

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Etanol

Etanol merupakan bahan yang *volatile*, mudah terbakar, jernih, dan merupakan cairan yang tidak berwarna. Salah satu sifat istimewa dari etanol adalah *volume shrinkage* yang terjadi dengan meraksikan etanol dengan air. Sifat fisik dan kimia dari etanol didasarkan pada gugus hidroksil yang terdapat dalam etanol. Grup ini merupakan bahan-bahan kimia yang mempunyai sifat polar. Karena sifatnya yang tidak beracun bahan ini banyak dipakai sebagai pelarut dalam dunia farmasi dan industri makanan dan minuman. Etanol tidak berwarna dan tidak berasa tapi memiliki bau yang khas. Bahan ini dapat memabukkan jika diminum. Etanol sering ditulis dengan rumus EtOH. Rumus molekul etanol adalah C_2H_5OH atau rumus empiris C_2H_6O .

2.2 Keseimbangan Campuran Etanol dan Air

Komponen – komponen campuran etanol, air merupakan komponen azeotrop sehingga sangat sulit dipisahkan dengan distilasi biasa. Salah satu cara untuk memisahkannya dapat ditambahkan garam. Berdasarkan Tabel 1 dalam komposisi yang sama pada fase uap akan diperoleh fraksi mol etanol sebagai hasil atas dengan hasil yang lebih banyak jika ditambahkan garam.

Table 1. Komposisi Fraksi Uap dan Cairan pada Tekanan Atmosferis dan Suhu Normal dengan Perbandingan Pelarut Terhadap Umpan 1:1 , Konsentrasi Garam 0,1 g/mL Pelarut

Sistem	T (K)	x_1	y_2
Etanol (1) –Air (2)	372,95	0,0000	0,0000
	372,15	0,0097	0,1035
	368,25	0,0270	0,2248
	364,25	0,0427	0,2967
	362,95	0,0646	0,3612
	359,05	0,1476	0,4870
	356,65	0,2144	0,5475
	354,45	0,3182	0,5810
	353,65	0,4013	0,6137

	353,45	0,5008	0,6485
	353,05	0,5884	0,6915
	352,15	0,6980	0,7520
	351,95	0,7857	0,8049
	351,45	0,8448	0,8515
	351,95	0,9190	0,9158
	351,65	1,0000	1,0000
Etanol (1) –Air (2)- Etilen glikol	424,45	0,0800	0,5190
	421,85	0,1520	0,7160
	417,15	0,5590	0,8130
	416,25	0,7000	0,8725
	415,15	0,8100	0,9085
	414,75	0,9019	0,9490
	414,45	0,9082	0,9570
	413,05	0,9607	0,9790
Etanol (1)- Air (2)- Etilen glikol-CaCl ₂	425,65	0,0800	0,6790
	423,15	0,1520	0,7900
	419,85	0,5590	0,8820
	418,15	0,7000	0,9170
	416,45	0,8100	0,9449
	415,15	0,9190	0,9672
	414,95	0,9082	0,9690
	414,25	0,9607	0,9860

(Lei, 2002)

Penambahan garam berfungsi sebagai elektrolit, pencegah korosi dan digunakan sebagai penghemat biaya ekonomi (menghemat energi yang dibutuhkan dalam pemanasan).

Campuran uap akan mengikuti hukum dalton hingga tekanan setinggi 100 mpa. hukum dalton menyatakan

$$p_t = p^*_a + p^*_b \dots\dots\dots (1)$$

dimana :

- p^*_a : tekanan partial komponen a
- p^*_b : tekanan partial komponen b
- p_t : tekanan total

Berdasarkan definisi $y_i = \frac{n_i}{n_t}$ dimana $n_i = \frac{p_i V}{RT}$. Hal ini berlaku untuk gas

ideal dimana i menunjukan komponen. Dengan substitusi didapatkan

$$y_i = \frac{\left(\frac{P_i^* V}{RT}\right)}{\left(\frac{P_t V}{RT}\right)} = \frac{P_i^*}{P_t} \dots \dots \dots (2)$$

