

# PREDIKSI TEKANAN UAP DAN VOLUME MOLAR SENYAWA HIDROKARBON DENGAN PERSAMAAN TINGKAT KEADAAN

**Ratnawati**, Jurusan Teknik Kimia FT UNDIP  
**Aryadi Suwono**, Lab. Termodinamika, PAU - Ilmu Rekayasa ITB  
**H.M. Samudro**, Lab. Termodinamika, PAU - Ilmu Rekayasa ITB

## Ringkasan

Tekanan uap dan volume molar cair jenuh senyawa hidrokarbon sampai dengan  $n\text{-C}_{16}$ , diprediksi dengan menggunakan persamaan keadaan. Persamaan keadaan yang digunakan adalah Redlich-Kwong (RK), Mohsen Nia et al.-Redlich-Kwong (MRK), Soave-Redlich-Kwong (SRK), dan Peng-Robinson (PR). Hasil perhitungan dibandingkan dengan data percobaan yang diambil dari berbagai sumber. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa persamaan keadaan Peng-Robinson merupakan yang terbaik untuk memprediksi kedua sifat termodinamika tersebut.

## Abstract

Vapor pressures and saturated liquid molar volumes of hydrocarbons up to  $n\text{-C}_{16}$  were predicted using equations of states. The equations of states used were Redlich-Kwong (RK), Mohsen Nia et al.-Redlich-Kwong (MRK), Soave-Redlich-Kwong (SRK), and Peng-Robinson (PR). The calculated values were compared to the experimental data extracted from various sources. The results indicated that PR eos was superior among the others.

**Keywords:** tekanan uap jenuh, volume molar cair jenuh, fugasitas.

## 1. PENDAHULUAN

Perhitungan kelarutan suatu zat, baik berupa padat, cair maupun gas di dalam pelarut cair ataupun gas pada prinsipnya menggunakan konsep keseimbangan fasa. Konsep ini juga digunakan pada perhitungan distilasi dan ekstraksi.

Persamaan keadaan banyak digunakan dalam perhitungan keseimbangan fasa uap-cair, baik pada tekanan rendah maupun tinggi. Hal ini disebabkan oleh kesederhanaan persamaan keadaan itu, disamping ketepatannya [1]. Perhitungan keseimbangan fasa dengan persamaan keadaan ditentukan oleh dua faktor, yaitu tekanan uap dan aturan pencampuran [2]. Pemilihan persamaan yang akan digunakan sebaiknya berdasarkan pada ketepatan persamaan tersebut untuk memprediksi sifat-sifat termodinamika komponen penyusun campuran. Pemilihan ini berdasarkan pada

kesesuaian hasil prediksi dengan data percobaan. Data sifat termodinamika senyawa murni hasil percobaan yang paling banyak dan mudah diperoleh adalah tekanan uap jenuh dan volume molar cair jenuh.

Pada tulisan ini akan digunakan persamaan keadaan dengan dua dan tiga parameter. Persamaan dengan dua parameter yang digunakan adalah Redlich-Kwong (RK) dan Redlich-Kwong yang telah dimodifikasi oleh Mohsen-Nia et al (MRK) [3], sedang yang memiliki tiga parameter adalah Soave-Redlich-Kwong (SRK) dan Peng-Robinson (PR). Bentuk dari keempat persamaan tersebut dapat dilihat pada tabel 1. Pada tabel tersebut, notasi  $R$ ,  $P$ ,  $T$  dan  $\omega$  masing-masing menyatakan konstanta gas universal, tekanan, temperatur absolut dan *acentric factor*. Subscript  $c$  dan  $r$  masing-masing menunjukkan keadaan kritis dan tereduksi.

Tabel 1 Persamaan Keadaan yang Digunakan

Pers.Keadaan	Bentuk	Parameter
RK	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (1)$	$a = 0,42748R^2T_c^{2.5}/P_c$ $b = 0,08664RT_c/P_c$
MRK	$P = \frac{RT(v+1,3191b)}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (2)$	$a = 0,48748R^2T_c^{2.5}/P_c$ $b = 0,064662RT_c/P_c$
SRK	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad (3)$	$a = 0,42748R^2T_c^2/P_c$ $b = 0,08664RT_c/P_c$ $\alpha = \left[1 + \left(0,48508 + 1,55171\omega - 0,1561\omega^2\right) \left(1 - T_r^{0.5}\right)\right]^2$
PR	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (4)$	$a = 0,45724R^2T_c^2/P_c$ $b = 0,07780RT_c/P_c$ $\alpha = \left[1 + \left(0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2\right) \left(1 - T_r^{0.5}\right)\right]^2$

2. TEKanan UAP DAN VOLUME MOLAR

Fasa cair dari suatu senyawa murni berada dalam keadaan keseimbangan dengan fasa uap pada tekanan uap jenuhnya. Secara termodinamik, keadaan keseimbangan ini dapat dirumuskan dengan kriteria iso-fugasitas antara fasa cair dan uap [4].

