

Prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner *tert*-butanol (1) + 1-propanol (2) menggunakan UNIFAC

Febry Dwi Nugroho¹, Fatih Rakhmawati², Dhoni Hartanto³, dan Radenrara Dewi Artanti Putri⁴

^{1,2,3,4}Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Negeri Semarang
dhoni.hartanto@mail.unnes.ac.id

Abstrak : Jumlah cadangan bahan bakar minyak berbasis fosil di Indonesia semakin menipis. Dengan menipisnya cadangan bahan bakar tersebut, pemerintah mencanangkan kebijakan energi nasional melalui Peraturan Presiden No. 5 Tahun 2006. Salah satu upaya untuk mengurangi penggunaan minyak bumi sebagai bahan bakar adalah dengan menggunakan batubara yang telah diolah lebih lanjut menjadi alkohol. Alkohol tersebut dapat dijadikan sebagai zat aditif pada bahan bakar dan untuk meningkatkan nilai oktan bahan bakar sehingga efisiensi pembakaran menjadi lebih sempurna, ramah lingkungan, dan dapat menghemat cadangan minyak bumi Indonesia. Pada proses produksi alkohol dari batubara dihasilkan produk campuran berupa alkohol dengan rantai karbon 1 sampai dengan rantai karbon 5. Campuran alkohol tersebut perlu dipisahkan dengan metode distilasi sehingga diperoleh alkohol dengan kemurnian yang tinggi. Proses distilasi dipilih karena mempunyai keuntungan yaitu dapat digunakan pada berbagai konsentrasi dan dapat menghasilkan kemurnian yang tinggi dengan biaya yang relatif rendah. Dalam mendesain kolom distilasi agar proses produksi menjadi optimal, efisien, dan hemat energi, maka diperlukan data kesetimbangan uap-cair campuran alkohol-alkohol yang valid. Beberapa data kesetimbangan seperti sistem biner *tert*-butanol (1) + 1-propanol (2) belum tersedia di berbagai literatur baik di jurnal atau buku di lingkup nasional maupun internasional. Dalam upaya mengatasi kekurangan data tersebut, data kesetimbangan uap-cair sistem biner *tert*-butanol + 1-propanol akan diprediksi dengan menggunakan model termodinamika UNIFAC.

Kata Kunci: batubara, kesetimbangan uap-cair, *tert*-butanol, 1-propanol, UNIFAC

1. Pendahuluan

Seiring dengan menipisnya cadangan bahan bakar berbasis energi fosil, menimbulkan beberapa dampak diantaranya dampak terhadap kebijakan energi. Peraturan Presiden No.5 tahun 2006 mencanangkan kebijakan energi nasional untuk mewujudkan keamanan pasokan bahan bakar dimana pada pasal 2 ayat II disebutkan bahwa konsumsi bahan bakar minyak berbasis fosil pada tahun 2025 yaitu minyak bumi berkurang menjadi 20% dan batubara bertambah menjadi 33%. Untuk mengurangi ketergantungan terhadap minyak bumi, dapat digunakan batubara yang jumlahnya melimpah di Indonesia. Batubara di Indonesia baru dimanfaatkan sebagai sumber energi untuk pembangkit listrik tenaga uap dan coke untuk industri baja. Padahal batubara ini dapat diolah lebih lanjut menjadi produk dengan nilai guna lebih seperti alkohol.

Dalam proses sintesis alkohol dari batubara ini, produk yang dihasilkan berupa campuran alkohol C1 sampai dengan C5 (Saymansky & Torries, 2006). Campuran produk komponen alkohol tersebut perlu dipisahkan dengan metode distilasi untuk mendapatkan alkohol yang diinginkan dengan kemurnian yang tinggi. Alkohol tersebut dapat digunakan sebagai zat aditif pada bahan bakar. Zat aditif tersebut digunakan untuk mengurangi emisi dan untuk meningkatkan nilai oktan bahan bakar sehingga efisiensi pembakaran menjadi lebih sempurna dan dapat menghemat cadangan minyak bumi Indonesia (Canilla *et al.*, 2013).