Sehingga

$$P_t^* = y_i \dots \dots \dots (3)$$

Hukum Raoult memberikan hubungan antara komposisi dan tekanan parsial untuk campuran cairan ideal. Pada kenyataannya suatu campuran dianggap ideal apabila mengikuti Hukum Raoult. Campuran senyawa homolog biasanya bersifat ideal. Seperti campuran paraffin dengan olefin, campuran senyawa aromatis seperti benzene dan toluene dan campuran gas – gas tak terembunkan seperti nitrogen dan oksigen. Hukum Raoult dapat dituliskan

$$P_t^* = x_i P_i^V \dots \dots \dots (4)$$

Dimana:

- P_i^V : Tekanan uap
- x_i : fraksi mol i dalam fase air
- P_t : Tekanan total

Untuk suatu campuran cair biner, kita dapatkan persamaan dari persamaan (1) dan (4), hubungan – hubungan untuk tekanan total, P_t sebagai berikut:

$$P_t = P_A^* + P_B^* = x_A P_A^V + x_B P_B^V \dots \dots \dots (5)$$

Dengan menyubtitusikan $x_B = 1 - x_A$ dan mengatur ulang persamaan diperoleh

$$P_t = P_B^V + x_A (P_A^V - P_B^V) \dots \dots \dots (6)$$

Persamaan (3) dan (4) dapat digabungkan untuk memberoleh

$$y_A^* = \left(\frac{P_A^V}{P}\right) x_A \dots \dots \dots (7)$$

Dengan menggunakan $y_B = 1 - y_A$ dan $x_B = 1 - x_A$ yang berlaku untuk campuran biner

$$x_A = \frac{P_t - P_b^v}{P_A^v - P_B^v} = \frac{1 - \frac{P_b^v}{P_t}}{\frac{P_A^v}{P_t} - \frac{P_B^v}{P_t}} = \frac{1 - K_B}{K_A - K_B} \dots \dots \dots (8)$$

(Purwono, 2005)

Suatu bentuk yang telah dimodifikasi dari hukum Raoult digunakan untuk campuran cairan non ideal (campuran alkohol dengan air atau hidrokarbon). Ketidakidealan diperhitungkan dalam bentuk suatu koefisien aktivitas. Koefisien ini didapatkan secara eksperimental. Sejumlah korelasi, yang beberapa diantaranya memiliki dasar teoritis, dapat digunakan untuk memprediksi perubahan koefisien tersebut terhadap perubahan komposisi maupun suhu. Kita dapat mendefinisikan aktivitas, y_A , sebagai

$$y_A = \frac{P^*A}{x_A P_A^v} \dots \dots \dots (9)$$

Perhatikan bahwa jika $y_A > 1$, akan terjadi deviasi positif dari kondisi ideal, sedangkan apabila $y_A < 1$, akan terjadi deviasi negatif dari kondisi ideal. Secara eksperimental kita ketahui bahwa

$$y_A = y(P, T, x_A, x_B, x_C) \dots \dots \dots (10)$$

Karena $\alpha_{AB} = K_A / K_B$, maka

$$\alpha_A = \left(\frac{y_A}{y_B} \right) / \left(\frac{P_A^v}{P_B^v} \right) \dots \dots \dots (10)$$

Dengan demikian, α_{AB} dipengaruhi oleh komposisi melalui koefisien aktivitas γ_A , γ_B (Purwono, 2005).

2.3. Saline Extractive Distillation

Distilasi merupakan metode pemisahan komponen larutan dengan berdasarkan pada distribusi senyawa pada fase uap dan fase cair dimana kedua komponen dapat muncul di kedua fase. Pemisahan cara distilasi dapat dilakukan jika seluruh

komponen yang akan dipisahkan sama – sama volatile. Manipulasi fasa – fasa yang berperan dalam distilasi akan meningkatkan kemurnian komponen yang akan dipisahkan dengan cara distilasi. Untuk mengatasi kondisi azeotrop dapat dilakukan dengan 3 cara. Pertama dengan cara distilasi bertingkat dimana tekanan masing – masing proses berbeda. Cara yang kedua distilasi azeotrop adalah distilasi dengan penambahan suatu senyawa yang dapat memecah azeotrop (entrainer). Distilasi azeotrop ini komponen yang ditambahkan bersifat lebih volatile dari zat yang akan dipisahkan sehingga setelah proses komponen tersebut muncul sebagai hasil atas. Distilasi ekstraktif adalah distilasi dengan distilasi penambahan entrainer bersifat lebih tidak volatil dari zat yang akan dipisahkan sehingga kebanyakan terikut sebagai produk bawah (residu).