$$f^V = f^L \quad (5)$$

dengan  $f^V$  dan  $f^L$  masing-masing adalah fugasitas komponen murni pada fasa cair dan uap. disebut Koefisien fugasitas ( $\phi$ ) didefinisikan sebagai rasio antara fugasitas dengan tekanan,  $f/P$ , sehingga persamaan (5) dapat ditulis sebagai :

$$P^V \phi^V = P^L \phi^L \quad (6)$$

dengan  $P^V$  dan  $P^L$  adalah tekanan untuk fasa cair dan uap. Pada keadaan keseimbangan uap-cair, tekanan kedua fasa adalah sama,

$$P = P^V = P^L \quad (7)$$

Koefisien fugasitas,  $\phi$ , dapat diturunkan dari persamaan keadaan melalui hubungan :

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \left[ \int_0^P \left( v - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad (8)$$

dengan  $v$  adalah konstanta volume molar gas. Koefisien fugasitas yang diturunkan dari berbagai persamaan keadaan ditampilkan pada tabel 2.

Jadi pada intinya dalam persoalan ini ada tiga persamaan, yaitu

$$\phi^V(T, P, v^V) = \phi^L(T, P, v^L) \quad (9)$$

$$P = P^V(T, v^V) \quad (10)$$

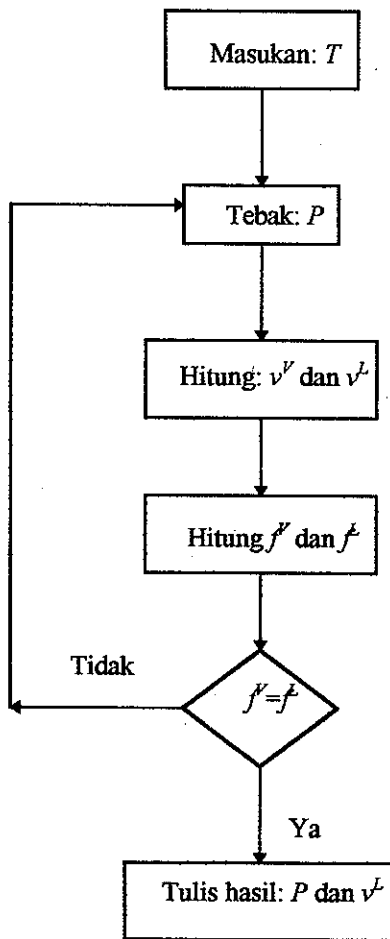
$$P = P^L(T, v^L) \quad (11)$$

dengan empat bilangan anu, yaitu  $T, P, v^V$  dan  $v^L$ . Besaran  $v^V$  dan  $v^L$  masing-masing menyatakan volume molar untuk fasa uap dan cair.

Dengan menetapkan salah satu variabel, misalkan  $T$ , maka tekanan uap maupun volume molar dapat dihitung dengan cara menyelesaikan ketiga persamaan tersebut secara simultan. Langkah-langkah penyelesaian ketiga persamaan itu dapat dilihat pada diagram alir yang ditampilkan pada gambar 1.  $v^V$  dan  $v^L$

Tabel 2 Koefisien Fugasitas untuk Komponen Murni

Pers. Keadaan	$\ln \phi$
RK	$z - 1 - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{a}{bRT^{1,5}} \ln \left( 1 + \frac{b}{v} \right)$ (12)
MRK	$z - 1 - \ln z - 2,3191 \ln \left( 1 - \frac{b}{v} \right) - \frac{a}{bRT^{1,5}} \ln \left( 1 + \frac{b}{v} \right)$ (13)
SRK	$z - 1 - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{a\alpha}{bRT} \ln \left( 1 + \frac{b}{v} \right)$ (14)
PR	$z - 1 - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{a\alpha}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left[ \frac{v + (1 + \sqrt{2})b}{v + (1 - \sqrt{2})b} \right]$ (15)



Gambar 1 Diagram Alir untuk Menghitung Tekanan Uap dan Volume Molar

masing-masing merupakan akar terbesar dan terkecil dari persamaan tingkat keadaan, yang merupakan

bentuk kubik dari  $V$ . Selanjutnya koefisien fugasitas untuk fasa uap dan cair dihitung dengan menggunakan persamaan (12) sampai dengan (15), tergantung pada persamaan tingkat keadaan yang digunakan. Untuk koefisien fugasitas fasa uap, harga  $V$  yang digunakan adalah  $V^v$ , sedangkan untuk fasa cair  $V^l$ . Dengan menggunakan program komputer yang cukup sederhana persoalan ini dapat diselesaikan dengan mudah.

Untuk mengetahui seberapa tepat masing-masing persamaan tingkat keadaan untuk memprediksi tekanan uap jenuh dan volume molar cair jenuh, maka hasil perhitungan dibandingkan dengan data percobaan. Data ini diperoleh dari berbagai sumber. Pengujian dilakukan dengan cara menghitung deviasi yang didefinisikan sebagai:

$$\% \text{ Deviasi} = \frac{X_{pred} - X_{exp}}{X_{exp}} \quad (8)$$

dengan  $X$  adalah besaran yang dihitung, yaitu tekanan uap maupun volume molar. Subskrip *pred* dan *exp* masing-masing menunjukkan hasil prediksi dan percobaan.

