Liquid Equilibrium* (VLE). *Equation of State* dapat digunakan untuk kondisi tekanan rendah hingga mendekati atau melewati kritis. Namun, keakuratan Peng-Robinson *Equation of State* untuk *heavy hydrocarbon* tidak sebaik untuk *light hydrocarbon*. Peng Robinson *Equation of State* dapat dituliskan sebagai berikut (Peng-Robinson, 1976) :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.5)$$

$$Z = \frac{PV}{(RT)}$$

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (2.7)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (2.8)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.9)$$

$$a_i = 0,45724 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \alpha(T_r) \quad (2.10)$$

$$\alpha(T_r) = \left[1 + \kappa_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right)^2 \right] \quad (2.11)$$

$$\kappa_i = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (2.12)$$

$$b_i = 0,0778 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (2.13)$$

Tabel 2.5 menunjukkan suhu kritis (T_{ci}), tekanan kritis (P_{ci}) dan ω_i pada komponen murni sistem ini yang digunakan dalam perhitungan VLE menggunakan PR-EoS

Table 2.5. Paramater Komponen Murni (Stryjek, *et al.*, 1986)

Komponen (i)	T_{ci} (K)	P_{ci} (MPa)	ω_i
Karbon Dioksida	304,21	7,382	0,225
Etanol	513,92	6,148	0,644
Air	647,29	22,09	0,344

Persamaan diatas dapat langsung digunakan untuk komponen murni. Jika digunakan untuk sistem campuran, maka diperlukan hukum pencampuran (*mixing rule*).

2.8 Hukum Pencampuran

Pada umumnya, terdapat dua jenis dari fenomena model termodinamik untuk menghitung kesetimbangan fasa, yaitu persamaan keadaan (*equation of state*) dan LS (*Liquid Solution*). EoS dapat digunakan untuk menghitung properti termodinamika untuk uap dan cairan pada range aplikasi temperatur dan tekanan

yang luas. Namun, penggunaan EoS terbatas untuk campuran sederhana jika satu fluida van der Waals digunakan. Model LS adalah model yang tidak bergantung pada tekanan namun bergantung pada energi bebas (Gibbs atau Helmholtz). Model ini dapat merepresentasikan sistem yang sangat tidak ideal. Untuk sistem campuran maka dibutuhkan tambahan satu konsep yakni hukum pencampuran (*mixing rule*) (Wibawa, 2012).

Hukum pencampuran secara umum untuk parameter Q , yaitu sebuah hubungan kuadrat pada fraksi mol dari komponen di fase, y_i . Hukum pencampuran tersebut dapat dituliskan sebagai berikut (Wibawa, 2012) :

$$Q_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j Q_{ij}$$

Pada persamaan di atas, nilai parameter dari komponen murni i dan j adalah Q_{ii} dan Q_{jj} . Sedangkan $Q_{ji} = Q_{ij}$ merupakan parameter interaksi antara komponen i dan j . Parameter interaksi, Q_{ij} untuk komponen $i \neq j$ didapat dari sebuah hukum kombinasi. Namun, diperlukan parameter yang dapat diaplikasikan untuk campuran dan nilainya didapatkan dari *fitting* data campuran atau dari korelasi yang melibatkan properti dari komponen yang ada, contohnya termasuk parameter interaksi biner yang memodifikasi hukum kombinasi. Parameter – parameter ini dapat muncul dengan berbagai bentuk yang dapat disebut parameter biner yang sederhana atau parameter interaksi dan disimbolkan seperti k_{ij} dan l_{ij} (Wibawa, 2012).

Beberapa *Mixing Rule* yang biasa digunakan untuk perhitungan fase liquid adalah sebagai berikut :

1. Classical atau conventional Van der Waals *Mixing Rule*

Hukum ini merupakan hukum pencampuran paling luas penggunaannya walaupun secara umum penggunaannya terbatas pada campuran non-polar dan sedikit polar. Hukum ini sederhana,

invariant, menghasilkan QSVC (Quadratic Second Virial Coefficient) dan parameterinya simetris (Wibawa, 2012).

Hukum pencampuran ini berdasarkan *one-fluid model*, dengan asumsi *random distribution of molecules*. Hukum pencampuran Classical Van der Waals dapat dituliskan sebagai berikut (Poling, *et al.*, 2001) :

$$a_m^L = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.15)$$

$$b_m^L = \sum_i x_i b_i \quad (2.16)$$

$$a_m^V = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (2.17)$$

$$b_m^V = \sum_i y_i b_i \quad (2.18)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (2.19)$$

Koefisien fugasitas komponen dalam campuran dengan PR-EoS dan classical mixing rule dapat dihitung dengan persamaan berikut (Peng-Robinson, 1976) :

$$\ln \hat{\phi}_i^L = \frac{b_i}{b_m^L} (Z^L - 1) - \ln(Z^L - B) - \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a_m^L} - \frac{b_i}{b_m^L} \right) \left(\frac{A}{2 \sqrt{2} B} \right) \ln \left[\frac{Z^L + (1 + \sqrt{2}) B}{Z^L + (1 - \sqrt{2}) B} \right] \quad (2.20)$$

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \frac{b_i}{b_m^V} (Z^V - 1) - \ln(Z^V - B) - \left(\frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{a_m^V} - \frac{b_i}{b_m^V} \right) \left(\frac{A}{2 \sqrt{2} B} \right) \ln \left[\frac{Z^V + (1 + \sqrt{2}) B}{Z^V + (1 - \sqrt{2}) B} \right] \quad (2.21)$$

2. Modified Quadratic Mixing Rule

Hukum pencampuran ini merupakan modifikasi dari *Conventional Van der Waals Mixing rule*. Perbedaannya adalah pada hukum pencampuran ini mengandung 2 parameter. Hukum pencampuran ini dapat dituliskan sebagai berikut (Yao, *et al.*, 2009) :

$$a_m^L = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.22)$$

$$b_m^L = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2.23)$$

$$a_m^V = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (2.24)$$

$$b_m^V = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2.25)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (2.26)$$

$$b_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - l_{ij}) \quad (2.27)$$

Pada umumnya, *mixing rule* yang digunakan adalah *Conventional Van Der Waals Mixing Rule*. Namun, pada tekanan tinggi atau dekat titik kritis, pengaruh tekanan dan temperature terhadap densitas sangatlah besar, *short-course repulsive* antar molekul memberikan peneranan yang dominan. Oleh karena itu, diperlukan parameter lain untuk menggambarkan volume molekul atau diameter molekul dan van der waals 2 *mixing rule* telah mennggambarkan hal tersebut (Lin, *et al.*, 2009).

Persamaan koefisien fugasitias komponen i dengan Peng-Robinson *Equation of state* dan Modified quadratic *mixing rule* (Modified Peng-Robinson *Equation of State*) dapat dituliskan sebagai berikut (Yao *et al.*, 1994) :

$$\ln \hat{\phi}_i^L = \frac{\bar{b}_i^L}{b_m^L} (Z^L - 1) - \ln(Z^L - B) - \left(\frac{\bar{a}_i^L}{a_m^L} - \frac{\bar{b}_i^L}{b_m^L} \right) \left(\frac{A}{2\sqrt{2}B} \right) \ln \left[\frac{Z^L + (1 + \sqrt{2})B}{Z^L + (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad (2.28)$$

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \frac{\bar{b}_i^V}{b_m^V} (Z^V - 1) - \ln(Z^V - B) - \left(\frac{\bar{a}_i^V}{a_m^V} - \frac{\bar{b}_i^V}{b_m^V} \right) \left(\frac{A}{2\sqrt{2}B} \right) \ln \left[\frac{Z^V + (1 + \sqrt{2})B}{Z^V + (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad (2.29)$$

$$\bar{a}_i^L = 2 \sum_j x_j a_{ij} \quad (2.30)$$

$$\bar{b}_i^L = 2 \sum_j x_j b_{ij} - b_m^L \quad (2.31)$$

$$\bar{a}_i^V = 2 \sum_j x_j a_{ij} \quad (2.32)$$

$$\bar{b}_i^V = 2 \sum_j x_j b_{ij} - b_m^V \quad (2.33)$$

2.9 Perhitungan Kesetimbangan Uap – Cair

Berdasarkan salah satu syarat kesetimbangan, yaitu isofugasitas, secara garis besar terdapat dua pendekatan perhitungan VLE, yakni pendekatan persamaan keadaan (*Equation of State*) dan koefisien aktivitas. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, perhitungan VLE pada tekanan tinggi menggunakan persamaan keadaan. Metode perhitungan kesetimbangan uap-cair beragam tergantung variabel yang dicari dan ditentukan. Metode yang sering digunakan dalam perhitungan kesetimbangan Uap-Cair multikomponen adalah sebagai berikut :

1. Bubble Point Calculation

Pada suhu dan x_i tertentu, tekanan (P) dan komposisi uap (y_i) dapat dihitung. Perhitungan VLE menggunakan metode tersebut berdasarkan persamaan 2.1 – 2.4. Setelah mendapatkan koefisien fugasitas sesuai dengan EoS dan *mixing rule* yang digunakan, maka *K-factor* dapat dihitung. Sehingga, fraksi komposisi uap (y_i) dapat diperoleh dengan persamaan (Smith, *et al.*, 2001) :

$$y_i = \frac{K_i}{x_i} \quad (2.34)$$

Setelah didapatkan komposisi uap yang konstan, maka tekanan (P) akan didapatkan ketika total fraksi uap sama dengan 1.

$$\sum y_i = 1 \quad (2.35)$$

2. Flash Calculation

Pada perhitungan *flash* ini, ditetapkan suhu (T), tekanan (P) dan komposisi total (z_i). Komposisi uap dan cair dapat

dihitung dengan menggunakan persamaan – persamaan berikut (Smith, *et al.*, 2001) :

$$F = L + V \quad (2.36)$$

$$z_i F = x_i L + y_i V \quad (2.37)$$

$$z_i = x_i \frac{L}{F} + y_i \frac{V}{F} \quad (2.38)$$

$$z_i = x_i \left(1 - \frac{V}{F}\right) + y_i \frac{V}{F} \quad (2.39)$$

$$z_i = \frac{y_i}{K_i} \left(1 - \frac{V}{F}\right) + y_i \frac{V}{F} \quad (2.40)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} \quad (2.41)$$

$$z_i = x_i \left(1 - \frac{V}{F}\right) + x_i K_i \frac{V}{F} \quad (2.42)$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} \quad (2.43)$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} \quad (2.44)$$

2.10 Persamaan Koefisien Aktifitas

Pada tekanan rendah hingga moderat, kesetimbangan uap-cair dapat dihitung dengan persamaan berikut :

$$y_i P = P_i^{sat} \gamma_i x_i \quad (2.50)$$

Nilai γ dapat diperoleh dari koefisien aktifitas model.

2.10.1 Persamaan Wilson

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 *non random molecular orientation* yang dihasilkan dari perbedaan ukuran molekul dan gaya intermolekuler.

Persamaan Wilson dapat digunakan untuk larutan ideal maupun larutan yang sangat tidak ideal.

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 :

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (2.51)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (2.52)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (2.53)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (2.54)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (2.55)$$

$$a_{12} = \lambda_{12} - \lambda_{11} \quad (2.56)$$

$$a_{21} = \lambda_{21} - \lambda_{22} \quad (2.57)$$

2.10.2 Persamaan NRTL

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

Persamaan NRTL mempunyai tiga parameter, yaitu dengan tambahan parameter ketidakacakan (α) yang membuat persamaan tersebut dapat diaplikasikan untuk berbagai jenis campuran dan kesetimbangan cair-cair. Perhitungan parameter untuk persamaan ini dilakukan dengan menetapkan harga α pada nilai tertentu dan selanjutnya melakukan optimasi untuk memperoleh dua parameter. Harga α biasanya berada diantara 0,2 sampai 0,47. Angka ini diperoleh dari beberapa eksperimen system biner. Walaupun lebih rumit, persamaan ini dapat digunakan pada sistem ideal dan non-ideal. Persamaan NRTL untuk sistem biner dinyatakan dengan :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (2.58)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left[\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right]^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.59)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{21} \left[\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]^2 + \frac{\tau_{12} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2.60)$$

dimana,

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12} \quad (2.61)$$

$$\ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21} \quad (2.62)$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad (2.63)$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad (2.64)$$

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Deskripsi Penelitian

Secara garis besar penelitian ini dilakukan secara teoritis untuk memprediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner CO₂+Etanol, CO₂+Air, Etanol+Air dan sistem terner CO₂+Etanol+Air pada tekanan tinggi dengan *equation of state* dan membandingkan hasil perhitungan dengan data literatur. Langkah-langkah penelitian adalah sebagai berikut :

1. Studi Literatur dan Pengumpulan Data

Studi literatur bertujuan untuk memperoleh informasi mengenai sistem ekstraksi Etanol+Air dengan CO₂ superkritis yang berkaitan dengan penelitian yang dilakukan, seperti sifat-sifat karakteristik dari bahan, kondisi operasi, dan juga studi pendukung untuk menyelesaikan rumusan masalah dalam penelitian ini.

Pengumpulan data-data yang diperlukan meliputi data kesetimbangan uap-cair pada sistem biner CO₂+Etanol, CO₂+Air, Etanol+Air dan sistem terner CO₂+Etanol+Air pada beberapa variasi suhu dan tekanan yang diperoleh dari data eksperimen yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya untuk penentuan dan optimasi parameter pada model termodinamika. Data-data *properties* komponen juga diperlukan, seperti suhu dan tekanan kritis, faktor asentris dan lain – lain.

2. Pembuatan Model Matematik dari *Equation of State* dan *Mixing Rule*

Dari hasil studi literatur, ditetapkan *Equation of state* dan *mixing rule* yang digunakan pada penelitian ini adalah Peng – Robinson *Equation of State* dengan Classical dan modified quadratic *mixing rule*. Model matematik yang dibutuhkan dalam penelitian ini telah dijelaskan pada tinjauan pustaka. Seperti yang

telah dijelaskan sebelumnya, konsep dasar kesetimbangan uap-cair dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.1)$$

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (2.2)$$

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad (2.3)$$

Koefisien fugasitas $\hat{\phi}_i^V$ dan $\hat{\phi}_i^L$ dapat dihitung sesuai dengan *equation of state* dan *mixing rule* yang telah dipilih.

Pada perhitungan kesetimbangan uap-cair (VLE) sistem biner, metode perhitungan yang digunakan adalah *bubble point pressure calculation*. Sistem ini merupakan campuran, sehingga dalam kesetimbangan uap-cair tersebut memerlukan parameter-parameter pada hukum pencampuran. Parameter – parameter tersebut dapat diperoleh dari *fitting* data eksperimen sistem biner dengan meminimalisir fungsi objektif berikut :

$$OFmin = \frac{1}{NP} \sum_{n=1}^{NP} \frac{|P_n^{exp} - P_n^{cal}|}{P_n^{exp}} \times 100\% \quad (3.1)$$

Pada perhitungan kesetimbangan uap-cair sistem terner, metode perhitungan yang digunakan adalah *flash calculation*. Hasil optimasi parameter interaksi biner yang diperoleh dengan *fitting* dari data eksperimen biner tersebut selanjutnya digunakan dalam perhitungan kesetimbangan uap-cair untuk sistem terner CO₂+Etanol+Air. Selain itu, optimasi parameter interaksi dapat juga diperoleh dari *fitting* data eksperimen VLE sistem terner CO₂+Etanol+Air dengan meminimalisir fungsi objektif berikut :

$$OFmin = \sum_{n=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} |x_{i,n}^{exp} - x_{i,n}^{cal}| + |y_{i,n}^{exp} - y_{i,n}^{cal}| \quad (3.2)$$

3. Penyelesaian Numerik

Model matematika yang telah dibuat perlu diselesaikan untuk mendapatkan prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner dan terner. Persamaan kesetimbangan pada model matematika tersebut merupakan persamaan non linear dan membutuhkan *trial*, sehingga perlu diselesaikan secara numerik. *Software* yang digunakan untuk penyelesaian numerik ini adalah MATLAB.

4. Validasi Hasil Perhitungan

Setelah dihitung VLE, langkah selanjutnya adalah melakukan validasi. Validasi dilakukan dengan cara membandingkan data hasil prediksi simulasi (hasil perhitungan) dengan data hasil penelitian eksperimen yang telah tersedia. Tujuan dari validasi ini adalah untuk mengetahui akurasi perhitungan yang dilakukan.. Perhitungan rata-rata deviasi antara data perhitungan dan eksperimen adalah :

$$AD P = \frac{1}{NP} \sum_{n=1}^{NP} \frac{|P_n^{exp} - P_n^{cal}|}{P_n^{exp}} \times 100\% \quad (3.3)$$

$$\Delta y_1 = \frac{1}{NP} \sum_{n=1}^{NP} |y_{1n}^{exp} - y_{1n}^{cal}| \quad (3.4)$$

$$\Delta x = \frac{1}{NP NC} \sum_{n=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} |x_{i,n}^{exp} - x_{i,n}^{cal}| \quad (3.5)$$

$$\Delta y = \frac{1}{NP NC} \sum_{n=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} |y_{i,n}^{exp} - y_{i,n}^{cal}| \quad (3.6)$$

5. Menginterpretasi dan Menganalisa Data

Hasil dari perbedaan data eksperimen dengan data hasil perhitungan tersebut dapat diinterpretasikan melalui grafik, seperti grafik kesetimbangan fase uap-cair P-x-y untuk sistem biner CO₂+Etanol, CO₂+Air, Etanol+Air dan diagram segitiga untuk

sistem terner CO₂+Etanol+Air pada suhu dan tekanan tertentu. Selain itu, data-data hasil perhitungan tersebut dianalisa, sehingga dapat diperoleh kesimpulan.

3.2 Algoritma Prediksi Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner

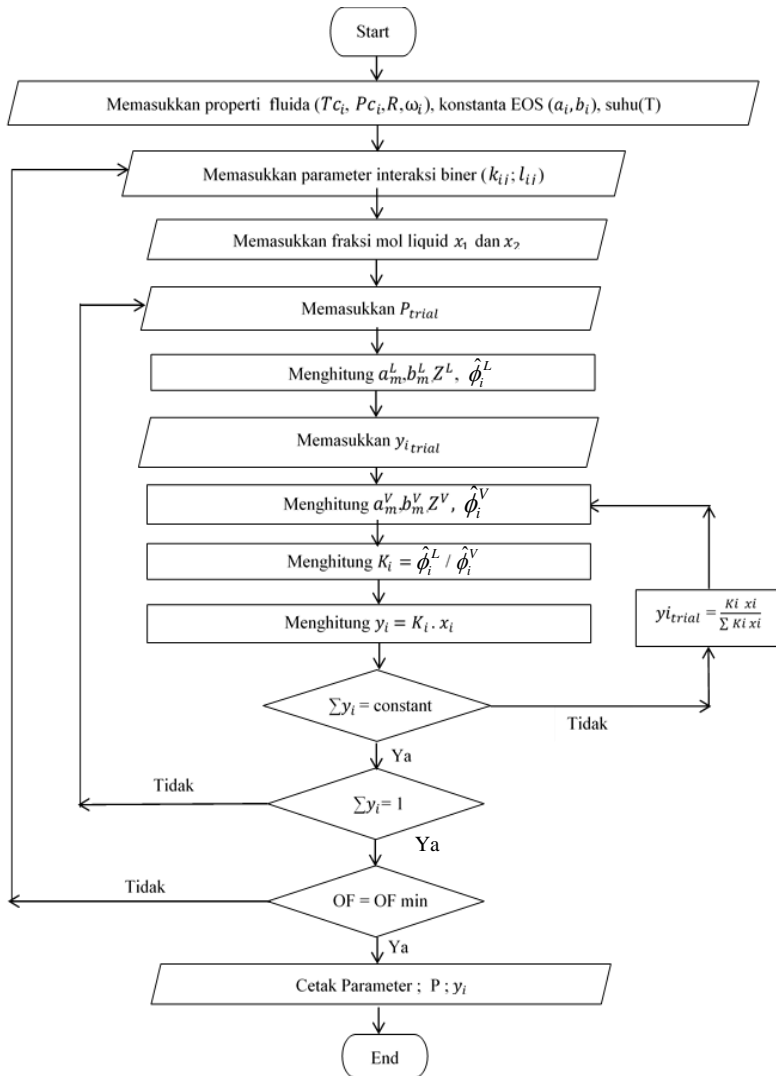
3.2.1 Algoritma Optimasi Parameter dengan *Fitting Data Eksperimen VLE Biner*

Parameter interaksi biner (k_{ij}, l_{ij}) yang diperlukan dalam prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner diperoleh dengan fitting dari data eksperimen sistem biner. Berikut adalah contoh algoritma optimasi parameter dengan PR-EoS dan Classical *mixing rule* :

1. Memasukkan properti fluida (Tc_i, Pc_i, R, ω_i), T, konstanta EOS (a_i, b_i) dengan persamaan 2.10 – 2.13.
2. Memasukkan nilai awal parameter interaksi biner (k_{ij} untuk Classical *mixing rule* dan k_{ij}, l_{ij} untuk Quadratic *mixing rule*)
3. Memasukkan fraksi mol liquid x_1 dan x_2
4. Memasukkan nilai awal P_{trial} (Trial P). Nilai awal dapat menggunakan data percobaan agar konvergensi lebih cepat.
5. Menghitung nilai a_m^L dan b_m^L sesuai dengan *mixing rule* yang digunakan. Seperti untuk Classical van der waals yang sederhana, nilai a_m^L dan b_m^L dihitung menggunakan persamaan 2.15-2.16.
6. Menghitung nilai Z^L dan $\hat{\phi}_i^L$. Seperti untuk Peng Robinson *equation of state*, nilai Z^L dan $\hat{\phi}_i^L$ dihitung menggunakan persamaan 2.7 (dipilih akar *real* positif yang minimum) dan 2.20.
7. Memasukkan nilai awal y_i trial (Trial y_i). Nilai awal dapat menggunakan data percobaan agar konvergensi lebih cepat.
8. Menghitung nilai a_m^V dan b_m^V sesuai dengan *mixing rule* yang digunakan. Seperti untuk Classical van der waals yang

sederhana, nilai a_m^V dan b_m^V dihitung menggunakan persamaan 2.17-2.18.

