Thermodinamika Modelling Kesetimbangan Uap Cair dari Campuran Methanol-Air untuk Optimasi Proses Pemurnian

Angga S. Pratama[1], Dian S. Bakhtiar[2], Ganda G.T. Putra[3], Febrianus A. Basuki[4], Erlinda Ningsih[5]

[1,2,3,4,5]Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Adhi Tama Surabaya, Jalan Arief Rahman Hakim No. 100, Surabaya 60117, Jawa Timur, Indonesia

e-mail: tsunadejiraiya@gmail.com , erlindaningsih84@itats.ac.id

ABSTRACT

The prediction of liquid vapor equilibrium interaction parameters aims to determine the liquid vapor equilibrium of the Methanol-Water mixture at a constant temperature of 333.15 K and correlate the experimental activity coefficient with calculations based on the Margules and Van Laar equation model approach to obtain interaction parameters. Predictions were made by determining the mole fraction of the Methanol-Water binary mixture using the modified Raoult's Law equation at a constant temperature of 333.15 K, where the total vapor pressure of a liquid mixture depends on the vapor pressure of the pure components and their mole fraction in the mixture. The equilibrium data, activity coefficients and interaction parameters obtained were correlated with the calculation of the Margules and Van Laar equation model approach. The calculation results through the approach and correlation show good results because the error rate of the approach using these methods is relatively small, which is below 1%. The interaction parameters of the Methanol-Water mixture obtained from the correlation results are very useful for the optimization of the distillation column in the Methanol purification process.

Kata kunci: *Vapor-Liquid equlibrium, Margules, Van Laar, Raoult's Law Modified.*

ABSTRAK

Prediksi parameter interaksi kesetimbangan Uap Cair bertujuan untuk mengetahui kesetimbangan Uap Cair campuran Methanol-Air pada temperatur konstan 333,15 K dan mengkorelasikan koefisien aktivitas hasil eksperimen dengan perhitungan berdasarkan pendekatan model persamaan Margules dan Van Laar untuk mendapatkan parameter interaksi. Prediksi dilakukan dengan menentukan fraksi mol campuran biner Methanol-Air dengan menggunakan persamaan Hukum Raoult termodifikasi pada temperature konstan 333,15 K, dimana tekanan uap total suatu campuran cair tergantung pada tekanan uap komponen murni dan fraksi molnya dalam campuran. Data kesetimbangan, koefisien aktivitas dan parameter interaksi yang didapat dikorelasikan dengan perhitungan pendekatan model persamaan Margules dan Van Laar. Hasil perhitungan melalui pendekatan dan korelasi menunjukkan hasil yang baik karena tingkat error dari pendekatan menggunakan metode-metode tersebut relatif kecil yaitu di bawah dari 1% . Parameter interaksi campuran Methanol-Air yang diperoleh dari hasil korelasi sangat berguna untuk optimasi kolom distilasi dalam proses pemurnian Methanol.

Kata kunci: Kesetimbangan Uap-Cair, Margules, Van Laar, Hukum Raoult termodifikasi.

PENDAHULUAN

Metanol merupakan senyawa penting dalam industri kimia, metanol digunakan sebagai anti beku, pelarut dan sebagai sumber energi alternatif yang ramah lingkungan. Metanol yang dicampur dengan bahan bakar fosil dapat meningkatkan efisiensi termal pada mesin dan dapat mengurangi emisi gas buang. Selain itu, metanol digunakan sebagai campuran bahan bakar yang secara langsung mengubah energi kimia menjadi energi listrik sehingga menjadi energi bersih [1].