Dalam mendesain kolom distilasi untuk pemisahan alkohol, diperlukan data kesetimbangan uap-cair yang akurat. Produk alkohol-alkohol dari batubara akan sulit dipisahkan apabila didistilasi langsung secara multikomponen. Oleh karena itu, sistem pemisahan alkohol-alkohol tersebut dipecah menjadi sistem biner untuk

mendapatkan masing-masing parameter dari sistem biner tersebut.

Beberapa data kesetimbangan uap-cair sistem biner alkohol-alkohol yang dihasilkan dari batubara yang telah tersedia di literatur antara lain : metanol + 1-propanol, metanol + 1-butanol, metanol + 1-pentanol (Hill & Winkle, 1952), 2-propanol + metanol, 2-propanol + etanol, 2-propanol + 1-propanol, 2-propanol + 2-butanol (Ballard dan Winkle, 1952), etanol + 1-butanol, etanol + 2-butanol, etanol + 1-pentanol (Hellwig & Winkle, 1953), etanol + *tert*-butanol (Yang & Wang, 2002), 1-propanol + 2-metil-1-butanol, 1-propanol + 3-metil-1-butanol (Resa dkk, 2004), 1-propanol + 1-butanol (Mohsen-Nia & Memarzadeh, 2010), isobutanol + 1-butanol, isopropanol + 2-butanol (Tamir dan Wisniak, 1975), 1-butanol + *tert*-butanol (Wisniak & Tamir, 1975), *tert*-butanol + isobutanol (Darwish & Al-Anber, 1997), 2-propanol + 3-metil-1-butanol (Dias *et all.*, 2014), 2-propanol + 1-butanol, 2-propanol + 1-pentanol, 1-butanol + 1-pentanol (Wang & Bao, 2013), 2-propanol + 2-metil-2-butanol (Zhang *et all.*, 2007), metanol + 2-butanol (Wang *et all.*, 2014).

Diantara data kesetimbangan uap-cair sistem biner tersebut, sistem biner *tert*-butanol + 1-propanol masih belum tersedia sehingga akan dilakukan prediksi dengan menggunakan UNIFAC (Fredenslund dkk., 1975) untuk memperoleh data kesetimbangan uap-cair sistem tersebut.

2. Model Termodinamika

Model termodinamika yang digunakan untuk memprediksi data kesetimbangan uap-cair yaitu model termodinamika UNIFAC. UNIFAC (UNIQUAC *Functional-group Activity Coefficients*) diperkenalkan oleh Fredenslund, Jones dan Prausnitz (1975) merupakan model yang berbasis persamaan UNIQUAC dengan menggunakan gugus fungsi suatu molekul yang terdapat dalam campuran untuk menghitung koefisien aktivitas.

Persamaan UNIFAC merupakan pengembangan dari model UNIQUAC dengan memodifikasi interaksi antara komponen menjadi interaksi antara gugus fungsi penyusun sistem. Persamaan ini

digunakan untuk memperkirakan kesetimbangan fasa jika data eksperimen tidak tersedia. Persamaan UNIFAC menggunakan kelompok fungsional pada molekul yang membentuk campuran untuk menghitung koefisien aktivitas dengan memanfaatkan interaksi untuk masing-masing kelompok fungsional pada molekul, serta interaksi koefisien biner. Persamaan UNIFAC terdiri dari bagian kombinatorial dan bagian residual pada persamaan (1).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

Bagian kombinatorial dihitung dengan menggunakan persamaan (2)-(6).

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (2)$$

Dimana nilai V_i dan nilai F_i dihitung dengan persamaan berikut :

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j^N r_j x_j} \quad (3)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j^N q_j x_j} \quad (4)$$

dan $z = 10$ (ditetapkan)

Nilai r_i dan q_i masing-masing diperoleh dengan menggunakan persamaan berikut :

$$r_i = \sum_k^N v_k^{(i)} R_k \quad (5)$$

$$q_i = \sum_k^N v_k^{(i)} Q_k \quad (6)$$

Sementara bagian residual dihitung dari interaksi antara molekul dengan persamaan (7)-(11).