9. Menghitung nilai Z^V dan $\hat{\phi}_i^V$. Seperti untuk Peng Robinson *equation of state*, nilai Z^V dan $\hat{\phi}_i^V$ dihitung menggunakan persamaan 2.7 (dipilih akar *real* positif yang maksimum) dan 2.21.
10. Menghitung nilai K_i dari persamaan 2.4.
11. Menghitung nilai y_i^{cal} dengan persamaan 2.34. Jika $(\sum y_i^{cal})_n = (\sum y_i^{cal})_{n-1}$ (konstan), maka perhitungan dilanjutkan kelangkah no. 12, jika tidak kembali ke langkah no.8 dengan $y_i^{trial} = \frac{K_i x_i}{\sum K_i x_i}$ (normalisasi).
12. Menghitung total fraksi uap dari hasil y_i^{cal} . Jika $\sum y_i = 1$, maka perhitungan dilanjutkan ke langkah no.13. Jika tidak, maka kembali ke langkah no. 4 dengan merubah P.
13. Menghitung nilai fungsi objektif menggunakan persamaan 3.1. Jika fungsi objektif mencapai nilai minimum, maka harga k_{ij} awal memenuhi. Jika tidak, maka kembali ke langkah no. 2, dengan merubah nilai k_{ij} .



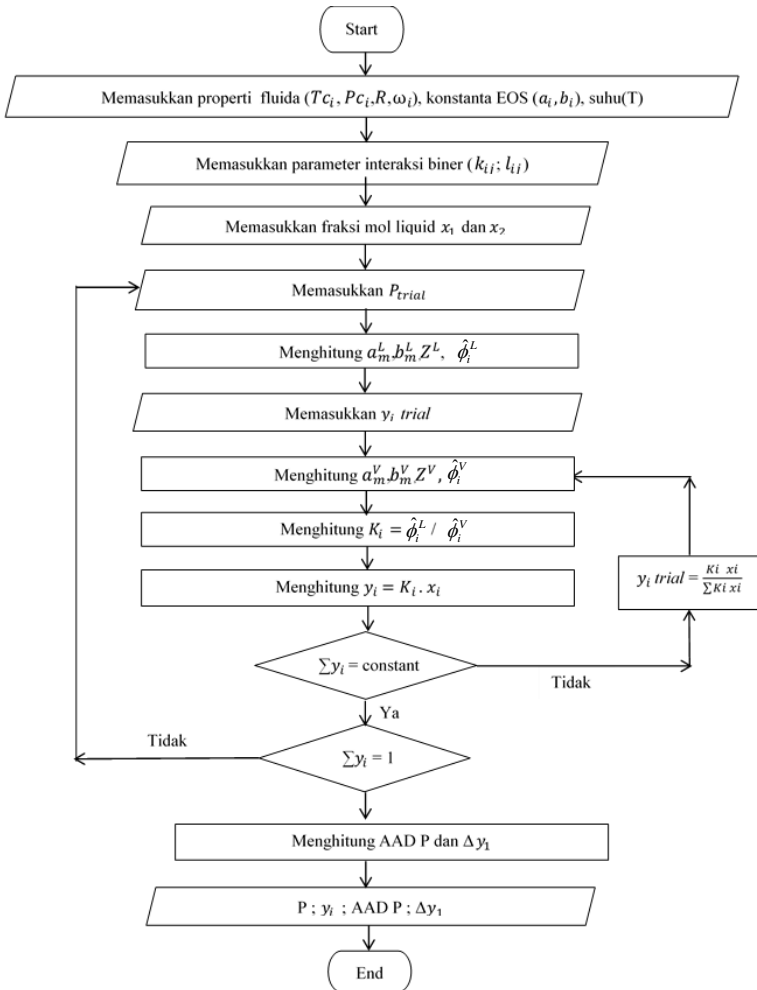
Gambar 3.1 Flowchart Optimasi Parameter Sistem Biner

3.2.2 Algoritma Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner

Parameter interaksi biner yang telah diperoleh di atas, digunakan untuk menghitung kembali kesetimbangan uap-cair sistem biner. Metode yang digunakan untuk perhitungan ini adalah *bubble point pressure calculation*. Berikut adalah contoh algoritma perhitungan kesetimbangan uap-cair sistem biner dengan PR-EoS dan Classical *mixing rule* :

1. Memasukkan properti fluida (Tc_i, Pc_i, R, ω_i), T, konstanta EOS (a_i, b_i) dengan persamaan 2.10 – 2.13.
2. Memasukkan parameter interaksi biner yang telah diperoleh (k_{ij} untuk Classical *mixing rule* dan k_{ij}, l_{ij} untuk Quadratic *mixing rule*)
3. Memasukkan fraksi mol liquid x_1 dan x_2
4. Memasukkan nilai awal $P_{trial}(Trial\ P)$. Nilai awal dapat menggunakan data percobaan agar konvergensi lebih cepat.
5. Menghitung nilai a_m^L dan b_m^L sesuai dengan *mixing rule* yang digunakan. Seperti untuk Classical van der waals yang sederhana, nilai a_m^L dan b_m^L dihitung menggunakan persamaan 2.15-2.16.
6. Menghitung nilai Z^L dan $\hat{\phi}_i^L$. Seperti untuk Peng Robinson *equation of state*, nilai Z^L dihitung menggunakan persamaan 2.7 (dipilih akar *real* positif yang minimum) dan $\hat{\phi}_i^L$ dari persamaan 2.20.
7. Memasukkan nilai awal y_i trial (Trial y_i). Nilai awal dapat menggunakan data percobaan agar konvergensi lebih cepat.
8. Menghitung nilai a_m^V dan b_m^V sesuai dengan *mixing rule* yang digunakan. Seperti untuk Classical van der waals yang sederhana, nilai a_m^V dan b_m^V dihitung menggunakan persamaan 2.17-2.18.
9. Menghitung nilai Z^V dan $\hat{\phi}_i^V$. Seperti untuk Peng Robinson *equation of state*, nilai Z^V dan $\hat{\phi}_i^V$ dihitung menggunakan persamaan 2.7 (dipilih akar *real* positif yang maksimum) dan 2.21.

10. Menghitung nilai K_i dari persamaan 2.4.
11. Menghitung nilai y_i^{cal} dengan persamaan 2.34. Jika $(\sum y_i^{cal})_n = (\sum y_i^{cal})_{n-1}$ (konstan), maka perhitungan dilanjutkan kelangkah no. 12, jika tidak kembali ke langkah no.8 dengan $y_i^{trial} = \frac{K_i x_i}{\sum K_i x_i}$ (normalisasi).
12. Menghitung total fraksi uap dari hasil y_i^{cal} . Jika $\sum y_i = 1$, maka perhitungan dilanjutkan ke langkah no.13. Jika tidak, maka kembali ke langkah no. 4 dengan merubah P.
13. Menghitung nilai deviasi antara hasil perhitungan dan data eksperimen dengan persamaan 3.3 – 3.4



Gambar 3.2 Flowchart Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner dengan Metode BUBL P Calculation

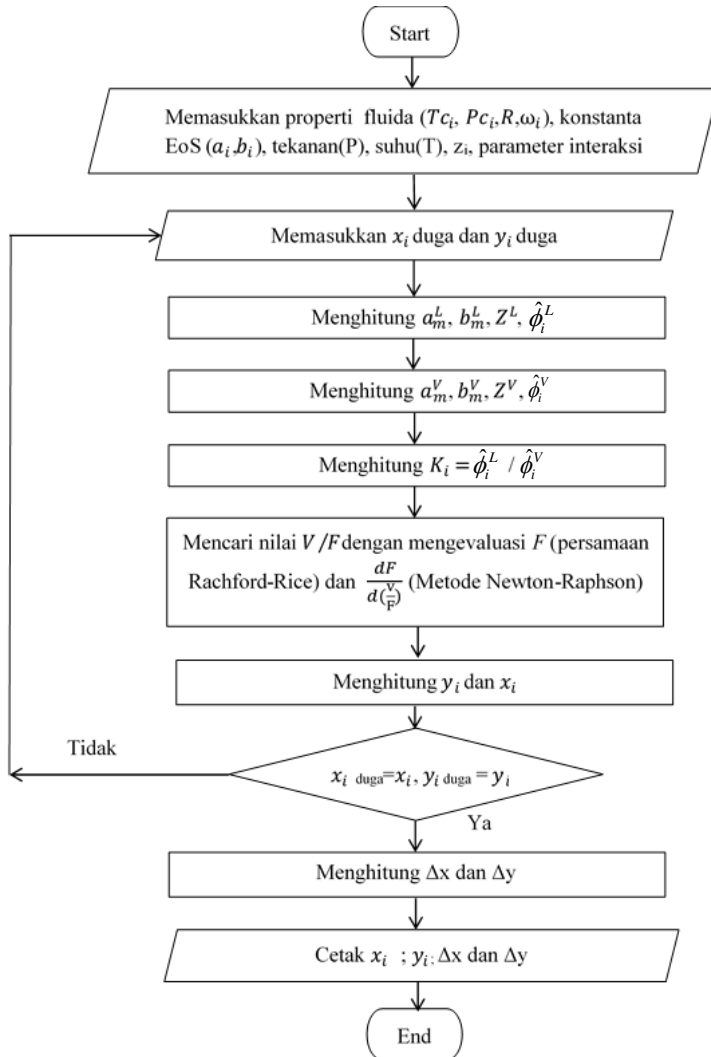
3.3 Algoritma Prediksi Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Terner

3.3.1 Algoritma Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Terner

Perhitungan kesetimbangan uap-cair untuk sistem terner CO₂+Etanol+Air menggunakan metode *flash calculation*. Berikut ini adalah contoh algoritma dari perhitungan kesetimbangan uap-cair untuk sistem terner dengan PR-EoS dan Classical *mixing rule* :

1. Memasukkan properti fluida ($T_{ci}, P_{ci}, R, \omega_i$), konstanta EoS (a_i, b_i) dengan persamaan 2.10 – 2.13.
2. Memasukkan tekanan (P), suhu (T), dan z_i .
3. Memasukkan nilai parameter interaksi (k_{ij}) yang diperoleh dari perhitungan optimasi parameter sebelumnya.
4. Memasukkan nilai awal x_i duga dan y_i duga. Nilai awal dapat menggunakan data percobaan agar konvergensi lebih cepat.
5. Menghitung nilai a_m^L dan b_m^L sesuai dengan *mixing rule* yang digunakan. Seperti untuk Classical van der waals yang sederhana, nilai a_m^L dan b_m^L dihitung menggunakan persamaan 2.15-2.16.
6. Menghitung nilai Z^L dan $\hat{\phi}_i^L$. Seperti untuk Peng Robinson *equation of state*, nilai Z^L dan $\hat{\phi}_i^L$ dihitung menggunakan persamaan 2.7 (dipilih akar *real* positif yang minimum) dan 2.20.
7. Menghitung nilai a_m^V dan b_m^V sesuai dengan *mixing rule* yang digunakan. Seperti untuk Classical van der waals yang sederhana, nilai a_m^V dan b_m^V dihitung menggunakan persamaan 2.17-2.18.
8. Menghitung nilai Z^V dan $\hat{\phi}_i^V$. Seperti untuk Peng Robinson *equation of state*, nilai Z^V dan $\hat{\phi}_i^V$ dihitung menggunakan persamaan 2.7 (dipilih akar *real* positif yang maksimum) dan 2.21.

9. Menghitung nilai K_i dari persamaan 2.4.
10. Mencari nilai V/F hingga persamaan F pada persamaan 2.47 terpenuhi. Hal ini dapat dilakukan dengan metode newton – raphson, yakni dengan mengevaluasi $\frac{dF}{d(\frac{V}{F})}$ pada persamaan 2.48.
11. Menghitung y_i dan x_i dengan menggunakan persamaan 2.41 dan 2.44. Jika didapatkan x_i duga = x_i , dan y_i duga = y_i , maka perhitungan dilanjutkan ke langkah no.12. Jika tidak, maka kembali ke langkah no. 5.
12. Menghitung nilai deviasi antara hasil perhitungan dan data eksperimen dengan persamaan 3.5 – 3.6.



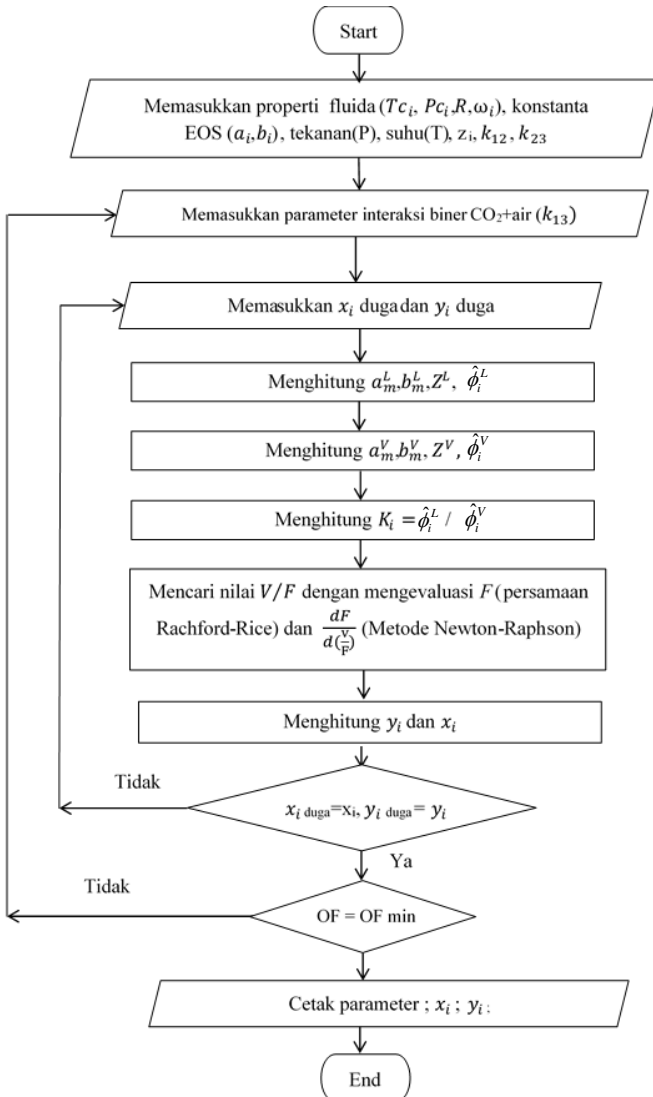
Gambar 3.3 Flowchart Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Ternar dengan Metode *Flash Calculatio*

3.3.2 Algoritma Optimasi Parameter CO₂+Air dengan *Fitting Data Eksperimen VLE Terner*

Optimasi parameter CO₂+Air dilakukan dengan *fitting* data eksperimen VLE terner untuk memberikan prediksi VLE sistem terner yang lebih baik. Berikut adalah contoh optimasi parameter CO₂+Air dengan *fitting* dari data VLE sistem terner (PR-EoS dan Classical *mixing rule*) :

1. Memasukkan properti fluida (Tc_i, Pc_i, R, ω_i), konstanta EoS (a_i, b_i) dengan persamaan 2.10 – 2.13.
2. Memasukkan tekanan (P), suhu (T), dan z_i .
3. Memasukkan nilai awal parameter interaksi biner (k_{ij} untuk Classical *mixing rule* dan k_{ij}, l_{ij} untuk Quadratic *mixing rule*).
4. Memasukkan nilai awal x_i duga dan y_i duga. Nilai awal dapat menggunakan data percobaan agar konvergensi lebih cepat.
5. Menghitung nilai a_m^L dan b_m^L sesuai dengan *mixing rule* yang digunakan. Seperti untuk Classical van der waals yang sederhana, nilai a_m^L dan b_m^L dihitung menggunakan persamaan 2.15-2.16.
6. Menghitung nilai Z^L dan $\hat{\phi}_i^L$. Seperti untuk Peng Robinson *equation of state*, nilai Z^L dihitung menggunakan persamaan 2.7 (dipilih akar real positif yang minimum) dan 2.20.
7. Menghitung nilai a_m^V dan b_m^V sesuai dengan *mixing rule* yang digunakan. Seperti untuk Classical van der waals yang sederhana, nilai a_m^V dan b_m^V dihitung menggunakan persamaan 2.17-2.18.
8. Menghitung nilai Z^V dan $\hat{\phi}_i^V$. Seperti untuk Peng Robinson *equation of state*, nilai Z^V dihitung menggunakan persamaan 2.7 (dipilih akar *real* positif yang maksimum) dan 2.21.
9. Menghitung nilai K_i dari persamaan 2.4

10. Mencari nilai V/F hingga persamaan F pada persamaan 2.47 terpenuhi. Hal ini dapat dilakukan dengan metode newton – raphson, yakni dengan mengevaluasi $\frac{dF}{d(\frac{V}{F})}$ pada persamaan 2.48.
11. Menghitung y_i dan x_i dengan menggunakan persamaan 2.41 dan 2.44. Jika didapatkan x_i duga = x_i , dan y_i duga = y_i , maka perhitungan dilanjutkan ke langkah no.12. Jika tidak, maka kembali ke langkah no. 5.
12. Menghitung nilai fungsi objektif menggunakan persamaan 3.2. Jika fungsi objektif mencapai nilai minimum, maka harga k_{ij} awal memenuhi. Jika tidak, maka kembali ke langkah no. 3, dengan merubah nilai k_{ij} CO₂+Air.



Gambar 3.4 Flowchart Optimasi Parameter dengan *Fitting* dari Data Ternary

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk memprediksi kesetimbangan uap-cair (VLE) sistem biner CO₂+Etanol, CO₂+Air, Etanol+Air dan sistem terner CO₂+Etanol+Air dengan *equation of state* dan membandingkan hasil perhitungan dengan data literatur. *Equation of state* yang digunakan adalah Peng – Robinson *equation of state* (PR-EoS) dengan hukum pencampuran classical dan modified quadratic. PR-EoS telah banyak digunakan untuk kesetimbangan pada tekanan tinggi untuk berbagai sistem dan keakuratan cukup baik, sederhana, dan membutuhkan waktu komputasi yang cukup singkat. Prediksi keseimbangan uap-cair (VLE) ini menggunakan *software* MATLAB.

4.1 Prediksi Tekanan Uap Komponen Murni

Tekanan uap komponen murni CO₂, etanol, dan air diprediksi dengan Peng – Robinson Equation of State (1976). Tekanan uap murni literatur dari komponen tersebut dihitung menggunakan persamaan Antoine. Konstanta Antoine untuk komponen murni CO₂ diperoleh dari Yaws (1999) dan konstanta Antoine untuk etanol dan air diperoleh dari Poling *et al.* (2001). Konstanta dan persamaan Antoine untuk tekanan uap CO₂ adalah sebagai berikut (Yaws, 1999):

$$\log_{10}P_{vp} = A + B/T + C \log_{10}T + DT + ET^2 \quad (4.1)$$

dimana P_{vp} dalam mmHg dan T dalam Kelvin. Sedangkan, konstanta dan persamaan Antoine untuk tekanan uap etanol dan air adalah sebagai berikut (Poling, *et al.*, 2001) :

$$\log_{10}P_{vp} = A - \frac{B}{T + C - 273.15} \quad (4.2)$$

dimana P_{vp} dalam bar dan T dalam Kelvin.