### 3. DATA PERCOBAAN

Data data tekanan uap hasil percobaan untuk senyawa parafin  $C_1-C_{16}$  tersedia pada berbagai literatur. Namun sebelum digunakan sebagai pembanding, data tersebut perlu "disaring". Menurut Wilsak dan Thodos, sebagaimana dikutip oleh Salerno *et al.* [1], plot  $\log(P^{sat})$  vs  $1/T$  akan menghasilkan garis lurus, tetapi pada temperatur tereduksi ( $T_r$ ) rendah plot tersebut berupa garis lengkung. Oleh karena itu data yang tidak mengikuti pola tersebut tidak digunakan.

berupa garis lengkung. Oleh karena itu data yang tidak mengikuti pola tersebut tidak digunakan.

Data volume molar cair jenuh hasil percobaan yang tersedia hanya untuk n-nonana. Hankinsen dan Thomson [5] mengusulkan rumus untuk volume molar cairan murni jenuh dan campurannya. Mereka menyatakan bahwa ketika rumus ini diuji dengan 2657 titik percobaan dari 97 jenis hidrokarbon murni dan 1851 titik untuk 103 jenis senyawa lain rumus ini hanya memberikan deviasi rata-rata 0,37%. dengan menggunakan data yang lebih baru. Salerno *et. al.*[1] memperoleh deviasi rata-rata 0,64%. dengan menggunakan data volum molar n-nonana [6], penulis juga menguji rumus tersebut, dan mendapatkan deviasi rata-rata 0,25%. Oleh karena itu untuk menguji keempat persamaan keadaan di atas dalam memprediksi volume molar cair jenuh, akan digunakan rumus Hankinson dan Thomson (HT) sebagai pembimbing.

#### 4. HASIL PERHITUNGAN DAN PEMBAHASAN

Sebagian dari hasil perhitungan disajikan dalam bentuk gambar. Pada gambar 2 dan 4 masing-masing ditampilkan harga tekanan uap dan volume molar cair jenuh hasil percobaan dan prediksi sebagai fungsi dari temperatur yang direduksi,  $T_r$ . Deviasi tiap persamaan tingkat keadaan untuk memprediksi kedua sifat termodinamika tersebut disajikan pada gambar 3 dan 5.

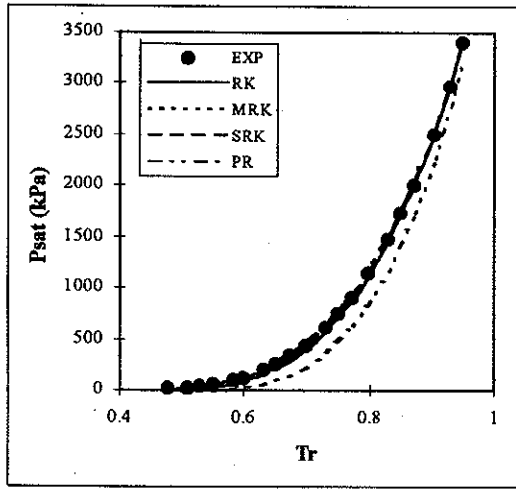
Untuk prediksi tekanan uap, persamaan keadaan RK memberikan hasil sangat buruk, terutama untuk harga  $T_r$  rendah. Hasil ini semakin tidak baik dengan meningkatnya rantai karbon. Hal ini dapat dilihat pada gambar 2 dan 4 serta tabel 3.

Hasil yang lebih baik ditunjukkan oleh persamaan tingkat keadaan MRK. Persamaan ini diusulkan oleh Mohsen -Nia *et al* [3], yang dimodifikasi bagian repulsif dari persamaan RK. Mereka menyatakan bahwa persamaan MRK ini lebih baik dari pada RK. Hasil prediksi tekanan uap seperti yang disajikan pada

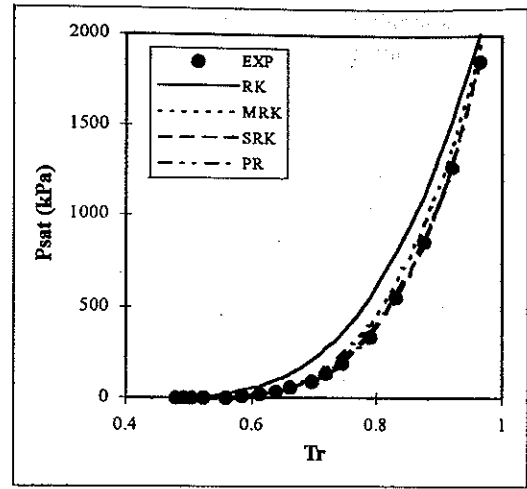
gambar 2 dan 4 juga membuktikan hal itu. Akan tetapi hasil prediksi MRK ini masih kalah baik dengan hasil persamaan SRK dan PR. Persamaan SRK dan PR. Persamaan SRK juga merupakan modifikasi hasil persamaan RK, dengan bagian atraktifnya yang dimodifikasi. Demikian pula persamaan PR. Kedua persamaan terakhir ini memberikan hasil yang hampir sama. Kinerja kedua persamaan ini dalam memprediksi tekanan sangat bagus, dengan variasi rata-rata 1 sampai 7,4%. Ketepatan kedua persamaan ini hampir tidak dipengaruhi oleh  $T_r$  maupun jumlah rantai karbon.