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^N v_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (7)$$

Pada persamaan ini, nilai Γ_k dan $\Gamma_k^{(i)}$ dihitung dengan persamaan berikut :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m^N \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m^N \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n^N \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (8)$$

Nilai dari Θ_m , Ψ_{mn} dan nilai X_m dihitung dengan menggunakan persamaan berikut :

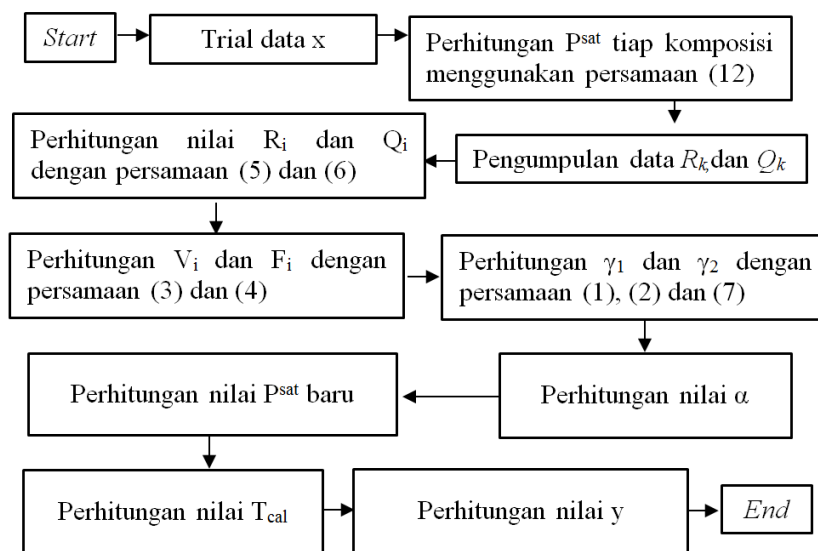
$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (9)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} X_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} X_j} \quad (10)$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (11)$$

Keuntungan dari persamaan UNIFAC yaitu dapat digunakan untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair, kesetimbangan uap-cair, mengestimasi nilai entalpi yang berlebih, campuran non-elektrolit dan penerapannya luas. Kekurangan dari persamaan UNIFAC yaitu tidak berlaku untuk campuran polimer

Perhitungan data prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner *tert*-butanol (1) + 1-propanol (2) dengan menggunakan model termodinamika UNIFAC. Skema metode penelitian yang dilakukan pada penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema perhitungan UNIFAC

3. Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini, data kesetimbangan uap-cair diprediksi dengan menggunakan model termodinamika UNIFAC. Nilai dari tekanan uap komponen, dihitung dengan menggunakan persamaan Antoine yang dinyatakan dalam persamaan (12).

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (12)$$

Dimana konstanta A_i , B_i , dan C_i dalam persamaan tersebut merupakan konstanta Antoine yang dapat dilihat pada Tabel 1. Parameter R_k dan Q_k masing-masing komponen pada model UNIFAC diperoleh dari Bondi (1968) dapat dilihat pada Tabel 2. Parameter interaksi antar *main group* pada model UNIFAC dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 1. Konstanta Antoine *tert*-butanol dan 1-propanol

Komponen	A_i	B_i	C_i
<i>tert</i> -Butanol	14,8445	2.658,29	177,650
1-Propanol	16,1154	3.483,67	205,807

(Poling & Prausnitz, 2001)

Tabel 2. Parameter R_k dan Q_k UNIFAC

Komponen	Main Group	Sub Group	No	v_k	R_k	Q_k
1-Propanol	1	CH ₃	1	1	0.9011	0.848
	1	CH ₂	2	2	0.6744	0.540
	5	OH	15	1	1.0000	1.200
tert-Butanol	1	CH ₃	1	3	0.9011	0.848
	1	C	4	1	0,2195	0,000
	5	OH	15	1	1.0000	1.200