Tabel 4.1 Konstanta Antoine CO₂, Etanol dan Air ^a(Yaws, 1999);
^b(Poling, *et al.*, 2001)

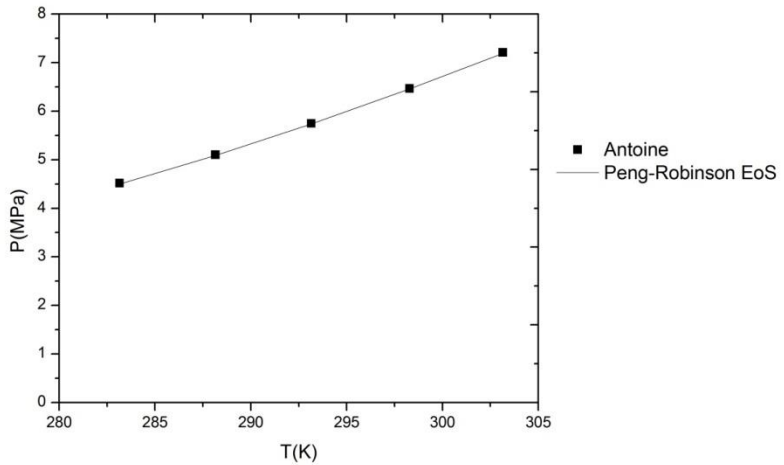
Komponen	A	B	C	D x 10 ³	E x 10 ⁹
CO ₂ ^[a]	35,0169	-1,5119 x 10 ³	11,344	9,3688	1,7136
Etanol ^[b]	3,95405	663,72	256,681	-	-
Air ^[b]	5,11564	1687,537	230,17	-	-

Perbandingan antara data hasil perhitungan Peng-Robinson EoS dengan data hasil perhitungan persamaan Antoine ditetapkan berdasarkan persamaan *average absolute deviation* (AAD) berikut:

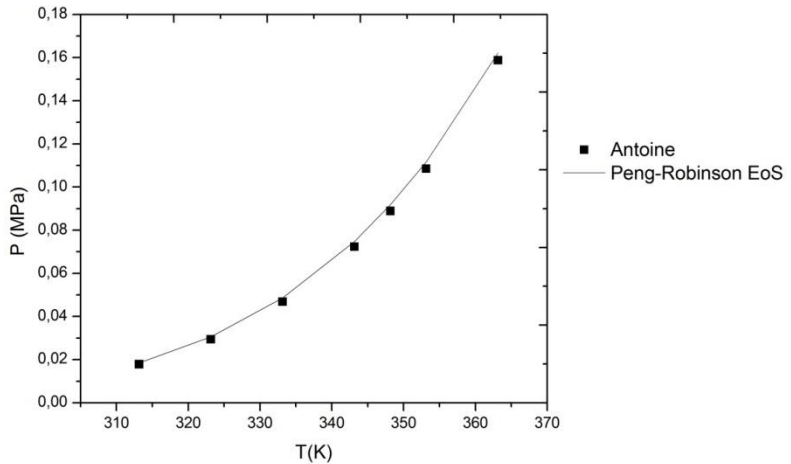
$$AAD P = \frac{1}{NP} \sum_{n=1}^{NP} \frac{|P_n^{exp} - P_n^{cal}|}{P_n^{exp}} \times 100\% \quad (3.3)$$

P_{exp} adalah tekanan uap yang diperoleh dari persamaan Antoine sedangkan P_{cal} adalah tekanan uap yang diperoleh berdasarkan perhitungan dengan Peng-Robinson EoS.

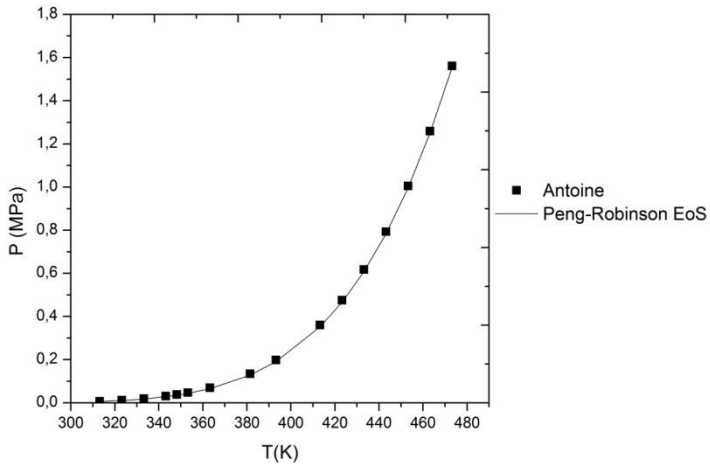
Gambar 4.1 – 4.3 menunjukkan hubungan antara tekanan uap persamaan Antoine dan Peng-Robinson EoS terhadap suhu.



Gambar 4.1 Hubungan antara Tekanan Uap CO₂ persamaan Antoine dan Peng-Robinson EoS Terhadap Suhu



Gambar 4.2 Hubungan antara Tekanan Uap Etanol persamaan Antoine dan Peng-Robinson EoS Terhadap Suhu



Gambar 4.3 Hubungan antara Tekanan Uap Etanol persamaan Antoine dan Peng-Robinson EoS Terhadap Suhu

Tabel 4.2 Deviasi Tekanan Uap CO₂, Etanol, dan Air Hasil Perhitungan Peng –Robinson EoS dan Antoine

Komponen	Range Suhu	NP	AAD P (%)
CO ₂	283,15 – 303,15 K	5	0,32
Etanol	313,15 – 363,15 K	7	3,40
Air	313,15 – 473,15 K	16	5,34

Berdasarkan Tabel 4.2 menunjukkan deviasi tekanan uap paling besar adalah pada komponen air. Hal ini dikarenakan Peng-Robinson EoS cocok untuk komponen non polar dan sedikit polar, sedangkan air bersifat polar.

4.2 Prediksi Kesetimbangan Uap – Cair Sistem Biner

Data literatur sistem biner CO₂+Etanol, CO₂+Air, dan Etanol+Air yang digunakan pada penelitian ini, yaitu :

Tabel 4.3 Data Literatur Sistem Biner CO₂+Etanol, CO₂+Air, dan Etanol+Air

Sistem	T (K)	P (Mpa)	Jumlah Data (NP)	Referensi
CO ₂ +Etanol	293,15	0,68 – 5,27	8	Secuianu <i>et al.</i> (2008)
	303,15	0,91 – 6,52	9	Secuianu <i>et al.</i> (2008)
	304,20	3,75 – 7,22	12	Takishima <i>et al.</i> (1986)
	308,11	1,57 – 7,17	16	Day <i>et al.</i> (1996)
	313,14	0,91 – 7,92	18	Day <i>et al.</i> (1996)
	313,20	6,35 – 8,03	7	Lim <i>et al.</i> (1994)
	314,50	5,55 – 7,894	6	Jennings <i>et al.</i> (1991)
	323,20	5,03 – 9,24	7	Lim <i>et al.</i> (1994)
	325,20	6,27 – 9,35	9	Jennings <i>et al.</i> (1991)
	328,20	1,65 – 9,42	12	Tsivintzelis <i>et al.</i> (2004)
	333,20	8,2 – 10,53	7	Lim <i>et al.</i> (1994)
	337,20	6,22 – 10,845	8	Jennings <i>et al.</i> (1991)
	343,20	9,00 - 11,8	8	Lim <i>et al.</i> (1994)
	348,40	1,52 - 12,30	7	Galicialuna <i>et al.</i> (2000)
	353,15	0,52 - 11,08	12	Secuianu <i>et al.</i> (2008)
CO ₂ +Air	298,28	0,5040 - 3,4910	5	Valtz <i>et al.</i> (2004)
	308,2	0,5790 - 7,9630	8	Valtz <i>et al.</i> (2004)
	318,23	0,4650 - 6,9230	8	Valtz <i>et al.</i> (2004)

Sistem	T (K)	P (Mpa)	Jumlah Data (NP)	Referensi
CO ₂ +Air	323,15	1,0890 - 17,5330	6	Hou <i>et al.</i> (2013)
	323,2	4,0500 - 14,110	10	Bamberger <i>et al.</i> (2000)
	333,2	4,0500 - 14,110	10	Bamberger <i>et al.</i> (2000)
	348,15	1,1010 - 16,9180	6	Hou <i>et al.</i> (2013)
	353,1	4,0500 - 13,1000	9	Bamberger <i>et al.</i> (2000)
	373,15	1,1070 - 17,070	6	Hou <i>et al.</i> (2013)
	398,15	1,1580 - 17,4350	6	Hou <i>et al.</i> (2013)
Etanol+Air	313,15	0,0101 - 0,0178	13	Merlt (1972)
	323,15	0,0129 - 0,0295	24	Pemberton <i>et al.</i> (1978)
	333,15	0,0316 - 0,0470	36	Kurihara <i>et al.</i> (1995)
	343,15	0,0328 - 0,0724	24	Pemberton <i>et al.</i> (1978)
	348,15	0,0571 - 0,0891	6	Gmehling <i>et al.</i> (1988)
	363,15	0,0737 - 0,1583	24	Pemberton <i>et al.</i> (1978)
	381,4	0,1830 - 0,2884	24	Cristino <i>et al.</i> (2013)
	393,15	0,2069 - 0,4235	21	Gmehling <i>et al.</i> (1988)
	423,15	0,5585 - 0,9859	17	David <i>et al.</i> (1959)
	473,15	1,7927 - 3,0130	17	David <i>et al.</i> (1959)
523,15	4,0817 - 7,1701	17	David <i>et al.</i> (1959)	

Prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner ini menggunakan *bubble point pressure calculation*, yakni dengan

menetapkan T, x dan akan diperoleh P, y. Algoritma perhitungan *bubble point pressure* (BUBL P) ini terdiri dari dua *loops*. Fungsi *inner loop* yang pertama adalah untuk merubah fraksi mol uap hingga memenuhi hubungan kesetimbangan antara komposisi uap dan cair (pers. 2.1), serta bernilai konstan. Sedangkan, fungsi *outer loop* yang kedua adalah untuk merubah tekanan hingga $\sum y_i = 1$ atau $\sum y_i - 1 = 0$ dengan menggunakan fungsi MATLAB *fzero* (Mathworks.com). Deviasi antara hasil perhitungan prediksi dan data literatur berupa AAD P (*Pressure*) dan Δy untuk sistem biner ini adalah sebagai berikut :

$$AAD P = \frac{1}{NP} \sum_{n=1}^{NP} \frac{|P_n^{exp} - P_n^{cal}|}{P_n^{exp}} \times 100\% \quad (3.3)$$

$$\Delta y_1 = \frac{1}{NP} \sum_{n=1}^{NP} |y_{1n}^{exp} - y_{1n}^{cal}| \quad (3.4)$$

Prediksi kesetimbangan uap-cair dengan PR-EoS dengan menggunakan Classical *mixing rule* (pers. 2.19) membutuhkan parameter interaksi biner k_{ij} . Sedangkan, PR-EoS dengan menggunakan modified quadratic *mixing rule* (pers. 2.26-2.27) membutuhkan parameter k_{ij} dan l_{ij} . Parameter k_{ij} dan l_{ij} merupakan parameter interaksi atraksi dan parameter interaksi repulsi antara komponen i dan j , ketika komponen $i \neq j$. Pada penelitian ini, parameter interaksi biner tersebut ditinjau dari beberapa aspek, yakni tanpa parameter interaksi biner ($k_{ij}=l_{ij}=0$), parameter interaksi biner *dependent* suhu yang dikorelasikan dengan data literatur, parameter interaksi biner *independent* suhu.

Parameter interaksi biner *dependent* suhu merupakan hasil parameter yang di *fitting* dari data VLE data Biner pada suhu tertentu yang dibandingkan dengan data literatur. Sedangkan parameter interaksi biner *independent* suhu merupakan hasil generalisasi dari parameter *dependent* yang di *fitting* dari data VLE Biner pada suhu tertentu. Hasil generalisasi diperoleh dari menghubungkan parameter *dependent* yang di *fitting* dari VLE Biner terhadap suhu tertentu dengan berbagai variabel yaitu

sebanding dengan suhu (T), sebanding dengan kuadrat suhu (T^2), berbanding terbalik dari suhu ($1/T$), berbanding terbalik dengan kuadrat suhu ($1/T^2$). Dari 4 jenis hubungan tersebut dengan deviasi terbaik yang terlampir pada lampiran dinyatakan sebagai parameter interaksi biner *independent* suhu.

4.2.1 Prediksi Kesetimbangan Uap-Cair Tanpa Parameter Interaksi Biner

Kesetimbangan uap-cair sistem biner diprediksi dengan mengabaikan parameter interaksi biner ($k_{ij}=l_{ij}=0$, $i \neq j$). Hasil yang diperoleh adalah sebagai berikut :

Tabel 4.4. Hasil Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner CO₂ + Etanol, CO₂+Air, dan Etanol+Air dengan Mengabaikan Parameter Interaksi Biner

Sistem	NP	Mixing Rule	Deviasi Terhadap Data Literatur	
			AAD P (%)	Δy_1
(1) CO ₂ +(2) Etanol	146	Classical	29,65	0,0703
		Quadratic	37,86	0,0710
(1) CO ₂ – (2) Air	21*	Classical	502,31	0,0330
		Quadratic	105,72	0,0070
(1) Etanol – (2) Air	224	Classical	84,78	0,1632
		Quadratic	7,48	0,0287

*) Hasil perhitungan hanya berdasar 21 data dari total 74 data VLE sistem CO₂-air

Sensitifitas dari properti larutan terhadap parameter interaksi biner dapat sangat tinggi atau diabaikan, tergantung dari substansi pada sistem dan properti yang dihitung. Sebagai contoh, volume campuran yang dihitung dengan EoS akan berubah sangat kecil terhadap k_{ij} (pers 2.19), jika digunakan

untuk parameter a dari persamaan umum EoS (pers 2.5). Namun, parameter l_{ij} dapat cukup penting untuk parameter b (pers 2.5), ketika substansi sistem tersebut memiliki ukuran partikel yang sangat berbeda atau pada tekanan tinggi (Poling, *et al.*, 2001).

Pada sistem CO₂+air, perhitungan kesetimbangan uap-cair hanya dapat diperoleh dari sebagian data pada beberapa suhu saja. Hal ini disebabkan karena masalah konvergensi pada beberapa data, seperti nilai divergen dan bilangan tidak real, yang menunjukkan sangat pentingnya peranan parameter interaksi antar komponen tersebut. Dari Tabel 4.4. diatas dapat diketahui bahwa prediksi kesetimbangan uap cair dengan mengabaikan parameter interaksi biner memberikan deviasi yang besar antara hasil perhitungan dan data literatur, baik menggunakan classical maupun modified quadratic *mixing rule*. Hal ini menunjukkan bahwa parameter interaksi biner tidak dapat diabaikan dalam prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner tersebut karena interaksi antar komponen yang besar.

Parameter interaksi biner dapat diabaikan untuk komponen yang memiliki perbedaan yang relatif kecil pada ukuran molekuler. Namun, untuk sistem yang melibatkan komponen dengan perbedaan ukuran molekuler yang relatif besar, diperlukan penggunaan koefisien interaksi tersebut (Peng-Robinson, 1976). Oleh karena itu, pada prediksi kesetimbangan uap cair sistem tersebut diperlukan *fitting* parameter dari data literatur.

4.2.2 Prediksi Kesetimbangan Uap-Cair dengan Parameter Interaksi Biner *Dependent* Terhadap Suhu

Parameter interaksi biner (k_{ij} dan l_{ij}) didapatkan dengan melakukan *fitting* terhadap data eksperimen biner dari literatur. Optimasi parameter dilakukan dengan meminimalisasi *objective function* yang merupakan deviasi antara hasil perhitungan dengan eksperimen. *Objective function* (OF) yang digunakan

dalam optimasi parameter interaksi biner pada penelitian ini adalah :

$$OFmin = \frac{1}{NP} \sum_{n=1}^{NP} \frac{|P_n^{exp} - P_n^{cal}|}{P_n^{exp}} \times 100\% \quad (3.1)$$

Pemilihan *objective function* merupakan fungsi tekanan (*pressure*). Ketika parameter biner diperoleh dengan meminimalisasi *average absolute deviation pressure* (AAD P), maka fungsi deviasi lainnya akan mendekati nilai minimum juga. Meminimalisasi AAD P lebih dipilih karena *objective function* tersebut memberikan nilai deviasi yang paling rendah. Pada umumnya, tekanan dapat diukur dengan akurasi yang lebih baik daripada komposisi (Knapp, *et al.*, 1982).

Optimasi parameter interaksi biner ini menggunakan *nonlinear optimization function* pada MATLAB, yakni *fminsearch* (Mathworks.com). Algoritma yang digunakan pada optimasi ini adalah Nelder–Mead Simplex *method* (Lagarias, *et al.*, 1998). Hasil parameter – parameter yang diperoleh adalah sebagai berikut :

Tabel 4.5. Hasil Optimasi Parameter Interaksi Biner PR-EoS dengan Classical dan Modified Quadratic *Mixing Rule* untuk Sistem Biner CO₂+Etanol pada Range Suhu 293,15 K – 353,15 K

Suhu (K)	Classical	Modified Quadratic	
	<i>Mixing Rule</i>	<i>Mixing Rule</i>	
	k_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
293,15	0,0930	0,0872	-0,0684
303,15	0,0923	0,0894	-0,0662
304,20	0,0900	0,0914	-0,0614
308,11	0,0808	0,0935	-0,0451
313,14	0,0840	0,0722	-0,0788
313,20	0,0936	0,0877	-0,0778
314,50	0,0954	0,0857	-0,0825
323,20	0,0924	0,0938	-0,0725
325,20	0,0902	0,0832	-0,0886
328,20	0,1027	0,0854	-0,0858
333,20	0,0821	0,0820	-0,0916
337,20	0,0958	0,0798	-0,0984
343,20	0,0723	0,0755	-0,1049
348,40	0,0990	0,0740	-0,0925
353,15	0,1046	0,0849	-0,0872

Tabel 4.6. Hasil Optimasi Parameter Interaksi Biner PR-EOS dengan Classical dan Modified Quadratic *Mixing Rule* untuk Sistem Sistem Biner CO₂+Air pada Range Suhu 293,28 K – 398,15 K

Suhu (K)	Classical	Modified Quadratic	
	<i>Mixing Rule</i>	<i>Mixing Rule</i>	
	k_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
298,28	-0,1326	0,2126	0,1917
308,2	-0,1139	0,2194	0,1877
318,23	-0,1016	0,2007	0,1690
323,15	-0,0906	0,0192	0,0523
323,20	-0,0916	0,1622	0,1405
333,20	-0,0815	0,2171	0,1678
348,15	-0,0633	0,1865	0,1376
353,10	-0,0629	0,3653	0,2459
373,15	-0,0382	-0,0018	0,0076
398,15	-0,0158	0,0940	0,0528

Tabel 4.7. Hasil Optimasi Parameter Interaksi Biner PR-EOS dengan Classical dan Modified Quadratic *Mixing Rule* untuk Sistem Biner Etanol+Air pada Range Suhu 313,15 K – 523,15 K

Suhu (K)	Classical	Modified Quadratic	
	<i>Mixing Rule</i>	<i>Mixing Rule</i>	
	k_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
313,15	-0,1134	0,0717	0,0575
323,15	-0,1106	0,0449	0,0275
333,15	-0,0982	0,0433	0,0252
343,15	-0,1060	0,0320	0,0102
348,15	-0,1053	0,0196	-0,0034
363,15	-0,1016	0,0255	-0,0002
381,40	-0,0818	0,0419	0,0190
393,15	-0,0962	0,0565	0,0338
423,15	-0,0861	0,0063	-0,0247
473,15	-0,0846	0,0059	-0,0318
523,15	-0,0727	0,0535	0,0345

Parameter-parameter tersebut merupakan parameter *dependent* suhu. Hasil perhitungan kesetimbangan uap-cair sistem biner dengan parameter tersebut menghasilkan prediksi yang akurat, dengan deviasi sebagai berikut :

Tabel 4.8. Hasil Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner CO₂+Etanol, CO₂+Air, Etanol+Air dengan Parameter Interaksi Biner *Dependent* Terhadap Suhu

Sistem	Jumlah Data (NP)	Mixing Rule	AAD <i>P</i> (%)	Δy_1
(1) CO ₂ + (2) Etanol	146	Classical	3,25	0,0079
		Quadratic	1,44	0,0063
(1) CO ₂ + (2) Air	74	Classical	3,71	0,0055
		Quadratic	2,16	0,0023
(1) Etanol + (2) Air	224	Classical	3,26	0,0250
		Quadratic	1,17	0,0206

Berdasarkan Tabel 4.8 menunjukkan bahwa PR-EoS dengan quadratic *mixing rule* memberikan prediksi yang lebih akurat daripada classical *mixing rule*. Prediksi kesetimbangan uap-cair menggunakan PR-EoS dengan quadratic *mixing rule* memberikan AAD $P \leq 2,16\%$, sedangkan PR-EoS dengan classical *mixing rule* memberikan AAD $P \leq 3,71\%$. Hal ini dapat dikarenakan kekurangan dari classical *mixing rule*. Classical *mixing rule* berdasar pada *one-fluid model* dengan asumsi distribusi *random molecular*. Pada dasarnya, classical *mixing rule* ini berlaku untuk komponen non-polar (Takishima, *et al.*, 1986). Selain itu, pada tekanan tinggi, parameter repulsi antar molekul memberikan peranan yang dominan. Hal ini dikarenakan densitas pada larutan meningkat pada tekanan tinggi dan daerah dekat titik kritis (Lin, *et al.*, 2009). Diagram P - x - y pada sistem biner CO₂+Etanol, CO₂+Air, Etanol+Air dengan menggunakan parameter *dependent* suhu ditunjukkan pada Gambar 4.4–4.6 dibawah.