Dalam penelitian ini penulis memilih menggunakan *saline extractive distillation*. *Extractive distillation* biasa digunakan dalam industry dan merupakan metode pemisahan yang penting dalam *petrochemical engineering*. Salah satu aplikasi distilasi jenis ini untuk memisahkan hidrokarbon pada campuran C₄ dan memisahkan campuran *azeotropic* dalam campuran etanol-air.

Dua faktor yang penting dalam *extractive distillation* adalah tahap pemisahan itu sendiri dan pelarut yang digunakan. *Extractive distillation* dengan garam dikenal dengan *saline extractive distillation* menggunakan NaCl, KCl, KI, CaCl₂ (Pinto, 2000).

Pelarut yang umum digunakan dalam *extractive distillation* dari etanol adalah glikol (Perry,19921) gliserol (Lee dan Pahl, 1985), gasoline (chianese dan Zinnamosca, 1990) dan *saline extractive distillation* dengan menggunakan asetat dan garam inorganic :CaCl₂, AlCl₃, KNO₃, [CuNO₃]₂3H₂O, Al(NO)₃9H₂O, K₂CO₃ (Barba et al,1985). Beberapa peneliti menggunakan solvent sebagai campuran untuk mencapai *solvent's capacity (solvency)* dan *selectivity*.

2.4. Penelitian Terdahulu

R.T.P. pinto dan M.R. Wolf-Maciel pada tahun 2000 telah melakukan optimasi dengan menggunakan *saline extractive distillation* untuk memurnikan

campuran etanol- air dari proses fermentasi dengan menggunakan 4 jenis garam yaitu NaCl, KCl, KI, CaCl₂ dan pelarut Dimetilformamid / Acetonitril / Ethilen Glikol (Pinto, 2000 : 1692).

Guntur Saptantyo pada tahun 2007 telah melakukan penelitian dengan judul Pemurnian Etanol sebagai Campuran Gasohol dengan Metode Saline Extractive Distillation dengan menggunakan NaCl dan Acetonitril. Dari penelitian ini diperoleh kadar etanol tertinggi 96,51%.

2.5 Faktor-Faktor yang mempengaruhi *Saline Extractive Distillation*.

Menurut Pinto ada 4 faktor yang mempengaruhi Saline Extractive Distillation adalah variasi suhu umpan, laju air garam, reflex ratio dan *feed stage*.

1. Suhu Umpan

Berdasarkan penelitian GIL suhu umpan sangat mempengaruhi campuran azeotropik dalam *extractive distillation*. Penelitian yang telah dilakukan 10°C sampai 70°C akan mempengaruhi komposisi di distilat. Tetapi pada suhu yang sama konsumsi energy yang dibutuhkan di reboiler adalah turun.

2. Feed Stage

Berdasarkan gambar komposisi etanol di distilat dan konsumsi energi di reboiler untuk beberapa kombinasi. Berdasarkan pada gambar *stage* ke-2, kemurnian etanol didistilat menurun. Pada *stage* ke-3 sampai 5 kemurnian etanol naik.

3. Laju Alir Garam

Berdasarkan penelitian yang dilakukan Pinto dengan menggunakan 4 jenis garam KCl, NaCl, KI, dan CaCl₂ dengan laju alir garam 0,5-2 kmol/jam CaCl₂ akan menghasilkan kemurnian yang lebih tinggi dibandingkan ketiga jenis garam tersebut. CaCl₂ merupakan *divalent cation* yang merupakan *hydration sphere* yang mempunyai harga lebih besar dibandingkan garam jenis monovalent.

4. Refluk Ratio

Berdasarkan penelitian dengan refluks ratio dari 1 – 10 dengan menggunakan 4 jenis garam. Dengan meningkatnya refluks ratio kemurnian etanol akan turun.