Proses pemisahan campuran menggunakan metode distilasi[2], ektraksi[3], [4], pengadukan[5], penyerapan[6], dan adsorpsi. Distilasi merupakan metode yang digunakan untuk memisahkan suatu komponen dari campuran beberapa komponen berdasarkan perbedaan titik didih dan volatilitasnya. Pada studi kasus ini, zat dengan *volatility* tinggi akan naik ke atas dan

akan dikondensasikan untuk mendapatkan distilat, sedangkan zat yang *volatility* rendah akan diambil sebagai residu. Dimana Metanol sebagai distilat karena memiliki titik didih sebesar 64,6 ^{o}C sedangkan air memiliki titik didih 100 ^{o}C menjadi residu [2], [7]. Prediksi model kestimbangan thermodinamika sangat diperlukan untuk analisis dan desain seluruh proses. Hal ini dilakukan dengan mengkorelasikan data eksperimen secara akurat. Prediksi model thermodinamika yang paling sering digunakan adalah kesetimbangan fasa, seperti Margules, Van Laar, *NRTL*, dan *UNIFAC*[2], [8].

Penelitian ini memiliki tujuan untuk mengetahui thermodinamika *modelling* kesetimbangan uap-cair dari sistem biner methanol-air untuk optimasi proses pemurnian. Sehingga nantinya hasil penelitian ini dapat digunakan sebagai referensi simulasi proses pemisahan metanol menggunakan distilasi dengan memperhatikan analisis teknis permodelan persamaan Margules dan Van Lar.

TINJAUAN PUSTAKA

Methanol

Methanol adalah senyawa alkohol dengan rantai karbon pendek yang lebih mudah terbakar sempurna dan melepaskan gas buang CO yang lebih sedikit [9]. Metanol dapat menjadi salah satu alternatif bakan bakar yang lebih ramah lingkungan. Metanol dapat diproduksi dari biomassa, gas alam, gasifikasi batu bara, penyulingan kayu dan dapat juga menggunakan polusi yang dihasilkan dari industri dan pembangkit listrik. Untuk mengurangi kadar emisi karbon dengan menggunakan proses hidrogenasi karbon [10].

Kesetimbangan Uap-Cair (VLE)

Merupakan suatu campuran zat cair yang berada dalam kesetimbangan dengan campuran uap pada suhu dan tekanan tertentu, dimana campuran tersebut tidak mengalami perubahan secara makroskopis. Pada saat kondisi setimbang, potensial kimia masing-masing komponen pada setiap fase memiliki nilai yang sama, dan energi bebas Gibbs total mencapai nilai minimum [11].

Hukum Raoult Termodifikasi

Termodinamika dalam kesetimbangan Uap-Cair bertujuan untuk menghitung temperatur, tekanan dan komposisi fasa dalam kesetimbangan. Hukum Raoult mengasumsikan bahwa fasa uap adalah gas ideal. Hukum Raoult termodifikasi hanya berlaku untuk sistem bertekanan rendah hingga sedang dengan persamaan 1 sebagai berikut [11]:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (1)$$

Persamaan Margules & Van Laar

Persamaan atau model Margules digunakan pada tahun 1856-1920. Model Gibbs energi pertama dimana persamaan ini tidak mempunyai dasar teoritis, sehingga hanya sebatas korelasi murni. Umumnya terdiri dari 2 *adjustable* parameter dan persamaan ini sangat berguna karena mudah dan cepat digunakan untuk melakukan interpolasi [11].

$$ln\ \gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})\, x_1] \quad \text{Dimana} \quad ln\ \gamma_1^{\infty} = A_{12} \quad (2)$$

$$ln\ \gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})\, x_2] \quad \text{Dimana} \quad ln\ \gamma_2^{\infty} = A_{21} \quad (3)$$

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2)\, x_1 x_2 \quad (4)$$

Model Van Laar digunakan pada tahun 1860-1938. Model ini merupakan Gibbs energi pertama yang memiliki dasar teoritis, dapat digunakan untuk sistem dengan *standart deviation* positif atau negatif terhadap Hukum Raoult. Model Van Laar kurang akurat untuk digunakan pada sistem *haloganated* hidrokarbon dan mempunyai tendensi untuk dapat memprediksi adanya 2 fasa liquid meskipun pada realitanya tidak ada. Salah satu keuntungan persamaan ini cukup sederhana [11].

