

THE USE OF WILSON EQUATION, NRTL AND UNIQUAC IN PREDICTING VLE OF TERNARY SYSTEMS

Agung Rasmito, Yustia Wulandari

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITATS

Abstract

There binary pairs of acetone-butanol, acetone-ethanol, n-butanol-ethanol and ternary pairs of acetone-butanol-ethanol have been measured under atmospheric pressure. The equipment used for this experimental work was the Modified Glass-Othmer Still. The analyses performed with a Shimadzu gas chromatograph. Thermodynamic consistency of the observed binary VLE are confirmed by the area test, which show that the experimental data of all of binary systems are thermodynamically consistent. The observed activity coefficients are correlated with the Wilson, NRTL dan UNIQUAC equations. The binary interaction parameters in each equation are determined by using the Gaussian technique, where the sum of squares of deviation in excess Gibbs energy is minimized. The Wilson, NRTL dan UNIQUAC equation agree well with the experimental data, except that the NRTL equation has second parameter different from the proposed value. The ternary VLE for acetone-butanol-ethanol system is calculated by using binary interaction parameter of Wilson, NRTL dan UNIQUAC obtained from three pairs binary experimental data. The ternary experimental data were also compared with those predicted by adopting the Wilson, NRTL dan UNIQUAC models. Based on these deviations, the Wilson model seems to be the potential candidate to be used to predict the VLE ternary mixture for those system.

Keywords : VLE, Wilson, NRTL, UNIQUAC

PENDAHULUAN

Dengan adanya penggunaan komputer dalam merancang proses distilasi, maka dibutuhkan suatu korelasi yang bisa mempresentasikan data kesetimbangan uap-cair (VLE) dengan akurat. Meskipun sekarang ini metode-metode prediksi makin maju dan telah tersedia banyak data VLE untuk berbagai kombinasi di literatur, namun tidak semua data yang dipublikasikan konsisten secara termodinamika. Selain itu untuk memberikan hasil yang dapat dipercaya, penggunaan zat dengan kemurnian tinggi dan peralatan untuk pengukuran yang cepat dan akurat lebih dianjurkan daripada hanya mengevaluasi data yang ada di literatur (Rogalski, 1980). Sampai saat ini sudah banyak korelasi yang disarankan, baik berdasarkan persamaan keadaan maupun aktifitas fase cair, tetapi belum ditemukan korelasi yang dapat digunakan secara umum mengekspresikan baik sistem biner maupun sistem terner secara serempak. Korelasi yang berdasarkan aktifitas fasa cair, seperti persamaan Margules dan Van Laar merupakan persamaan empiris murni, sehingga untuk sistem multikomponen tidak bisa digunakan. Untuk itu dicoba dengan menggunakan model lain yang telah banyak dikembangkan, misalnya Wilson, NRTL dan UNIQUAC yang didasarkan konsep

komposisi lokal yang merupakan persamaan semi empiris. Dari hal tersebut diatas, data yang akurat dan model yang memadai sangat diperlukan dalam memperkirakan kesetimbangan uap-cair campuran multikomponen.

Sistem Kesetimbangan

Kesetimbangan termodinamika merupakan terdistribusinya komponen-komponen dalam semua fase pada suhu, tekanan dan fugasitas tertentu, sehingga akan ada kesamaan tekanan, suhu dan fugasitas masing-masing komponen dalam semua fase yang berada dalam keseimbangan. Jika fase uap dan cairan berada dalam keseimbangan maka:

$$\begin{aligned} T^v &= T^l \\ P^v &= P^l \\ f_i^v &= f_i^l \end{aligned} \dots\dots\dots (1)$$

Fugasitas komponen i dalam keadaan uap :

$$f_i^v = y_i \cdot \Phi_i \cdot P \dots\dots\dots (2)$$

Fugasitas komponen i dalam keadaan cair :

$$f_i^l = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^L \dots\dots\dots (3)$$

Untuk gas ideal pada tekanan rendah, perbedaan P dan P^{sat} adalah kecil sehingga harga (P = P_i^{sat}) mendekati nol. Hal ini menyebabkan harga eksponensialnya mendekati 1. Juga pada keadaan tersebut harga Φ_i = Φ_i^{sat} = 1, sehingga harga Φ_i mendekati 1.