Untuk memprediksi volume molar cair jenuh, persamaan tingkat keadaan RK juga memberikan hasil yang kurang memuaskan. Harga molar volume cair jenuh hasil prediksi dengan persamaan ini kira-kira 30% lebih besar dari pada hasil percobaan. Ketiga persamaan yang lain, yang pada dasarnya merupakan modifikasi dari persamaan ini, memang memberikan hasil yang lebih baik, akan tetapi hasil persamaan SRK tidak jauh berbeda dengan RK.

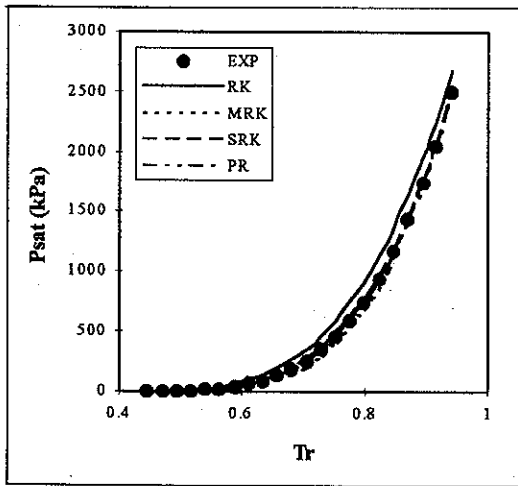
meskipun persamaan PR merupakan persamaan yang terbaik untuk prediksi tekanan uap dan volume molar, akan tetapi persamaan ini memiliki tiga parameter. Demikian pula persamaan SRK. Untuk memprediksi sifat-sifat termodinamika campuran, penggunaan persamaan tingkat keadaan dengan tiga parameter menjadi lebih kompleks dari pada yang dengan dua parameter. Disamping itu, persamaan DRK dan PR memerlukan data *acentric factor* ( $\omega$ ). Untuk molekul-molekul besar, atau senyawa-senyawa dengan tekanan uap sangat rendah, data ini sangat sulit diperoleh. Dalam hal ini tampaknya persamaan tingkat keadaan MRK merupakan pilihan yang baik untuk memprediksi sifat-sifat termodinamika komponen murni maupun campuran dari senyawa-senyawa dengan molekul besar



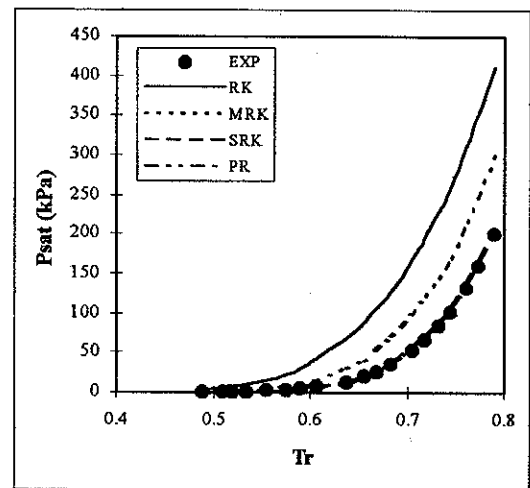
(a)



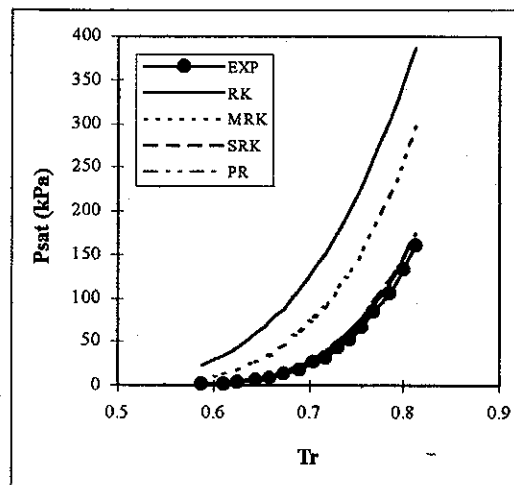
(c)



(b)

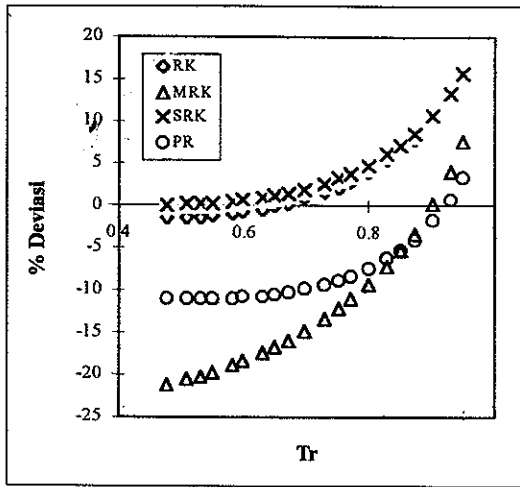


(d)