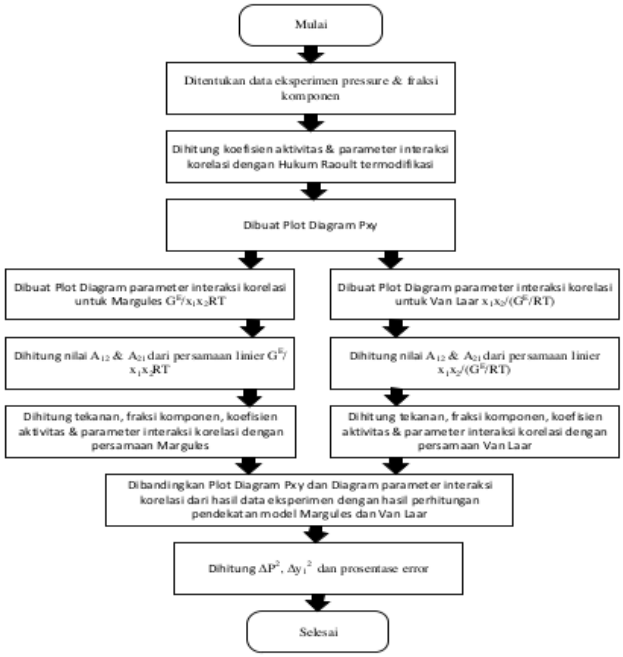
$$ln\,\gamma_1 = A'_{12}\left(1+\frac{A'12x1}{A'21x2}\right)^{-2} \quad \text{Dimana} \quad ln\,\gamma_1^{\infty} = A_{12} \tag{5}$$

$$ln\,\gamma_2 = A'_{21}\left(1+\frac{A'21x2}{A'12x1}\right)^{-2} \quad \text{Dimana} \quad ln\,\gamma_2^{\infty} = A_{21} \tag{6}$$

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = \frac{A'_{12}A'_{21}}{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2} \tag{7}$$

METODE

Penelitian dalam memprediksi kesetimbangan uap-cair sistem biner pada Methanol - Air pada tahap awal ditentukan fraksi mol untuk campuran Methanol - Air dari 0 sampai dengan 1 berdasarkan tekanan P_1^{sat} hingga P_2^{sat}. Data eksperimen diolah menggunakan persamaan Hukum Raoult termodifikasi pada temperatur konstan 333.15 K untuk mencari koefisien aktifitas dan parameter aktivitasnya. Setelah itu, dibuat kurva kesetimbangan *Pxy* dan kurva parameter interaksi korelasinya dimana parameter tersebut dianggap *linier*. Dari hasil regresi linier tersebut dikorelasikan dengan model persamaan Margules G^E/x_1x_2RT dan Van Laar $x_1x_2/(G^E/RT)$ untuk dihitung nilai A_{12} & A_{21}. Setelah didapatkan nilai A_{12} & A_{21} dari masing masing model persamaan, selanjutnya dihitung koefisien aktivitas, tekanan, fraksi komponen dan parameter interaksi korelasi dengan model persamaan Margules dan Van Laar. Diagram *Pxy* dan diagram parameter interaksi korelasi dari hasil data eksperimen dengan hasil perhitungan pendekatan model Margules dan Van Laar dibandingkan. Kemudian dihitung *Root Mean Square Deviation (RMDS)* yaitu ΔP^2 & Δy_1^2 serta prosentase error dari hasil model Margules dan Van Laar. Berikut diagram alir tahapan metode yang digunakan pada penelitian ini, seperti pada Gambar 1[12].