Kesetimbangan sistem biner menggambarkan distribusi suatu komponen diantara fasa uap dan fasa cair sehingga diperlukan persamaan yang menghubungkan fraksi mol fasa cair “x” dan fraksi mol fasa uap “y”. Dari hal tersebut koefisien-koefisien aktifitas dapat ditulis:

$$Y_i = \frac{x_i P}{x_i P_i^{sat}} \dots\dots\dots (4)$$

Ada sebuah hubungan termodinamika yang biasa digunakan untuk memprediksi harga koefisien aktifitas yaitu persamaan Gibbs-Duhem. Pada hakekatnya persamaan ini menyatakan bahwa dalam suatu campuran, koefisien aktifitas tiap komponennya tidak bebas satu terhadap yang lainnya melainkan berkorelasi melalui sebuah persamaan differensial. Untuk campuran biner pada suhu dan tekanan konstan Gibbs-Duhem menyatakan persamaannya :

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0 \dots\dots\dots (5)$$

Penggunaan persamaan Gibbs-Duhem paling baik bila dilakukan melalui konsep excess energi Gibbs, yaitu energi Gibbs yang teramati pada suatu campuran yang diatas dan lebih besar bila untuk larutan ideal pada suhu, tekanan dan komposisi yang sama. Menurut definisi, larutan ideal adalah larutan dengan semua γ_i = 1. Korelasi antara koefisien aktifitas dengan excess energi Gibbs (G^E) dinyatakan dengan persamaan :

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial (n G^E / RT)}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \dots\dots\dots (7)$$

Eksresi yang menghubungkan G^E dengan komposisi x₁ dan x₂ dirumuskan oleh Wilson, NRTL (Non Random Two Liquid) dan UNIQUAC (Universal Quasi Chemical).

Konsistensi Termodinamika

Untuk menguji validasi dari data percobaan kesetimbangan uap-cair sistem biner, maka data percobaan diuji konsistensinya secara termodinamika. Metode tes konsistensi yang pernah dilakukan antara lain adalah metode “Tes

Area” dan “Infinite Dilution Test” dari data kesetimbangan uap-cair (VLE = vapor liquid equilibrium) untuk sistem biner pada tekanan rendah.

Konsep Mengkorelasikan Data Percobaan

Untuk mengkorelasikan hubungan antara koefisien aktifitas terhadap komposisi berbagai persamaan telah disarankan. Formula tertua yang masih umum digunakan adalah persamaan Margules (1895), persamaan ini diusulkan sebelum konsep fugasitas dan koefisien aktifitas diperkenalkan. Pada dasarnya persamaan ini hanyalah pendekatan murni empiris dengan deret ukur dalam komposisi. Agar dapat digunakan secara umum lebih-lebih untuk sistem multikomponen persamaan ini butuh parameter lebih banyak dari biasanya, sehingga akhir-akhir ini persamaan ini kurang mendapat perhatian. Persamaan Van Laar (1910) sekarang digolongkan sebagai persamaan yang murni empiris dan tidak dapat digunakan untuk mempresentasikan koefisien aktifitas yang bernilai ekstrem, disamping kedua parameter dari persamaan Van Laar harus bernilai positif. Dari uraian tersebut diatas, terlihat bahwa persamaan Margules dan Van Laar tidak mempunyai dasar yang rasional untuk dikembangkan ke sisitem multikomponen.

