

## APLIKASI MathCad DAN SAS UNTUK MENYELESAIKAN KOMPOSISI KESEIMBANGAN TERMODINAMIKA

Agus Haryanto<sup>1,\*</sup>, Sushil Adhikari<sup>2</sup> dan Sugeng Triyono<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Pertanian, Universitas Lampung, Bandar Lampung, Indonesia, 35145

<sup>2</sup>Department of Biosystems Engineering, Auburn University Auburn, AL, 36849-5417, USA

\*E-mail: agusharyanto@unila.ac.id

Diterima 17 November 2009, disetujui untuk diterbitkan 2 Desember 2009

### ABSTRACT

Equilibrium composition of a reaction is of interest for applications in chemical industries. It is well known that the yield of a reaction will be optimum at the equilibrium condition where the total Gibbs free energy is zero. The equilibrium composition, therefore, can be estimated by applying Gibb's free energy model. The problem is that total Gibbs free energy will be such a non linear equation that is difficult to solve. Solving the equation manually is a time consuming process. On the other hand, some dedicated packages of computer program are highly costly. The paper discusses the use of common softwares, such as MathCad and SAS, to predict equilibrium chemical composition of a reaction. MathCad codes were made to calculate gas yield from water gas shift reaction and steam reforming glycerol, whereas SAS codes were used for syngas upgrading. The results showed that using that softwares, simple codes could be effectively built to solve the problem. The experience also showed that SAS program is more powerful and is quite simpler.

**Keywords:** *equilibrium composition, Gibbs free energy, SAS, MathCad*

### 1. PENDAHULUAN

Analisis termodinamika terhadap suatu reaksi kimia digunakan untuk menjawab pertanyaan seperti (1) berapakah konversi maksimum yang mungkin dari suatu reaktan, dan bagaimana komposisi keseimbangan (equilibrium) yang dihasilkan dari suatu reaksi pada suhu dan tekanan tertentu, dan (2) pada suhu dan tekanan tertentu, seberapa "jauh" jarak dari keseimbangannya suatu reaksi dapat berlangsung, yang diukur dari besarnya energi Gibbs<sup>1</sup>). Komposisi kimia pada saat keseimbangan merupakan persoalan yang penting karena pada saat keseimbangan kimia maka komposisi hasil reaksi kimia akan mencapai maksimum. Meskipun analisis termodinamika tidak dapat menjawab pertanyaan mengenai kecepatan reaksi, tetapi keseimbangan kimia dapat menjadi salah satu aspek kinetika penting, karena menentukan batas-batas perubahan kimia.

Secara termodinamika, keseimbangan kimia suatu reaksi akan terjadi jika jumlah energi Gibbs total mencapai minimum. Energi Gibbs total ini merupakan fungsi berbagai faktor, seperti suhu, tekanan, dan konsentrasi senyawa yang terlibat. Secara umum, energi Gibbs total dapat dinyatakan sebagai:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (1)$$

dimana  $G$  adalah energi Gibbs total,  $T$  adalah suhu mutlak reaksi,  $P$  adalah tekanan, dan  $n$  adalah konsentrasi senyawa yang terlibat. Dalam bentuk persamaan diferensial, energi Gibbs total dapat dinyatakan sebagai:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^{i=K} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (2)$$

Kami telah menurunkan fungsi energi Gibbs total<sup>2,3</sup>) dan menyajikan fungsi tersebut sebagai:

$$G = \sum_{i=1}^K n_i \Delta G_i^0 + RT \sum_{i=1}^K n_i \ln y_i + RT \sum_{i=1}^K n_i \ln P \quad (3)$$

dengan  $R$  adalah konstanta gas dan  $y$  adalah fraksi mol dari tiap senyawa yang terlibat (dalam hal ini  $y_i = n_i / \sum n_i$ ).