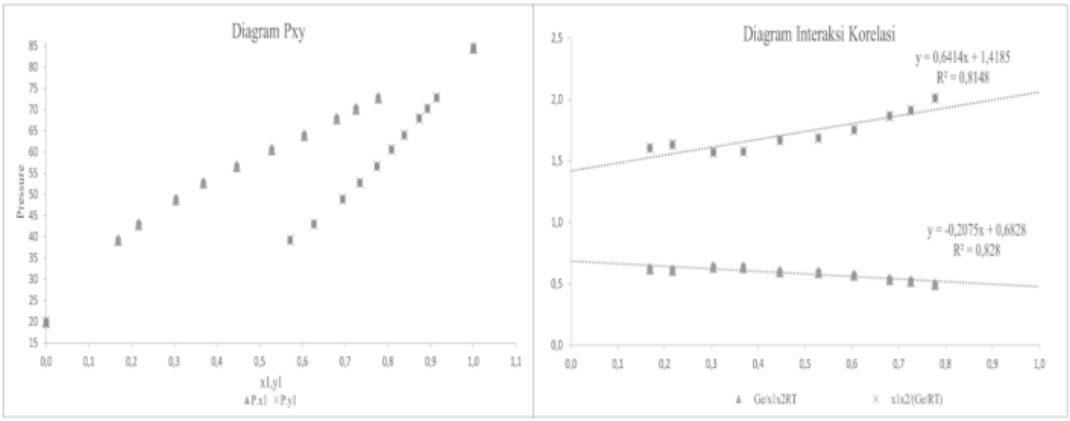
Gambar 1. Diagram alir metode dalam penelitian

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari data eksperimen kesetimbangan uap-cair untuk campuran Methanol (1) + Air (2) menggunakan persamaan Hukum Raoult termodifikasi: $y_i\ P = x_i\ \gamma_i\ P_i^{sat}$ pada temperatur 333.15 K sesuai pada Tabel 1 dan kemudian diregresi linier dengan model persamaan Margules G^E/x_1x_2RT dan Van Laar $x_1x_2/(G^E/RT)$ sehingga dihasilkan kurva kesetimbangan Gambar 2.

Tabel 1. Data eksperimen kesetimbangan uap-cair sistem biner Methanol (1) + Air (2)

P/kPa	x_1	y_1	γ_1	γ_2	ln γ_1	ln γ_2	G^E/RT	G^E/x_1x_2RT	$x_1x_2/(G^E/RT)$
19,953	0,0000	0,0000		1,0000		0,0000	0		
39,223	0,1686	0,5714	1,5720	1,0134	0,4523	0,0133	0,0873	0,6229	1,6053
42,984	0,2167	0,6268	1,4703	1,0264	0,3855	0,0260	0,1039	0,6123	1,6332
48,852	0,3039	0,6943	1,3198	1,0752	0,2775	0,0725	0,1348	0,6373	1,5691
52,784	0,3681	0,7345	1,2455	1,1115	0,2196	0,1057	0,1476	0,6346	1,5757
56,652	0,4461	0,7742	1,1627	1,1574	0,1507	0,1462	0,1482	0,5999	1,6670
60,614	0,5282	0,8085	1,0972	1,2330	0,0927	0,2095	0,1478	0,5932	1,6859
63,998	0,6044	0,8383	1,0497	1,3110	0,0485	0,2708	0,1365	0,5707	1,7523
67,924	0,6804	0,8733	1,0310	1,3495	0,0305	0,2998	0,1166	0,5360	1,8656
70,229	0,7255	0,8922	1,0213	1,3822	0,0211	0,3237	0,1042	0,5231	1,9118
72,832	0,7776	0,9141	1,0125	1,4098	0,0124	0,3435	0,0860	0,4975	2,0102
84,562	1,0000	1,0000	1,0000		0,0000		0		