Parameter – parameter *dependent* suhu pada tabel 4.5 – 4.7 merupakan optimasi dari parameter yang dilakukan oleh Yao *et al.* (19994). Yao et al juga melakukan prediksi kesetimbangan uap cair untuk sistem tersebut dengan PR EoS – Quadratic *mixing rule*. Perbandingan antara hasil perhitungan Yao et al (1994) dan penelitian ini terhadap data literatur adalah sebagai berikut :

Tabel 4.9. Perbandingan Hasil Perhitungan Yao *et al.* (1994) dan pada penelitian ini terhadap data literatur Sistem Biner CO₂+Etanol dengan PR EoS dan Modified Quadratic *Mixing Rule*

Suhu (K)	Yao <i>et al.</i> (1994)			Penelitian Ini		
	k_{ij}	l_{ij}	AAD P (%)	Δy_1	AAD P (%)	Δy_1
304,2	0,0884	-0,0502	3,37	0,0008	1,28	0,0008
313,2	0,0651	-0,045	8,34	0,0071	1,72	0,0042
323,2	0,0679	-0,0467	14,46	0,0156	1,55	0,0104

Tabel 4.10. Perbandingan Hasil Perhitungan *Yao et al.* (1994) dan pada penelitian ini terhadap data literatur Sistem Biner CO₂+Air dengan PR EoS dan Modified Quadratic *Mixing Rule*

Suhu (K)	Yao <i>et al.</i> (1994)				Penelitian Ini	
	k_{ij}	l_{ij}	AAD P (%)	Δy_1	AAD P (%)	Δy_1
308,2	0,234	0,192	22,26	0,0007	1,18	0,0003
323,2	0,277	0,208	16,53	0,0004	4,07	0,0005

4.2.3 Prediksi Kesetimbangan Uap-Cair dengan Parameter Interaksi Biner *Independent* Terhadap Suhu

Pada penelitian ini, kesetimbangan uap-cair juga diprediksi menggunakan parameter interaksi biner *independent* terhadap suhu. Hal ini dapat memudahkan karena tidak membutuhkan *fitting* terhadap data eksperimen pada setiap suhu untuk penentuan parameter. Parameter interaksi biner *independent* terhadap suhu ini diperoleh dengan pendekatan berupa hubungan parameter interaksi biner *dependent* suhu terhadap berbagai suhu. Hubungan tersebut dilakukan dengan beberapa variabel, yakni berbanding lurus terhadap suhu (T), dan berbanding terbalik terhadap suhu (1/T). Dari hasil perhitungan, disimpulkan bahwa hubungan berbanding terbalik terhadap suhu memberikan deviasi paling kecil seperti yang terlampir pada lampiran. Parameter *independent* terhadap suhu yang diperoleh ini merupakan persamaan yang dapat digunakan untuk berbagai suhu.

Hasil perhitungan kesetimbangan uap-cair dengan menggunakan parameter *independent* terhadap suhu memberikan deviasi yang cukup baik terhadap data eksperimen dari literatur, yakni sebagai berikut :

Tabel 4.11. Hasil Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner CO₂+Etanol, CO₂+Air, dan Etanol+Air dengan Parameter Interaksi Biner *Independent* Terhadap Suhu

Sistem	Mixing Rule	Parameter <i>Independent</i> Suhu	AAD P (%)	Δy_1
(1)CO ₂ + (2)Etanol	Classical	$k_{ij} = 63916 / T^2 - 405,12/T + 0,7312$	4,41	0,0111
	Quadratic	$k_{ij} = 20,815/ T + 0,0197$ $l_{ij} = 70,345 / T - 0,2987$	3,43	0,0057
(1)CO ₂ + (2)Air	Classical	$k_{ij} = -134,97 / T + 0,3233$	5,46	0,0047
	Quadratic	$k_{ij} = 121,23 / T - 0,1941$ $l_{ij} = 152,94 / T - 0,3209$	3,70	0,0017
(1)Ethanol + (2)Air	Classical	$k_{ij} = -5306,6 / T^2 - 1,881 / T - 0,0524$	3,56	0,0257
	Quadratic	$k_{ij} = 65697 / T^2 - 318,96 / T + 0,4097$ $l_{ij} = 86081/ T^2 - 413,65 / T + 0,4911$	1,33	0,0197

Berdasarkan Tabel 4.11 menunjukkan bahwa dengan menggunakan parameter *independent* terhadap suhu, PR-EoS dengan quadratic *mixing rule* juga memberikan prediksi yang lebih akurat daripada classical *mixing rule*. Pada penggunaan parameter interaksi biner *independent* terhadap suhu, prediksi kesetimbangan uap -cair menggunakan PR-EoS dengan quadratic *mixing rule* memberikan AAD P $\leq 3,70\%$, sedangkan PR-EoS dengan classical *mixing rule* memberikan AAD P $\leq 5,46\%$. Kesetimbangan uap-cair dengan menggunakan parameter *independent* suhu juga memberikan prediksi yang cukup baik terhadap data literatur. Meskipun parameter interaksi biner *dependent* suhu memberikan deviasi yang kecil dibanding

parameter *independent suhu*, parameter tersebut hanya dapat digunakan untuk suhu tertentu. Oleh karena itu, disarankan menggunakan PR-Quadratic *mixing rule* dengan parameter *independent* terhadap suhu dalam prediksi kesetimbangan uap-cair untuk sistem biner tersebut. Diagram *P-x-y* pada sistem biner CO₂+Etanol, CO₂+Air, dan Etanol+Air dengan menggunakan parameter *independent* suhu ditunjukkan pada Gambar 4.4 – 4.6.

Tabel 4.12. Perbandingan Hasil Perhitungan Uap-Cair Sistem Biner dengan Parameter Interaksi Biner *Dependent* dan *Independent* Terhadap Suhu

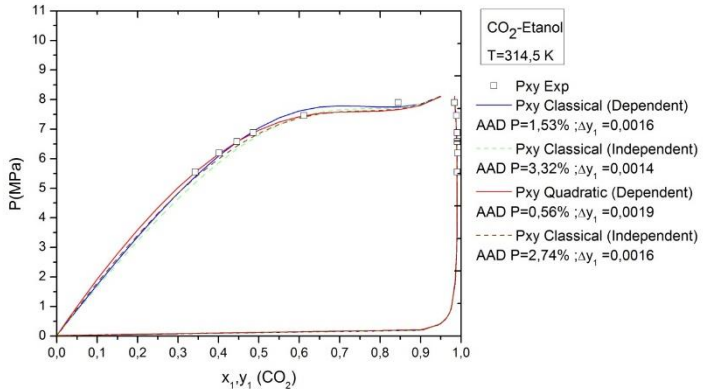
Sistem	NP	Mixing Rule	Parameter <i>Dependent</i> Suhu		Parameter <i>Independent</i> Suhu	
			AAD P (%)	Δy_1	AAD P (%)	Δy_1
(1)CO ₂ +(2) Etanol	146	Classical	3,25	0,0079	4,41	0,0111
		Quadratic	1,44	0,0063	3,43	0,0057
(1)CO ₂ +(2) Air	74	Classical	3,71	0,0055	5,46	0,0047
		Quadratic	2,16	0,0023	3,70	0,0017
(1)Etanol+(2)Air	224	Classical	3,26	0,0250	3,56	0,0257
		Quadratic	1,17	0,0206	1,33	0,0197

Grafik *P-x-y* hasil prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner CO₂+etanol, CO₂,air, dan etanol+air menggunakan PR–Classical dan PR–Quadratic dengan parameter interaksi biner

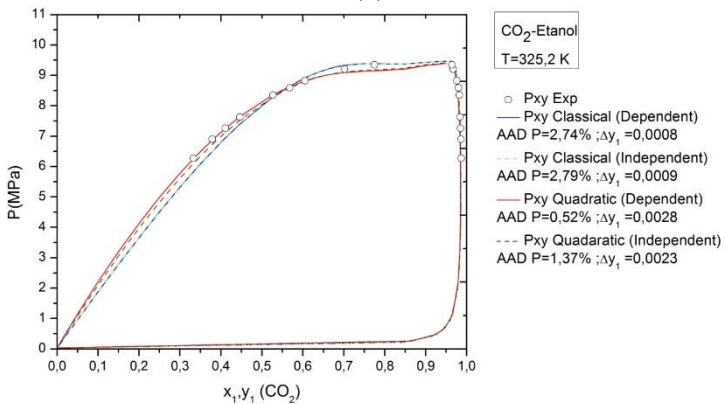
dependent dan *independent* terhadap suhu ditunjukkan pada gambar dibawah ini :

1. Sistem CO₂ + Etanol

Berikut ini adalah grafik kesetimbangan uap-cair dengan berbagai macam parameter :



(a)



(b)

Gambar 4.4 Grafik P-x-y Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner CO₂+Etanol pada suhu 314,5 K (a) dan 325,2 K (b)

Berdasarkan Gambar 4.4 diatas, dapat diketahui bahwa prediksi kesetimbangan dengan Peng – Robinson EoS memberikan *phase behaviour* yang sama dengan data eksperimen. Pada fase liquid yang kaya akan *heavy component* (etanol) dapat melarutkan lebih banyak CO₂ sebanding dengan peningkatan tekanan pada suhu yang sama. Dengan kata lain, fraksi CO₂ pada fase liquid meningkat sebanding dengan tekanannya meningkat. Pada fase uap yang kaya akan CO₂, *solvent power* pada CO₂ superkritis meningkat selaras dengan meningkatnya tekanan. Dengan kata lain, fraksi mol etanol pada fase uap meningkat dengan peningkatan tekanan tersebut. Hal ini dikarenakan peningkatan densitas CO₂. Sistem CO₂+etanol tidak dapat mencapai komposisi murni untuk CO₂ karena campuran tersebut tidak dapat mempertahankan konsistensinya sebagai fase liquid maupun uap di atas titik kritisnya. Karbon dioksida memiliki temperature kritis (T_c) sebesar 304.21 K dan tekanan kritis (P_c) sebesar 7,382 MPa.

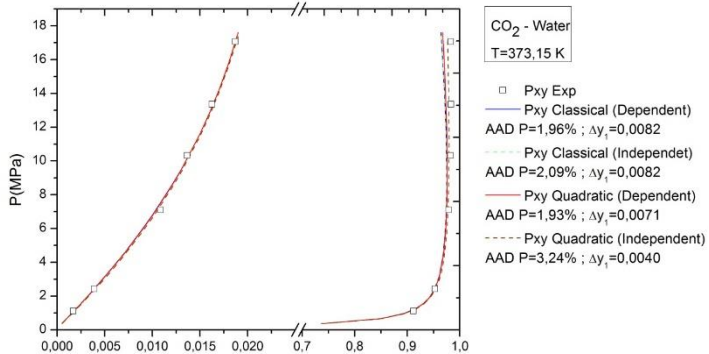
2. Sistem CO₂ + Etanol

Pada sistem CO₂+Air, PR-EoS memberikan prediksi yang sesuai dengan data literatur yang dibuktikan pada gambar 4.5 Fraksi mol CO₂ pada fase liquid meningkat dengan meningkatnya tekanan. Dari gambar 4.4 dan 4.4 dapat dilihat bahwa kelarutan CO₂ dalam air lebih kecil daripada etanol.

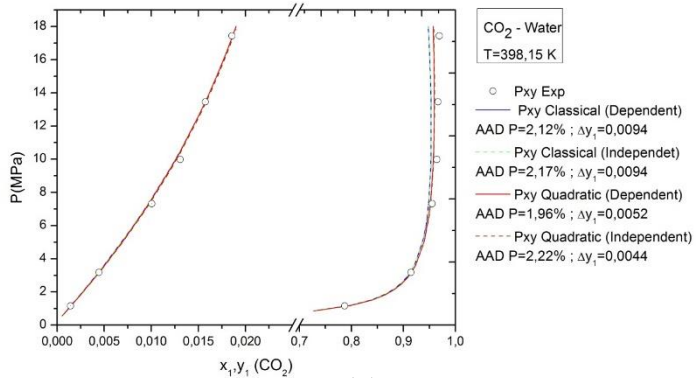
Kelarutan atau solubilitas adalah kemampuan suatu zat kimia tertentu, zat terlarut (*solute*), untuk larut dalam suatu pelarut (*solvent*). Salah satu faktor yang mempengaruhi kelarutan adalah jenis zat. Zat-zat dengan struktur kimia yang mirip umumnya dapat saling bercampur dengan baik, sedangkan zat-zat yang struktur kimianya berbeda umumnya kurang dapat saling bercampur (*like dissolves like*). Senyawa yang bersifat polar akan mudah larut dalam pelarut polar, sedangkan senyawa nonpolar akan mudah larut dalam pelarut nonpolar. Air adalah komponen yang bersifat polar, sedangkan CO₂ adalah non polar. Hal ini menyebabkan kelarutan CO₂ dalam air rendah. Etanol

merupakan pelarut yang bersifat semi polar, yang artinya dapat melarutkan senyawa polar maupun non polar. Kepolaran dari etanol disebabkan adanya gugus $-OH$ yang bersifat polar, sementara gugus etil (CH_3CH_2-) merupakan gugus non polar. Dengan rantai karbon yang pendek menyebabkan etanol akan bersifat semi polar (Ulfin, *et al.*, 2010).

Berikut ini adalah grafik kesetimbangan uap-cair dengan berbagai macam parameter :



(a)



(b)

Gambar 4.5 Grafik P-x-y Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner CO₂+Air pada suhu 373,15 K (a) dan 398,15 K (b)

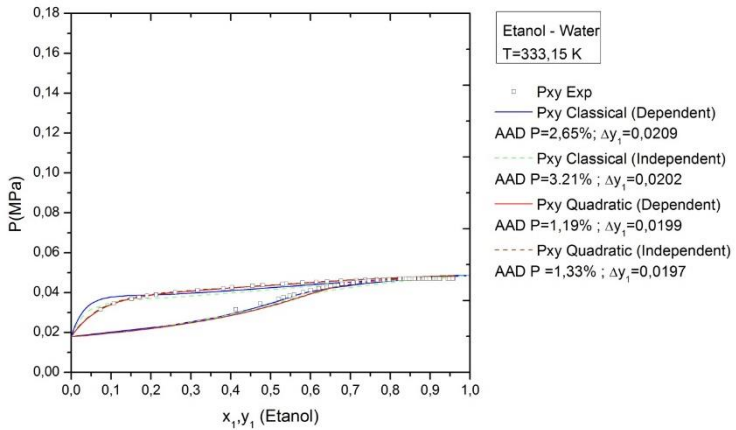
Fakta bahwa kelarutan CO_2 dalam air lebih kecil dibandingkan etanol sudah dapat diprediksi sebab terdapat bukti yang kuat dari literatur terdahulu bahwa apabila molekul non polar terlarut dalam air, maka molekul tersebut akan mempengaruhi susunan molekul air dan meningkatkan stabilisasi pada molekul air yang berdekatan menjadi lebih teratur (*hydrogen bond cages*). Hal ini menyebabkan struktur molekul – molekul air menjadi lebih teratur. Hal ini mengakibatkan ruang molekul CO_2 dalam air terbatas. Selain itu, hal ini dapat dibuktikan dari data literatur bahwa konstanta henry CO_2 +air lebih besar dari CO_2 +etanol (Dalmolin, *et al.*,2006).

3. Sistem Etanol + Air

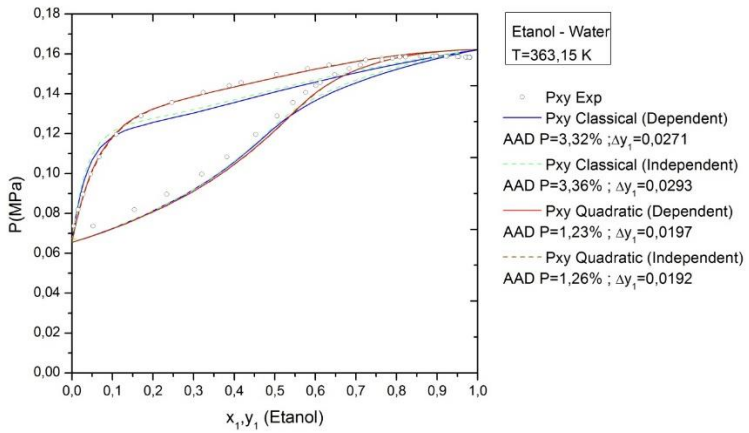
Berdasarkan gambar 4.6 dapat dilihat bahwa quadratic *mixing rule* memprediksi lebih baik daripada classical *mixing rule* dan tidak ada perbedaan yang signifikan antara parameter *dependent* dan *independent* suhu pada sistem ini. Fraksi etanol pada fase liquid meningkat dengan meningkatnya tekanan pada suhu yang tetap. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, etanol dapat larut sepenuhnya dalam air. Hal ini dibuktikan dengan gambar 4.6.

Prediksi kesetimbangan uap – cair sistem etanol+air dengan Peng-Robinson EoS ini juga dibandingkan dengan koefisien aktifitas, yakni NRTL dan Wilson khususnya untuk tekanan rendah. Parameter NRTL dan Wilson diperoleh dengan meminimalisir *objective function* dalam fungsi tekanan pada persamaan 3.1.

Berikut ini adalah grafik kesetimbangan uap-cair dengan berbagai macam parameter :



(a)

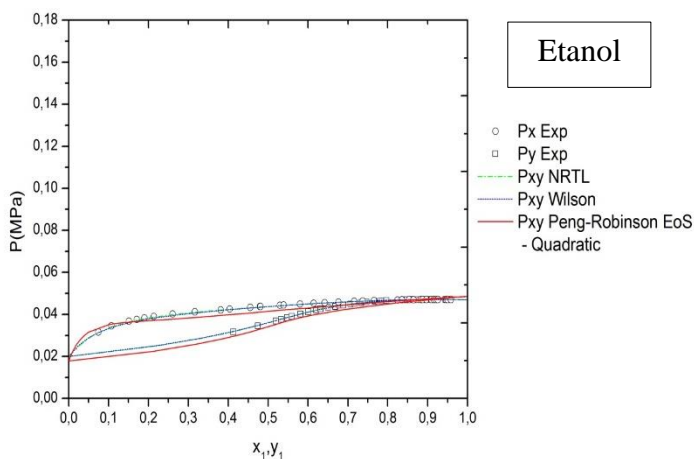


(b)

Gambar 4.6 Grafik P-x-y Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner Etanol+Air pada suhu 333,15 K (a) dan 363,15 K (b)

Tabel 4.13 Parameter dan Hasil Korelasi Persamaan Wilson dan NRTL pada Sistem Biner (1) Etanol + (2) Air

Korelasi	Range Suhu	NP	Parameter	AAD P
Wilson	313.15–393.15 K	172	a_{12}	1145,56
			a_{21}	3851,88
NRTL	313.15–393.15 K	172	b_{12}	271,23
			b_{21}	4419,87
			α_{12}	0,4



Gambar 4.7 Grafik P-x-y Kestimbangan Uap-Cair Sistem Biner Etanol+Air pada suhu 333,15 K dengan korelasi NRTL, Wilson dan PR EoS-Quadratic

Dari 172 jumlah data pada range suhu 313.15 – 393.15 K, PR EoS – Modified Quadratic *mixing rule*, Wilson, dan NRTL memberikan AAD P sebesar 1,23%, 1,08%, dan 1,23% secara berurutan. Berdasarkan gambar 4.7 menunjukkan juga tidak ada

deviasi yang signifikan antara prediksi menggunakan Peng-Robinson *Equation of State* dan koefisien aktivitas, baik NRTL dan Wilson.