Pengembangan teori modern didalam termodinamika molekuler dari kelakuan larutan adalah didasarkan atas konsep komposisi lokal. Dalam campuran cairan, komposisi lokal berbeda dengan komposisi keseluruhan, dimana pada komposisi lokal dinyatakan dalam fraksi volume didefinisikan dalam term-term kemungkinan dan orientasi molekul secara tidak acak yang menghasilkan perbedaan dalam ukuran molekul dan gaya antar molekul. Konsep ini diperkenalkan oleh Wilson (1964) yang dikenal dengan persamaan Wilson. Persamaan Wilson ini hanya mengandung parameter biner walaupun digunakan untuk campuran sistem multikomponen. Ini yang menyebabkan persamaan Wilson lebih superior dari persamaan sebelumnya. Keunggulannya adalah dimasukkannya pengaruh suhu pada persamaan tersebut. Persamaan Wilson adalah persamaan yang kompleks, dimana parameter hanya bisa dicari secara numerik jika koefisien aktifitas secara percobaan diketahui. Jika kita mempunyai sejumlah pengukuran, menemukan parameter yang paling layak adalah suatu persoalan tersendiri dengan suatu kriteria yang disebut fungsi obyektif harus dipilih yang akan digunakan sebagai kontrol komputasi. Fungsi obyektif yang sesuai digunakan tergantung dari data yang tersedia. Hirata dkk (1976) menggunakan eksesi energi Gibbs sebagai fungsi obyektif untuk

mengevaluasi parameter persamaan Wilson dari data keseimbangan uap-cair sistem biner dan telah didemonstrasikan bahwa parameter tersebut dapat secara akurat diperkirakan kesetimbangan uap-cair sistem terner.

Sukses persamaan Wilson dalam mempresentasikan data kesetimbangan fasa uap-cair mendorong pengembangan persamaan alternatif yang berdasarkan konsep modern yaitu komposisi lokal, diantaranya yang paling populer adalah persamaan NRTL oleh Renon dan Prausnitz (1968) dan persamaan UNIQUAC.

Persamaan NRTL dikembangkan berdasarkan teori dua cairan dengan tambahan parameter ketidak acakan α , yang membuat persamaan tersebut dapat diaplikasikan untuk berbagai jenis campuran dan kesetimbangan cair-cair dengan jalan memilih harga α yang sesuai. Estmasi parameter untuk persamaan ini dilakukan dengan menetapkan harga α pada nilai tertentu dan berikutnya melakukan optimasi dari fungsi obyektif untuk memperoleh dua interaksi parameter yang optimal. Di dalam paper asli harga α yang direkomendasi adalah 0,2-0,47. Berbeda dengan persamaan Wilson yang mengaandung dua parameter yang dapat diatur, persamaan NRTL mengandung tiga parameter, sehingga persamaan NRTL bisa dijadikan model alternatif jika model lain tidak memadai. Persamaan ini juga dapat memperkirakan kesetimbangan sistem multikomponen tanpa parameter tambahan.

Pengembangan semiteoritis untuk memperoleh persamaan UNIQUAC, Abrams dan Prausnitz (1975) mengadopsi model teori dua cairan dan komposisi lokal. Dalam model ini ditetapkan bahwa excess energi Gibbs disusun atas dua bagian, yaitu :

1. Suatu kontribusi karena perbedaan ukuran dan bentuk molekul-molekul (bagian konfigurasi dan kombinasi).
2. Kontribusi akibat interaksi energi antar molekul (bagian residual).

Persamaan UNIQUAC ini dapat digunakan untuk memperkirakan kesetimbangan uap-cair untuk sistem multikomponen hanya berdasarkan parameter biner yang diperoleh dari pasangan data biner. Disamping itu persamaan ini dapat memperkirakan kesetimbangan cair-cair secara baik.

Perbandingan antara model Wilson, NRTL dan UNIQUAC dapat dirangkum sebagai berikut :

1. Persamaan Wilson dapat mempresentasikan data kesetimbangan uap-cair untuk sistem biner dan multikomponen hanya dengan parameter biner. Persamaan ini jauh lebih disukai karena bentuknya lebih sederhana dari persamaan NRTL dan UNIQUAC. Tetapi kerugiannya tidak bisa secara

langsung digunakan untuk mempresentasikan kesetimbangan cair-cair.