Persamaan (3) dapat digunakan untuk memprediksi komposisi keseimbangan dengan cara menyelesaikan  $n_i$  yang menghasilkan nilai  $G$  minimum. Penyelesaian komposisi keseimbangan dengan cara minimisasi langsung fungsi energi Gibbs merupakan metode pendekatan *non-stoichiometric*<sup>(4)</sup>. Keuntungan dari pendekatan ini adalah sebagai berikut: (a) tidak diperlukan pemilihan set reaksi yang mungkin, (b) selama komputasi tidak terjadi divergensi, dan (c) tidak diperlukan perkiraan yang akurat terhadap komposisi keseimbangan awal<sup>(5)</sup>.

Karena Pers. (3) merupakan persamaan non-linear, maka penyelesaian secara manual akan memakan waktu. Saat ini telah dikembangkan paket program (*software*) khusus di bidang kimia yang dapat digunakan untuk menyelesaikan fungsi energi Gibbs ini seperti FACT, Sage, Chemsage, HSC Chemistry, COMSOL, dan masih banyak yang lainnya. Masalahnya adalah bahwa *software* tersebut sangat mahal. Makalah ini menyajikan aplikasi *software* umum di bidang matematika yang mudah diperoleh untuk memprediksi konsentrasi hidrogen ( $H_2$ ) hasil yang dapat dihasilkan dari suatu reaksi. Program Mathcad digunakan untuk menganalisis reaksi *water gas-shift* (Pers. 4) dan steam reforming glycerol (Pers. 5). Sedangkan program SAS digunakan untuk memprediksi komposisi syngas jika dilakukan upgrading menggunakan reaktor sekunder.



Hal penting yang harus diperhatikan adalah bahwa selain sisa reaktan, spesies lain dapat terbentuk dari kedua reaksi tersebut, di antaranya adalah metana ( $CH_4$ ) dan karbon (C) yang secara keseluruhan harus diperhitungkan dalam menyelesaikan Pers. (3).

## 2. METODE PENELITIAN

Fungsi energi Gibb total seperti diberikan dalam Pers (3) diminimisasi menggunakan *software* Mathcad versi 11 atau SAS dengan kode seperti terlihat dalam Lampiran 1 dan 2. Kondisi batas untuk menghasilkan penyelesaian adalah bahwa konsentrasi spesies harus positif ( $n_i > 0$ ) dan memenuhi keseimbangan massa elemental sebagai berikut:

$$\sum_{i=1}^K a_{ij} n_j = b_i \quad (6)$$

di mana  $a_{ij}$  adalah jumlah atom elemen  $i$  yang terdapat dalam molekul spesies  $j$ ;  $b_i$  adalah jumlah atom elemen  $i$  di dalam campuran untuk  $i = 1$  hingga  $m$  dengan  $m$  adalah banyaknya elemen kimia yang terdapat dalam campuran.

Untuk reaksi *water-gas shift* sebagaimana disebutkan sebelumnya, elemen yang dipertimbangkan untuk dimasukkan ke dalam kode Mathcad meliputi hidrogen ( $H_2$ ), metana ( $CH_4$ ), karbon dioksida ( $CO_2$ ), karbon monoksida (CO) yang tidak bereaksi, uap air ( $H_2O$ ) yang tidak bereaksi, dan karbon (C). Sedangkan untuk reaksi reforming glycerol, selain keenam elemen tersebut masih ditambah dengan sisa glycerol yang tidak bereaksi. Semua elemen ini melibatkan tiga unsur, yaitu karbon, hidrogen (H) dan oksigen (O). Oleh karena itu hanya tiga atom ini (C, H dan O) yang digunakan untuk menentukan keseimbangan massa. Untuk karbon (padat), energi Gibbs standard tidak diperhitungkan karena energi formasi karbon padat adalah nol<sup>(6)</sup>. Data masukan untuk Mathcad meliputi tekanan (atm), temperatur (K), jumlah senyawa yang terlibat, jumlah atom, nilai energi Gibbs standard pembentukan senyawa, dan tebakan awal  $n_i$ . Data termodinamika mengenai nilai energi Gibbs standard untuk  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , dan uap air ( $H_2O$ ) diperoleh dari penelitian sebelumnya<sup>(7-9)</sup> dan disajikan dalam Tabel 1.