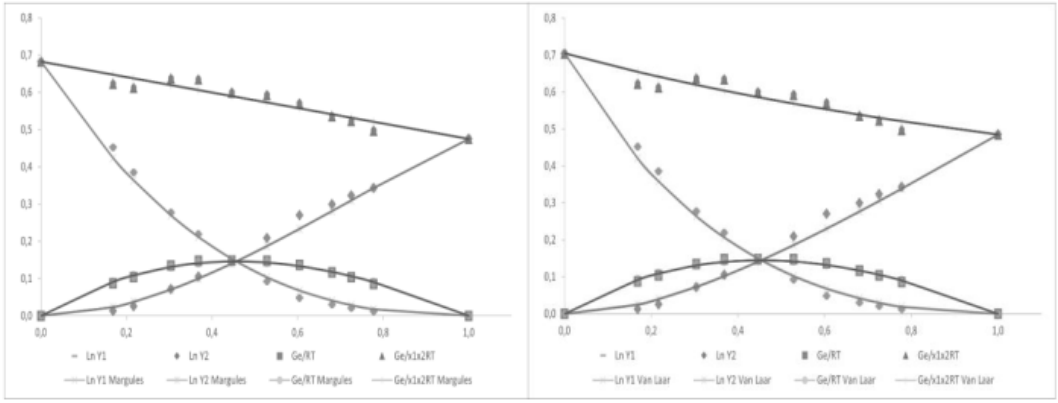


Gambar 2. Diagram Pxy & parameter interaksi korelasi Methanol (1) + Air (2)

Dari Gambar 2. Diagram *Pxy* & parameter interaksi korelasi Methanol (1) + Air (2) pada perhitungan data eksperimen menggunakan persamaan Hukum Raoult termodifikasi, untuk model Margules menggunakan *eq*. 2 & 3 sedangkan model Van Laar menggunakan *eq*. 5 & 6 dimana persamaan tersebut untuk menghitung nilai A_{12} & A_{21} dari regresi persamaan *linier*. Untuk model Margules menggunakan persamaan y = -0,2075x + 0,6828, sedangkan untuk model Van Laar menggunakan persamaan y = 0,6414x + 1,4185.

Dari persamaan persamaan tersebut sehingga didapatkan koefisien aktivitas, tekanan, fraksi komponen dan parameter interaksi korelasi dari model persamaan Margules dan Van Laar. Selanjutnya, hasil perhitungan tersebut diplotkan pada diagram parameter interkasi korelasi

Methanol (1) + Air (2), dimana untuk menunjukkan perbedaan atau deviasi antara model Margules dan model Van Laar dengan hasil eksperimen seperti pada Gambar 3.



Gambar 3. Diagram parameter interaksi korelasi model Margules & Van Laar pada Methanol (1) + Air (2)

Berdasarkan diagram parameter interaksi diatas menunjukkan adanya deviasi antara data hasil eksperimen mengggunakan Hukum Raoult Termodifikasi baik dengan pendekatan model persamaan Margules maupun dengan model persamaan Van Laar. Sehingga perlu untuk dilakukan pengukuran tingkat error dan uji konsistensi untuk membuktikan bahwa deviasi tersebut masih dalam batas toleransi.

Tabel 2. Hasil uji konsistensi dan pengukuran Error pada model Margules & Van Laar

		Margules			Van Laar		
P/kPa	x_1	ΔP^2	Δy_1^2	Error	ΔP^2	Δy_1^2	Error
19,953	0,0000	0	0	0,00%	0	0	0,00%
39,223	0,1686	0,2167	0,0001	1,20%	0,0294	0,0001	0,44%
42,984	0,2167	0,1537	0,0001	0,92%	0,0448	0,0001	0,49%
48,852	0,3039	0,0851	0,0000	0,60%	0,0330	0,0000	0,37%
52,784	0,3681	0,1493	0,0000	0,74%	0,1375	0,0000	0,71%
56,652	0,4461	0,0001	0,0000	0,02%	0,0343	0,0000	0,33%
60,614	0,5282	0,0672	0,0000	0,43%	0,1378	0,0000	0,62%
63,998	0,6044	0,4308	0,0001	1,02%	0,0825	0,0001	0,45%
67,924	0,6804	0,2151	0,0000	0,68%	0,0014	0,0000	0,05%
70,229	0,7255	0,1441	0,0000	0,54%	0,0107	0,0000	0,15%
72,832	0,7776	0,1293	0,0000	0,49%	0,0921	0,0000	0,42%
84,562	1,0000	0	0	0,00%	0	0	0,00%
Total		1,5916	0,0003	0,55%	0,6036	0,0003	0,33%

Berdasarkan Tabel di atas, pada model Margules didapatkan nilai $\Delta P^2 = 1{,}5916$, $\Delta y_1^2 = 0{,}0003$ & *error* = 0,55% sedangkan pada model Van Laar nilai $\Delta P^2 = 0{,}6036$, $\Delta y_1^2 = 0{,}0003$ & *error* =

0,33%. Dari hasil uji konsistensi dan pengukuran error model Margules & Van Laar untuk kesetimbangan methanol (1) + air (2) pada temperature 333,15 K menunjukkan tingkat error yang sangat kecil bahkan tidak sampai dengan 1 persen.

