

# PREDIKSI KESETIMBANGAN UAP-CAIR SISTEM BINER TERT-BUTANOL + 1-PENTANOL DENGAN MENGGUNAKAN MODEL UNIFAC

Alya Tri Kurnia, Asalil Mustain

Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Malang, Jl. Soekarno Hatta No. 9, Malang, Indonesia  
alyatrik@gmail.com, [asalil89@polinema.ac.id]

## ABSTRAK

Penggunaan bahan bakar di Indonesia masih didominasi oleh bahan bakar fosil yang ketersediannya semakin menipis. Oleh karena itu, perlu adanya upaya untuk mengurangi/meminimalisir konsumsi energi yang berasal dari fosil. Bioetanol merupakan salah satu jenis *biofuel* yang dijadikan bahan bakar alternatif. Bioetanol diproduksi melalui proses fermentasi dari bahan-bahan nabati. Bioetanol dapat digunakan sebagai bahan campuran biopremium sehingga dapat menghemat cadangan minyak bumi. Dalam pembuatan bioetanol, produk yang dihasilkan masih berupa campuran alkohol dengan nomor karbon 1-5 yang harus dipisahkan dengan metode distilasi sehingga diperoleh alkohol dengan kemurnian yang tinggi. Pemilihan metode distilasi karena dapat digunakan pada berbagai konsentrasi dan dapat menghasilkan kemurnian yang tinggi. Produk bawah dari proses distilasi berupa air dan *fusel oil* yang mengandung komponen tert-butanol dan 1-pentanol. Pengetahuan tentang kesetimbangan uap-cair dari campuran komponen-komponen yang akan dimurnikan diperlukan dalam perancangan proses distilasi. Berdasarkan *National Institute of Standards and Technology (NIST)*, data kesetimbangan uap-cair sistem biner tert-butanol + 1-pentanol masih belum diteliti. Dalam upaya mengatasi kekurangan data tersebut, data kesetimbangan uap-cair tert-butanol + 1-pentanol sistem biner akan diprediksi dengan permodelan UNIFAC. Kemudian, data kesetimbangan yang didapat dikorelasikan dengan perhitungan model *Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC)*. Dari hasil prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner tert-butanol (1) + 1-pentanol (2), azeotrop tidak terbentuk pada sistem tersebut dan diperoleh nilai deviasi dari temperatur antara hasil prediksi UNIFAC dengan perhitungan UNIQUAC memiliki nilai rata-rata yang kecil yaitu sebesar 0,1310 K.

**Kata kunci:** Bioetanol, kesetimbangan uap-cair, tert-butanol, 1-pentanol, UNIFAC

## ABSTRACT

*The use of fuel in Indonesia is still dominated by fossil fuels whose availability is dwindling. Therefore, it is necessary to make efforts to reduce/minimize the consumption of energy derived from fossils. One type of biofuel that is used as an alternative fuel is bioethanol. Bioethanol is produced through a fermentation process from plant materials. Bioethanol can be used as a biopremium mixture so that it can save petroleum reserves. In the manufacture of bioethanol, the resulting product is still a mixture of alcohol with carbon numbers 1-5 which must be separated by the distillation method in order to obtain alcohol with high purity. The distillation method was chosen because it can be used at various concentrations and can produce high purity. The bottom products of the distillation process are water and fusel oil which contain tert-butanol and 1-pentanol components. Knowledge of the vapor-liquid equilibrium of the mixture of components to be purified is required in the design of the distillation process. According to the National Institute of Standards and Technology (NIST), vapor-liquid equilibrium data for binary tert-butanol + 1-pentanol systems have not been studied. In an effort to overcome the lack of data, the vapor-liquid equilibrium data of tert-butanol + 1-pentanol binary system will be predicted by UNIFAC modeling. Then, the equilibrium data obtained were correlated with the calculation of the Universal Quasi-Chemical*

(UNIQUAC) model. From the results obtained from the vapor-liquid binary system tert-butanol (1) + 1-pentanol (2), no azeotrope is formed in the system and the deviation value from the UNIFAC prediction results with UNIQUAC calculations has a small average value of 0,1310 K.