**Tabel 1.** Nilai energi Gibbs standar (kJ/mol) untuk  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , dan  $H_2O$  pada tekanan 1 atm dan suhu hingga 1000 K

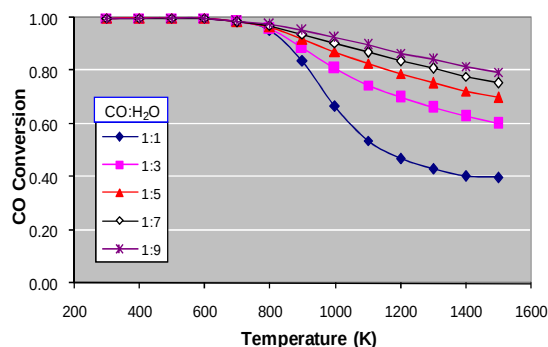
| Suhu | $H_2$ | $CH_4$   | CO        | $CO_2$    | $H_2O$    |
|------|-------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 298  | 0     | -50.8278 | -137.3601 | -394.6469 | -228.7462 |
| 300  | 0     | -50.8841 | -137.6430 | -395.0280 | -228.6659 |
| 350  | 0     | -46.4730 | -142.2141 | -395.1761 | -225.6139 |
| 400  | 0     | -41.9682 | -146.7778 | -395.3174 | -222.5619 |

|      |   |          |           |           |           |
|------|---|----------|-----------|-----------|-----------|
| 450  | 0 | -37.3697 | -151.3343 | -395.4520 | -220.8914 |
| 500  | 0 | -32.6776 | -155.8835 | -395.5800 | -219.2208 |
| 550  | 0 | -27.8918 | -160.4254 | -395.7013 | -216.6962 |
| 600  | 0 | -23.0124 | -164.9600 | -395.8160 | -214.1716 |
| 650  | 0 | -18.0393 | -169.4874 | -395.9240 | -211.5737 |
| 700  | 0 | -12.9726 | -174.0074 | -396.0253 | -208.9757 |
| 750  | 0 | -7.8122  | -178.5202 | -396.1199 | -206.3171 |
| 800  | 0 | -2.5582  | -183.0257 | -396.2079 | -203.6585 |
| 850  | 0 | 2.7895   | -187.5238 | -396.2891 | -200.9455 |
| 900  | 0 | 8.2309   | -192.0148 | -396.3638 | -198.2324 |
| 950  | 0 | 13.7659  | -196.4984 | -396.4317 | -195.4754 |
| 1000 | 0 | 19.3945  | -200.9747 | -396.4930 | -192.7184 |

Perhitungan dilakukan pada tekanan 1 atm dan suhu hingga 1500 K (kasus *water gas shift*), 1300 K (*upgrading syngas*), dan 1000 K (reforming glycerol) dengan rasio molar CO:H<sub>2</sub>O antara 1:1 hingga 1:9

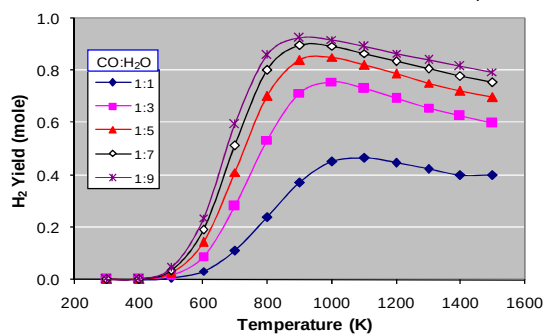
### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 2 menunjukkan pengaruh suhu dan rasio molar CO:H<sub>2</sub>O terhadap konversi CO pada tekanan 1 atm. Dapat disimpulkan bahwa secara termodinamika reaksi *water gas-shift* sangat sesuai pada suhu rendah (kurang dari 700 K). Hal ini ditandai dengan tingkat konversi CO yang mencapai 100%. Gambar tersebut juga memperlihatkan bahwa pada suhu di atas 800 K, konversi CO dapat ditingkatkan dengan cara meningkatkan rasio molar CO:H<sub>2</sub>O. Dari Gambar 2 dapat ditunjukkan bahwa sisa CO yang tidak bereaksi dan bersama-sama ada di dalam gas hasil reaksi adalah sama dengan satu dikurangi konversi CO.