Tabel 3. grup interaksi parameter model UNIFAC

Main Group	$n = 1$	5	6
$m = 1$	0	986,5	697,2
5	156,4	0	-137,1
6	16,51	249,1	0

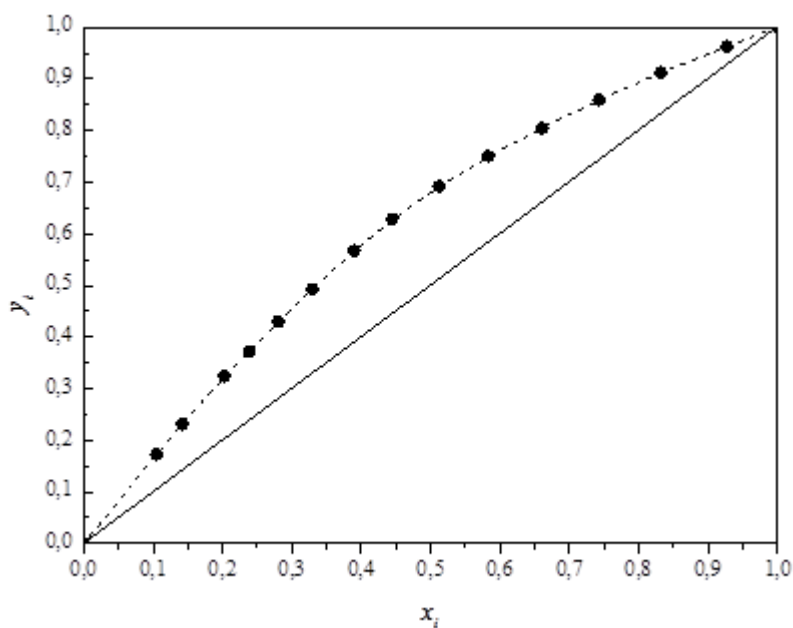
Dari perhitungan yang telah dilakukan, diperoleh data hasil prediksi sistem tert-butanol (1) + 1-propanol (2) menggunakan UNIFAC yang dapat dilihat pada Tabel 4. Data tersebut juga dibandingkan dengan referensi yaitu data prediksi sistem tert-butanol (1) + 1-propanol (2) menggunakan Modified UNIFAC Dortmund yang dapat dilihat pada Tabel 5. Perbandingan data tersebut digambarkan dalam diagram y_i-x_i dan diagram $T-y_i-x_i$ seperti ditunjukkan pada Gambar 2 dan Gambar 3.

Tabel 4. Hasil prediksi kesetimbangan uap-cair menggunakan UNIFAC

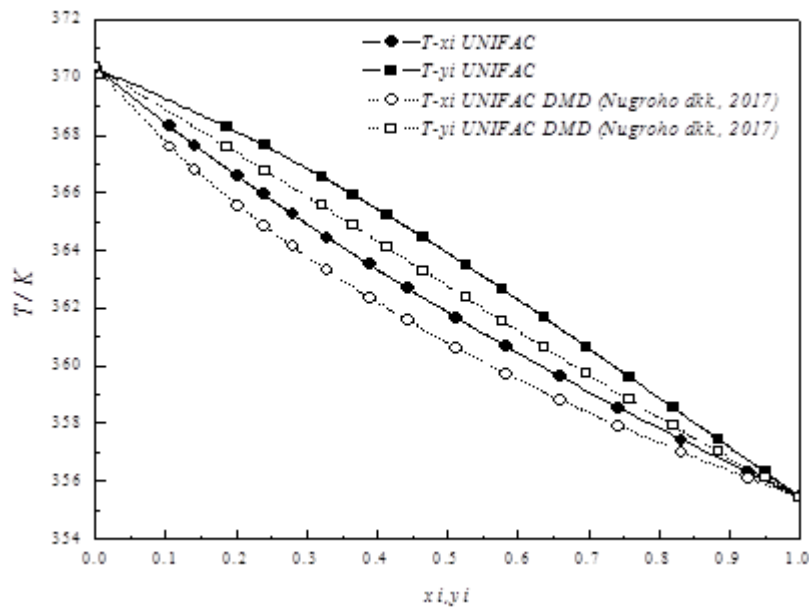
T_{cal} (K)	x_1	y_1	x_2	y_2
355,4498	1	1	0	0
356,2881	0,9272	0,9623	0,0728	0,0377
357,4288	0,8318	0,9129	0,1682	0,0871
358,5359	0,7430	0,8600	0,2570	0,1400
359,6068	0,6604	0,8045	0,3396	0,1955
360,6635	0,5831	0,7506	0,4169	0,2494
361,6596	0,5125	0,6919	0,4875	0,3081
362,6574	0,4446	0,6286	0,5554	0,3714
363,4878	0,3899	0,5674	0,6101	0,4326
364,4335	0,3294	0,4925	0,6706	0,5075
365,2401	0,2800	0,4299	0,7200	0,5701
365,9419	0,2385	0,3724	0,7615	0,6276
366,5551	0,2025	0,3236	0,7975	0,6764
367,6191	0,1417	0,2317	0,8583	0,7683
368,2868	0,1052	0,1729	0,8948	0,8271
370,3480	0	0	1	1