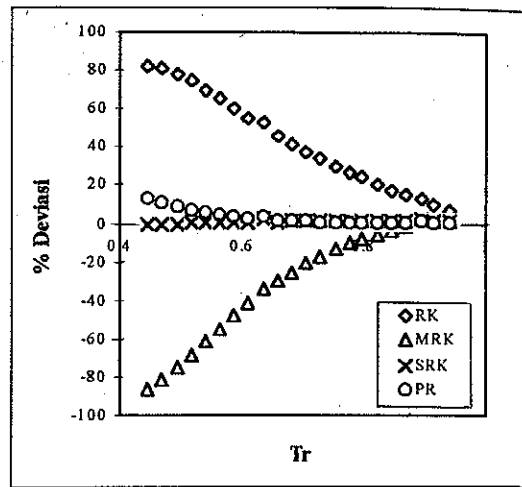


(e)

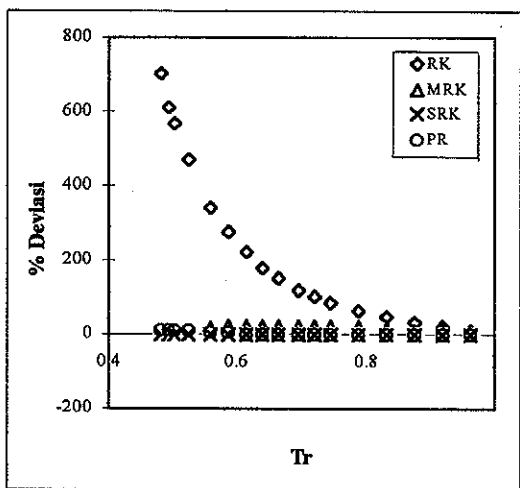
**Gambar 2 Tekanan Uap Jenuh Hasil Percobaan dan Prediksi**  
**(a) Metana. (b) n-Butana. (c) n-Oktana. (d) n-Dodekana. (e) n-Heksadekana**



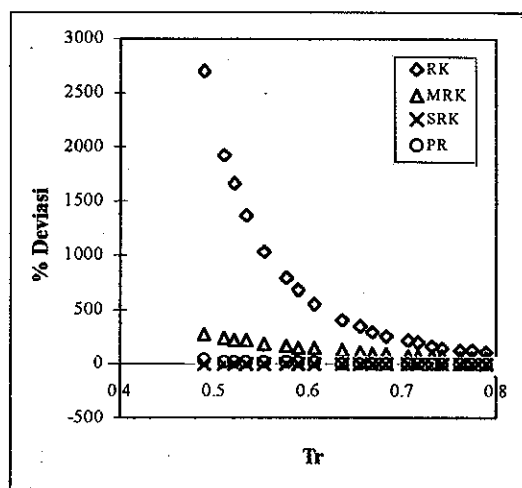
(a)



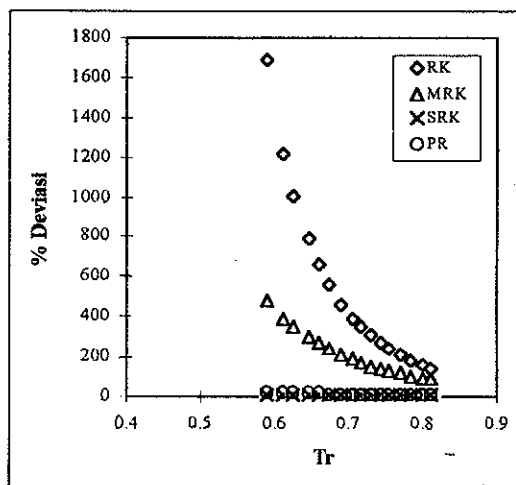
(b)



(c)

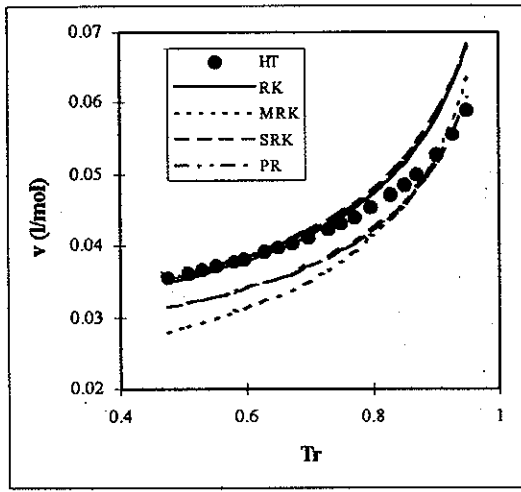


(d)