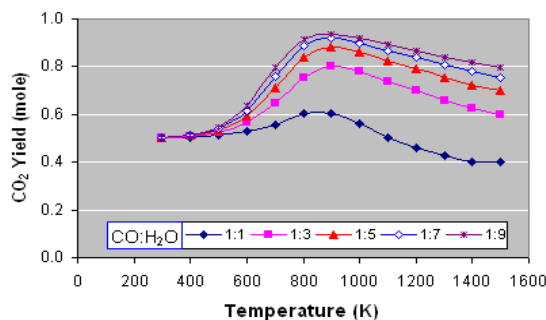


**Gambar 2.** Pengaruh suhu dan rasio molar CO:H<sub>2</sub>O terhadap konversi CO (tekanan 1 atm)

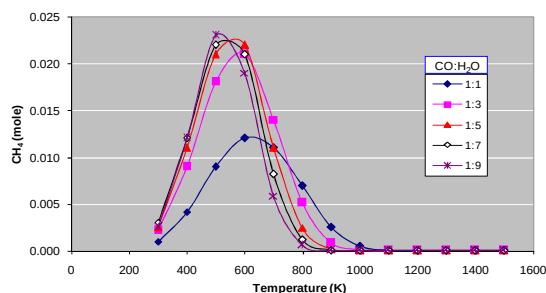
Gambar 3 hingga Gambar 5 memperlihatkan konsentrasi gas-gas hasil reaksi *water gas shift*, yaitu H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, dan CH<sub>4</sub>. Dari Gambar 3 terlihat bahwa jika tujuan yang ingin dicapai adalah untuk menghasilkan H<sub>2</sub>, maka sebaiknya reaksi dilaksanakan pada suhu sekitar 900 K. Hasil eksperimen kami<sup>10, 11)</sup> menggunakan berbagai katalis nikel menunjukkan bahwa produksi H<sub>2</sub> terbaik mencapai 72% dari nilai keseimbangan termodinamika (kondisi reaksi : suhu 723 K, tekanan 1 atm, CO:H<sub>2</sub>O = 1:3).