4.3 Kesetimbangan Uap – Cair Sistem Terner

Data eksperimen dari literatur yang digunakan pada penelitian ini adalah sebagai berikut :

Tabel 4.14 Data Literatur Sistem Terner CO₂ + Etanol + Air
(Lim, *et al.*, 1994)

Suhu (K)	Tekanan (Mpa)	Jumlah Data (NP)
313,20	10,10	6
323,20	9,05	6
333,20	10,1	8
343,20	11,3	7

Prediksi kesetimbangan uap – cair menggunakan Peng – Robinson *equation of state* dengan classical dan modified quadratic *mixing rule*. Prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner ini menggunakan *Flash Calculation*, yakni dengan menetapkan P , T , z_i dan diperoleh fraksi mol cair (x_i) dan uap (y_i). Algoritma perhitungan *flash* ini terdiri adalah untuk menghitung V/F atau β , hingga persamaan Rachford-Rice terpenuhi (Smith, *et al.*, 2001) :

$$\sum \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} = 0 \quad (2.48)$$

Perhitungan kesetimbangan uap-cair sistem terner sangat non linear. Metode Newton–Raphson digunakan untuk mencari harga V/F (β) untuk menyelesaikan persamaan diatas hingga bernilai konstan. Setelah didapatkan nilai V/F yang tepat, fraksi mol cair dan uap dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 2.41 dan 2.44. Nilai awal x_i dan y_i pada *flash calculation* ini menggunakan nilai dari data eksperimen. Pemilihan nilai awal tersebut dipilih karena untuk sistem terner ini komposisi fase uap

dan cair bisa sangat berbeda (misalnya, x_3 bisa mendekati nilai 1 dan x_1 mendekati nol, sedangkan y_1 mendekati 1 dan y_3 mendekati nol), sehingga pemilihan nilai awal ini juga berpengaruh terhadap konvergensi yang akan dicapai. Deviasi antara hasil perhitungan prediksi dan data literatur untuk perhitungan terner ini berupa Δx dan Δy , sebagai berikut :

$$\Delta x = \frac{1}{NP \ NC} \sum_{n=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} |x_{i,n}^{exp} - x_{i,n}^{cal}| \quad (3.5)$$

$$\Delta y = \frac{1}{NP \ NC} \sum_{n=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} |y_{i,n}^{exp} - y_{i,n}^{cal}| \quad (3.6)$$

Dimana NP (*number of data points*) merupakan jumlah data dan NC (*number of components*) merupakan jumlah komponen.

Dalam perhitungan kesetimbangan uap-cair sistem terner tersebut juga dibutuhkan parameter interaksi k_{ij} untuk *classical mixing rule* dan k_{ij} , l_{ij} untuk *modified quadratic mixing rule*. Pada penelitian ini, parameter interaksi yang digunakan untuk perhitungan sistem terner adalah sebagai berikut :

4.3.1 Perhitungan VLE Sistem Terner dengan Menggunakan Parameter dari Data VLE Sistem Biner

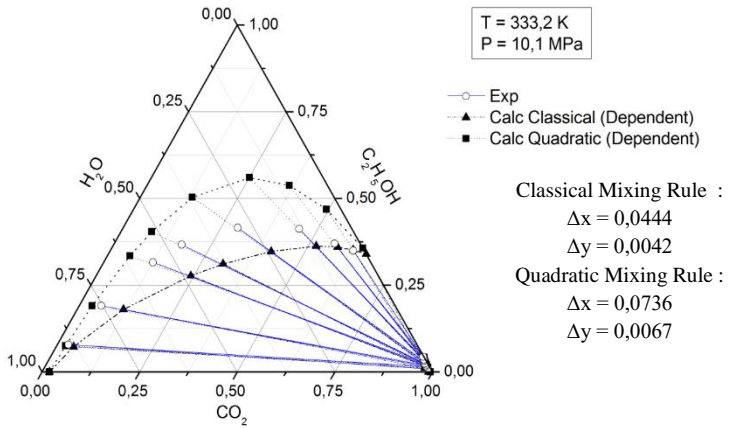
Parameter yang digunakan dalam perhitungan kesetimbangan uap – cair sistem terner merupakan parameter hasil *fitting* dari data VLE biner yang ditunjukkan pada Tabel 4.5 – 4.7 untuk parameter interaksi *dependent* suhu dan Tabel 4.11 untuk parameter interaksi *independent* suhu. Namun, perhitungan kesetimbangan uap-cair sistem terner dengan parameter tersebut memberikan prediksi yang kurang sesuai dengan eksperimen. Deviasi antara perhitungan dan data eksperimen dari literatur ditunjukkan pada tabel berikut :

Tabel 4.15 Hasil Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Ternern dengan Parameter yang diperoleh dari *fitting* data VLE biner

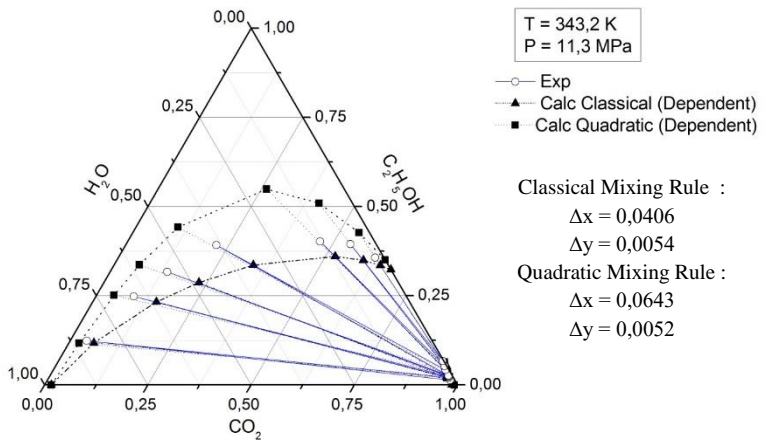
Semua Parameter	NP	Mixing Rule	Δx	Δy
Parameter <i>Dependent</i> Suhu <i>Fitting</i> dari Data VLE Biner	27	Classical	0,0433	0,0067
		Quadratic	0,0659	0,0054
Parameter <i>Independent</i> Suhu <i>Fitting</i> dari Data VLE Biner	27	Classical	0,0411	0,0070
		Quadratic	0,0591	0,0042

Dari Tabel 4.15 ditunjukkan bahwa deviasi yang diberikan cukup besar, terutama pada quadratic *mixing rule*. Hasil perhitungan ditunjukkan dengan diagram pada Gambar 4.8-4.9.

Berdasarkan Gambar 4.8 – 4.9 menunjukkan bahwa dengan menggunakan parameter interaksi yang dihitung dari data VLE sistem biner dapat memprediksi distribusi fase uap dan cair. Hal ini dibuktikan dengan slope *tie lines* hasil perhitungan mendekati slope *tie lines* eksperimen. PR-Classical dan PR-Quadratic dengan menggunakan parameter tersebut dapat memprediksi *phase behaviour* sistem ternern CO₂+etanol+air, namun tidak dapat memprediksi konsentrasi secara akurat. Oleh karena itu, penggunaan parameter tersebut tidak disarankan dalam prediksi kesetimbangan sistem ternern CO₂+etanol+air dan dibutuhkan optimasi parameter untuk dapat memprediksi sistem ternern lebih baik. Hal ini dikarenakan parameter CO₂+air yang diperoleh dari data VLE bener kurang akurat jika digunakan untuk prediksi ternern karena range konsentrasi data eksperimen CO₂+air terbatas.

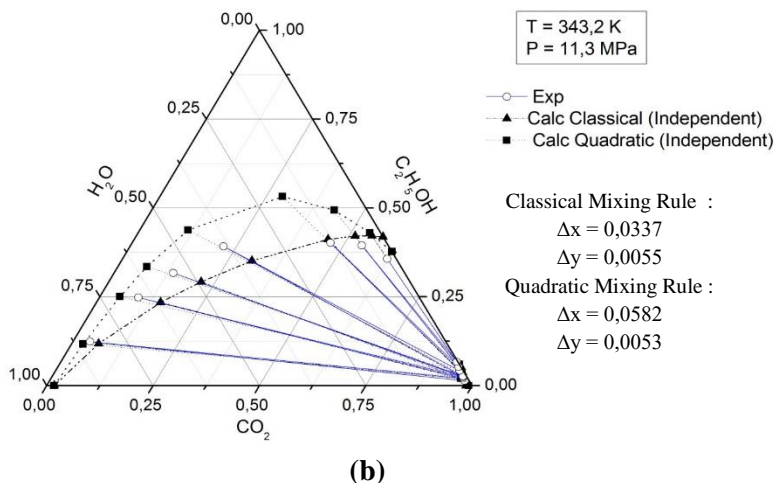
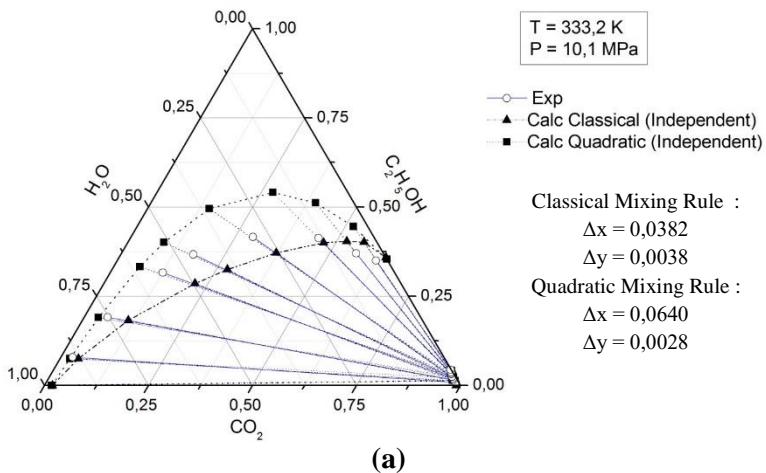


(a)



(b)

Gambar 4.8 Kestimbangan Uap-Cair Sistem Terner CO_2 +Etanol+Air dengan Semua Parameter Interaksi *Dependent* Suhu (*Fitting VLE Biner*) pada 333,2 K ;10,1 MPa (a) dan 343,2K ; 11,3 MPa (b)



Gambar 4.9 Kestimbangan Uap-Cair Sistem Ternar
 $\text{CO}_2 + \text{Etanol} + \text{Air}$ dengan Semua Parameter Interaksi
Independent Suhu (Fitting VLE Biner)
 pada 333,2 K ; 10,1 MPa (a) dan 343,2K ; 11,3 MPa (b)

4.3.2 Perhitungan VLE Sistem Terner dengan Menggunakan Parameter Interaksi CO₂+Air yang Diperoleh dari VLE Sistem Terner

Parameter interaksi CO₂+air memiliki peranan penting dalam prediksi kesetimbangan sistem terner. Hal ini dikarenakan data eksperimen sistem biner CO₂+air memiliki *range* konsentrasi yang terbatas. Selain itu, hal tersebut juga ditunjukkan dengan prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner CO₂+air tanpa menggunakan parameter interaksi biner memberikan AAD P ≤ 502,31% (Tabel 4.4). Oleh karena itu, parameter interaksi CO₂+air dalam prediksi VLE sistem terner didapatkan dengan *fitting* dari data literatur VLE sistem terner. Hal ini bertujuan untuk mendapatkan prediksi kesetimbangan uap –cair sistem terner yang lebih akurat. Optimasi parameter tersebut dilakukan dengan meminimalisasi *objective function* yang merupakan deviasi antara hasil perhitungan dengan eksperimen. *Objective function* (OF) yang digunakan dalam optimasi parameter interaksi CO₂+air pada penelitian ini adalah:

$$OF_{min} = \sum_{n=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} |x_{i,n}^{exp} - x_{i,n}^{cal}| + |y_{i,n}^{exp} - y_{i,n}^{cal}| \quad (3.2)$$

Dimana NP adalah jumlah data dan NC adalah jumlah komponen, untuk sistem terner NC=3).

Optimasi parameter interaksi ini hanya dilakukan untuk parameter interaksi CO₂+air, sedangkan untuk parameter interaksi CO₂+etanol dan etanol+air menggunakan hasil *fitting* dari data biner, baik *dependent* maupun *independent* suhu. Hasil optimasi parameter interaksi CO₂+air, dengan parameter lainnya tetap menggunakan parameter interaksi *dependent* suhu, ditunjukkan pada Tabel 4.16.

Tabel 4.16. Hasil Optimasi Parameter Interaksi CO₂+Air PR-Classical dan PR-Quadratic dari Sistem Terner (1) CO₂ + (2) Etanol + (3) Air dengan Parameter Komponen Lain *Dependent* Suhu (VLE Biner)

Suhu (K)	Tekanan (MPa)	Classical <i>Mixing Rule</i>	Modified quadratic <i>Mixing Rule</i>	
		k ₁₃	k ₁₃	l ₁₃
313,20	10,10	-0,0270	0,1252	0,1594
323,20	9,05	-0,0382	-0,1251	-0,0243
333,20	10,1	0,0102	-0,0840	0,01385
343,20	11,3	0,0151	-0,0697	0,0242

Sedangkan hasil optimasi parameter interaksi CO₂+air, dengan parameter lainnya tetap menggunakan parameter interaksi biner *independent* suhu dari VLE biner, ditunjukkan pada Tabel 4.17.

Tabel 4.17. Hasil Optimasi Parameter Interaksi CO₂-Air PR-EOS dengan Classical dan Modified Quadratic *Mixing Rule* dari Sistem Terner (1) CO₂ + (2) Etanol + (3) Air dengan Parameter Komponen Lain *Independent* Suhu (VLE Biner)

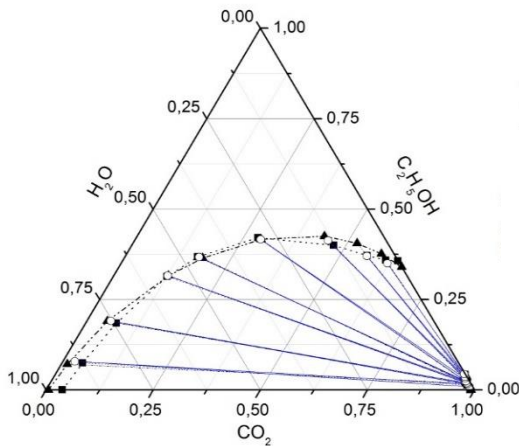
Suhu (K)	Tekanan (MPa)	Classical <i>Mixing Rule</i>	Modified quadratic <i>Mixing Rule</i>	
		k ₁₃	k ₁₃	l ₁₃
313,20	10,10	-0,03127	0,1233	0,1540
323,20	9,05	-0,03743	0,0484	0,1386
333,20	10,1	-0,0150	-0,0740	0,0178
343,20	11,3	-0,0081	-0,0733	0,0133

Hasil perhitungan sistem terner dengan parameter tersebut memberikan deviasi yang lebih baik, yakni sebagai berikut :

Tabel 4.18 Hasil Perhitungan Kestimbangan Uap-Cair Sistem Terner 1) CO₂ + (2) Etanol + (3) Air dengan Parameter CO₂-Air yang diperoleh dari *fitting* data VLE Terner

Parameter CO₂+etanol dan etanol+air	NP	Mixing Rule	Δx	Δy
Parameter <i>Dependent</i> Suhu Data Biner	27	Classical	0,0157	0,0052
		Quadratic	0,0116	0,0049
Parameter <i>Independent</i> Suhu Data Biner	27	Classical	0,0204	0,0053
		Quadratic	0,0143	0,0046

Kestimbangan uap-cair sistem terner dengan parameter yang telah dioptimasi tersebut memberikan prediksi yang lebih baik terutama pada konsentrasi etanol yang rendah. Hal ini ditunjukkan pada gambar 4.10 – 4.11. PR-classical dan PR-quadratic dengan parameter yang telah dioptimasi tersebut mampu memprediksi *phase behaviour* dan konsentrasi sistem terner CO₂+etanol+air. Quadratic *mixing rule* memberikan akurasi yang lebih baik daripada classical *mixing rule*, namun perbedaan antara kedua *mixing rule* tersebut untuk prediksi sistem terner ini tidak terlalu signifikan. Terlihat bahwa deviasi dari fase liquid lebih besar dibandingkan dengan fase uap. Hal ini disebabkan salah satu kelemahan dari penggunaan *equation state* adalah kurang baik untuk estimasi fase liquid (Valderrama *et.al*,2000).



T = 333,2 K
P = 10,1 MPa

○ Exp
---▲--- Calc Classical
---■--- Calc Quadratic

Classical Mixing Rule :

$$\Delta x = 0,0105$$

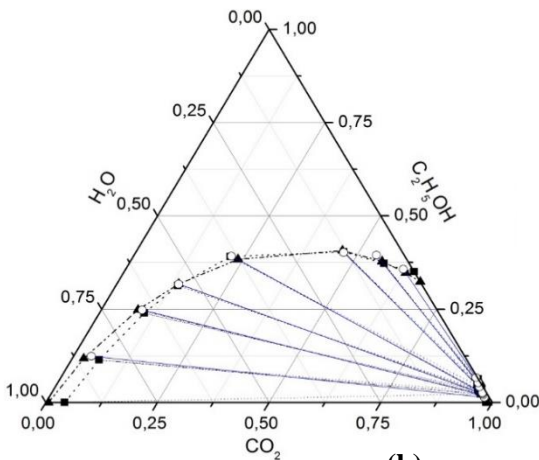
$$\Delta y = 0,0037$$

Quadratic Mixing Rule :

$$\Delta x = 0,0068$$

$$\Delta v = 0,0030$$

(a)



T = 343,2 K
P = 11,3 MPa

○ Exp
---▲--- Calc Classical
---■--- Calc Quadratic

Parameter :

Classical Mixing Rule :

$$\Delta x = 0,0082$$

$$\Delta y = 0,0052$$

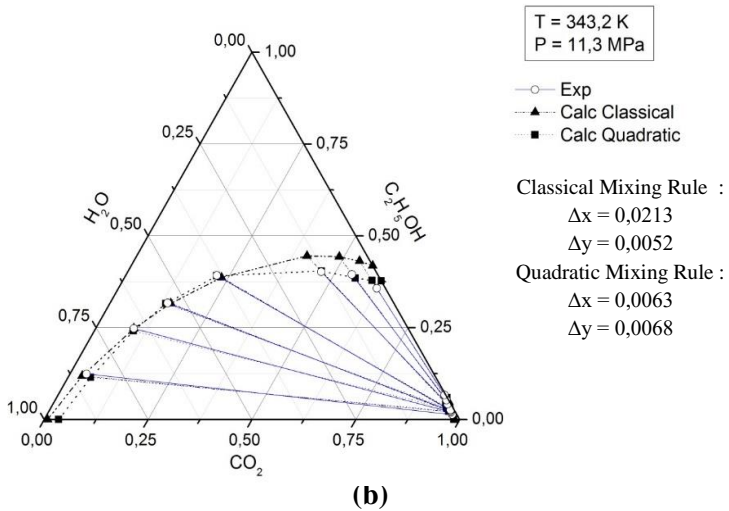
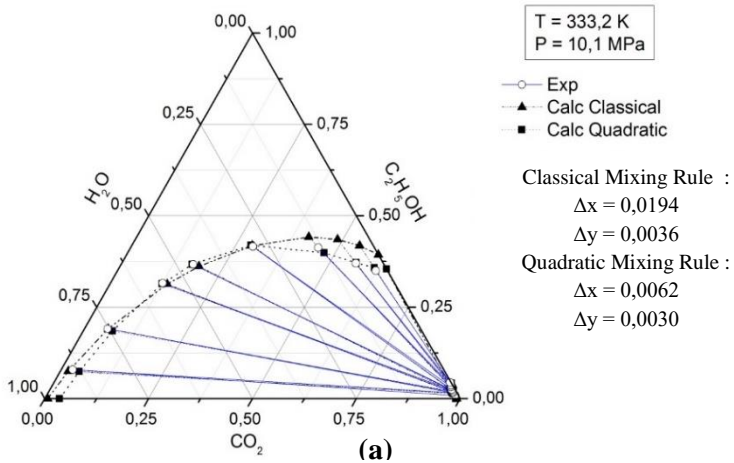
Quadratic Mixing Rule :

$$\Delta x = 0,0065$$

$$\Delta v = 0,0068$$

(b)

Gambar 4.10 Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Ternar CO₂ + Etanol + Air dengan Parameter Interaksi CO₂ + Air *Fitting* dari Data VLE Ternar dan Parameter Lain *Fitting* dari Data VLE Biner (*Dependent* Suhu) pada 333,2 K ; 10,1 MPa (a) dan 343,2K ; 11,3 MPa (b)



Gambar 4.11 Keseimbangan Uap-Cair Sistem Ternar
 CO_2 +Etanol+Air dengan Parameter Interaksi CO_2 -Air *Fitting*
VLE Ternar dan Parameter Lain *Fitting* VLE Biner (*Independent*
Suhu) pada 333,2 K ; 10,1 MPa (a) dan 343,2K ; 11,3 MPa (b)

Sebagian besar diagram ternern CO_2 +etanol+air pada penelitian ini merupakan Treybal *type*-II. Hal ini ditunjukkan pada gambar 4.10 dan 4.11 bahwa diagram ternern tersebut memiliki 2 cabang, artinya tidak ada *plait point* (*critical point*). Keberadaan batas atas konsentrasi etanol pada fase CO_2 disebabkan adanya *plait point*. Untuk dapat memekatkan etanol diatas di atas komposisi azeotrop atmosferik, maka diperlukan untuk menjaga kondisi operasi agar tidak ada *plait point*. Menurut Lim *et al.* (1994), untuk memekatkan etanol di atas komposisi azeotrop atmosferik pada sistem ternern CO_2 +etanol+air, maka pemisahan etanol+air dengan CO_2 superkritis ini harus di bawah titik kritis CO_2 +etanol. Sebagai contoh, Sistem ternern tersebut pada suhu 333,2 K harus dioperasikan pada tekanan dibawah 10,6 MPa (P_{cm}), dan untuk suhu 343,2 K harus dioperasikan pada tekanan dibawah 11,9 MPa (P_{cm}). Hal ini terbukti karena pada penelitian ini, prediksi sistem ternern pada kondisi 333,2 K ; 10,1 MPa dan 343,2 K ; 11,3 Mpa tidak terdapat *plait point*.