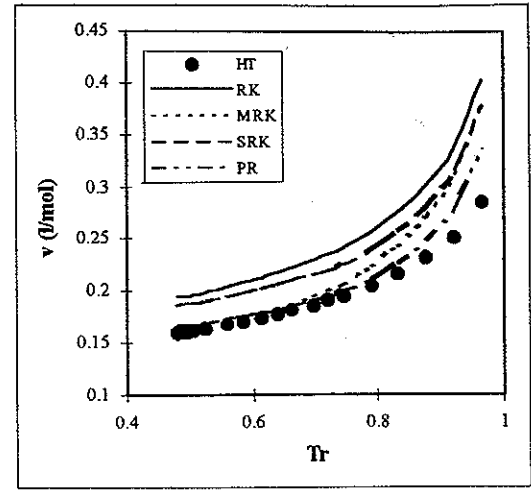


(e)

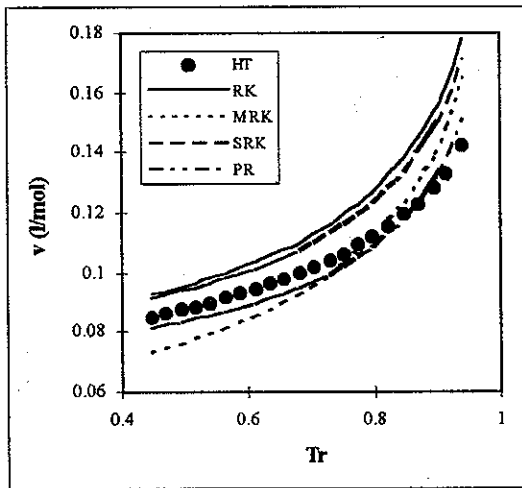
**Gambar 3 Kinerja Berbagai Persamaan Keadaan dalam Memprediksi Tekanan Uap Jenuh**  
 (a) Metana. (b) n-Butana. (c) n-Oktana. (d) n-Dodekana. (e) n-Heksadekana



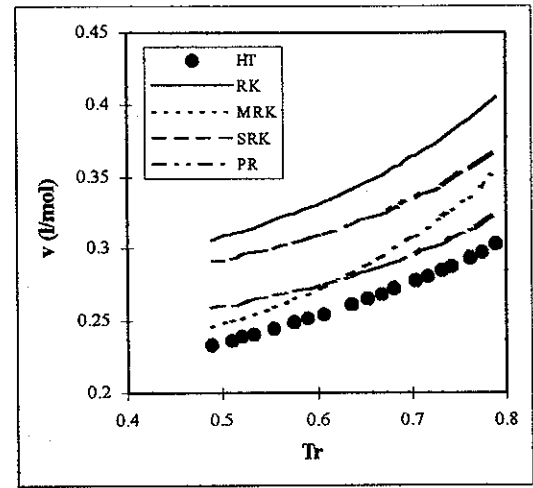
(a)



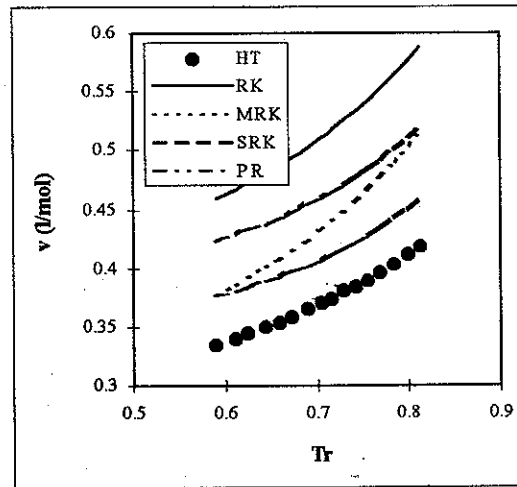
(c)



(b)

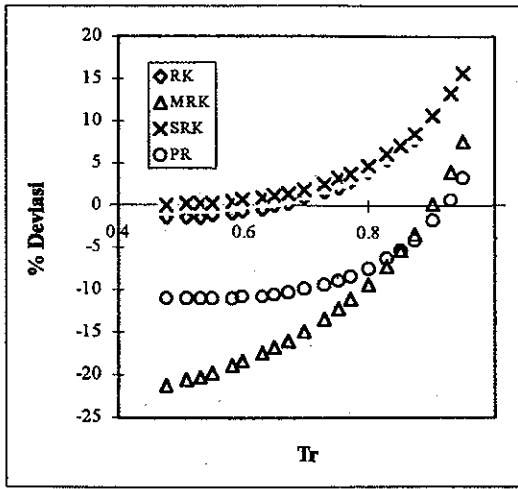


(d)

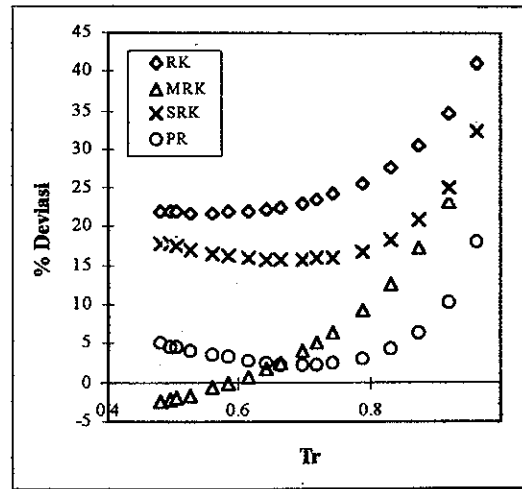


(e)