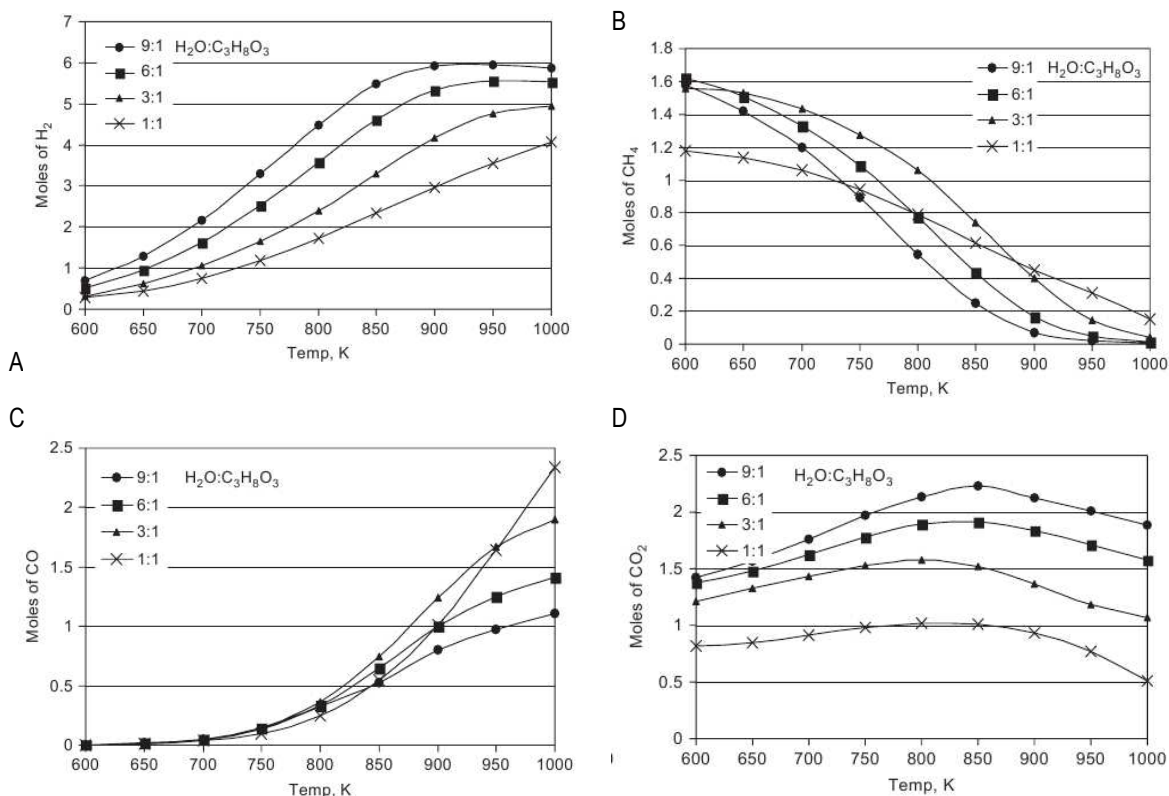
**Gambar 3.** Pengaruh suhu dan rasio CO:H<sub>2</sub>O terhadap produksi H<sub>2</sub> dari reaksi *water gas-shift* pada tekanan 1 atm



Gambar 3. Pengaruh suhu dan rasio CO:H<sub>2</sub>O terhadap produksi CO<sub>2</sub> dari reaksi *water gas-shift* pada tekanan 1 atm



Gambar 3. Pengaruh suhu dan rasio CO:H<sub>2</sub>O terhadap produksi CH<sub>4</sub> dari reaksi *water gas-shift* pada tekanan 1 atm

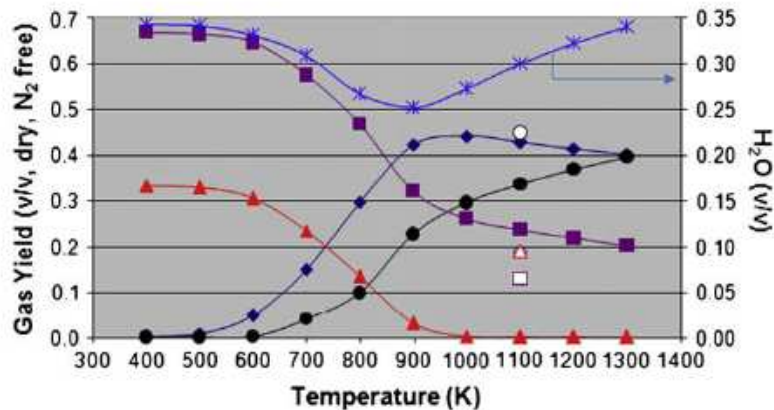


Gambar 4. Pengaruh suhu dan rasio glycerol:H<sub>2</sub>O terhadap gas-gas utama (mole) yang mungkin dihasilkan dari reaksi reforming glycerol pada tekanan 1 atm: (a) H<sub>2</sub>, (b) CH<sub>4</sub>, (c) CO, dan (d) CO<sub>2</sub><sup>3)</sup>

Kami juga telah menggunakan prosedur yang sama untuk memprediksi komposisi keseimbangan termodinamika dari reaksi reforming glycerol<sup>2)</sup>. Analisis menunjukkan bahwa jumlah H<sub>2</sub> yang dapat dihasilkan

adalah 6 mol meskipun secara stoichiometri adalah 7 mol. Eksperimen kami<sup>3)</sup> menggunakan katalis Ni-MgO menghasilkan 4 mol H<sub>2</sub> yang menunjukkan masih terbukanya ruang bagi upaya guna memperoleh katalis yang lebih baik.