KESIMPULAN

Parameter interaksi korelasi dari data eksperimen hasil perhitungan dengan Hukum Raoult termodifikasi, dibandingkan dengan hasil perhitungan baik dengan model Margules maupun model Van Laar terdapat deviasi. Dari hasil uji konsistensi dan pengukuran *error* model Margules & Van Laar untuk kesetimbangan methanol (1) + air (2) pada temperatur 333,15 K menunjukkan hasil yang baik, tingkat *error* yang sangat kecil bahkan tidak sampai dengan 1 persen.

DAFTAR PUSTAKA

[1] A. S. Nugroho and S. Unyanto, "EFFEKTIFITAS CH 3 OH SEBAGAI BAHAN BAKAR ALTERNATIF," no. 12, pp. 1–7, 2014.

[2] J. Wang *et al*., "Experimental and predicted vapor – liquid equilibrium for binary systems with diethanolamine , m-cresol and p-cresol at 20 . 0 kPa," *J. Chem. Thermodyn*., vol. 130, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1016/j.jct.2018.09.002.

[3] E. Ningsih, S. R. Juliastuti, R. Darmawan, N. Hendrianie, and O. Rachmaniah, "Initial extraction of sodium silicate from sidoarjo mud by alkaline fusion and water leaching," *Heliyon*, vol. 9, no. 6, p. e17095, 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e17095.

[4] S. R. Juliastuti, R. Darmawan, E. Ningsih, O. Rachmaniah, and W. Meka, "South African Journal of Chemical Engineering Solvent extraction of lithium from Sidoarjo mud using D2EHPA," *South African J. Chem. Eng*., vol. 49, no. November 2023, pp. 146–150, 2024, doi: 10.1016/j.sajce.2024.04.011.

[5] E. Ningsih, Y. W. Mirzayanti, A. C. Niam, P. Febrianita, and W. Vangesti, "Biodiesel dari Minyak Biji Kapuk (Ceiba Pentandra) Menggunakan Katalis Ca/Hydrotalcite," *Reka Buana J. Ilm. Tek. Sipil dan Tek. Kim*., vol. 4, no. 1, p. 16, 2019, doi: 10.33366/rekabuana.v4i1.1023.

[6] A. C. Niam, E. Fenelon, E. Ningsih, Y. W. Mirzayanti, and E. Kristanti, "High-Efficiency Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Samanea saman Activated Carbon," vol. 2022, 2022.

[7] M. R. Nurhabibi and A. A. Wibowo, "Studi kasus suhu umpan distilasi rekoveri metanol pada produksi metil asetat dengan kolom scds menggunakan simulasi chemcad," vol. 6, no. 9, pp. 117–122, 2020.

[8] W. J. Jeong, H. Cho, and J. S. Lim, "Vapor-liquid equilibria for the binary mixtures of methanol + cyclopentyl methyl ether (CPME)," vol. 33, no. 10, pp. 2961–2967, 2016, doi: 10.1007/s11814-016-0145-z.

[9] P. Raj and B. Prakash, "Materials Today : Proceedings Vapor-liquid equilibrium in methanol + water system and modeling from 298 . 15 to 373 . 15 K," *Mater. Today Proc*., vol. 59, pp. 506–509, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.11.556.

[10] X. Liu, G. Q. Lu, Z. Yan, and J. Beltramini, "Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO 2," pp. 6518–6530, 2003.

[11] J. M. Smith, *INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS EIGHTH EDITION*. .

[12] J. Soujanya, B. Satyavathi, and T. E. V. Prasad, "Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures," *J. Chem. Thermodyn*., vol. 42, no. 5, pp. 621–624, 2010, doi: 10.1016/j.jct.2009.11.020.