**Key words:** bioethanol, vapor-liquid equilibrium, tert-butanol, 1-pentanol, UNIFAC

## 1. PENDAHULUAN

Bahan bakar minyak (BBM) merupakan bahan bakar yang masih sangat dominan dalam pemenuhan kebutuhan energi nasional. Komposisi konsumsi energi di Indonesia saat ini adalah BBM: 52,50%, Gas 19,04%, Batubara 21,52%, Air 3,73%, Panas Bumi 3,01% dan Energi Baru 0,2% [1]. Persediaan bahan bakar minyak yang berasal dari *fossil* jumlahnya semakin menipis karena alam tidak dapat memproduksi bahan bakar ini dalam waktu yang singkat. Maka dari itu, bahan bakar alternatif diperlukan sebagai upaya untuk menekan angka penggunaan energi yang berasal dari *fossil*. Salah satu jenis *biofuel* yang dijadikan bahan bakar alternatif adalah bioetanol.

Pada umumnya, bioetanol diproduksi secara fermentasi dari berbagai jenis bahan nabati. Dalam pembuatan bioetanol, produk yang dihasilkan dari proses fermentasi masih berupa campuran alkohol dengan nomor karbon 1-5 yang harus dipisahkan dalam satu seri alkohol. Proses pemurnian bioetanol umumnya menggunakan metode distilasi yang diharapkan menghasilkan produk dengan kemurnian mencapai 90%. Produk bawah dari proses distilasi berupa air dan *fusel oil* yang mengandung komponen seperti isopropanol, tert-butanol, 1-pentanol, isoamil alkohol dan sebagainya. *Fusel oil* yang keluar melalui bagian bawah kolom distilasi perlu dilakukan pemurnian lebih lanjut agar dapat dimanfaatkan sesuai dengan fungsinya [2]. Dalam perancangan proses distilasi, pengetahuan tentang kesetimbangan uap-cair/ *Vapor-Liquid Equilibrium* (VLE) dibutuhkan untuk memurnikan campuran komponen [3].

Beberapa data kesetimbangan uap-cair sistem biner campuran alkohol yang diukur secara isobar pada tekanan atmosfer telah tersedia dalam literatur. Dimana pada penelitian sebelumnya, data kesetimbangan uap-cair sistem biner yang mengandung komponen hasil fermentasi pada produksi bioetanol tersebut telah dikompilasi oleh Mustain dkk [4,5,6]. Berdasarkan *National Institute of Standards and Technology* (NIST), data kesetimbangan uap-cair sistem biner tert-butanol + 1-pentanol masih belum diteliti. Berdasarkan alasan tersebut, prediksi data kesetimbangan uap-cair perlu dilakukan dengan menggunakan model UNIFAC [7].

## 2. METODOLOGI PENELITIAN

Data kesetimbangan uap-cair sistem biner tert-butanol + 1-pentanol diprediksi menggunakan UNIFAC dengan fase uap dimodelkan dengan SRK EoS. Perhitungan dilakukan pada tekanan 101,325 kPa. Dasar penggunaan model ini adalah untuk menyajikan data kesetimbangan uap-cair melalui sistem prediksi yang mana data eksperimen tidak tersedia. Setelah itu, data yang telah terkumpul tersebut dikorelasikan dengan model perhitungan UNIQUAC.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, data kesetimbangan uap-cair diprediksi dengan model UNIFAC pada tekanan 101,325 kPa. Nilai dari tekanan uap komponen, dihitung dengan menggunakan persamaan Antoine yang dinyatakan dalam persamaan (1) Dimana konstanta A,B,C,D,E,F, dan G merupakan konstanta Antoine yang dapat dilihat pada Tabel 1.