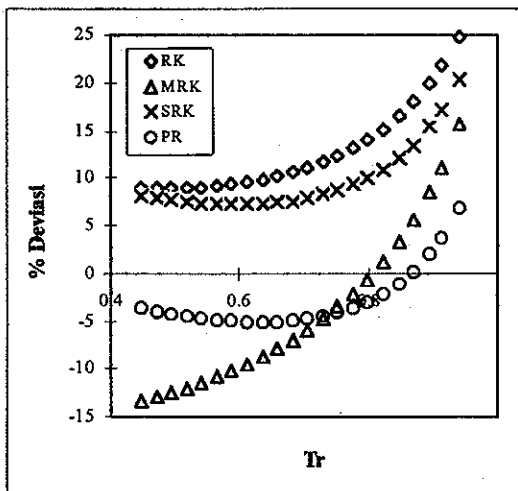
**Gambar 4** Volume Molar Cair Jenuh Hasil Prediksi  
 (a) Metana. (b) n-Butana. (c) n-Oktana. (d) n-Dodekana. (e) n-Heksadekana



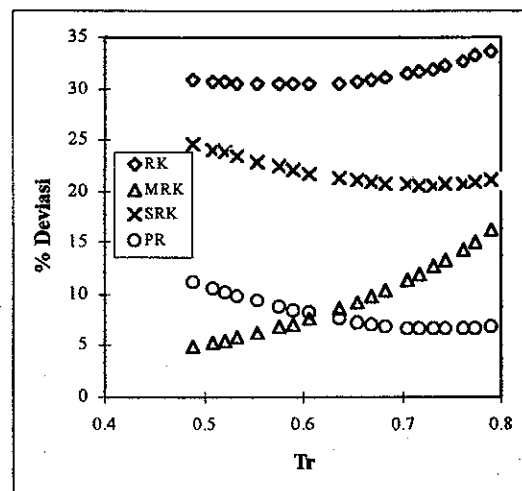
(a)



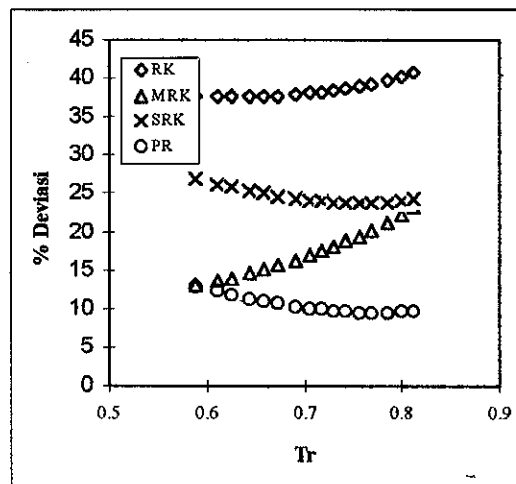
(c)



(b)



(d)



(e)

**Gambar 5 Kinerja Berbagai Persamaan Keadaan dalam Memprediksi Volume Molar Cair Jenuh**  
**(a) Metana. (b) n-Butana. (c) n-Oktana. (d) n-Dodekana. (e) n-Heksadekana**



Tabel 3 Deviasi Rata-rata dan Maksimum Beberapa Persamaan Keadaan dalam Memprediksi Tekanan Uap

Senyawa	Rentang T.	% Dev. Abs. Rata-Rata				% Dev. Abs. Maks.				Jml. Data	Ref.
		RK	MRK	SRK	PR	RK	MRK	SRK	PR		
n-C <sub>1</sub>	0,48-0,98	14,9	45,1	3,4	2,4	56,4	95,0	13,0	7,0	51	1
n-C <sub>2</sub>	0,46-0,99	7,2	37,3	2,9	2,2	20,9	93,0	10,8	5,1	51	1
n-C <sub>3</sub>	0,46-0,99	20,0	29,5	2,1	1,5	32,6	88,7	12,8	11,9	52	1
n-C <sub>4</sub>	0,45-0,99	36,5	23,6	1,6	1,4	82,8	86,5	6,1	9,3	76	7,1
n-C <sub>5</sub>	0,48-0,98	63,1	18,9	2,3	2,0	172,2	69,8	6,7	3,4	45	1
n-C <sub>6</sub>	0,45-0,99	115,6	17,9	1,1	2,1	364,6	65,5	3,1	10,9	42	1
n-C <sub>8</sub>	0,45-0,96	263,2	17,3	1,9	1,9	904,3	23,9	5,6	2,8	36	8,1
n-C <sub>9</sub>	0,46-0,86	254,0	40,1	2,8	2,2	1316,3	48,7	9,6	3,3	33	1
n-C <sub>10</sub>	0,47-0,72	551,7	73,3	2,6	1,9	1707,5	94,7	7,6	2,6	23	8,1
n-C <sub>11</sub>	0,55-0,78	345,6	86,5	2,0	2,1	921,4	140,0	7,4	6,3	23	1
n-C <sub>12</sub>	0,49-0,79	663,3	128,8	1,6	1,9	2697,0	269,0	3,1	6,1	29	1
n-C <sub>13</sub>	0,56-0,80	404,6	128,5	1,8	1,3	1206,0	254,3	4,2	2,0	19	1
n-C <sub>14</sub>	0,57-0,81	442,1	147,7	5,3	5,2	1296,3	297,3	10,2	7,1	22	1
n-C <sub>15</sub>	0,58-0,82	475,3	174,9	2,2	1,0	1471,5	378,4	4,9	1,9	23	1
n-C <sub>16</sub>	0,59-0,83	500,0	204,1	7,2	7,4	1689,5	485,7	9,5	10,8	23	1