2. Persamaan NRTL dapat mempresentasikan kesetimbangan uap-cair dan cair-cair baik untuk sistem biner maupun sistem multikomponen secara baik hanya dengan parameter biner. Dan sering sangat superior terhadap yang lain untuk sistem yang encer. Bentuknya lebih sederhana dari persamaan UNIQUAC, tetapi mempunyai kerugian karena mengandung tiga parameter untuk setiap pasangan komponennya. Parameter ketiga α diperkirakan berdasarkan keadaan komponennya dan kadang-kadang untuk zat tertentu diperoleh harga yang ekstrem.
3. Walaupun hanya terdiri dari dua parameter per-pasang komponen, persamaan UNIQUAC secara aljabar mempunyai bentuk yang paling kompleks. Dengan adanya kontribusi permukaan dan volume molekul dari komponen murni, ini menjadikan persamaan UNIQUAC secara khusus dapat diaplikasikan pada campuran mempunyai perbedaan ukuran molekul yang besar. Disamping itu dapat diaplikasikan untuk memperkirakan kesetimbangan uap-cair dan cair-cair baik untuk sistem biner maupun multikomponen hanya dengan parameter biner.

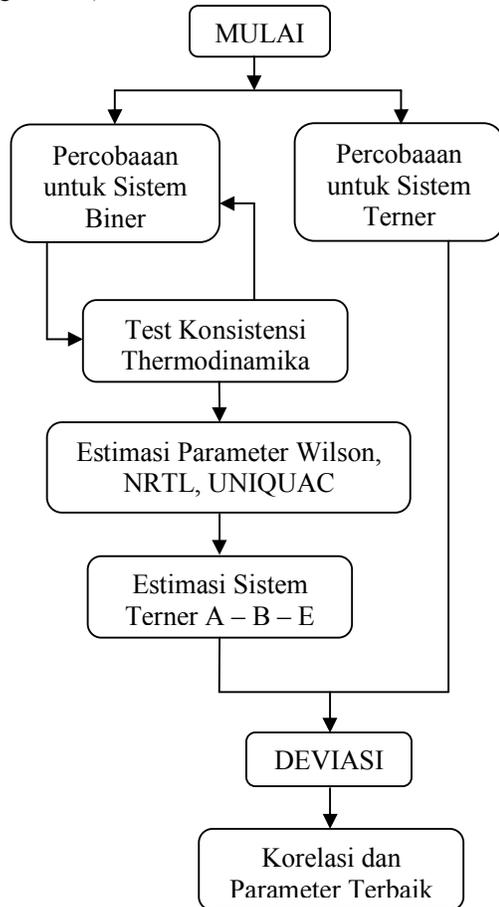
Perbandingan dengan empat metode secara komprehensif telah dilakukan dalam DECHEMA Vapor-Liquid Data Collection (1977). Dalam studi tersebut fitting terbaik dari data percobaan diidentifikasi untuk masing-masing data. Untuk sistem biner persamaan Wilson keluar sebagai persamaan terbaik dan persamaan UNIQUAC jatuh pada urutan terakhir, tetapi ada perbedaan yang menyolok untuk kelompok zat tertentu karena persamaan NRTL ternyata terbaik untuk larutan yang encer.

Karena keunggulan atara metode satu dengan metode yang lainnya masih selalu kurang jelas, sehingga dalam praktek pemilihan persamaan masih tergantung kepada pengalaman dan analogi.

METODE PENELITIAN

Pengukuran data VLE dilakukan dengan menggunakan Glass Othmer Still. Sebelum digunakan kelayakan peralatan tersebut dikonfirmasi dengan boiling point dari aseton, n-butanol dan etanol murni. Percobaan dilakukan dengan memasukkan sekitar ± 350 cc campuran biner aseton-etanol ke dalam boiling still. Tiga jam setelah kesetimbangan tercapai contoh fasa cair dan fasa uap untuk dianalisa komposisinya menggunakan gas kromatografi (GC). Suhu kesetimbangan diukur dengan Sokitech RTD, 100 Ω dan diameter 6 mm. Percobaan diulang untuk

komposisi yang lain sehingga diperoleh range komposisi antara 0 sampai 100% mole. Prosedur yang sama digunakan sistem Aseton-n-Butanol dan Etanol-n-Butanol. Dan sistem terner : Aseton-n-Butanol-Etanol. Pengerjaan selanjutnya seperti terlihat pada skema pelaksanaan penelitian (gambar 1).