Tabel 5. Hasil prediksi kesetimbangan uap-cair menggunakan *Modified UNIFAC Dortmund*

T_{cal} (K)	x_1	y_1	x_2	y_2
355,4498	1	1	0	0
356,0935	0,9272	0,9510	0,0728	0,0490
356,9960	0,8318	0,8847	0,1682	0,1153
357,9013	0,7430	0,8204	0,2570	0,1796
358,8056	0,6604	0,7578	0,3396	0,2422
359,7268	0,5831	0,6967	0,4169	0,3033
360,6234	0,5125	0,6378	0,4875	0,3622
361,5512	0,4446	0,5779	0,5554	0,4221
362,3485	0,3899	0,5267	0,6101	0,4733
363,2882	0,3294	0,4662	0,6706	0,5338
364,1178	0,2800	0,4134	0,7200	0,5866
364,8633	0,2385	0,3662	0,7615	0,6338
365,5387	0,2025	0,3222	0,7975	0,6778
366,7677	0,1417	0,2412	0,8583	0,7588
367,5797	0,1052	0,1874	0,8948	0,8126
370,3480	0	0	1	1



Gambar 2. Diagram xi-yi hasil prediksi sistem *tert*-butanol (1) + 1-propanol (2) menggunakan UNIFAC dan *Modified UNIFAC Dortmund*



Gambar 3. Diagram perbandingan T-xi-yi hasil prediksi sistem *tert*-butanol (1) + 1-propanol (2) menggunakan UNIFAC dan *modified* UNIFAC Dortmund (Nugroho dkk., 2017)

Berdasarkan data dan gambar tersebut, dapat disimpulkan bahwa data prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner *tert*-butanol + 1-propanol menggunakan UNIFAC dan *Modified* UNIFAC Dortmund memberikan profil yang sama yaitu mengikuti hukum Raoult dan tidak terbentuk azeotrop pada sistem tersebut. Kondisi azeotrop terjadi saat komposisi fase liquid memberikan hasil yang sama pada komposisi fase gas sehingga sulit dipisahkan melalui distilasi biasa

4. Penutup

Pada penelitian ini, data kesetimbangan uap-cair sistem biner *tert*-butanol + 1-propanol diprediksi dengan menggunakan model termodinamika UNIFAC. Dari hasil prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner *tert*-butanol + 1-propanol, tidak terbentuk azeotrop pada sistem tersebut.

5. Nomenclature

- a, b, c *group interaction parameters*
- R *molecular van der Waals volume*
- R *group volume parameter*
- P *Pressure*
- Q *molecular van der Waals area*
- Q *group area parameter*
- X *liquid mole fraction*
- Y *vapor mole fraction*
- Super and Subscripts*
- C *combinatorial*
- calc *calculated*
- i, j *component*
- k, m, n *group*
- R *residual*