Yao *et al.* (1994) juga melakukan prediksi kesetimbangan uap-cair sistem ternern CO_2 +etanol+air dengan parameter CO_2 +Etanol dan CO_2 +Air pada tabel 4.5 dan 4.7. Sedangkan parameter etanol+air diperoleh dari *fitting* data VLE ternern. Sedangkan pada penelitian ini, parameter yang diperoleh dari *fitting* data VLE ternern adalah parameter CO_2 +air. Deviasi antara hasil perhitungan Yao *et al.* dan penelitian ini terhadap data literatur sebagai berikut :

Tabel 4.19 Perbandingan Hasil Perhitungan Yao et al. (1994) dan pada penelitian ini terhadap data literatur Sistem Ternern CO₂+Etanol+Air dengan PR EoS dan Modified Quadratic *Mixing Rule* pada suhu 313,2 K dan 323,2 K

Suhu (K)	Yao et al. (1994)		Penelitian Ini	
	Δx	Δy	Δy	Δy
313,2	0,1503	0,0827	0,0271	0,0025
323,2	0,1021	0,0417	0,0219	0,0063

BAB V KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Untuk sistem biner CO₂+etanol, CO₂+air, dan Etanol+air, PR EoS-Quadratic memberikan AAD P ≤ 2,16% dan PR EoS-Classical memberikan AAD P ≤ 3,71% dengan menggunakan parameter interaksi *dependent* suhu. Sedangkan pada penggunaan parameter interaksi *independent* suhu, PR-Quadratic memberikan AAD P ≤ 3,70%, sedangkan PR-Classical memberikan AAD P ≤ 5,46%. Penggunaan parameter *independent* suhu dapat digunakan untuk berbagai suhu.
2. Untuk sistem biner CO₂+etanol, CO₂+air, dan Etanol+air, Peng – Robinson *Equation of State* (PR EoS) dengan modified quadratic *mixing rule* memberikan prediksi kesetimbangan uap-cair lebih akurat daripada classical *mixing rule*. Maka, PR EoS-quadratic dengan parameter interaksi *independent* suhu disarankan dalam prediksi VLE sistem biner tersebut.
3. Untuk sistem terner CO₂+Etanol+Air, PR EoS-Classical dan PR EoS-Quadratic dengan menggunakan semua parameter interaksi dari sistem biner memberikan penyimpangan yang cukup besar, sehingga penggunaan parameter dari data biner tersebut tidak disarankan.
4. Optimasi parameter CO₂+air dengan *fitting* dari data VLE sistem terner dan untuk parameter lain tetap dari data VLE biner dapat meningkatkan akurasi prediksi VLE sistem terner tersebut. Dengan penggunaan parameter tersebut, PR EOS-Quadratic dapat memprediksi lebih baik dengan $\Delta x \leq 0,0143$ dan $\Delta y \leq 0,0046$, sedangkan PR EoS-Classical memberikan $\Delta x \leq 0,0204$ dan $\Delta y \leq 0,0053$.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR PUSTAKA

- Bamberger, A., Sieder, G., Maurer, G. *High-Pressure (Vapor + Liquid) Equilibrium In Binary Mixtures Of (Carbon Dioxide + Water or Acetic Acid) at Temperatures from 313 to 353 K.* J. Supercrit. Fluids., 17 (2000), 97–110.
- Barr-David, F., and Dodge, B. F. *Vapor-Liquid Equilibrium at High Pressures The Systems Ethanol-Water and 2-Propanol- Water.* J. Chem. Eng. Data, 4 (1959), 107-121.
- Cristino, A. F., Rosa, S.; Morgado, P., Galindo, A., Filipe, E. J. M., Palavra, A. M. F., and Nieto de Castro, C. A. *High-Temperature Vapour–Liquid Equilibrium For The Water–Alcohol Systems and Modeling with SAFT-VR: 1. Water–Ethanol.* Fluid Phase Equilib., 341 (2013), 48-53.
- Dalmolin, I., Skovroinski, E., Biasi, A., Coraza M.L., Dariva, C., Oliveira, J.V. *Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water.* Fluid Phase Equib., 245 (2006), 193–200.
- Day, C.-Y., Chang, C. J., and Chen, C.-Y., *Phase Equilibrium of Ethanol + CO₂ and Acetone + CO₂ at Elevated Pressures.* J. Chem. Eng. Data., 41 (1996), 839-843.
- Furuta, S., Ikawa, N, Nagase, Y., Tada, T., Fakuzato, R. *Separation Process of Ethanol From Aqueous Solution Using Supercritical Carbon Dioxide.* Fluid Phase Equilib., 83 (1993), 167-174.
- Galicia-Luna, L. A., Ortega-Rodriguez, and A., Richon, D. *New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures.* J. Chem. Eng. Data, 45 (2000) , 265-271.
- Gmehling, J., Onken, U, Rarey-Nies R. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection 1b,* DECHEMA, Frankfurt, 1988.
- Gilbert, M.L., Paulaitis, M.E. *Gas-Liquid Equilibrium for Ethanol-Water-Carbon Dioxide Mixtures at Elevated Pressures.* J. Chem. Eng. Data., 31(1986), 296-298

- Guvenc, A., Mehmetoglu U., Calimli, A. *Supercritical CO₂ Extraction of Ethanol*. Turk J Chem., 23 (1999) , 285 – 291.
- Haynes, W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 91st ed.* Boca Raton. CRC Press Inc, 2010.
- Herero, M., Mendiola J.A., Cifuentes A., Ibanez E. *Supercritical fluid extraction : Recent advances and application*. J. Chromatogr. A., 1217 (2010), 2495-2511.
- Hou, S.X., Maitland, G.C., Trusler, J.P.M. *Measurement and Modeling Of The Phase Behavior Of The (Carbon Dioxide + Water)Mixture At Temperatures From 298.15 K to 448.15 K* . J. Supercrit. Fluids., 73 (2013), 87– 96.
- Inomata, H., Arai, K., Saito, S., Ohba, S., Takeuchi., K. *Phase Equilibirum Study of The Separation of Ethanol-Water Solution with Supercritical CO₂*. Fluid Phase Equilib., 53 (1990), 23-30.
- Jennings, D.W, Lee, R.W., Teja, A.S. *Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide + Ethanol and Carbon Dioxide + l-Butanol Systems*. J. Chem. Eng. Data, 36 (1991), 303-307.
- Kurihara, K., Minoura, T., Takeda, Kojima, K. *Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol +Water, Methanol + Water, and Ethanol + Water*. J. Chem. Eng. Data, 40 (1995), 679-684.
- Kuswandi. *Aplikasi Kesetimbangan Fase Dalam Perancangan Dan Satuan Operasi Teknik Kimia*. Surabaya. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, 2016
- Knapp, H., R. Doring, L. Oellrich, U. plocker. J.M. Prausnitz. *Chemistry Data Serires, Vol VI: VLE for Mixtrue of Low Boiling Substance, D. Behrens dan R.Exkerman (eds.)*, DECHEMA, Frankfurt, 1982.
- Lagarias, J. C., Reeds J. A., Wright M. H., Wright P. E. *Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions*. SIAM J. Optim., 9 (1998), 112 - 147.

- Lim, J. S., Lee, Y. Y., Chun, H., S. *Phase Equilibria for Carbon Dioxide-Ethanol-Water System at Elevated Pressures*. J. Supercrit. Fluids., 7 (1994), 219-230.
- Lin, W., Xiaosong, HAO, Lan, Z., Kaixun, CHEN. *Phase Equilibrium of Isobutanol in Supercritical CO₂*. Chinese J. Chem. Eng., 17 (2009), 642 – 647.
- MathWorks, www.Mathworks.com (diakses pada tanggal 01 Maret 2017).
- Mertl, I. *Phase Equilibria In The Ternary System Ethyl Acetate-Ethanol-Water*. Collect. Czech. Chem. Commun., 37 (1972), 366-74.
- Pemberton, R. C., Mash, C. J. *Thermodynamic Properties of Aqueous Non-Electrolyte Mixtures : II. Vapour Pressures and Excess Gibbs Energies for Water + Ethanol at 303.15 to 363.15 K Determined by An Accurate Static Method*. J. Chem. Thermodyn., 10 (1978), 867.
- Peng, D. Y., Robinson, D. B. *A New Two-Constant Equation of State*. Ind. Eng. Chem. Fundam, 15 (1976), 59-64.
- Poling, B.E, Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P. *The Properties of Gases and Liquids, 5th Ed*. Mc-Graw Hill. New York, 2001.
- Rachford, H.H. Jr. dan Rice, J.D., (1952 Oct), *Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium*. J. Petrol. Technology, 4(1952), sec. 1, p. 19, sec. 2, p. 3.
- Renon, H., Prausnitz, J. M. *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*. AIChE J., 14 (1968), 135–144.
- Sapkale, G.N., Patil S.M., Surwase U.S., Bhatbhave, P.K. *Supercritical Fluid Extraction*. Int. J. Chem. Sci., 8 (2010), 729-743.
- Secuianu, C., Feroiu, V., Geancentsa, D. *Phase Behavior for Carbon Dioxide + Ethanol System: Experimental Measurements and Modeling with A Cubic Equation of State*. J. Supercrit. Fluids, 47 (2008), 109-116.

- Serra, A., Poch, M., Sola, C., *A Survey of Separation Systems for Fermentation Ethanol Recovery*. J. Process Biochemistry., 22 (1987), 154-158.
- Smith, J.M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6th ed.; McGraw-Hill: New York, 2001.
- Stryjek, R., Vera, J.H. *PRSV : An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures*. Can. J. Chem. Eng, 64(1986), 323-333.
- Takishima, S., Saiki, K., Arai, K., Saito, S. *Phase Equilibria For CO₂-C₂H₅OH-H₂O Systems*. J. Chem. Eng. Jpn., 19 (1986), 48-56.
- Tsivintzelis, I., Missopolinou, D., Kalogiannis, K., Panayiotou, C., *Phase Compositions and Saturated Densities for The Binary Systems of Carbon Dioxide with Ethanol and Dichloromethane*, Fluid Phase Equilib., 224 (2004), 89-96.
- Ulfing, I., Krismurwani, I., Juwono, H., Wahyudi, A., Kurniawan, F. *Kimia Dasar*. ITS Press, Surabaya, 2010.
- Valderrama, J.O, Alfaro M. *Liquid Volumes from Generalized Cubic Equation of State : Take it With Care*. Oil & Gas Science and Technology, 55 (2000), 523-531.
- Valtz, A., Chapoya A., Coqueleta C., Paricaudb P., Richona, D., *Vapour-Liquid Equilibria In The Carbon Dioxide-Water System, Measurement and Modelling From 278.2 to 318.2K*. Fluid Phase Equilib., 226 (2004), 333-344.
- Wibawa, G. *Aplikasi Termodinamika Untuk Proses Industri Kimia*. ITS Press. Surabaya, 2012.
- Wilson, R.C. *Upstream and Downstream Processing*. New York, 1986.
- Wilson, G.M. *Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing*. J Am Chem Soc., 86 (1964), 127-130.
- Yao, S., Guan, Y., Zhu, Z. *Investigation of Phase Equilibrium for Ternary Systems Containing Ethanol, Water and Carbon*

Dioxide at Elevated Pressure. Fluid Phase Equilib., 99
(1994), 249-259.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR NOTASI

A	Konstanta untuk Persamaan Keadaan
a	Konstanta untuk Persamaan Keadaan
AAD P	<i>Average Absolute Deviation (Pressure)</i>
B	Konstanta untuk Persamaan Keadaan
b	Konstanta untuk Persamaan Keadaan
C	Konstanta untuk Persamaan Keadaan
c	Konstanta untuk Persamaan Keadaan
\hat{f}	Fugasitas komponen
F	Jumlah mol Feed
G	Energi bebas Gibbs
G_{ij}	Konstanta empiris untuk Model NRTL
L	Jumlah mol Liquid
n	Jumlah mol total, mol
OF	<i>Objective Function</i>
NP	<i>Number of Data Points</i>
NC	<i>Number of Components</i>
R	Konstanta Gas, $8.314 \text{ m}^3 \text{ Pa}/(\text{mol. K})$
T	Suhu, K
t	Suhu, °C
V	Jumlah mol Uap
x	Fraksi mol di fase liquid
y	Fraksi mol di fase uap
z	Fraksi mol feed
K	K-factor
k, l	Paramater interaksi
V	Molar Volume
P	Tekanan, MPa
Z	Faktor Kompresibilitas

Greek

α	Parameter NRTL model (Non-Randomness factor)
$\hat{\phi}_i$	Koefisien fugasitas komponen i
ω	Faktor Asentrik
γ_i	Koefisien aktifitas komponen i
Λ_{ij}	Parameter untuk Persamaan Wilson
τ_{ij}	Konstanta empiris persamaan NRTL

Superscript

L	Fase liquid
V	Fase uap

Subscript

c	kondisi kritis
cal	Nilai dari perhitungan
exp	Nilai dari eksperimen
min	Nilai minimum
i, j, k	Komponen ke-
m	Campuran
Sat	Saturated/ jenuh
$1,2$	Komponen 1,2

APPENDIKS

Perhitungan yang dilakukan menggunakan software MATLAB. Berikut *listingan* program – program utama dari perhitungan yang telah dilakukan :

A.1 Sistem Biner

A.1.1 Listingan Program Matlab

Seperti yang telah dijelaskan, untuk sistem biner perhitungan yang digunakan menggunakan konsep BUBL P. Contoh perhitungan berikut adalah untuk PR-EoS dan quadratic mixing rule. Terdapat beberapa m-file yang terkait antara satu sama lain diantaranya :

1. Perhitungan Fraksi Uap untuk Kesetimbangan Uap-Cair

Salah satu contohnya adalah listingan program perhitungan fraksi uap VLE untuk sistem biner CO₂ – Etanol dengan PR-EoS dan quadratic mixing rule, serta parameter hasil fitting data eksperimen sistem biner tersebut :

```
%Perhitungan VLE Biner (1) CO2- (2) etanol
function [erorp,ycall]=bubblep(pduga,m,z,x1);
t=input('masukkan nilai T ='); % suhu dalam Kelvin (contoh :
325.2)
tc=[304.21 513.92]; % suhu kritis untuk CO2 – etanol dalam
Kelvin
w=[0.225 0.644];
pc=[7.382 6.148]; %MPa
x=[x1 (1-x1)]; % dari data literatur
R=8.314*(10^(-6)); % m3 MPa/molK
n=2; % jumlah komponen
alfa=[0 0];
a=[0 0];
b=[0 0];
for i=1:n
    alfa(i)=0.37646+1.5422*w(i)-0.26992*(w(i)^2); %PR EoS
```



```

    a(i)=0.45724*(R^2)*((tc(i))^2/pc(i))*((1+(alfa(i))*((1-
    ((t(tc(i))^0.5))))))^2); %PR EoS
    b(i)=0.0778*R*tc(i)/pc(i); %PR EoS
end

```

```

%Quadratic Mixing rules

```

```

    aij = zeros(n,n);
    bij = zeros(n,n);
    k(1,1)=m(1,1); %parameter dari fitting data literatur
    k(1,2)=m(1,2); %parameter dari fitting data literatur
    k(2,1)=m(2,1); %parameter dari fitting data literatur
    k(2,2)=m(2,2); %parameter dari fitting data literatur
    l(1,1)=z(1,1); %parameter dari fitting data literatur
    l(1,2)=z(1,2); %parameter dari fitting data literatur
    l(2,1)=z(2,1); %parameter dari fitting data literatur
    l(2,2)=z(2,2); %parameter dari fitting data literatur
    for i = 1:n
        for j = 1:n
            aij(i,j) = (1-k(i,j))*((a(i)*a(j))^0.5); %modified quadratic
            mixing rule
            bij(i,j) = (1-l(i,j))*sqrt(b(i)*b(j)); % modified quadratic
            mixing rule
        end
    end
end

```

```

%perhitungan koefisien fugasitas Liquid

```

```

    amliq=0; %ngiutng am
    bmliq=0; %ngitung bm
    for i=1:n
        for j=1:n
            bmliq=x(i)*x(j)*bij(i,j)+bmliq;
            amliq=x(i)*x(j)*aij(i,j)+amliq;
        end
    end
end
amliq;

```

```

bmliq;
Aliq=amliq*pduga/((R*t)^2);
Bliq=bmliq*pduga/(R*t);

%menghitung Zliquid
Z=roots([1 -(1-Bliq) (Aliq-3*(Bliq^2)-2*Bliq) -(Aliq*Bliq-
Bliq^2-Bliq^3)]);
%diperoleh 3 akar Z, namun nilainya bisa real bisa imaginer.
Yang dipilih hanya yang akar real
ZR = [];
for i = 1:3
    if isreal(Z(i)) && Z(i) > 0
        ZR = [ZR Z(i)]; %diperoleh akar real dari Z
    end
end
zl=min(ZR); % untuk liquid, diambil akar dari Z yang real dan
paling kecil
%ngitung koefisien fugasitas liquid tiap komponen
for i=1:n
    xa=0;
    xb=0;
    for j=1:n
        xa=x(j)*aij(i,j)+xa;
        xb=x(j)*bij(i,j)+xb;
    end
    xa;
    xb;
    abar(i)=2*xa;
    bbar(i)=2*xb-bmliq
    shiliq(i)=exp(bbar(i)/bmliq*(zl-1)-(log(zl-Bliq))-
(((abar(i)/amliq)-
(bbar(i)/bmliq))*(Aliq/(2*(2^(0.5))*Bliq))*(log((zl+((1+(sqrt(2)))
*Bliq))/(zl+((1-(sqrt(2))) *Bliq))))));
end

```

```

%perhitungan vapor
toleransi=1e-5;
ite=0;
erory=1;
yduga=[yduga1 (1-yduga1)]; %nilai awal yang digunakan adalah
data eksperimen
yqx=yduga;
while erory>=toleransi
amvap=0; %ngiutng am
bmvap=0; %ngitung bm
for i=1:n
    for j=1:n
        amvap=yduga(i)*yduga(j)*aij(i,j)+amvap;
        bmvap=yduga(i)*yduga(j)*bij(i,j)+bmvap;
    end
end
amvap;
bmvap;
Avap=amvap*pduga/((R*t)^2);
Bvap=bmvap*pduga/(R*t);
%ngitung Zvapour
zv=roots([1 -(1-Bvap) (Avap-3*(Bvap^2)-2*Bvap) -
(Avap*Bvap-Bvap^2-Bvap^3)]);

    ZV = []; % diperoleh 3 akar dari zv baik akar imajiner maupun
real
for i = 1:3
    if isreal(zv(i)) && zv(i) > 0
        ZV = [ZV zv(i)]; %diperoleh akar real
    end
end
z3=max(ZV); %untuk uap, Z diambil dari akar real yang paling
besar

```

```

for i=1:n
    ya=0;
    yb=0;
    for j=1:n
        ya=yduga(j)*aij(i,j)+ya; % modified quadratic mixing rule
        yb=yduga(j)*bij(i,j)+yb; % modified quadratic mixing rule
    end
    abarv(i)=2*ya;
    bbarv(i)=2*yb-bmvap
    shivap(i)=exp(bbarv(i)/bmvap*(z3-1)-(log(z3-Bvap))-
    (((abarv(i)/amvap)-
    (bbarv(i)/bmvap))*(Avap/(2*(2^(0.5))*Bvap))*(log((z3+((1+1.41
    42)*Bvap))/(z3+((1-1.4142)*Bvap))))));
end
for i=1:n
    k(i)=shiliq(i)/shivap(i);
    ycal(i)=k(i)*x(i);
end

erory = 0;
for i = 1:n
    erory = erory + abs(ykx(i) - ycal(i)); %Compares the
    calculated gas compositions of two successive iterations
end
erory;
ykx=ycal;
yduga=ycal/sum(ycal);
end
ycal1=ycal(1)
disp(['nilai x1',num2str(x1)]);
disp(['nilai y1',num2str(ycal(1))]);
disp(['nilai y',num2str(ycal(2))]);
yttotal=ycal(1)+ycal(2);
erorp=sum(ycal)-1;

```

M-file tersebut di simpan dengan nama bubblep.