$$\ln P_i^0 = A + \frac{B}{T+C} + DT + E \ln T + FT^G \quad (1)$$

**Tabel 1.** Konstanta antoine tert-butanol dan 1-pentanol

komponen	A	B	C	D	E	F	G
tert-butanol	165.362	-11589	0	0	-22.113	0.000013	2
1 pentanol	107.842	-10643	0	0	-12.858	1.2491E-17	6

UNIFAC (*UNIQUAC Functionalgroup Activity Coefficients*) merupakan model yang berbasis persamaan UNIQUAC dengan menggunakan gugus fungsi suatu molekul yang terdapat dalam campuran untuk menghitung koefisien aktivitas [7]. Persamaan ini berfungsi untuk memprediksi 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 [8]. Persamaan UNIFAC terdiri dari bagian kombinatorial dan residual yang dideskripsikan pada persamaan berikut [8]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2)$$

Bagian kombinatorial dihitung dengan menggunakan persamaan :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (4)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (5)$$

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

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (7)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (8)$$

dimana :

$\theta_i$  = Fraksi area

$\phi_i$  = Fraksi segmen

$v_k^{(i)}$  = Nomor grup tipe k pada komponen i

$R_k$  dan  $Q_k$  = Parameter grup yang diperoleh dari van der Waals volume grup dan luas permukaan

Bagian residual dihitung dengan persamaan :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (9)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln(\sum_m \theta_m \Psi_m) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_m}{\sum_n \theta_n \Psi_n}] \quad (10)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (11)$$

$$\Psi_m = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (12)$$

dimana :

$\Gamma_k$  = koefisien grup residual aktivitas

$\Gamma_k^i$  = koefisien grup k residual aktivitas di larutan tipe i

$\theta_m$  = fraksi area grup m

$X_m$  = fraksi mol grup m dalam campuran

$a_{mn}$  = parameter interaksi

Data UNIFAC *Group Spesification* masing-masing komponen yang dibutuhkan pada perhitungan UNIFAC bagian kombinatorial disajikan pada Tabel 2 [10]:

**Tabel 2.** UNIFAC group spesification

Komponen	Main no	Nama	Sec no	V <sub>j</sub>	R <sub>j</sub>	Q <sub>j</sub>
Tert-butanol	1	CH <sub>3</sub>	1	3	0,90	0,85
	1	C	4	1	0,22	0,00
	5	OH	14	1	1,00	1,20
1-pentanol	1	CH <sub>3</sub>	1	1	0,90	0,85
	1	CH <sub>2</sub>	2	4	0,67	0,54
	5	OH	14	1	1,00	1,20

Data UNIFAC *group parameter* masing masing komponen yang dibutuhkan pada perhitungan UNIFAC bagian residual disajikan pada Tabel 3 [10]:

**Tabel 3.** Group parameter

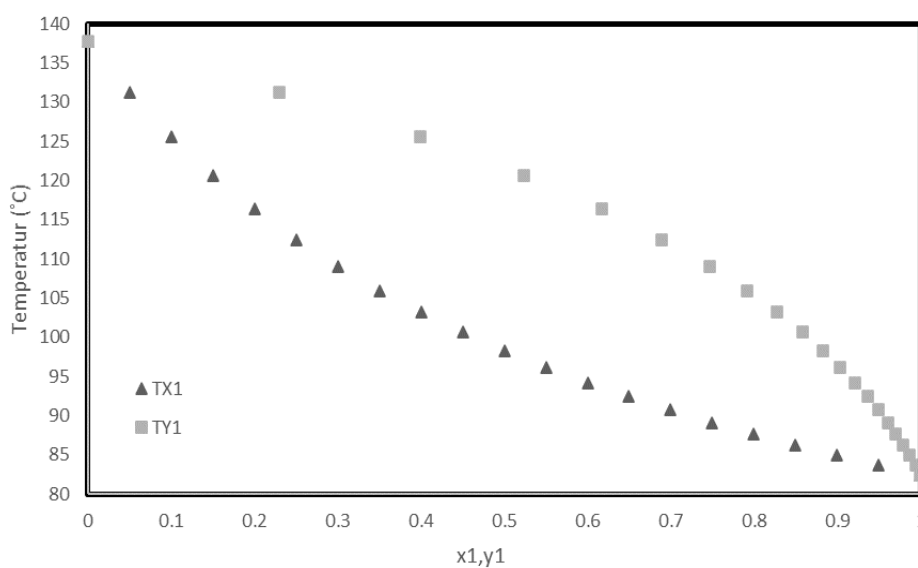
Main group	n=1	5
m=1	0	986,5
5	156,1	0

Variabel yang ditetapkan pada penelitian ini yaitu nilai tekanan (P) sebesar 101,325 kPa dan nilai fraksi cair dengan rentan 0-1 pada skala 0,05. Pada penelitian ini dilakukan *trial* nilai temperatur (T) dengan memasukkan nilai asumsi yang akan digunakan untuk menghitung tekanan uap ( $P_i^{\text{sat}}$ ) menggunakan persamaan Antoine dan bagian residual. Selanjutnya, bagian kombinatorial ditentukan dengan data  $r_i$ ,  $q_i$ ,  $\phi$  dan  $\theta$  dengan data volume (R) dan luas area (Q) yang diperoleh dari Tabel 2. Bagian residual didapatkan dengan melakukan perhitungan nilai  $X$ ,  $\theta$ , dan  $\Gamma$  menggunakan data parameter interaksi ( $a_{mn}$ ) dari Tabel 3. Nilai P total dihitung menggunakan *bubble-p calculation* kemudian dilakukan *goalseek* agar nilai P sesuai dengan variabel yang ditetapkan. Kemudian, nilai fraksi uap (y) dapat diperoleh dari persamaan kesetimbangan uap-cair. Data-data tersebut kemudian ditabulasikan dalam bentuk tabel dan

grafik seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4 dan kurva kesetimbangan uap-cair pada Gambar 1.

**Tabel 4.** Hasil prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner tert-butanol (1) + 1-pentanol (2) pada 101,325 kPa dengan menggunakan model UNIFAC.

T (°C)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>
137,79	0	0
131,30	0,05	0,2306
125,63	0,1	0,3987
120,67	0,15	0,5232
116,32	0,2	0,6173
112,46	0,25	0,6897
109,03	0,3	0,7464
105,95	0,35	0,7915
103,16	0,4	0,8280
100,63	0,45	0,8579
98,32	0,5	0,8828
96,19	0,55	0,9036
94,23	0,6	0,9213
92,40	0,65	0,9364
90,71	0,7	0,9499
89,12	0,75	0,9607
87,63	0,8	0,9706
86,23	0,85	0,9793
84,91	0,9	0,9870
83,65	0,95	0,9938
82,47	1	1



**Gambar 1.** Hasil prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner tert-butanol (1) + 1-pentanol (2) pada 101,325 kPa dengan menggunakan model UNIFAC.

Berdasarkan Gambar 1, T merupakan temperatur campuran sistem biner pada kondisi setimbang,  $x_1$  adalah fraksi mol tert-butanol pada fase cair dan  $y_1$  adalah fraksi mol tert-butanol pada fase uap. Berdasarkan Gambar 1, kesetimbangan uap-cair sistem biner tert-butanol (1) + 1-pentanol (2) tidak memiliki titik azeotrop. Hasil prediksi kesetimbangan uap-cair tert-butanol (1) + 1-pentanol (2) (Tabel 4) selanjutnya dikorelasi menggunakan perhitungan model *UNIQUAC* [9].

**Tabel 5.** Parameter interaksi biner hasil korelasi model *UNIQUAC* untuk sistem tert-butanol (1) + 1-pentanol (2) pada tekanan 101,325 kPa.