Analisis termodinamika ini juga telah dilakukan untuk menilai kemungkinan apakah gas hidrogen yang terdapat di dalam syngas yang dihasilkan dari suatu proses gasifikasi dapat ditingkatkan melalui reaktor sekunder<sup>10)</sup>. Dalam hal ini, analisis dilakukan dengan menggunakan software SAS. Hasil analisis (Gambar 5) menunjukkan bahwa secara termodinamika kandungan gas H<sub>2</sub> dapat ditingkatkan, bergantung pada komposisi syngas, menjadi antara 41 hingga 47 persen. Sedangkan hasil-hasil eksperimen menunjukkan peningkatan 34 hingga 47 persen.



**Gambar 4.** Komposisi yang mungkin dari syngas setelah upgrading dengan rasio C:H<sub>2</sub>O adalah 1:1,36 dan komposisi awal syngas 11,9% H<sub>2</sub>, 12% CO, 28,2% CO<sub>2</sub>, 8,3%CH<sub>4</sub>, dan 38,1% H<sub>2</sub>O<sup>10)</sup>.

Berdasarkan pengalaman, penulisan kode untuk kasus keseimbangan termodinamika menggunakan paket program SAS lebih sederhana. Selain itu hasil yang diberikan juga lebih cepat. Tidak seperti program SAS yang melakukan iterasi dengan nilai awalnya sendiri, penggunaan program MathCad memerlukan nilai tebakan awal. Meskipun nilai ini dapat diberikan secara arbitrer, tetapi kerap terjadi bahwa tebakan awal tidak memberikan solusi yang diinginkan.

#### 4. KESIMPULAN

Berdasarkan uraian di atas, dapat disimpulkan bahwa: (a) Paket program MathCad dan SAS telah berhasil digunakan untuk memprediksi komposisi keseimbangan termodinamika dari reaksi-reaksi water gas-shift, reforming glycerol, dan upgrading syngas; (b) Penggunaan SAS lebih sederhana dengan hasil yang lebih powerful dibandingkan penggunaan MathCad.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Missen, R.W., Mims, C.A., Saville, B.A. 1999. *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 672.
2. Adhikari, S., Fernando, S.D., Gwaltney, S.R., To, S.D.F., Bricka, R.M., Steele, P.H., Haryanto, A. 2007. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International J. Hydro. Energy*, **32**: 2875 – 2880.
3. Adhikari, S., Fernando, S.D., Haryanto, A. 2007. A Comparative Thermodynamic and Experimental Analysis on Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerin. *Energy and Fuels*, **21(4)**: 2306–2310.
4. Smith, W.R., Missen, R.W. 1982. *Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms*. New York: Wiley; p. 173.

5. Fishtik, I, Alexander, A, Datta, R, Geana, D. 2000. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **25(1)**: 31–45.
6. Vasudeva, K., Mitra, N., Umasankar, P., Dhingra, S.C. 1996. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **21(1)**:13–18.
7. Lide, D.R. 2006. *CRC handbook of chemistry and physics*. 86<sup>th</sup> ed., Florida: CRC Press.
8. Yaws, C.L. 1999. *Chemical properties handbook*. New York: McGraw Hill.
9. Rossini, F.D. 1953. *Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds*. Pittsburg, PA: Carnegie Press.
10. Haryanto, A., Fernando, S.D., Pordesimo, L.O., Adhikari, S. 2009. Upgrading of Syngas Derived from Biomass Gasification: A Thermodynamic Analysis. *Biomass and Bioenergy*, **33(5)**: 882-889.
11. Haryanto, A., Fernando, S.D., To, S.D.F., Steele, P.H., Pordesimo, L.O., Adhikari, S. 2009. Hydrogen Production through Water Gas Shift Reaction: Thermodynamic Equilibrium vs. Experimental Results over Supported Ni Catalysts. *Energy and Fuels*, **23(6)**: 3097–3102.