2. Perhitungan Tekanan (P)

Nilai dari tekanan diperoleh dari total fraksi uap yang bernilai satu, sehingga diperlukan trial menggunakan function dari matlab yakni 'fzero' :

```
%trial nilai P
option=optimset('TolX',1e-10,'TolFun',1e-10);
[nilaiP ,fval,exitflag]=fzero(@(pduga)
bubblep(pduga,m,z,x1),guess_P,option)
```

M-file tersebut di simpan dengan nama trialp.

3. Data Ekesperimen untuk fitting parameter function erorc=fitting(par)

```
m(1,1)=0
m(1,2)=par(1) %parameter yang difitting
m(2,1)=par(1)
m(2,2)=0
z(1,1)=0
z(1,2)=par(2) %parameter yang difitting
z(2,1)=par(2)
z(2,2)=0
%matrix data eksperimen
data=[6.274    0.333    0.987
6.902    0.379    0.986
7.26     0.411    0.985
7.632    0.446    0.984
8.356    0.527    0.982
8.591    0.568    0.98
8.825    0.605    0.976
9.204    0.702    0.967
9.349    0.775    0.964];%data literature VLE (1) CO2- (2) etanol
suhu 325.2K
```

```

numData = size(data,1);
%menghitung bubble point pada setiap data eksperimen T dan x
tertentu dan dibandingkan antara data eksperimen dan nilai P
hasil perhitungan
dif = 0;
for i = 1:numData
    x1=data(i,2);
    yduga1=data(i,3);
    guess_P=data(i,1);
    trialp; % meamnggil M-file kedua
    dif=dif +abs((nilaip-guess_P)/guess_P)*100
end
erorc = dif/numData %OF yang digunakan

```

M-file tersebut disimpan dengan nama optimasi.

4. Fitting Parameter dengan Meminimalisasi *Objective Function*

Parameter interaksi diperoleh dengan meminimalisasi objective function, sehingga digunakan function 'fminsearch' dengan listingan program sebagai berikut :

```

% fitting parameter
option=optimset('TolX',1e-10,'TolFun',1e-10)
format long
nilaiawalpar=[0.06,0.05] %niali awal parameter kij, lij
[parameter,fval,exitflag,output]=fminsearch(@(par)
optimasi(par), nilaiawalpar,option)

```

M-file tersebut disimpan dengan nama last.

Keempat M-file tersebut saling berkaitan satu sama lain, sehingga M-file yang dapat di jalankan hanyalah m-file keempat (last). Hal ini di karenakan M-file 1 -3 membutuhkan variabel dari m-file yang lain. Maka, urutan looping dari paling luar ke dalam adalah

M-file 4 – 3 – 2 – 1 . Setelah didapatkan parameter hasil fitting data eksperimen, VLE dapat dihitung kembali dengan memasukkan nilai parameter tersebut (tanpa M-file keempat). Jika kij dan lij bernilai 0 (tanpa parameter), maka perhitungan VLE dapat dihitung dengan memasukkan nilai $k_{ij} = l_{ij} = 0$.

A.1.2 Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair dengan Parameter *Dependent Suhu*

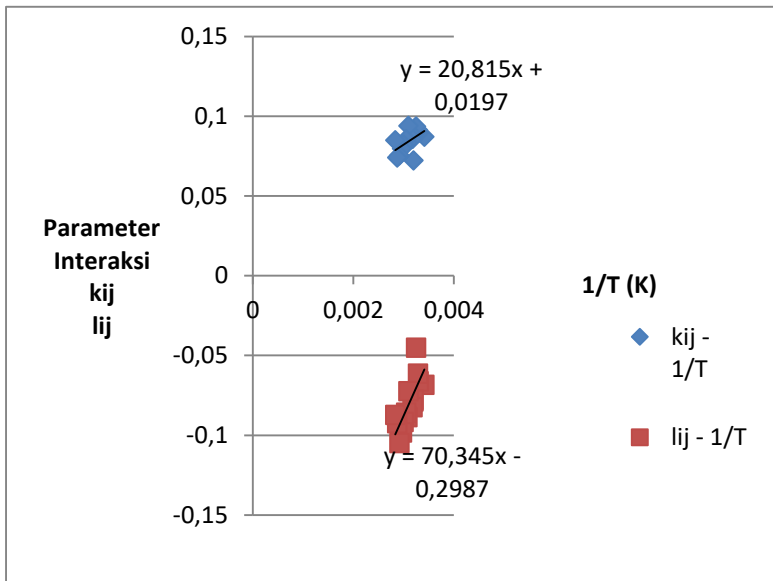
Dari listingan diatas, akan diperoleh parameter dependen suhu hasil fitting data literature. Contoh perhitungan kesetimbangan uap-cair untuk sistem (1) CO₂ + (2) Etanol pada suhu 325,2 K dengan PR-EoS dan quadratic mixing rule akan diperoleh kij = 0,083239 dan lij = -0,088632. Maka, kesetimbangan uap –cair pada sistem dan kondisi tersebut dapat dihitung sebagai berikut :

Tabel A.1 Hasil Perhitungan VLE Sistem (1) CO₂ – (2) Etanol pada suhu 325,2K dengan PR-EOS-Quadratic (kij=0,083239 ; lij = -0,088632)

No.	Data Eksperimen dari Literatur			Hasil Perhitungan			Deviasi	
	P (Mpa)	x ₁	y ₁	P (Mpa)	x ₁	y ₁	AAD P (%)	Δy ₁
1	6,2740	0,3330	0,9870	6,2595	0,3330	0,9846	0,23	0,0024
2	6,9020	0,3790	0,9860	6,8733	0,3790	0,9837	0,42	0,0023
3	7,2600	0,4110	0,9850	7,2600	0,4110	0,9829	0,00	0,0021
4	7,6320	0,4460	0,9840	7,6433	0,4460	0,9819	0,15	0,0021
5	8,3560	0,5270	0,9820	8,3633	0,5270	0,9787	0,09	0,0033
6	8,5910	0,5680	0,9800	8,6347	0,5680	0,9768	0,51	0,0032
7	8,8250	0,6050	0,9760	8,8250	0,6050	0,9749	0,00	0,0011
8	9,2040	0,7020	0,9670	9,0955	0,7020	0,9707	1,18	0,0037
9	9,3490	0,7750	0,9640	9,1513	0,7750	0,9694	2,11	0,0054
Rata – Rata							0,52	0,0028

A.1.3 Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair dengan Parameter *Independent* Suhu

Setelah didapatkan parameter – parameter interaksi biner *dependent* suhu seperti yang telah terlampir, maka parameter tersebut akan digeneralisasi agar menjadi parameter independent terhadap suhu. Parameter interaksi biner *independent* terhadap suhu ini diperoleh dengan pendekatan berupa hubungan parameter interaksi biner *dependent* suhu terhadap berbagai suhu. Hubungan tersebut dilakukan dengan beberapa variabel, yakni berbanding lurus terhadap suhu (T), dan berbanding terbalik terhadap suhu (1/T). Sebagai contoh pada sistem CO₂ – etanol dengan PR-EoS dan quadratic mixing rule :



Gambar A.1 Hubungan Parameter Interaksi Terhadap 1/T

Dar Gambar A.1 diatas, diperoleh parameter interaksi biner *independent* terhadap suhu, yakni $kij = 20,815/ T + 0,0197$ dan $lij = 70,345/ T - 0,2987$. Maka, kesetimbangan uap-cair sistem (1) CO₂ – (2) Etanol pada suhu 324,2 K dengan parameter

independent suhu (PR- EoS dan quadratic mixing rule) adalah sebagai berikut:

Tabel A.2 Hasil Perhitungan VLE Sistem (1) CO₂ – (2) Etanol pada suhu 325,2K dengan PR-EOS dan Quadratic Mixing Rule (Parameter Independent Suhu)

No.	Data Eksperimen dari Literatur			Hasil Perhitungan			Deviasi	
	P (Mpa)	x ₁	y ₁	P (Mpa)	x ₁	y ₁	AAD P (%)	Δy ₁
1	6,2740	0,3330	0,9870	6,1028	0,3330	0,9849	2,73	0,0021
2	6,9020	0,3790	0,9860	6,7290	0,3790	0,9842	2,51	0,0018
3	7,2600	0,4110	0,9850	7,1275	0,4110	0,9835	1,83	0,0015
4	7,6320	0,4460	0,9840	7,5264	0,4460	0,9826	1,38	0,0014
5	8,3560	0,5270	0,9820	8,2898	0,5270	0,9796	0,79	0,0024
6	8,5910	0,5680	0,9800	8,5852	0,5680	0,9777	0,07	0,0023
7	8,8250	0,6050	0,9760	8,7970	0,6050	0,9758	0,32	0,0002
8	9,2040	0,7020	0,9670	9,1140	0,7020	0,9712	0,98	0,0042
9	9,3490	0,7750	0,9640	9,1848	0,7750	0,9695	1,76	0,0055
Rata – Rata							1,37	0,0024

Tabel A.3 Hasil Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner CO₂-Etanol-Air dengan Classical dan Quadratic *Mixing Rule* menggunakan Parameter *Independent* Terhadap Suhu

Sistem	Mixing Rule	NP	Parameter <i>Independent</i> Terhadap Suhu		
			Rumus Parameter	AAD P(%)	Δy_1
(1) CO ₂ – (2) Etanol	Classical	146	$k_{ij} = -7,9921 / T + 0,116$	4,45	0,0127
			$k_{ij} = 63916 / T^2 - 405,12/T + 0,7312$	4,41	0,0111
			$k_{ij} = 8e-05T - 0,4614$	4,52	0,0120
			$k_{ij} = 6e-06 T^2 - 0,004 T + 0,7203$	14,27	0,0196
			$k_{ij} = 20,815 / T + 0,0197$	3,43	0,0057
	Quadratic	146	$k_{ij} = -17419 / (T^2) + 129,04 / T - 0,1479$	3,46	0,0054
			$l_{ij} = 20772 / (T^2) - 58,17 / T - 0,0988$		
			$k_{ij} = -0,0002 T + 0,1491$	5,12	0,0055
			$l_{ij} = -0,0007 T + 0,1363$		
			$k_{ij} = -6E-07 T^2 + 0,0002T + 0,0887$		
$l_{ij} = 6E-06 T^2 - 0,0046T + 0,7774$					

Sistem	Mixing Rule	NP	Parameter Independent Terhadap Suhu		
			Rumus Parameter	AAD P(%)	Δy_1
(1) CO ₂ – (2) Air	Classical	74	kij = -134,97 / T + 0,3233	5,46	0,0047
			kij = -11748 / T ² - 66,083/T + 0,2231	5,47	0,0049
			kij = 0,0011 T - 0,4614	18,64	0,0035
			kij = -4e-06 T ² + 0,0038 T - 0,9271	33,37	0,0049
	Quadratic	74	kij = 121,23 / T - 0,1941	3,70	0,0017
			lij = 152,94 / T - 0,3209		
			kij = -275968 / (T ²) + 1739,4/T - 2,5487	3,74	0,0017
			lij = -172094 / (T ²) + 1162/T - 1,7893		
			kij = -0,0011 T + 0,5306	29,2	0,0030
			lij = -0,0013 T + 0,5811		
			kij = -2E-05 T ² + 0,0127 T - 1,838	68,8	0,9486
			lij = -1E-05 T ² + 0,0059T - 0,6676		

Sistem	Mixing Rule	NP	Parameter Independent Terhadap Suhu		
			Rumus Parameter	AAD P(%)	Δy_1
(1) Etanol - (2) Air	Classical	224	$k_{ij} = -29,067/T - 0,0184$	3,57	0,0257
			$k_{ij} = -5306,6 / T^2 - 1,881/T - 0,0524$	3,56	0,0257
			$k_{ij} = 0,0002T - 0,1637$	4,11	0,0313
			$k_{ij} = -6e-07 T^2 + 0,0006 T - 0,2566$	6,86	0,0243
			$k_{ij} = 17612 / T - 0,0106$	1,37	0,201
	$l_{ij} = 27354 / T - 0,0596$				
	Quadratic	224	$k_{ij} = 65697 / (T^2) - 318,96 / T + 0,4097$	1,33	0,0197
			$l_{ij} = 86081 / (T^2) - 413,65 / T + 0,4911$		
			$k_{ij} = -0,00008 T + 0,0691$	3,52	0,0199
			$l_{ij} = -0,0001 T + 0,066$		
			$k_{ij} = 0,000003 T^2 + -0,0025 T + 0,5581$	11,95	0,0494
			$l_{ij} = 0,000004 T^2 - 0,0035 T + 0,7346$		

(Halaman sengaja dikosongkan)

A.2 Sistem Ternern

A.2.1 Listingan Program Matlab

Seperti yang telah dijelaskan, untuk sistem ternern perhitungan yang digunakan menggunakan konsep *flash*. Contoh perhitungan berikut adalah untuk PR-EoS dan quadratic mixing rule.

Terdapat beberapa m-file yang terkait antara satu sama lain diantaranya :

1. Perhitungan *Flash*

```
%Perhitungan VLE ternern (1) CO2 – (2) Etanol – (3) Air
%ditentukan P,T,z
t=333.2; %dalam Kelvin
pduga=10.1;%MPa
tc=[304.21 513.92 647.29]; %Kelvin
w=[0.225 0.644 0.344];
pc=[7.382 6.148 22.09]; %MPa
R=8.314*(10-6); %m3 MPa/molK
n=3; %jumlah komponen

m=[m1 m2 m3];
xduga=[x1 x2 x3]; %nilai awal x dari data literatur
x=xduga;
yduga=[y1 y2 y3]; %nilai awal y dari data literatur

tol= 1e-5;
val= 1;
iter= 0;
iter_max= 100;

beta=0.5
yant=yduga;
xant=x;
```

```

while val > tol && iter < iter_max
    iter = iter + 1;

alfa=[0 0 0];
a=[0 0 0];
b=[0 0 0];
for i=1:n
    alfa(i)=0.37646+1.5422*w(i)-0.26992*(w(i)^2); %PR EoS
    a(i)=0.45724*(R^2)*((tc(i))^2/pc(i))*((1+alfa(i))*((1-
((t(tc(i))^0.5))))^2); %PR EoS
    b(i)=0.0778*R*tc(i)/pc(i); %PR EoS
end

%Quadratic mixing rule
aij = zeros(n,n);
bij = zeros(n,n);

k(1,1)=wq(1,1);
k(1,2)=wq(1,2);
k(1,3)=wq(1,3);
k(2,1)=wq(2,1);
k(2,2)=wq(2,2);
k(2,3)=wq(2,3);
k(3,1)=wq(3,1);
k(3,2)=wq(3,2);
k(3,3)=wq(3,3);

l(1,1)=wl(1,1);
l(1,2)=wl(1,2);
l(1,3)=wl(1,3);
l(2,1)=wl(1,2);
l(2,2)=wl(2,2);
l(2,3)=wl(2,3);
l(3,1)=wl(3,1);

```

```

l(3,2)=wl(3,2);
l(3,3)=wl(3,3);
for i = 1:n
    for j = 1:n
        aij(i,j) = (1-k(i,j))*((a(i)*a(j))^0.5); % modified quadratic
mixing rule
        bij(i,j) = (1-l(i,j))*sqrt(b(i)*b(j)); % modified quadratic mixing
rule
    end
end

```

```

%perhitungan koefisien fugasitas liquid
amliq=0;
bmliq=0;
for i=1:n
    for j=1:n
        bmliq=x(i)*x(j)*bij(i,j)+bmliq;
        amliq=x(i)*x(j)*aij(i,j)+amliq;
    end
end
amliq;
bmliq;
Aliq=amliq*pduga/((R*t)^2);
Bliq=bmliq*pduga/(R*t);
%ngitung Zliquid
Z=roots([1 -(1-Bliq) (Aliq-3*(Bliq^2)-2*Bliq) -(Aliq*Bliq-
Bliq^2-Bliq^3)]);

```

```

ZR = [];
for i = 1:3
    if isreal(Z(i)) && Z(i) > 0
        ZR = [ZR Z(i)];
    end
end

```



```

end
    zl=min(ZR);
    %ngitung koefisien fugasitas liquid
for i=1:n
    xa=0;
    xb=0;
    for j=1:n
        xa=x(j)*aij(i,j)+xa; %cek lagi coba
        xb=x(j)*bij(i,j)+xb; %cek lagi coba
    end
    xa;
    xb;
    abar(i)=2*xa; %cek lagi coba
    bbar(i)=2*xb-bmliq;%cek lagi coba
    shiliq(i)=exp(bbar(i)/bmliq*(zl-1)-(log(zl-Bliq))-
(((abar(i)/amliq)-
(bbar(i)/bmliq))*(Aliq/(2*(2^(0.5))*Bliq))*(log((zl+((1+(sqrt(2)))
*Bliq))/(zl+((1-(sqrt(2))) *Bliq))))));
end

%Menghitung koefisien fugasitas vapour
amvap=0; %ngiutng am
bmvap=0; %ngitung bm
for i=1:n
    for j=1:n
        amvap=yduga(i)*yduga(j)*aij(i,j)+amvap;
        bmvap=yduga(i)*yduga(j)*bij(i,j)+bmvap;
    end
end
amvap;
bmvap;
Avap=amvap*pduga/((R*t)^2);
Bvap=bmvap*pduga/(R*t);
    %ngitung Zvapour

```

```

zv=roots([1 -(1-Bvap) (Avap-3*(Bvap^2)-2*Bvap) -
(Avap*Bvap-Bvap^2-Bvap^3)]);

```

```

ZV = [];
for i = 1:3
    if isreal(zv(i)) && zv(i) > 0
        ZV = [ZV zv(i)];
    end
end
z3=max(ZV);

```

```

for i=1:n
    ya=0;
    yb=0;
    for j=1:n
        ya=yduga(j)*aij(i,j)+ya; %cek lagi coba
        yb=yduga(j)*bij(i,j)+yb; %cek lagi coba
    end
    abarv(i)=2*ya; %cek lagi coba
    bbarv(i)=2*yb-bmvap;%cek lagi coba
    shivap(i)=exp(bbarv(i)/bmvap*(z3-1)-(log(z3-Bvap))-
(((abarv(i)/amvap)-
(bbarv(i)/bmvap))*(Avap/(2*(2^(0.5))*Bvap))*(log((z3+((1+1.41
42)*Bvap))/(z3+((1-1.4142)*Bvap))))));
    end
    %menghitung K-factor
    for i=1:n
        K(i)=shiliq(i)/shivap(i);
    end
    %flash calculation
    errorbeta=1
    tol=1e-6
    while errorbeta>tol
        F=0;

```

```

for i=1:n
    F=F+((m(i)*(K(i)-1))/(1+beta*(K(i)-1)))
end

%Newton Method Calculation
d=0;
for i=1:n
    d=(d+((m(i)*(K(i)-1)^2)/((1+beta*(K(i)-1))^2)));
end
df=-d;

v=-F/df+beta;
errorbeta=abs(v-beta)/beta
beta=v;
end

if beta < 0 %corrects beta<0 or beta>1
    beta = 0.000001;
elseif beta > 1
    beta = 0.999999;
end
for i=1:n
    ycal(i)=(m(i)*K(i)/(1+beta*(K(i)-1)))
    xcal(i)=ycal(i)/K(i)
end
x=xcal/sum(xcal)
yduga=ycal/sum(ycal)
%Menghitung fraksi uap dan cair
val = 0;
for i = 1:n
    val= val + abs((ycal(i) - yant(i))) + abs((xcal(i) - xant(i)));
end
yant=ycal;
xant=xcal;
end

```

```
xakhir=x  
yakhir=yduga
```

M-file tersebut disimpan dengan nama rumus

2. Data Eksperimen untuk fitting parameter

```
function erorx=optimasi(par)  
wq(1,1)=0;  
wq(1,2)=0.082041956156776; %parameter dependen suhu dari  
VLE biner  
wq(1,3)=par(1); %fitting dari terner  
wq(2,1)=wq(1,2);  
wq(2,2)=0;  
wq(2,3)=0.0432518003757; %parameter dependen suhu dari VLE  
biner  
  
wq(3,1)=wq(1,3);  
wq(3,2)=wq(2,3);  
wq(3,3)=0  
  
wl(1,1)=0;  
wl(1,2)=-0.091649437833712; %parameter dependen suhu dari  
VLE biner  
wl(1,3)=par(2); %fitting dari terner  
wl(2,1)=wl(1,2);  
wl(2,2)=0;  
wl(2,3)=0.025180659089363; %parameter dependen suhu dari  
VLE biner  
wl(3,1)=wl(1,3);  
wl(3,2)=wl(2,3);  
wl(3,3)=0;
```

```

%Data eksperimen
data=[0.506 0.044 0.45 0.028 0.079 0.893 0.9840.009 0.007
0.5155 0.1035 0.381 0.056 0.191 0.753 0.975 0.016 0.009
0.549 0.1675 0.2835 0.126 0.316 0.558 0.972 0.019 0.009
0.5705 0.195 0.2345 0.174 0.367 0.459 0.967 0.023 0.01
0.6305 0.22 0.1495 0.293 0.416 0.291 0.968 0.024 0.008
0.707 0.2225 0.0705 0.452 0.413 0.135 0.962 0.032 0.006
0.762 0.203 0.035 0.564 0.37 0.066 0.96 0.036 0.004
0.788 0.197 0.015 0.6220.35 0.028 0.954 0.044 0.002];

numData = size(data,1);
dif = 0;
for i=1:numData
    m1=data(i,1);
    m2=data(i,2);
    m3=data(i,3);
    x1=data(i,4);
    x2=data(i,5);
    x3=data(i,6);
    y1=data(i,7);
    y2=data(i,8);
    y3=data(i,9);

    rumus; % memanggil m-file pertama
    dif=dif + abs(xakhir(1)-x1)+abs(xakhir(2)-x2)+abs(xakhir(3)-
x3)+abs(yakhir(1)-y1)+abs(yakhir(2)-y2)+abs(yakhir(3)-y3)
end
erorx = dif %OF yang digunakan

```

3. Fitting Parameter dengan Meminimalisasi *Objective Function*

Parameter interaksi diperoleh dengan meminimalisasi objective function, sehingga digunakan function 'fminsearch' dengan listingan program sebagai berikut :

```

%fitting parameter CO2-air dari terner

```

```

option=optimset('TolX',1e-10,'TolFun',1e-10)
format long
nilaiawalpar=[0.1,0.1]
[parameter,fval,exitflag,output]=fminsearch(@(par)
optimasi(par),nilaiawalpar ,option)

```

A.2.2 Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair dengan Semua Parameter Interaksi diperoleh dari Data VLE Sistem Biner

Dalam perhitungan flash ini, dibutuhkan fraksi komposisi total (z). Fraksi komposisi total tersebut didapatkan dengan rumus sebagai berikut:

$$z_i = x_i \left(1 - \frac{V}{F}\right) + y_i \frac{V}{F} \quad (2.42)$$

Data eksperimen hanya diketahui fraksi uap dan cair. Oleh karena itu, z_i eksperimen perlu dihitung dengan menetapkan V/F.