Sistem	$A_{ij}^*$	$A_{ji}^*$	$B_{ij}^*(K)$	$B_{ji}^*(K)$	RMSD T (K)
Tert-butanol (1) + 1-pentanol (2)	0,0090	0,3062	-15,2489	-102,927	0,1310

$$*\tau_{ij} = \exp(A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T})^2$$

Hasil korelasi model *UNIQUAC* yang disajikan pada Tabel 5 menunjukkan hasil yang baik karena *root mean square deviation* (RMSD) antara data temperatur yang diperoleh dari hasil prediksi model *UNIFAC* dengan perhitungan model *UNIQUAC* menunjukkan nilai yang relatif kecil yaitu sebesar 0,1310 K. Nilai RMSD ini diperoleh dengan persamaan berikut:

$$RMSD T = \{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (T_1 - T_2)^2\}^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

#### 4. KESIMPULAN DAN SARAN

Pada penelitian ini, data kesetimbangan uap cair sistem biner tert-butanol (1) + 1-pentanol (2) telah diprediksi menggunakan model *UNIFAC* pada tekanan 101,325 kPa dan dikorelasi dengan model *UNIQUAC* secara baik. Dari hasil prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner tert-butanol (1) + 1-pentanol (2), azeotrop tidak terbentuk pada sistem tersebut dan diperoleh nilai deviasi dari temperatur antara hasil prediksi *UNIFAC* dengan perhitungan *UNIQUAC* memiliki nilai rata-rata yang kecil yaitu sebesar 0,1310 K.

#### REFERENSI

- [1] Kholiq, I., 2012, *Pemanfaatan Energi Alternatif Sebagai Energi Terbarukan Untuk Mendukung Substitusi BBM*, Jurnal IPTEK, Vol. 19, No 2.
- [2] Retnaningtyas, 2017, *Studi Awal Proses Fermentasi pada Desain Pabrik Bioethanol dari Molases*, Jurnal Teknik Its, Vol 6, No. 1, 123–126.
- [3] Kuswandi, Winarsih, Hartono, D., Wibowo, A.A., 2011, *Pengukuran Kesetimbangan Uap Cair Sistem Biner Etanol Etil Asetat dan Etanol Isoamil Alkohol Pada Tekanan 101,337999 dan 2667 kPa*.
- [4] Mustain, A., Takwanto, A., dan Hartanto, D., 2016, *Parameter Interaksi Biner Kesetimbangan Uap-Cair Campuran Alkohol Untuk Optimasi Proses Pemurnian Bioetanol*, Jurnal Bahan Alam Terbarukan, Vol. 2, No. 5, 37–44.

- [5] Mustain, A., Hartanto, D., and Altway, S., 2016, *Compilation of extended binary interaction parameters for alcohols mixtures encountered in alcohol separation process*, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol. 11, No. 5, 3465–3472.
- [6] Mustain, A., Sa'diyah, K., Wibowo, A. A., dan Hartanto, D., 2019, *Parameter Interaksi Biner Kesetimbangan Uap-Cair Campuran yang Melibatkan Alkohol Rantai Bercabang atau Aseton untuk Optimasi Proses Pemurnian Bioetanol*, Jurnal Teknik Kimia Dan Lingkungan, Vol. 3, No. 2.
- [7] Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., 1975, *Group Contribution Estimation Of Activity Coefficients In Nonideal Liquid Mixtures*, AIChE J, 21:1068-1099.
- [8] Nugroho, F. D., Rakhmawati, F., Hartanto, D., dan Putri, A., 2017, *Prediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner tert-butanol (1) + 1-propanol (2) menggunakan UNIFAC*, Jurnal Kompetensi Teknik, Vol. 9, No. 1, 29–36.
- [9] Abrams, D.S. , Prausnitz, J.M., 1975, *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems*, AIChE Journal, 21, 116-128.
- [10] Bruce E. Poling., 2001, *The Properties of Gases And Liquids*, In Journal of Chemical Information and Modeling, Vol. 53, No. 9.