Gambar 1. Skema Penelitian

HASIL DAN PEMBAHASAN

Data percobaan yang didapat untuk masing-masing sistem biner dan terner, serta boiling point telah dikoreksi ke tekanan 760 mmHg dengan menggunakan metode yang disarankan oleh Yoshikawa (1980). Hubungan kesetimbangan uap-cair untuk tekanan rendah sekitar 1 atm dihitung dengan persamaan berikut:

$$P \cdot y_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^S \dots\dots\dots (8)$$

dimana tekanan uap komponen *i* murni, P_i^S dihitung dengan persamaan Antoine. Data yang

didapat kemudian diuji konsistensinya secara termodinamika dengan metode tes area (Herington 1951 & Wisniak 1994). Kedua metode pengujian tersebut didasarkan atas korelasi Gibbs Duhem.

Koefisien aktifitas dikorelasikan dengan persamaan Wilson, NRTL dan UNIQUAC dimana parameter biner dari masing-masing persamaan tersebut diestimasi dengan metode Gaussian.

Kesetimbangan uap-cair kemudian diestimasi menggunakan tiga korelasi persamaan diatas. Dari hasil tes konsistensi didapat bahwa untuk tes area semua sistem yang diteliti konsisten secara termodinamika. Hasil estimasi parameter dan deviasi dari masing-masing persamaan tersebut ditunjukkan pada **Tabel 1**. Dari parameter-parameter tersebut dapat digunakan sebagai parameter-parameter untuk campuran terner aseton-n-butanol-etanol dari ketiga persamaan, sehingga dapat diestimasi kesetimbangan uap-cair campuran ternernya

Melihat hasil yang ditunjukkan oleh **Tabel 3** harga $\Delta y_{1 \text{ rata}}$ yang paling kecil diperoleh dari persamaan Wilson (0,0712), walaupun selisihnya dengan persamaan Wilson (0,0724) dapat dianggap tidak berarti. Tetapi bila dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dari persamaan UNIQUAC (0,0938) relatif besar. Sedangkan harga $\Delta y_{2 \text{ rata}}$ yang paling kecil diperoleh dari persamaan Wilson (0,3246), walaupun selisihnya dengan persamaan NRTL (0,3247) dapat dianggap tidak berarti. Tetapi bila dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dari persamaan UNIQUAC (0,3491) relatif besar. Sehingga dari $\Delta y_{1 \text{ rata}}$ dan $\Delta y_{2 \text{ rata}}$ dapat diusulkan untuk menggunakan persamaan Wilson.

Harga $\Delta t_{1 \text{ rata}}$ yang paling kecil diperoleh dari persamaan UNIQUAC (0,0612). Sedangkan persamaan Wilson (6,7387) dan NRTL (6,838) dapat dianggap sama. Sehingga dari $\Delta t_{1 \text{ rata}}$ dapat diusulkan menggunakan persamaan UNIQUAC.

Dari tiga persamaan $\Delta y_{1 \text{ rata}}$, $\Delta y_{2 \text{ rata}}$ dan $\Delta t_{1 \text{ rata}}$ tersebut, persamaan Wilson memenuhi dua pernyataan, maka penggunaan persamaan Wilson disarankan dalam memperkirakan kesetimbangan campuran terner aseton-n-butanol-etanol.

Sebagai perbandingan dihitung juga index kesalahan yang hasilnya dapat dilihat pada **Tabel 2** dimana dalam tabel tersebut perhitungan harga y_1 dan y_2 dari persamaan Wilson paling kecil yaitu 0,13507 dan 1,10198. Sedangkan untuk T , persamaan UNIQUAC paling kecil (0,06154). Sehingga persamaan Wilson lebih disarankan dalam memperkirakan kesetimbangan campuran terner aseton-n-butanol-etanol.