Sebagai contoh, berikut adalah perhitungan kesetimbangan uap –cair sistem terner (1) CO₂ – (2) Etanol – (3) Air pada suhu 333,2 K dan tekanan 10,1 MPa dengan PR EoS – quadratic mixing rule dan parameter interaksi *dependent* suhu yang diperoleh dari fitting VLE Biner :

Tabel A.4. Data Eksperimen Sistem Terner (1) CO₂ – (2) Etanol – (3) Air pada Suhu 333,2 K dan Tekanan 10,1 MPa

x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
0,028	0,079	0,893	0,984	0,009	0,007
0,056	0,191	0,753	0,975	0,016	0,009
0,126	0,316	0,558	0,972	0,019	0,009
0,174	0,367	0,459	0,967	0,023	0,010
0,293	0,416	0,291	0,968	0,024	0,008

0,452	0,413	0,135	0,962	0,032	0,006
0,564	0,370	0,066	0,960	0,036	0,004
0,622	0,35	0,028	0,954	0,044	0,002

V/F ditentukan bernilai 0,5, sehingga dari pers 2.42 dan data eksperimen diatas didapatkan z_i sebagai berikut :

Tabel A.5. Komposisi Total (z_i) dari Sistem (1) CO₂ – (2) Etanol – (3) Air pada Suhu 333,2 K dan Tekanan 10,1 MPa

z_1	z_2	z_3
0,506	0,044	0,450
0,516	0,104	0,381
0,549	0,168	0,284
0,571	0,195	0,235
0,631	0,220	0,150
0,707	0,223	0,071
0,762	0,203	0,035
0,788	0,197	0,015

Tabel A.6. Parameter yang Digunakan untuk Perhitungan VLE Sistem (1) CO₂ – (2) Etanol – (3) Air pada Suhu 333,2 K dan Tekanan 10,1 MPa

Komponen	Mixing Rule	Parameter <i>Dependent Suhu</i> (Fitting dari Data VLE Biner)	Kondisi Operasi Parameter	
			T (K)	Range Tekanan (Mpa)
CO ₂ - Etanol		k(1,2) = 0,082042 l(1,2) = -0,091649	333,2	8,20 – 10,53
CO ₂ - Air	Quadratic	k(1,3) = 0,217141 l(1,3) = 0,167792	333,2	4,05 – 14,11
Etanol - Air		k(2,3) = 0,043252 l(2,3) = 0,025181	333,2	0,0316 - 0,0470

Dari data – data tersebut, maka kesetimbangan uap – cair sistem terner dapat dihitung dengan M-File sistem terner yang pertama. Hasil perhitungan yang diperoleh adalah sebagai berikut :

Tabel A.7. Hasil Perhitungan VLE Sistem (1) CO₂ – (2) Etanol – (3) Air pada Suhu 333,2 K dan Tekanan 10,1 MPa dengan Parameter Interaksi Fitting dari Data VLE Biner

Hasil Perhitungan PR EoS dan Quadratic						Deviasi Perhitungan dan Eksperimen					
Mixing Rule											
x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃	Δx ₁	Δx ₂	Δx ₃	Δy ₁	Δy ₂	Δy ₃
0,0227	0,0754	0,9019	0,9817	0,0131	0,0051	0,0053	0,0036	0,0089	0,0023	0,0041	0,0019
0,0331	0,1904	0,7764	0,9740	0,0208	0,0051	0,0229	0,0006	0,0234	0,0010	0,0048	0,0039
0,0579	0,3343	0,6078	0,9708	0,0242	0,0050	0,0681	0,0183	0,0498	0,0012	0,0052	0,0040
0,0786	0,4039	0,5175	0,9695	0,0255	0,0049	0,0954	0,0369	0,0585	0,0025	0,0025	0,0051
0,1335	0,5033	0,3632	0,9673	0,0280	0,0047	0,1595	0,0873	0,0722	0,0007	0,0040	0,0033
0,2517	0,5601	0,1882	0,9642	0,0318	0,0040	0,2003	0,1471	0,0532	0,0022	0,0002	0,0020
0,3645	0,5375	0,0980	0,9620	0,0347	0,0033	0,1995	0,1675	0,0320	0,0020	0,0013	0,0007
0,4943	0,4687	0,0370	0,9598	0,0381	0,0021	0,1277	0,1187	0,0090	0,0058	0,0059	0,0001
Rata - rata						0,1098	0,0725	0,0384	0,0022	0,0035	0,0026
						Δx=0,0736			Δy=0,0067		

A.2.3 Perhitungan Kesetimbangan Uap-Cair dengan Hanya Parameter Interaksi CO₂ - Air Fitting dari Data VLE Ternern

Sebagai contoh, berikut adalah perhitungan kesetimbangan uap –cair sistem ternern (1) CO₂ – (2) Etanol – (3) Air pada suhu 333,2 K dan tekanan 10,1 MPa dengan PR EoS – quadratic mixing rule dan parameter interaksi CO₂-Air yang diperoleh dari fitting VLE Ternern. Data eksperimen dan komposisi total VLE CO₂ – Etanol – Air pada kondisi tersebut ditunjukkan pada tabel A.2–A.3. Parameter interaksi CO₂ – Air dapat diperoleh dari listingan program yang telah dijelaskan pada sub bab A.2.1.

Tabel A.8. Parameter yang Digunakan untuk Perhitungan VLE Sistem (1) CO₂ – (2) Etanol – (3) Air pada Suhu 333,2 K dan Tekanan 10,1 MPa

Senyawa	Mixing Rule	Parameter yang digunakan	
		Keterangan	Nilai Parameter
CO ₂ -		Fitting dari Data VLE	$k(1,2) = 0,082042$
Etanol		Biner	$l(1,2) = -0,091649$
CO ₂ -	Quadratic	Fitting dari Data VLE	$k(1,3) = 0,083972$
Air		Ternern	$l(1,3) = 0,013853$
Etanol-		Fitting dari Data VLE	$k(2,3) = 0,043252$
Air		Biner	$l(2,3) = 0,025181$

Dari data – data tersebut, maka kesetimbangan uap – cair sistem ternern dapat dihitung dengan M-File sistem ternern yang pertama. Hasil perhitungan yang diperoleh adalah sebagai berikut :

Tabel A.9. Hasil Perhitungan VLE Sistem (1) CO₂ – (2) Etanol – (3) Air pada Suhu 333,2 K dan Tekanan 10,1 MPa dengan Parameter Interaksi Fitting dari Data VLE Biner

Perhitungan dengan Parameter						Deviasi Perhitungan dan Eksperimen					
x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃	Δx ₁	Δx ₂	Δx ₃	Δy ₁	Δy ₂	Δy ₃
0,048	0,074	0,878	0,977	0,013	0,011	0,020	0,005	0,015	0,007	0,004	0,004
0,072	0,185	0,743	0,969	0,021	0,011	0,016	0,006	0,010	0,006	0,005	0,002
0,126	0,314	0,560	0,966	0,024	0,011	0,000	0,002	0,002	0,006	0,005	0,002
0,170	0,368	0,462	0,965	0,025	0,011	0,004	0,001	0,003	0,002	0,002	0,001
0,284	0,421	0,295	0,963	0,027	0,010	0,009	0,005	0,004	0,005	0,003	0,002
0,472	0,400	0,128	0,960	0,032	0,008	0,020	0,013	0,007	0,002	0,000	0,002
0,564	0,372	0,065	0,959	0,035	0,006	0,000	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002
0,614	0,359	0,027	0,958	0,039	0,003	0,008	0,009	0,001	0,004	0,005	0,001
Rata-rata						0,010	0,005	0,005	0,004	0,003	0,002
						Δx=0,0068			Δy=0,0030		

(Halaman sengaja dikosongkan)

TANGGAPAN DAN REVISI TERHADAP PERTANYAAN TIM PENGUJI

Penguji I : Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA

1. Gambar-gambar yang memiliki 2 grafik a) & (b) dijadikan 1 halaman.
Gambar tersebut telah diperbaiki pada halaman 59.
2. Daftar notasi dilengkap.
Daftar Notasi telah dilengkapi dengan penambahan *Average Absolute Deviation* (AAD P), Energi bebas Gibbs (G), Konstanta empiris untuk Model NRTL (G_{ij}), *Objective Function* (OF), *Number of Data Points* (NP), *Number of Components* (NC), Parameter untuk Persamaan Wilson (Λ_{ij}), Konstanta empiris persamaan NRTL dan sebagainya.
3. Penulisan daftar pustaka harus konsisten
Teradapat kesalahan penulisan pada “Inomata et al” dan telah direvisi menjadi Inomata, H., Arai, K., Saito, S., Ohba, S., Takeuchi, K pada halaman 80.
4. No halaman di appendix diperbaiki!
Halaman appendix yang semula romawi telah diubah menjadi angka, yang merupakan lanjutan dari bab sebelumnya. Ditunjukkan pada halaman 87.
5. Penjelasan untuk tekanan uap pada CO₂, etanol, dan air murni, serta dibandingkan dengan Antoine!
Perbandingan tekanan uap murni Peng-Robinson EoS dan Antoine ditunjukkan pada sub bab 4.1.

Komponen	Range Suhu	NP	AAD P (%)
CO ₂	283,15 – 303,15 K	5	0,32
Etanol	313,15 – 363,15 K	7	3,40
Air	313,15 – 473,15 K	16	5,34

Berdasarkan Tabel 4.2 menunjukkan deviasi tekanan uap paling besar adalah pada komponen air. Hal ini dikarenakan Peng-Robinson EoS cocok untuk komponen non polar dan sedikit polar, sedangkan air bersifat polar.

6. Mengapa parameter biner tidak akurat untuk perhitungan terner ?
PR-Classical dan PR-Quadratic dengan menggunakan parameter tersebut dapat memprediksi *phase behaviour* sistem terner CO₂+etanol+air, namun tidak dapat memprediksi konsentrasi secara akurat. Oleh karena itu, penggunaan parameter tersebut tidak disarankan dalam prediksi kesetimbangan sistem terner CO₂+etanol+air dan dibutuhkan optimasi parameter untuk dapat memprediksi sistem terner lebih baik. Hal ini dikarenakan parameter CO₂+air yang diperoleh dari data VLE benar kurang akurat jika digunakan untuk prediksi terner karena range konsentrasi data eksperimen CO₂+air terbatas. Ditunjukkan pada halaman 61.
7. Bandingkan sistem etanol-air dengan menggunakan koefisien aktivitas khususnya pada tekanan/shu rendah.
Prediksi kesetimbangan uap – cair sistem etanol+air dengan Peng-Robinson EoS ini juga dibandingkan dengan koefisien aktifitas, yakni NRTL dan Wilson khususnya untuk tekanan rendah. Parameter NRTL dan Wilson diperoleh dengan meminimalisir *objective function* dalam fungsi tekanan pada persamaan 3.1. Dari 172 jumlah data pada range suhu 313.15 – 393.15 K, PR EoS – Modified Quadratic *mixing rule*, Wilson, dan NRTL memberikan AAD P sebesar 1,23%, 1,08%, dan 1,23%

secara berurutan. Berdasarkan gambar 4.9 menunjukkan juga tidak ada deviasi yang signifikan antara prediksi menggunakan Peng-Robinson Equation of State dan koefisien aktivitas, baik NRTL dan Wilson. Ditunjukkan pada halaman 64.

Penguji II : Rizky Tetrisyanda, S.T.,M.T.

1. Mengapa Δx lebih besar daripada Δy ?
Deviasi dari fase liquid lebih besar dibandingkan dengan fase uap. Hal ini disebabkan salah satu kelemahan dari penggunaan *equation state* adalah kurang baik untuk estimasi fase liquid. Ditunjukkan pada halaman 68.
2. Mengapa parameter biner tidak disarankan untuk sistem terner ?
PR-Classical dan PR-Quadratic dengan menggunakan parameter tersebut dapat memprediksi *phase behaviour* sistem terner CO₂+etanol+air, namun tidak dapat memprediksi konsentrasi secara akurat. Oleh karena itu, penggunaan parameter tersebut tidak disarankan dalam prediksi kesetimbangan sistem terner CO₂+etanol+air dan dibutuhkan optimasi parameter untuk dapat memprediksi sistem terner lebih baik. Hal ini dikarenakan parameter CO₂+air yang diperoleh dari data VLE benar kurang akurat jika digunakan untuk prediksi terner karena range konsentrasi data eksperimen CO₂+air terbatas. Ditunjukkan pada halaman 61.
3. Bagaimana performa dari parameter integrasi yang diperoleh oleh kalkulasi kalian dibandingkan dengan jurnal lain ?
Parameter pada penelitian ini memberikan prediksi yang lebih akurat daripada Yao et al ditunjukkan pada tabel 4-9, 4-10, dan 4-19.
4. Jelaskan mengapa $k_{ij}=l_{ij}=0$ memberikan deviasi yang besar ?
Parameter interaksi biner dapat diabaikan untuk komponen yang memiliki perbedaan yang relatif kecil pada ukuran molekuler. Namun, untuk sistem yang melibatkan komponen dengan

perbedaan ukuran molekuler yang relatif besar, diperlukan penggunaan koefisien interaksi tersebut (Peng-Robinson, 1976). Oleh karena itu, pada prediksi kesetimbangan uap cair sistem tersebut diperlukan *fitting* parameter dari data literatur. Ditunjukkan pada sub bab 4.2.1.

Penguji III : Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M.Eng.

1. Lebih diperjelas dalam teori tentang kondisi superkritis kondisi fisik dari fluida superkritis dan bedanya dengan vapour dan liquid.

CO₂ dalam fase liquid dipanas hingga 87⁰F (31⁰C) dan dipompa hingga 1100psi (74,85 atm) atau melebihi titik kritis sehingga membentuk CO₂ Superkritis. CO₂ Superkritis ini dapat dideskripsikan sebagai kabut tebal (*dense fog*). Berdasarkan gambar 2.1, pemanasan memisahkan daerah gas dan liquid dan berakhir pada titik kritis, dimana fase liquid dan gas menghilang dan berubah menjadi satu fase superkritis. Ditunjukkan pada halaman 10-12.

2. Lebih diperjelas tentang parameter interaksi dependent suhu dan independent suhu.

Parameter interaksi biner *dependent* suhu merupakan hasil parameter yang di *fitting* dari data VLE data Biner pada suhu tertentu yang dibandingkan dengan data literatur. Sedangkan parameter interaksi biner *independent* suhu merupakan hasil generalisasi dari parameter *dependent* yang di *fitting* dari data VLE Biner pada suhu tertentu. Hasil generalisasi diperoleh dari menghubungkan parameter *dependent* yang di *fitting* dari VLE Biner terhadap suhu tertentu dengan berbagai variabel yaitu sebanding dengan suhu (T), sebanding dengan kuadrat suhu (T²), berbanding terbalik dari suhu (1/T), berbanding terbalik dengan kuadrat suhu (1/T²). Dari 4 jenis hubungan tersebut dengan deviasi terbaik yang terlampir pada lampiran dinyatakan sebagai parameter interaksi biner *independent* suhu. Ditunjukkan pada halaman 47.

BIODATA PENULIS



Kartika Eka Pangestuti lahir pada tanggal 29 Juni 1995 di Kota Ujung Pandang, merupakan anak ke-3 dari 4 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SDN Lowokwaru III Malang, kemudian menempuh pendidikan menengahnya di SMP Negeri 8 Malang dan SMA Negeri 3 Malang. Penulis melanjutkan pendidikan tingginya di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Fakultas Teknologi Industri, Program Studi Teknik Kimia, sampai dengan terselesainya buku ini. Banyak pengalaman yang penulis dapatkan semasa kuliah, diantaranya aktif dalam HIMATEKK FTI-ITS (Sekertaris Education and Student Prosperity Department), ITS EXPO 2014, ITS EXPO 2015, CHERNIVAL dan lain sebagainya yang tidak dapat dituliskan semuanya. Penulis menjalani *internship* di PT.Pupuk Kaltim, Bontang. Pada akhir studinya, penulis memilih Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia untuk pengerjaan tugas akhir. Penulis menyelesaikan tugas Pra-Desain Integrasi Pabrik Gula Rafinasi dan Bioetanol dari Tebu dan skripsi yang berjudul Prediksi Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner dan Terner CO₂, Etanol, dan Air pada Tekanan Tinggi dengan Equation of State dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng dan Annas Wiguno, S.T, M.T. Apabila ada kritik dan saran tentang penelitian ini, pembaca dapat menghubungi penulis via email: kartikapangestuti@outlook.com

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BIODATA PENULIS



Ni Made Veriska Kumalasari lahir pada tanggal 05 November 1995 di kota Surabaya, merupakan anak ke-2 dari 2 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SDN Kertajaya XII Surabaya, kemudian menempuh pendidikan menengahnya di SMPN 6 Surabaya dan SMAN 5 Surabaya. Pada tahun 2013, penulis melanjutkan pendidikan tingginya di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya (ITS), Fakultas Teknologi Industri, Program

Studi Teknik Kimia, sampai dengan terselesaikannya buku ini.

Banyak Pengalaman yang penulis dapatkan semasa kuliah, diantaranya aktif dalam HIMATEKK FTI-ITS (Sekertaris Competency Development Departemen), TPKH ITS, kepanitiaan CHERNIVAL dan lain sebagainya yang tidak dapat dituliskan semuanya. Penulis menjalani *internship* di PT. Pupuk Kaltim , Bontang. Pada akhir studinya, penulis memilih Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia untuk pengerjaan tugas akhir. Penulis menyelesaikan tugas Pra-Desain Integrasi Prabrik Gula Rafinasi dan Bioetanol dari Tebu dan skripsi yang berjudul Prediksi Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner dan Terner CO₂, Etanol, dan Air pada Tekanan Tinggi dengan Equation of State dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng dan Annas Wiguno, S.T, M.T. Apabila ada kritik dan saran tentang penelitian ini, pembaca dapat menghubungi penulis via email: veriska.november@gmail.com

(Halaman ini sengaja dikosongkan)