Tabel 4 Deviasi Rata-Rata dan Maksimum Beberapa Persamaan Keadaan dalam Memprediksi Volume Molar Cair Jenuh

Senyawa	% Dev. Abs. Rata-Rata				% Dev. Abs. Maks.			
	RK	MRK	SRK	PR	RK	MRK	SRK	PR
n-C <sub>1</sub>	3,8	12,7	5,1	11,1	15,6	21,2	10,2	92,4
n-C <sub>2</sub>	7,9	9,8	6,8	6,1	19,7	17,5	17,6	8,3
n-C <sub>3</sub>	11,0	8,4	8,5	4,9	23,8	15,0	19,1	6,6
n-C <sub>4</sub>	12,5	6,4	9,1	4,2	23,2	13,3	18,5	15,8
n-C <sub>5</sub>	15,6	6,6	11,3	3,0	28,7	19,7	22,9	9,0
n-C <sub>6</sub>	20,5	5,3	14,7	1,5	33,0	22,6	24,5	10,0
n-C <sub>8</sub>	23,3	4,0	16,8	3,4	34,7	23,3	24,9	10,2
n-C <sub>9</sub>	24,1	3,9	16,7	3,3	30,2	16,0	19,3	5,9
n-C <sub>10</sub>	26,7	4,5	19,2	5,6	27,8	8,8	21,6	8,3
n-C <sub>11</sub>	28,8	7,9	19,5	5,7	31,1	13,6	21,1	7,6
n-C <sub>12</sub>	31,3	9,6	21,5	7,6	33,7	16,2	24,5	10,9
n-C <sub>13</sub>	31,6	11,0	20,3	6,4	34,0	16,8	22,3	8,6
n-C <sub>14</sub>	33,9	12,8	21,9	7,9	36,4	19,2	24,0	10,1
n-C <sub>15</sub>	35,9	15,0	23,0	8,8	38,6	21,6	25,2	11,2
n-C <sub>16</sub>	38,6	17,2	24,5	10,1	41,5	24,6	26,8	12,7

**KESIMPULAN**

Persamaan tingkat keadaan Peng-Robinson cukup baik untuk memprediksi tekanan uap jenuh dan volume molar cair jenuh senyawa hidrokarbon. Deviasi rata-rata persamaan ini untuk memprediksi kedua besaran itu masing-masing 2,4% dan 6%.

**DAFTAR PUSTAKA**

1. Salerno, S., M. Cascella, D. May, P. Watson, dan D. Tassios, "Prediction of Vapor Pressures and Saturated Volumes with a Simple Cubic EOS: Part I: A Reliable Data Base", *Fluid Phase Equilib.*, 36, 15-34, (1986)
2. Tsonopoulos, C, dan J.L. Heidman, "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria With Cubic Equation of State", *Fluid Phase Equilib.* 29, 391-414, (1986)

3. Mohsen-Nia, M., H. Moddaress, dan G.A. Mansoori. A Simple Cubic Equation of State for Hydrocarbons and Other Compounds. Makalah yang dipresentasikan pada "68th Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE" yang diselenggarakan di Houston, Texas, pada 3-6 Oktober 1993.
4. Walas, S.M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, (1985)
5. Hankinson, R.W., dan G.H. Thomson, "A New Correlation for saturated Densities for Liquids and Their Mixtures", *AIChE J.*, 25, 653-663, (1979)
6. Carmichael, L.T., B.H. Sage, dan W.N. Lacey, "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: Volumetric Behavior of n-Nonane", *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2697-99, (1953)
7. Gregorowicz, J., K. Kiciak, dan S. Malanowski, "Vapour Pressure Data for 1-Butanol, Cumene, n-Octane and n-Decane and Their Statistically Consistent Reduction with the Antoine Equation", *Fluid Phase Equilib.*, 38, 97-107, (1987)
8. Reid, R.C., J.M. Prausnitz, dan T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, edisi 3, McGraw-Hill. (1977)
9. Watson, P., M. Cascella, D. May, S. Salerno, dan D. Tassios, "Prediction of Vapor Pressures and Saturated Volumes with a Simple Cubic EOS: Part II: The van der Waals - 711 EOS", *Fluid Phase Equilib.*, 27, 35-52, (1986)