6. Daftar Pustaka

- Ballard, L.H., Winkle, M.V. 1952. *Vapor-Liquid Equilibria at 760 Mm. Pressure 2-Propanol-Methanol, 2-Propanol-Ethyl Alcohol, 2-Propanol-Propanol, and 2-Propanol-2-Butyl Alcohol Systems*. Industrial and Engineering Chemistry 44:2450-2453.
- Bondi, A. 1968. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*. Wiley. New York.
- Canilla, C., Bonura, G., Frusteri, L., Frusteri, F., Kim. 2013. *Catalytic Production of Oxigenated Additives by Glycerol Etherification*. Central European Journal of Chemistry 12:1248-1254.
- Darwish, N.A., Al-Anber, Z.A. 1997. *Vapor-liquid equilibrium measurements and data analysis of tert-butanol-isobutanol and tert-butanol-water binaries at 94.9 kPa*. Fluid Phase Equilibria 131:287-295.
- Dias, T. P., Fonseca, L.A., Ruiz, M.C., Batista, F.R., Batista, E.A., Meirelles, A.J. 2014. *Vapor-Liquid Equilibrium of Mixtures Containing the Following Higher Alcohols 2 Propanol, 2 Methyl-1-propanol, and 3 Methyl-1-butanol*. Journal of Chemical & Engineering Data 59:659-665.
- Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M. 1975. *Group Contribution Estimation Of Activity Coefficients In Nonideal Liquid Mixtures*. AIChE J. 21:1068-1099.
- Hellwig, L. R., Winkle, M. V. 1953. *Vapor-Liquid Equilibria for Ethyl Alcohol Binary Systems*. Industrial and Engineering Chemistry 45:624-629.
- Hill, W. D., & Winkle, M. V. 1952. *Vapor-Liquid Equilibria in Methanol Binary System Methanol-Propanol, Methanol-Butanol, and Methanol-Pentanol*. Industrial and Engineering Chemistry 44:205-210.
- Mohsen-Nia, M., Memarzadeh, M. 2010. *Isobaric (vapour + liquid) equilibria for the (1-propanol + 1-butanol) binary mixture at (53.3 and 91.3) kPa*. J. Chem. Thermodynamics 42:792-796.
- Nugroho, F. D., Rakhmawati, F., Hartanto, D., & Putri, R. D. A. 2017. *Prediksi Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner tert-Butanol (1) + 1-Propanol (2) Menggunakan Modified UNIFAC Dortmund*. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia UNNES. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Negeri Semarang. 29-37.
- Poling, B., Prausnitz, J. 2001. *The Properties of Gases and Liquids, 5th Edition*. New York. McGraw-Hill.
- Resa, J. M., Gonzalez, C., & Goenaga, J. M. (2004). *Density, Refractive Index, Speed of Sound at 298.15 K, and Vapor-Liquid Equilibria at 101.3 kPa for Binary Mixtures of Propanol + 2-Methyl-1-Butanol and Propnaol + 3-Methyl-1-Butanol*. Chemical Engineering Data.
- Tamir, A., & Wisniak, J. (1975). *Vapor-Liquid Equilibria of Isobutanol-n-Butanol and Isopropanol-sec-Butanol Systems*. Chemical and Engineering Data.
- Saymansky, J.E., Torries, T.F. 2006. *Critical Economics of Coal Derived Alcohol Transportanon Fuels*. Division of Resource Management:348-354.
- Wang, H., Bu, X., Yang, J., Jiang, Y., Li, L. 2014. *Isobaric (vapor+liquid) equilibrium data for the binary system methanol + 2-butyl alcohol and the quaternary system methyl acetate + methanol + 2-butyl alcohol + 2-butyl acetate at P = 101.33 kPa*. J. Chem. Thermodynamics 74:85-90.

- Wang, J., Bao, Z. 2013. *Investigation on vapor-liquid equilibrium for 2-propanol + 1-butanol + 1-pentanol at 101.3 kPa*. Fluid Phase Equilibria 341:30-34.
- Wisniak, J., Tamir, A. 1976. *Correlation of the Boiling Points of Mixtures*. Chemical Engineering Science 31:631-635.
- Yang, B., Wang, H. 2002. *Vapor-Liquid Equilibrium for Mixtures of Water, Alcohols, and Ethers*. Chemical Engineering Data 47:1324-1329.
- Zhang, G., Weeks, B., Wei, J. 2007. *Vapor-Liquid Equilibria Data for Methanol + 2-Propanol 2 Methyl-2-butanol and Constituent Binary Systems at 101.3 kPa*. Chemical Engineering Data 52:878-883.